

**INSTITUTO TECNOLOGICO Y DE ESTUDIOS
SUPERIORES DE MONTERREY**

ESCUELA DE INGENIERIA

**DETERMINACION DE LA VELOCIDAD DE
PERMEACION DE DIFERENTES ACIDOS
ORGANICOS A TRAVES DE VARIOS
TIPOS DE PELICULAS PLASTICAS**

**TESIS PROFESIONAL
JUAN FRANCISCO GONZALEZ IÑIGO
INGENIERO QUIMICO ADMINISTRADOR**

MONTERREY, N. L.

SEPTIEMBRE DE 1966

81

TL
QD28
.P6
G66
1966
c.1



1080111060

24603

Para el Inq.
Santiago Chuck con
gran afecto y estimación
reconociéndolo como gran amigo

Juan Francisco González Trigo
12 Sept. 66

INSTITUTO TECNOLOGICO Y DE ESTUDIOS SUPERIORES DE MONTERREY

ESCUELA DE INGENIERIA

"DETERMINACION DE LA VELOCIDAD DE PERMEACION DE
DIFERENTES ACIDOS ORGANICOS A TRAVES DE
VARIOS TIPOS DE PELICULAS PLASTICAS"

TESIS PROFESIONAL

JUAN FRANCISCO GONZALEZ IÑIGO

INGENIERO QUIMICO ADMINISTRADOR

Monterrey, N. L.

Septiembre de 1966

A MIS PADRES

ejemplo a seguir, como

testimonio de cariño y gratitud

A OFELIA DEL CARMEN....

..por todos los motivos

A mis tíos, Srs. Juan y
Ma. Luisa Iñigo, con
agradecimiento

A MIS HERMANOS
Y AMIGOS

Agradezco al Dr. Francisco R. del Valle, ejemplar maestro y amigo, su atinada dirección en la presente investigación.

I N D I C E

	Pág.
I	Introducción. 1
II	Descomposición de los Alimentos y sus Conservadores 4
III	Objetivo. 8
IV	Literatura. 11
V	Descripción y Manejo del Equipo 20
VI	Procedimiento Experimental. 25
VII	Resultados Experimentales y Cálculos. 29
VIII	Discusión de Resultados y Obser- vaciones. 43
IX	Conclusiones Generales. 45
X	Recomendaciones para una Investi- gación Futura 46
XI	Citas y Referencias Bibliográficas 48
XII	Apéndice. 50

I.- I N T R O D U C C I O N

El hombre, para subsistir necesita de los alimentos, factor indispensable de primera necesidad.

Alimento, como comúnmente se define, consiste de glúcidos, grasas, proteínas, vitaminas, sales minerales, agua y oxígeno. La vida de un organismo depende de un continuo desarrollo de energía y también de intercambio de material.

Los elementos químicos en una variedad muy grande de combinaciones son las unidades utilizadas para la -- construcción de los organismos vivos; siendo estos un -- sistema dinámico, los elementos son usados continuamente y reemplazados para mantener la vida.

Las principales funciones de un alimento son:

(1) Proporcionar energía. (2) Construir o renovar los tejidos. (3) Regular los procesos del organismo y sus condiciones internas.

Los factores químicos que debe satisfacer un alimento adecuado se pueden resumir como sigue: (1) Contenido suficiente de nutrientes orgánicos. (2) Proteínas en cantidad suficiente que contengan los aminoácidos -- esenciales. (3) Cantidad adecuada de los elementos mi-

nerales necesarios, y (4) Cantidad suficiente de cada una de las vitaminas esenciales.

Si se toma en cuenta el inmenso desarrollo demográfico en el mundo, es justificable que el ser humano investigue y se preocupe de cómo procurar dichos alimentos en su mejor calidad, así como la manera de evitar su descomposición.

Para 1980, la población del mundo será de 4.6 billones de habitantes y el 80% de este incremento corresponderá a Africa, Asia y América Latina, donde la escasez de alimentos existe en alarmantes proporciones. (1)

Entonces, una solución inmediata sería un gran incremento en la producción agrícola y ganadera. La Tecnología de Alimentos es una manera de atacar el problema aumentando la eficacia de la conservación de los mismos y aumentar así la buena nutrición de las personas. Para evitar el hambre y la mala alimentación, es necesario producir alimentos de bajo costo y bien balanceados. En América Latina, el aumento de la producción de alimentos apenas logra alcanzar el incremento anual de la población, que es del 2%. Cada año se necesita producir alimentos para 5 millones de personas más y aún - - cuando la producción alcance el ritmo del crecimiento -

de la población, la disponibilidad de alimentos por persona permanecerá en el mismo estado actual. (2)

La cosecha de alimentos vegetales y animales se efectúa en temporadas y el consumo es diario, por lo -- que es necesario su conservación.

