

DETERMINACIÓN DE LA PRESIÓN OSMÓTICA DE CONCENTRADOS DE LECHE

Carolina Astudillo^{1,2}, Jorge Saavedra^{2,3}, Beatriz Cancino^{2,3}

¹ Escuela de Ingeniería Bioquímica. Pontificia Universidad Católica de Valparaíso (PUCV). General Cruz 34, Valparaíso, CHILE. Teléfono: 56-32-2922738, Fax: 56-32-2274205. email: carolina.astudillo@ucv.cl

² Escuela de Alimentos, PUCV, Waddington 716, Valparaíso, CHILE.
beatriz.cancino@ucv.cl, jorge.saavedra@ucv.cl

³ Centro Regional de Estudios de Alimentos Saludables (CREAS), Valparaíso, CHILE

RESUMEN

En la industria láctea el proceso de osmosis inversa es una alternativa para la concentración de leche o de suero de quesería y de esta forma aumentar la capacidad de evaporación de la planta. Durante un proceso de osmosis inversa, uno de los parámetros más importantes es la presión osmótica la cual se relaciona con el consumo energético mínimo requerido para llevar a cabo el proceso, de acuerdo al modelo de la presión osmótica. Es por esto, que el objetivo de este trabajo fue determinar la presión osmótica de concentrados de leche a través de su actividad de agua y ajustar estos datos a un modelo válido para coloides que relacionara la concentración de sólidos totales (C) con la presión osmótica (π). Se correlacionaron los datos experimentales obtenidos con los modelos existentes en la literatura, y se determinó que el modelo: $\pi = 0.2426 \cdot C + 0.0699 \cdot C^2 - 0.0013 \cdot C^3$ que es una ecuación análoga a la ecuación de Virial de tercer orden fue la que entregó el mejor resultado.

1.- INTRODUCCIÓN

En los últimos 25 años los productos lácteos y su procesamiento han sufrido muchos cambios y estos han sido influenciados principalmente por el desarrollo de la tecnología de membrana (Henning *et al.*, 2006). Actualmente ha sido implementada en la industria láctea en muchos procesos a escala industrial. El potencial de la tecnología de membrana radica en que es capaz de concentrar, es decir remover solvente y de fraccionar, que consiste en la separar los componentes de la leche (Henning y col., 2006; Brans y col., 2004).

Dentro de las tecnologías de membrana, destaca la Osmosis Inversa, un proceso que puede ser utilizado para concentrar leche y suero de quesería, ya que este proceso es considerado una alternativa económica para aumentar la capacidad de evaporación de una planta. Además que el permeado producido, prácticamente agua, puede ser utilizado como agua para lavado o de proceso.

El principio básico de cualquier proceso de separación, es que requiere de una cierta cantidad de energía para ser llevado a cabo (Mulder, 1996). Esa energía mínima (W_{\min}) que puede ser en forma de calor o trabajo, es siempre mayor que la energía libre de Gibbs del sistema. Por ejemplo, para la desalinización de agua de mar está dado por la ecuación 1.

$$W_{\min} = \pi \cdot V_w \quad (1)$$

Donde la presión osmótica (π) para el agua de mar es de unos 25 bar y el volumen molar del agua (V_w) es 0.0018 L/mol, esto representa 45 J/mol. Aunque en la práctica la energía requerida será mucho mayor a W_{\min} .

La presión osmótica se debe a la altura de líquido (ΔH) que se genera cuando una fase 1 concentrada, se contacta con otra fase diluida a través de una membrana semipermeable que sólo permite la migración del solvente (Mulder, 1996; Cheryan 1998), como se presenta en la Figura 1.

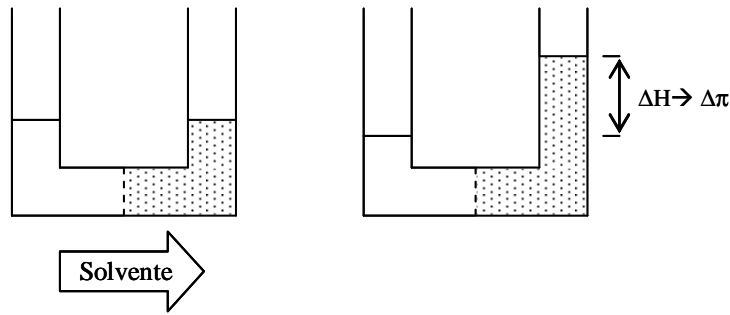


FIGURA 1: Representación de la presión osmótica.

