

Nernst-Planck Model applied to the kinetics of ionic exchange of the system PO_4^{-3} - Cl^- in milk

Julissa Marín, César García*, Jorge Alaña, Karina Martínez y José Faría

*División de Postgrado, Facultad de Ingeniería, Universidad del Zulia. Maracaibo, Venezuela.
Telf. 0261-7598809. *cgarcia@luz.edu.ve*

Abstract

The kinetics of ionic exchange was determined in milk for decrease of the content of salinity and increase of the stability of the milk, studying the effect of the operational variables: temperature, time of contact milk-resin, on the exchange process for the system ionic chloride-phosphate. The experimental methodology required the use of a reactor for batch with half agitation to exchange the ions chloride present in the solution with ions phosphate fixed to resin strongly basic anionic, during a period of 180 minutes. The content of chloride in the liquid phase was determined by the technique of valuation mercurimetric and that of phosphate by spectrophotometer. The kinetics data were adjusted in function of a kinetic model of ionic exchange developed starting from the theoretical model of Nernst-Planck that includes the diffusion mechanisms and ionic migration for any system ionic under control of the liquid phase.

Key words: Ion exchange in milk, kinetics, chloride-phosphate system, Nernst-Planck.

Modelo de Nernst-Planck aplicado a la cinética de Intercambio Iónico del sistema PO_4^{-3} - Cl^- en leche

Resumen

Se determinó la cinética de intercambio iónico en leche para la disminución del contenido de sales y aumento de la estabilidad de la leche, estudiando el efecto de las variables operacionales: temperatura y tiempo de contacto leche-resina, sobre el proceso de intercambio para el sistema iónico cloruro-fosfato. Se utilizó un reactor por carga bajo agitación media para intercambiar los iones cloruro presentes en la solución con iones fosfato fijados a la resina aniónica fuertemente básica, durante un periodo de 180 minutos. El contenido de cloruro en la fase líquida se determinó por la técnica de valoración mercurimétrica y el de fosfato por espectrofotometría. Los datos cinéticos experimentales se ajustaron en función de un modelo cinético de intercambio iónico desarrollado a partir del modelo teórico de Nernst-Planck que incluye los mecanismos de difusión y migración iónica para sistemas iónicos bajo control de la fase líquida. Los resultados del ajuste cinético demuestran que el modelo propuesto se aproxima a la cinética experimental en la medida que se aumenta la temperatura del sistema y se favorece el control de la fase líquida.

Palabras clave: Intercambio iónico en leche, cinética, sistema cloruro-fosfato, Nernst-Planck.

Introducción

La leche es muy importante en la alimentación de los seres humanos, al suplementar las proteínas de otros alimentos dado su alto valor biológico. De esta manera, las proteínas de los productos lácteos son una fuente económica de

proteínas de alta calidad [1]. Sin embargo, la leche cruda procedente de la vaca requiere ser tratada para adecuarla al consumo humano. En estos tratamientos se alteran muchas propiedades de la leche, como por ejemplo el pH. Por esta razón se hace necesario procesarla para enriquecerla y mejorar sus características nutricionales.

A través del intercambio iónico se ha logrado obtener leche mejorada nutricionalmente, caracterizada por un alto contenido de calcio [2]; además es fundamental en los procesos de desmineralización y desalinización del suero, en la recuperación de las proteínas del suero, la recuperación de lactosa, preparación de caseína y sustitución de iones en la leche [3].

El estudio del intercambio de iones cloruro por fosfato en la leche permitirá obtener un producto con características excepcionales, leche con un reducido contenido de sales, especial para ser consumida por personas con dietas hiposódicas; y adicionalmente permitirá mantener su estabilidad fisicoquímica al aumentar el contenido de fosfato presente en la solución; de tal manera de minimizar la alteración de sus propiedades nutricionales al momento de procesarla. Pero para el desarrollo industrial de nuevos procesos de intercambio iónico, se requieren datos experimentales de equilibrio, cinética y coeficientes de interdifusión que permitan estimar los coeficientes de transferencia de masa necesarios para realizar el diseño de unidades de intercambio. El objetivo de esta investigación es determinar experimentalmente la cinética de intercambio iónico del sistema cloruro-fosfato entre resina fuertemente básica y leche, en ensayos por carga bajo agitación continua; y estudiar el efecto de las variables operacionales: temperatura y tiempo de contacto en el proceso de intercambio iónico. Para ello se ajustaron los valores obtenidos experimentalmente, a partir del modelo teórico de Nernst-Planck [4] que considera control de la fase líquida.

Metodología Experimental

En los ensayos experimentales de la cinética de intercambio aniónico Cl^- - PO_4^{-3} se utilizaron muestras de leche descremada a 0.05% de grasa y pasteurizada a 65°C; y resina fuertemente bási-

ca denominada AMBERJET 4400Cl. La resina se activó en la forma iónica de fosfato en ensayos sucesivos por carga con una solución de fosfato de sodio al 4% p/v en un periodo de 6 horas bajo agitación continua [5]; las especificaciones de la resina así como la capacidad de intercambio se presentan en la Tabla 1.

La leche cruda fue suministrada por la empresa Lácteos Pacomela, C.A, ubicada en la vía Palito Blanco-La Concepción, Municipio Jesús Enrique Lossada, Estado Zulia. Aportando diariamente las muestras y otorgando los análisis fisicoquímicos requeridos: pH, acidez a 25°C, crioscopia. La leche cruda se descremó en la separadora centrífuga semiabierta WESTFALIA tipo MTA 5-00-104. El contenido de grasa remanente en la leche se determinó por el método volumétrico de Gerber [6] y se pasteurizó a 65°C por un periodo de 30 min.

En dos reactores en paralelo, por carga bajo agitación continua, se realiza el proceso de intercambio iónico, en ellos la muestra de leche entra en contacto con la resina. Para estudiar el efecto de la temperatura en el proceso de intercambio iónico se realizan operaciones de intercambio a 8°C, 25°C y 35°C. El seguimiento de las reacciones de intercambio se acoplará con la toma de muestras de leche en intervalos de 30 minutos hasta un tiempo total de transferencia de 3 horas.

La concentración de ion cloruro en la leche se determinó por la técnica de valoración mercurométrica [7] y la concentración de ion fosfato en la solución por espectrofotometría de absorción molecular en un espectrofotómetro modelo Hach DR 2000 a una longitud de onda de 800 nm; siguiendo las instrucciones del método de la AOAC para la determinación de fósforo en leche [8] y la norma COVENIN 932-76 para la determinación de minerales en leche.

El análisis espectrofotométrico requiere del proceso de incineración de la leche a temperatu-

Tabla 1
Características de la resina grado industrial fuertemente básica

Nombre	Matriz	Grupo Funcional	X	Tamaño de Mallas	Radio Promedio, cm	Capacidad
AMBERJET 4400Cl	Copolímero de E-DVB	Amina Cuaternaria	8	-20+30	0.0336	1.3 meqCl/g

ra no mayor de 550°C y a peso constante. La dilución de muestras de ceniza en solución de HCl y la reacción con la solución de molibdato de amonio en presencia de ácido aminonaftol sulfónico forma un complejo de color azul, cuya intensidad es directamente proporcional al contenido de fósforo en la muestra.

Mientras, la concentración de iones cloruro en muestra de leche, precisa de dilución con agua desmineralizada y la reacción con la solución de difenilcarbocida al 2% en etanol, acidificación con ácido nítrico al 25% y formación de un complejo de color violeta por titulación con nitrato mercúrico.

Para determinar las propiedades de intercambio se realiza el balance iónico de los iones intercambiantes entre las fases sólida (resina) y solución (leche); y a partir de las ecuaciones de la segunda Ley de Fick truncada en el sexto término y la correlación de Vermeulen se determinan las difusividades de los iones en la fase sólida [9]. La determinación de las difusividades de los iones intercambiantes en la fase líquida por la ecuación desarrollada por Kataoka-Yoshida [10] que relaciona la difusividad iónica en la fase sólida con la difusividad iónica en la fase líquida.