El potencial químico del solvente en la fase 1 ($\mu_{i,1}$) estará dado por la ecuación 2:

$$\mu_{i,1} = \mu_{i,1}^0 + RT \cdot \ln(a_{i,1}) + V_i P_1 \quad (2)$$

Del mismo modo, para el solvente en la fase 2, se presenta en la ecuación 3:

$$\mu_{i,2} = \mu_{i,2}^0 + RT \cdot \ln(a_{i,2}) + V_i P_2 \quad (3)$$

Donde R es la constante universal de los gases ideales, T es temperatura absoluta, P es presión, V_i es volumen molar y a_i es actividad del solvente.

Las moléculas de solvente en la fase diluida tienen un potencial químico mayor (más negativo) que en la fase concentrada. El flujo de solvente es proporcional al gradiente de potencial químico para el solvente que se genera entre ambas fases ($-\partial\mu/\partial x$).

Bajo condiciones isotérmicas, el proceso se detendrá cuando se alcance el equilibrio, es decir, cuando se igualen los potenciales químicos, como se muestra en la ecuación 4.

$$\mu_{i,1} = \mu_{i,2} \quad (4)$$

Por lo tanto en el equilibrio, es posible obtener la ecuación 5.

$$RT \cdot \{\ln(a_{i,1}) - \ln(a_{i,2})\} = V_i (P_1 - P_2) \quad (5)$$

Donde $\Delta\pi = P_1 - P_2$, corresponde a la diferencia de presión hidrodinámica del sistema. Cuando sólo hay solvente en la fase diluida, se tiene que $a_{i,2} = 1$, por lo tanto se obtiene la ecuación 6:

$$\pi = \frac{RT}{V_i} \text{Ln}(a_{i,1}) = \frac{RT}{V_i} \text{Ln}\left(\frac{P_{i,1}^s}{P}\right) \quad (6)$$

Donde π es la presión osmótica de la fase 1 y $P_{i,1}^s$ la presión de saturación de agua en la fase 1. Si ahora aplicamos esa expresión para soluciones diluidas, se puede utilizar la *Ley de Raoult*, que establece que el coeficiente de actividad (γ) es 1, para soluciones ideales, es decir $\text{Ln}(a_i) = \text{Ln}(\gamma_i \cdot x_i) = \text{Ln}(x_i)$, estableciendo que la actividad es a la concentración molar (x_i). Así se obtiene la *Ecuación de Gibbs*, presentada en la ecuación 7.

$$\pi = -\frac{RT}{V_i} \text{Ln}(x_i) \quad (7)$$

Si existe un único soluto, es verdadero que $\text{Ln}(x_i) = \text{Ln}(1 - x_j) \approx -x_j$, donde el último término de la ecuación corresponde a una aproximación matemática, obteniéndose que $\pi = \frac{RT}{V_i} (x_j)$ y si ahora consideramos el caso de una solución diluida, será verdadero que $x_j = n_j / (n_i + n_j) \approx n_j / n_i$, donde n_i son los moles de solvente y n_j los moles de soluto. Del mismo modo que $V \approx V_i$, por lo tanto, se obtiene la expresión $\pi \cdot V = n_j \cdot RT$, que considerando que $n_j / V = C_j / PM$, queda como la ecuación 8:

$$\pi = \frac{RT}{PM} \cdot C_j \quad (8)$$

Ecuación conocida como la *Ecuación de Van't Hoff* que también representa el primer término de la *Ecuación de Virial* para la presión osmótica, que se describe en la ecuación 9:

$$\pi = \frac{RT}{PM} \cdot C + B \cdot C^2 + \dots \quad (9)$$

Para soluciones con solutos macromoleculares, se utiliza una expresión exponencial, que se presenta en la ecuación 10. El parámetro $n > 1$ y se ha fijado en $n=2$ para soluciones semidiluidas o polímeros (Mulder, 1996).