Se desarrolló un modelo cinético que incorpora los efectos de difusión y migración iónica de manera general al proceso de transferencia de masa controlado por la fase líquida [4]. En el intercambio de iones de diferentes movilidades, un campo eléctrico se crea en la dirección de acelerar al ion más lento y retardar al ion más rápido y de esta manera preservar la condición de neutralidad. Tal proceso puede ser descrito en términos del flujo de Nernst-Planck en la dirección de transferencia conjuntamente con la condición de electroneutralidad de la solución e intensidad de corriente para un sistema binario de intercambio iónico.

Para un sistema binario de valencias iónicas (Z_1, Z_2, Z_3) y difusividades (D_1, D_2, D_3) las ecuaciones de Newman pueden escribirse de la siguiente manera:

i) Flujo de Nernst-Planck en la dirección y,

$$J_i = -D_i \frac{dC_i}{dy} - Z_i D_i C_i \frac{d\Psi}{dy}; \quad i = 1, 2, 3, \quad (1)$$

donde C_i es la concentración de los iones intercambiantes; 1 representa al ion inicialmente en la solución; 2 al ion inicialmente en la resina; 3 al ion común; Ψ es el potencial electrostático o campo eléctrico autoinducido.

ii) Condición de electro-neutralidad de las soluciones:

$$\sum_{i=1}^3 Z_i C_i = 0. \quad (2)$$

iii) Intensidad de corriente de las soluciones:

$$I = F \sum_{i=1}^3 Z_i J_i = 0; \quad J_3 = 0. \quad (3)$$

La condición $J_3 = 0$, implica que la resina no intercambia co-iones; esta aseveración resulta válida para resinas sintéticas.

Desarrollando la ecuación (1) bajo las condiciones ii), iii) y tomando las siguientes consideraciones adicionales:

- Asumiendo un perfil lineal de concentración en la película, para los iones 1 y 3.
- Introduciendo las fracciones iónicas equivalentes en el borde de la película y en la interfase.
- El balance diferencial de masa para el ion intercambiante 1 en la interfase sólida está dado para geometrías esféricas.

Resulta el modelo de transferencia:

$$\frac{dx_1}{dt} = -\frac{3D_1 \alpha C_3^o}{\delta a r p} \left\{ \left(1 - \frac{Z_1}{Z_2} \right) \left(-\frac{Z_3}{Z_1} \right) y_1^* + \left(1 - \frac{Z_3}{Z_2} \right) \times \left[\frac{B - A \left(\frac{-Z_3}{Z_1} \right) y_1^o}{B - A \left(\frac{-Z_3}{Z_1} \right) y_1^*} \right]^{\frac{Z_3}{Z_3/A - Z_3}} - \left[\left(1 - \frac{Z_1}{Z_2} \right) \left(-\frac{Z_3}{Z_1} \right) y_1^o + \left(1 - \frac{Z_3}{Z_2} \right) \right] \right\}. \quad (4)$$

La ecuación 4 representa la transferencia de iones desde la fase láctea a la fase sólida en términos del coeficiente de transferencia de masa dado por $\frac{3D_1 \alpha C_3^o}{\delta a r p}$ y del gradiente de concentra-

ción iónica en la fase láctea y_1^o, y_1^* . Z_i representa los valencias iónicas, D_i las difusividades iónicas,

$$A = 1 - \alpha \left(1 - \frac{Z_1}{Z_2} \right), B = \frac{\alpha(-z_3) \left(1 - \frac{Z_3}{Z_2} \right)}{\left(\frac{Z_1}{A} - 1 \right)}$$

Para el ajuste de la cinética experimental de intercambio iónico del sistema cloruro-fosfato, se programó el modelo teórico desarrollado a partir de la ecuación de transferencia de Nernst-Planck (ecuación 4), que considera el proceso cinético controlado por la fase líquida. El modelo propuesto se acopla para ajustarse a cada una de los datos experimentales. El modelo cinético se expresa en lenguaje de computación mediante el uso del simulador MATLAB versión 6.0. Los parámetros operacionales se determinaron utilizando el criterio de la minimización de la función objetivo definida sobre el concepto de mínimos cuadrados de la diferencia del valor experimental y el calculado, esto es $\delta_T^2 = \sum_{i=1}^n (x_{calc} - x_{exp})_i^2$, obteniéndose los valores de la concentración en la resina (x_{cal}) con el respectivo coeficiente global de transferencia como valor óptimo.

La simulación numérica permite comparar la cinética de intercambio iónico del sistema cloruro-fosfato en términos de concentración de los iones en la resina en función del tiempo, con los valores obtenidos experimentalmente en ensayos por carga.

Resultados y Discusión

En las Figuras 1-12 se puede observar el comportamiento del proceso de intercambio aniónico del sistema cloruro-fosfato a lo largo del tiempo de contacto, en donde de manera general, a las distintas temperaturas de operación, se aprecia que a medida que transcurre el tiempo de intercambio existe una disminución del contenido de cloruro en la leche a la par con un aumento de los iones fosfato en la solución, esto ocurre hasta alcanzar un rango estable de concentración de los iones; donde se puede decir que, la resina ha alcanzado un estado de equilibrio tal que no puede transferir más iones. Dichos resultados demuestran que ocurre un intercambio aniónico entre los iones cloruro presentes en la leche y los iones fosfatos unidos a la

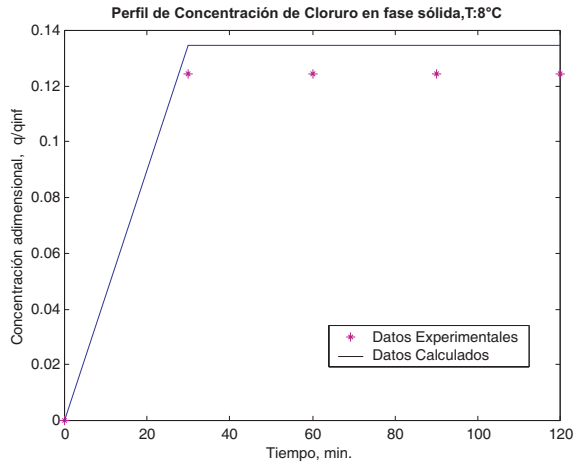


Figura 1. Cinética de intercambio iónico del cloruro a 8°C. Intercambiador A.

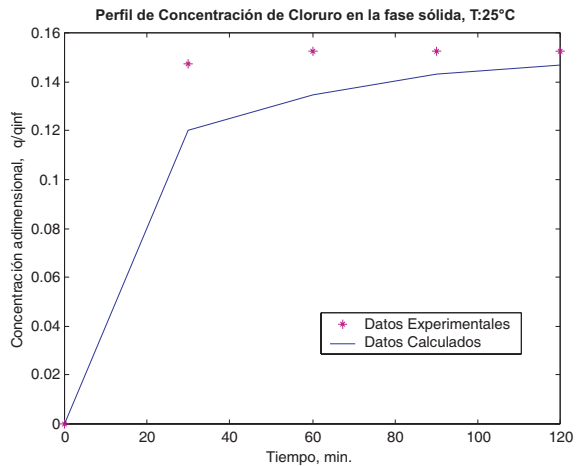


Figura 2. Cinética de intercambio iónico del cloruro a 25°C. Intercambiador B.

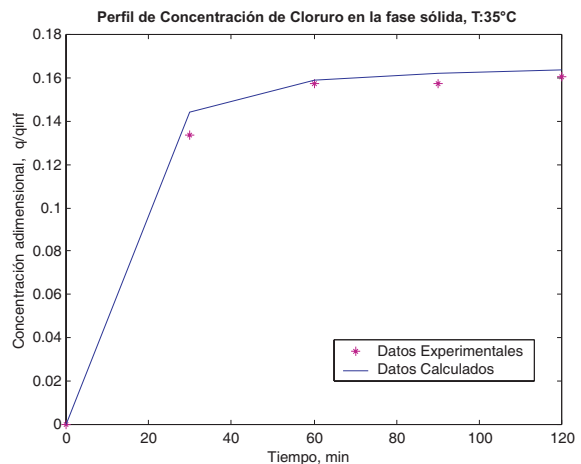


Figura 3. Cinética de intercambio iónico del cloruro a 35°C. Intercambiador A.