$$\pi = a \cdot C^n \quad (10)$$

Normalmente en dispersiones coloidales, la concentración en el seno de la solución puede ser baja, sin embargo durante un proceso de concentración, va aumentando en la superficie de la membrana, haciendo que la presión osmótica en ese punto sea importante y tenga como consecuencia la necesidad de un aumento en el consumo energético del proceso, tal como se puede apreciar a través del modelo de la presión osmótica que se presenta en la ecuación 11 (Mulder, 1996; Cheryan 1998; Espinasse y col., 2008; Bacchin y col., 2006; Jönsson y Jönsson, 1996).

$$J = \frac{\Delta P - \pi}{\mu \cdot R} \quad (11)$$

Donde J es el flux de proceso, ΔP es la presión transmembrana, μ es la viscosidad del permeado que en osmosis inversa es la del agua y R es la resistencia de la membrana. En este modelo se observa que en la medida que la presión osmótica aumenta, la fuerza impulsora del proceso que está dada por $(\Delta P - \pi)$ disminuye y para compensar esta disminución es preciso aumentar la presión transmembrana a aplicar y por ende aumenta el consumo energético del proceso. Por lo tanto, la predicción de la presión osmótica es de importancia para un proceso de esta naturaleza.

2.- OBJETIVOS

Los objetivos de este trabajo fueron determinar la presión osmótica de concentrados de leche y obtener un modelo válido para ser utilizados en procesos de osmosis inversa.

3.- METODOLOGÍA

Los concentrados de leche se prepararon a partir de leche en polvo descremada marca Colún, que presentó una humedad de 2.3% y agua desionizada. Los concentrados de leche fueron preparados de acuerdo a lo presentado en la Tabla 1.

TABLA 1: Concentración de sólidos (% p/p) y factores de concentración para los concentrados de leche descremada.

Factor de concentración	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0
Sólidos totales (% p/p)	8.9	13.3	17.7	22.1	26.5	30.9	35.2

Se midió la actividad de agua en el equipo marca Aqualab modelo CX3T. La temperatura se mantuvo constante a 20°C mediante un baño termoregulado marca Meslab modelo RTE-211.

El cálculo de la presión osmótica se realizó mediante la ecuación 6, que relaciona la actividad de agua con la presión osmótica de una muestra. Las mediciones de actividad de agua fueron realizadas en triplicado.

Los modelos fueron construidos utilizando el método de análisis de mínimos cuadrados. Los criterios estadísticos utilizados para validar el modelo propuesto entre los valores experimentales y los calculados, es decir, la bondad de ajuste, fueron el coeficiente de correlación (r), el error estándar de estimación (s) y la raíz media de la suma de los errores cuadráticos (RMSE) los cuales se definen en las ecuaciones 12, 13 y 14 respectivamente (Saavedra y col., 2008).

$$r = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \left(\hat{y}_i - \bar{y} \right)^2}{\sum_{i=1}^n \left(y_i - \bar{y} \right)^2}} \quad (12)$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \left(\hat{y}_i - y_i \right)^2}{gl}} \quad (13)$$

Donde gl corresponde a los grados de libertad.

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left(\hat{y}_i - y_i \right)^2} \quad (14)$$

4.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 2 se muestran los resultados de presión osmótica para los concentrados de leche en función de la concentración de sólidos. Como era de esperarse, se observa que la presión osmótica aumenta en la medida que aumenta la concentración. La presión osmótica de la leche descremada con 9.0% sólidos es de 6.9 bar (Cheryan, 1998), valor concordante con la presión osmótica de 7.7 bar (8.9% sólidos) obtenido en este trabajo para leche descremada.