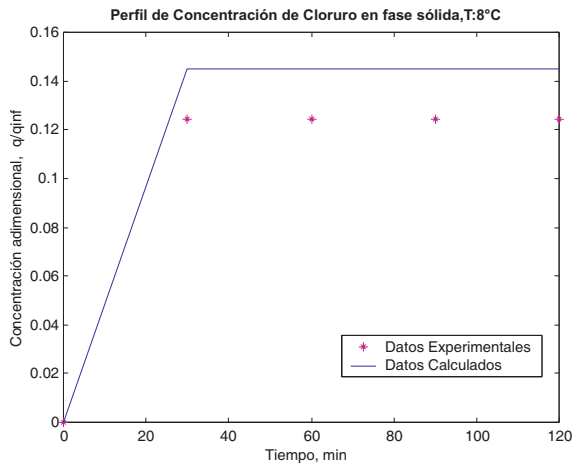


Figura 4. Cinética de intercambio iónico del cloruro a 25°C. Intercambiador B.

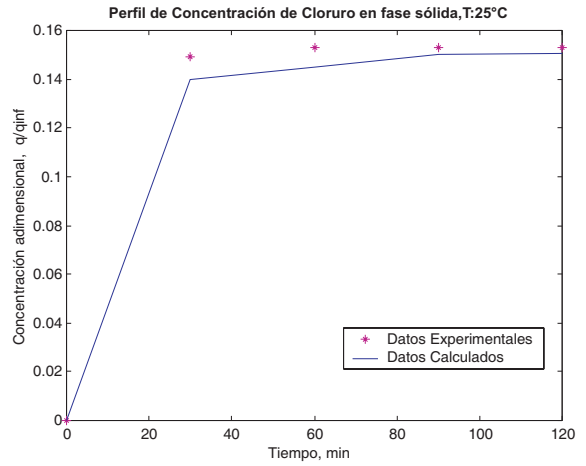


Figura 5. Cinética de intercambio iónico del cloruro a 35°C. Intercambiador A.

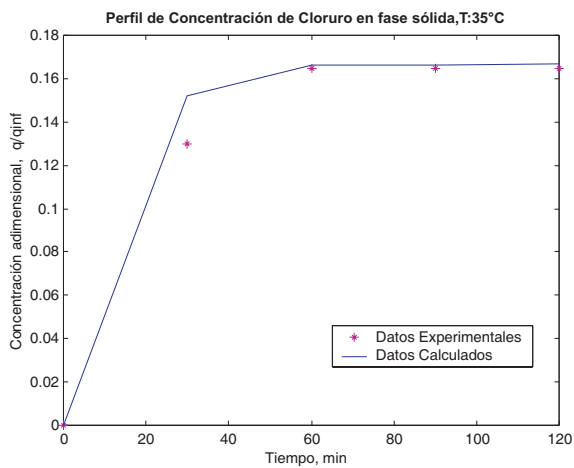


Figura 6. Cinética de intercambio iónico del cloruro a 35°C. Intercambiador B.

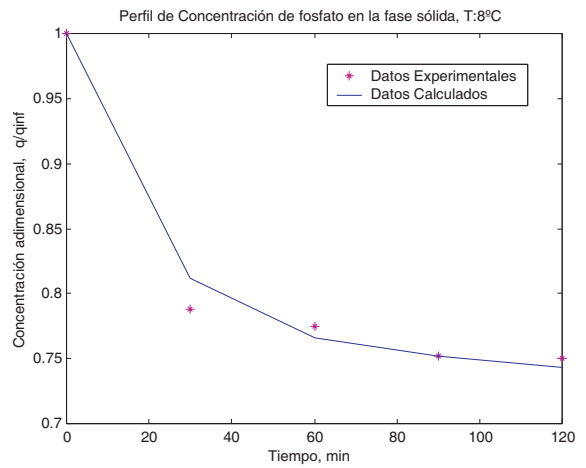


Figura 7. Cinética de intercambio iónico del ión fosfato a 8°C. Intercambiador A.

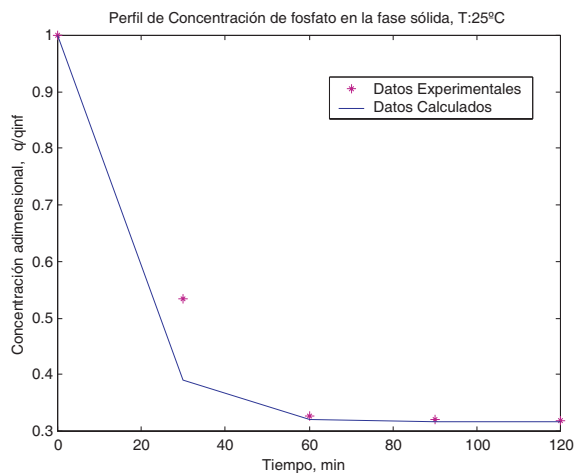


Figura 8. Cinética de intercambio iónico del ión fosfato a 8°C. Intercambiador B.

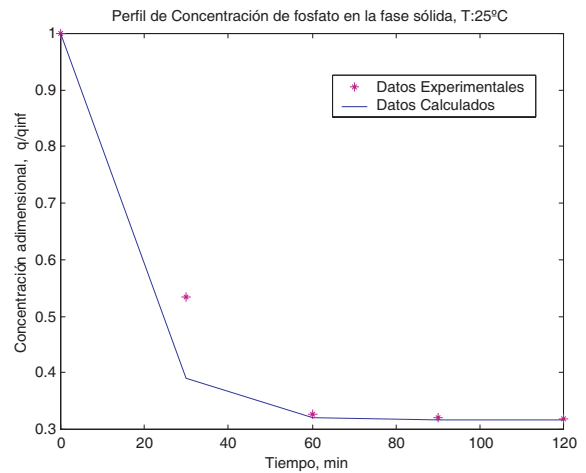


Figura 9. Cinética de intercambio iónico del ión fosfato a 25°C. Intercambiador A.

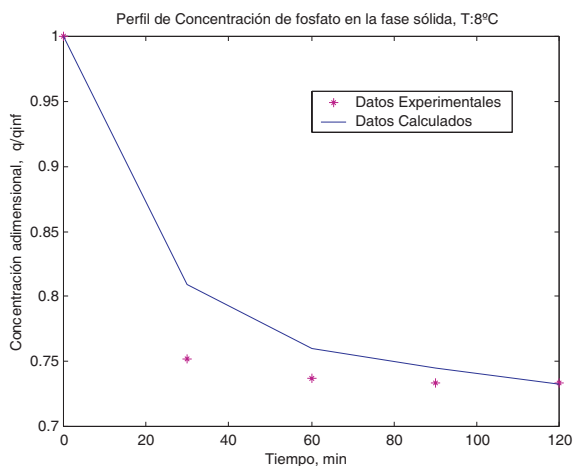


Figura 10. Cinética de intercambio iónico del ión fosfato a 25°C. Intercambiador B.

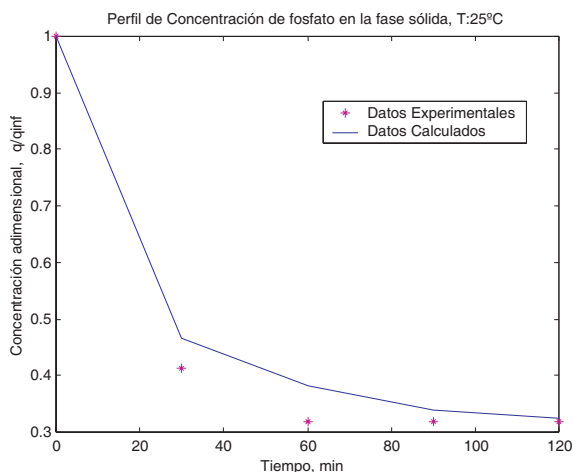


Figura 11. Cinética de intercambio iónico del ión fosfato a 35°C. Intercambiador A.