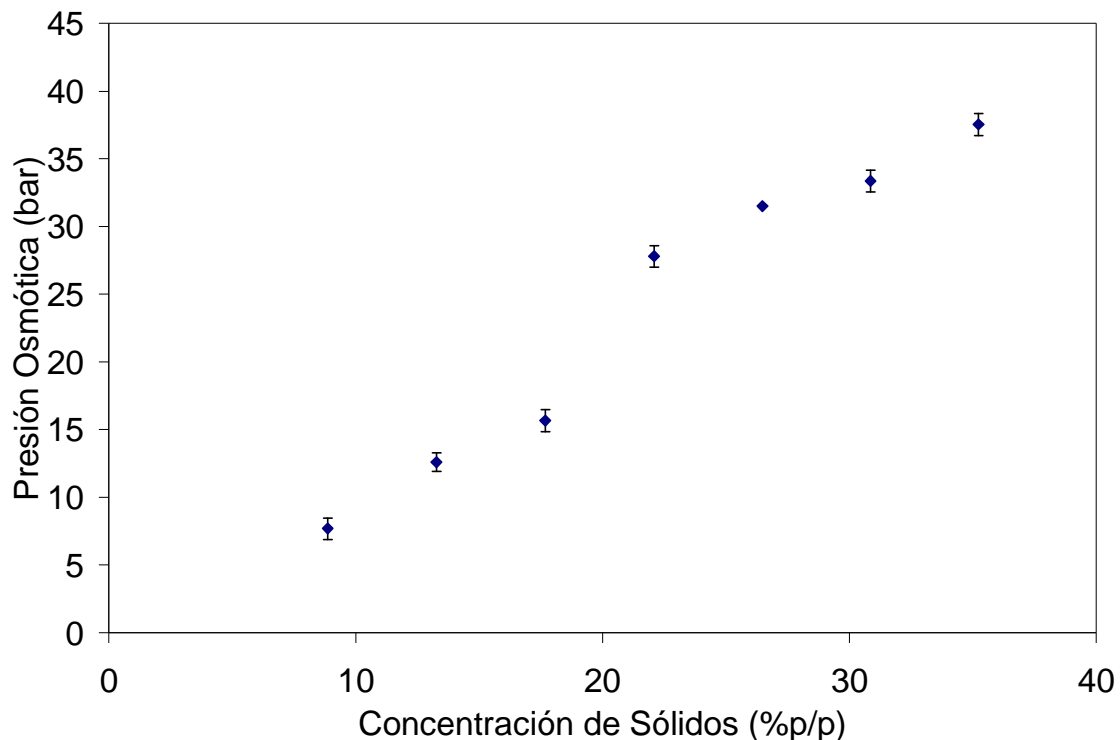


FIGURA 2: Presiones osmóticas para concentrados de leche en función del contenido de sólidos a 20°C.

En la Tabla 2 se presentan los modelos obtenidos a partir de los datos experimentales. El modelo exponencial presenta un valor de exponente $n=1.2027$ que es mayor que uno y está de acuerdo a lo reportado en la literatura (Mulder, 1996). Normalmente este

modelo es utilizado para estimar la presión osmótica de coloides (Mulder, 1996, Cheryan 1998).

TABLA 2: Modelos obtenidos para la correlación de los datos experimentales.

Nombre	Modelo
Tipo exponencial	$\pi = 0.5623 \cdot C^{1.2027}$
Tipo Van't Hoff	$\pi = 1.0916 \cdot C$
Tipo Virial de segundo orden	$\pi = 1.0149 \cdot C + 0.0027 \cdot C^2$
Tipo Virial de tercer orden	$\pi = 0.2426 \cdot C + 0.0699 \cdot C^2 - 0.0013 \cdot C^3$

Validación Modelo

Los resultados para los estadísticos utilizados para validar el modelo fueron el coeficiente de correlación, el error estándar de estimación y la raíz media de la suma de los errores cuadráticos. Estos resultados se presentan en la Tabla 3.

TABLA 3: Pruebas estadísticas para la validación de los modelos ajustados.