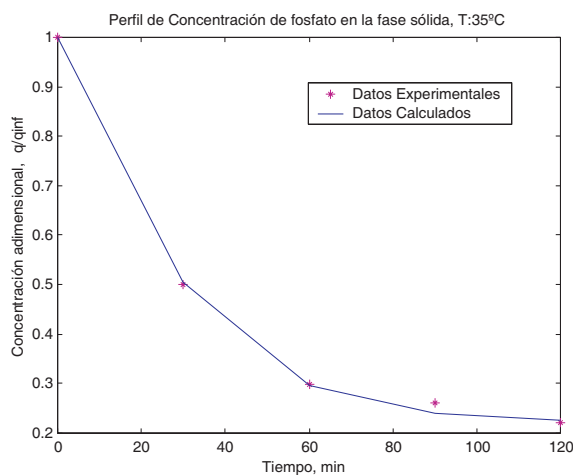


Figura 12. Cinética de intercambio iónico del ión fosfato a 35°C. Intercambiador B.

resina en el sistema leche descremada/resina, en un proceso por carga.

Al realizar una comparación de las concentraciones mínimas de cloruro y máximas de fosfato en la leche al final del proceso de intercambio obtenidas a las distintas temperaturas de operación se puede observar que a medida que aumenta la temperatura, la concentración final de los iones fosfato se incrementa y la de iones cloruro disminuye; lo que indica que para los casos analizados, el mayor contenido de fosfato y menor contenido de cloruro en la leche se pueden obtener a 35°C. Dichos resultados permiten deducir que la resina incrementa la selectividad por el ión cloruro a medida que aumenta la temperatura de operación.

Estos resultados permiten demostrar que es posible la reducción del contenido de salinidad en la leche a partir de un intercambio aniónico cloruro/fosfato ya que este sistema logra disminuir la concentración de iones cloruro en la leche desde 1405 mg/L hasta 720mg/L a 35°C durante 120 min de contacto leche/resina en un proceso por carga. Y adicionalmente, se produce el incremento de iones fosfatos a la solución alcanzando un rango de 3246-3263 mg/L obtenidos a las mismas condiciones de operación, los cuales deben aumentar la estabilidad del fosfato cálcico coloidal, favoreciendo la estabilidad de la caseína y por ende de la leche cuando sea procesada.

En las Figuras 2 y 3 se puede observar que el máximo valor experimental de concentración de cloruro en la resina a una temperatura de 8°C se obtiene en los primeros 30 min de proceso de intercambio, manteniéndose estable a lo largo del tiempo de contacto, mientras que la concentración de fosfato en la resina disminuye drásticamente en los primeros 30 min y continúa disminuyendo, pero en menor proporción (Figuras 8 y 9). Para las temperaturas de operación de 25°C y 35°C las concentraciones de cloruro y fosfato en la resina siguen un comportamiento similar al obtenido para 8°C. Existe una marcada disminución de los iones fosfatos a la par con el aumento de iones cloruro en los primeros tiempos del proceso de intercambio, pero a medida que transcurre el tiempo de contacto los iones cloruro alcanzan más rápidamente la estabilidad con el tiempo que los iones fosfato. Esto indica que se siguen transfiriendo iones fosfato a la leche pero no des-

plazan más cloruro, ya que la concentración de éste se mantiene constante, sino que se intercambia con otros aniones presentes en la solución.

Los resultados del ajuste cinético revelan que la predicción del modelo mejora en la medida que se aumenta la temperatura del sistema. Esto indica que para temperaturas por debajo de la ambiental se hace apreciable la resistencia de la resina.

Adicionalmente, de los resultados obtenidos se puede observar que la fracción iónica del cloruro en la resina calculada por el modelo cinético sigue el mismo comportamiento que los valores experimentales a lo largo del tiempo de contacto, donde se observan dos etapas: una en la cual existe un aumento brusco de la fracción iónica del cloruro en la resina en un tiempo de 30 min, para luego ir aumentando paulatinamente con el transcurso del tiempo hasta valores constantes en el tiempo, donde la resina ha alcanzado valores estacionarios o puntos de equilibrio.

Con respecto al ión PO_4^{-3} en la resina se puede apreciar que en la medida que transcurre el tiempo de contacto se observa una disminución de los iones PO_4^{-3} en la resina, siendo en los primeros tiempos (30 min) un decrecimiento muy acentuado, para luego, ir disminuyendo de una manera progresiva y asintótica con el tiempo. Cabe destacar, al igual que para el ión Cl^- , la temperatura ejerce un efecto sobre el ajuste cinético de modelo en el control de la fase líquida, en el intercambio Cl^- - PO_4^{-3} . El ajuste cinético obtiene los menores errores cuadráticos totales en la medida que aumenta la temperatura, lo cual demuestra que la predicción se favorece en las condiciones de intercambio donde existe control de la fase líquida.