Modelo	R	s	RMSE
Tipo exponencial	0.9740	0.2551	0.478
Tipo Van't Hoff	0.9705	0.2622	0.438
Tipo Virial de segundo orden	0.9725	0.2595	0.462
Tipo Virial de tercer orden	0.9732	0.2529	0.440

Del análisis de los estadísticos mostrados en la Tabla 3 se observa que para los cuatro modelos ajustados, todos presentan valores similares y mayores a 0.97. Al mismo tiempo todos los modelos presentaron valores de RMSE homogéneos e inferiores 0.5, por lo cual se pueden considerar aceptables. Sin embargo, el que presenta el más bajo error estándar de estimación es el Modelo Virial de tercer orden, por lo tanto sería este modelo el adecuado para la predicción de la presión osmótica de concentrados de leche para el rango de concentración de sólidos estudiado en este trabajo. Modelos de orden superior no fueron utilizados, ya que generan curvas con abruptos cambios de pendiente que no son representativos de este tipo de fenómenos.

En forma complementaria se realizó un análisis a los residuos de los modelos ajustados obteniéndose en todos los casos distribuciones al azar y ajustadas a una distribución normal (p-valor ≥ 0.01 ; Nivel de Confianza al 99%) para los test no-paramétricos Shapiro-Wilks y Kolgomorov-Smirnov D modificado (Ryan, 2007).

5.- CONCLUSIÓN

Es posible determinar la presión osmótica de soluciones a partir de la lectura de la actividad de agua de una muestra, como se comprobó en este trabajo. Se determinó que el modelo tipo Virial de tercer orden: $\pi = 0.2426 \cdot C + 0.0699 \cdot C^2 - 0.0013 \cdot C^3$ es el más adecuado para la estimación de la presión osmótica para concentrados de leche

descremada para un rango de 8.9 a 35.2% p/p de sólidos totales, de acuerdo a la evidencia experimental.

La metodología presentada en este trabajo permitirá la realización de más estudios relacionados con la determinación de la presión osmótica de soluciones y alimentos para ser aplicados a la implementación y modelación de procesos de osmosis inversa.

6.- AGRADECIMIENTOS: a CONICYT y su Programa Nacional de Becas de Postgrado, por la Beca de Doctorado en Chile (Convenio D-21080257) otorgada a la señorita Carolina Astudillo para desarrollar el Doctorado en Ciencias de la Ingeniería, mención Ingeniería Bioquímica de la Pontificia Universidad Católica de Valparaíso.

7.- BIBLIOGRAFÍA

- Bacchin P.; Aimar P.; Field R.W. (2006) Critical and Sustainable fluxes: Theory, experiments and applications. *Journal of Membrane Science*, 281, 42-69
- Brans G.; Schroën C.G.; van der Sman R.G.; Boom R.M. (2004) Membrane fractionation of milk: State of the art and challenges. *Journal of Membrane Science*, 243 (1-2), 263-272
- Cheryan M. (1998) *Ultrafiltration and Microfiltration Handbook*. Technomic Publishing Company, Lancaster, PA.
- Espinasse B.; Bacchin P.; Aimar P. (2008) Filtration method characterizing the reversibility of colloidal fouling layers at a membrane surface: Analysis through critical flux and osmotic pressure. *Journal of Colloid and Interface Science*, 320, 483–490
- Henning D.R.; Baer R.J.; Hassan A.N.; Dave R. (2006) Major Advances in concentrated and dry milk products cheese, and milk fat-based spread. *Journal Dairy Science*, 89, 1179-1188
- Jönsson A.S.; Jönsson B. (1996) Ultrafiltration of colloidal dispersions-A theoretical model of the concentration polarization. *Journal of colloidal and Interface Science*, 180, 504-518.
- Mulder M. (1996) *Basic Principles of Membrane Technology*. Kluwer Academic Publisher. Dordrecht
- Ryan T. (2007) *Modern Engineering Statistics*. Wiley-Interscience. New York. ISBN 978-0-470-08187-7
- Saavedra J.A.; Puente L.A.; González G.; Camousseigt I.B. (2008) Automatización de un Secador Convectivo de Aire Caliente para fines de Docencia en Ingeniería de Alimentos. *Inf. Tecnol.*, 19 (4), 03-10. ISSN 0718-0764