La resina sintética Amberjet 4400 Cl presenta selectividad preferencial por el ion cloruro sobre el ion fosfato PO_4^{-3} , con valores del factor de separación entre 1.61 y 10.31 para el rango de temperatura entre 8°C y 35°C. Tal particularidad de separación de la resina sintética Amberjet 4400 Cl para el sistema iónico PO_4^{-3} - Cl^- , favorece indudablemente la remoción de iones cloruros y la transferencia equivalente de iones fosfatos. Los resultados obtenidos para las muestras de leche revelan porcentajes de reducción de cloruro entre 37.7% y 49.07% mientras el enriqueci-

miento de fosfato muestra valores entre 13.75 y 45.93%. El uso de resinas sintéticas como proceso de separación de cationes y aniones en leche, aun requiere de mayor labor de investigación para garantizar la estabilidad química, fisicoquímica y microbiológica del sistema lácteo.

Conclusiones

El tiempo favorable de intercambio iónico para el sistema cloruro-fosfato en leche es de 120 minutos, donde se alcanzan los valores mínimos de cloruro en la fase líquida y los máximos valores de fosfato, 720.47 ppm de Cl^- y 3263 ppm de PO_4^{-3} respectivamente.

El enriquecimiento de iones fosfato en la leche aumenta con el incremento de la temperatura, desde un contenido inicial de 2231.7 ppm de PO_4^{-3} hasta la concentración de enriquecimiento de 3263 ppm de PO_4^{-3} .

La característica del intercambio Cl^- - PO_4^{-3} se corresponde con las difusividades iónicas en la resina, ya que el ión Cl^- requiere cerca de 30 minutos para su total transferencia mientras el ión PO_4^{-3} se estabiliza a los 120 minutos.

La predicción de la cinética de intercambio iónico del sistema Cl^- - PO_4^{-3} mejora en la medida que se aumenta la temperatura del sistema y se favorece el control de la fase líquida.

Referencias Bibliográficas

1. Alais, C. "Ciencia de la leche". 1ª ed. Reverté. Barcelona, España. 1985.
2. Martínez K. "Cinética de intercambio iónico en sistemas lácteos". Trabajo de grado. División de Postgrado. Facultad de Ingeniería. Universidad del Zulia. Maracaibo, Venezuela. 2003.
3. Walstra P., Geurts T., Noomen A. "Ciencia de la leche y Tecnología de los productos lácteos". Ed. Acribia. Zaragoza, España. 2001.
4. Arrieta A., Martínez K., Arrieta I., Cárdenas C., Yabroudi S. y García C "Cinética de intercambio iónico del Cadmio bajo control de la fase líquida". Rev. Tec. Ing. Univ. Zulia, Vol 27, N° 3, 173-181, 2004.
5. Marín J. "Modelo de Nernst-Planck aplicado a la cinética de intercambio iónico en siste-

- mas lácteos". Trabajo de grado. División de Postgrado. Facultad de Ingeniería. Universidad del Zulia. Maracaibo, Venezuela. 2005.
6. Boscán L. "Curso de actualización: Calidad fisicoquímica de lácteos y derivados. Ed. Universidad del Zulia. Venezuela 1985.
 7. Faría J., Boscán L "Aplicaciones de la mercurimetría a la determinación de cloruros en leche. Ed Advanced Instruments, Inc, 45 Kenneth st, Newton Higlands, Massachusets 1980.
 8. Association of Official Analytical Chemists. "Official Methods Of Analysis Of The Association of Official Analytical Chemists". Volume one and two. 1995.
 9. García C. "Fundamentos del Intercambio Iónico. Universidad del Zulia. Venezuela. Primera edición. 1997.
 10. Kataoka T, Sato N, Ueyama K. J. Chem. Eng. Japan. Vol 1, 445. (1968).

Recibido el 05 de Junio de 2006

En forma revisada el 25 de Junio de 2007