El hombre ha sentido la necesidad de preservarlos de su descomposición, tema hoy en día de relevante significado, ya que inmediatamente en ellos ocurren cambios bioquímicos y se encuentran sujetos al ataque de -- diversos microorganismos.

II.- DESCOMPOSICION DE LOS ALIMENTOS Y SUS CONSERVADORES

Las causas que originan la descomposición de los alimentos son de diversa naturaleza y pueden clasificarse de la siguiente manera:

- 1) El crecimiento de microorganismos (levaduras, hongos y bacterias);
- 2) Los procesos metabólicos de los mismos alimentos, -- particularmente en frutas y vegetales;
- 3) Actividad enzimática;
- 4) Cambios físicos;
- 5) Cambios químicos.

La descomposición motivada por la acción enzimática se llama "autólisis" y la causada por los microorganismos se denomina "descomposición bacteriológica". (3)

En la actualidad, se siguen usando métodos antiguos para conservar los alimentos como el salado, ahumado, encurtido y refrigerado, debido a su eficacia.

Entre los métodos nuevos encontrados por los estudiosos del tema, se pueden citar la fermentación, pasteurización, presión osmótica, filtración, ultrapresión, ondas ultrasónicas y conservadores o inhibidores microbiológicos.

En especial, estas últimas son sustancias químicas que tienen la propiedad de impedir el crecimiento de bacterias, hongos y levaduras en los alimentos y los conservan de la descomposición microbiana. Entre las más usadas se encuentran algunos ácidos orgánicos tales como ácido cítrico, acético, láctico, propiónico, butírico, fumárico, tartárico, málico, sórbico, peracético, ascórbico e isoascórbico.

Es sencillo definir a un buen conservador: aquel que sea capaz de prevenir, retardar o retener el proceso de fermentación, putrefacción, acidificación u otra alteración de los comestibles y bebidas condicionadas por enzimas y microorganismos. (4)

Tres de los ácidos probados en esta investigación corresponden a los llamados "antagonistas microbianos" de naturaleza orgánica y su acción puede afectar de tres maneras a los microorganismos. Primero, puede servir como nutriente, y así favorecer su crecimiento; segundo, puede retardar su crecimiento, lo que se denomina "efecto bacterioestático"; tercero, puede causar la muerte del microorganismo, acción que se conoce como "efecto bactericida".

El ácido benzoico y sus sales existen en los arán

danos y son muy utilizados. Se ha comprobado que con 0.1% de ácido benzoico, se puede mejorar la calidad del pescado. (5)

Los benzoatos son usados comúnmente en la conservación de jugos, jarabes, margarina, y en general de casi todos los alimentos ácidos. (6)

El ácido propiónico y sus sales de sodio y potasio son útiles en la fermentación de alimentos para controlar hongos y en especial el propionato se usa para conservar al pan de su enmohecimiento.

El ácido butírico, también ácido graso, tiene la dificultad de su mal olor que se impregna en los alimentos que conserva, por lo que se evita usarlo. Se obtiene en la llamada fermentación butírica, en un medio neutro o alcalino. Los organismos que provocan esta descomposición son aerobios o anaerobios.

El ácido cítrico puede proceder de la descomposición de las materias grasas, y se puede hallar también en los productos de putrefacción de las materias albuminoides.

El ácido cítrico se forma al reducir la cantidad de nitrógeno o de fósforo, o añadiendo cloruro de amon-

nio a un medio azucarado sembrado del hongo Penicillium.
Los hongos Citromices y los Sterigmatocistis, forman --
también ácido cítrico a expensas de los glúcidos. (7)

III.- O B J E T I V O

El objetivo de esta tesis fué el de estudiar y -- evaluar un método rápido para separar de un medio de -- cultivo, y por uso de membranas selectivas, a las dis-- tintas sustancias metabólicas producidas por los micro organismos más comunes que causan la descomposición de los alimentos.

De toda investigación aplicada, se desean obtener una serie de resultados positivos o negativos, los que podrán informar las decisiones a tomar. Se estudiaron los factores y características que determinan la permeabilidad en varios tipos de membranas o películas plásticas, de algunas sustancias orgánicas en solución acuosa, y se determinaron las constantes de permeación de - dichas sustancias.

Se buscó por tanto en este trabajo, fijar las bases para identificar en forma rápida y cualitativa la - presencia de diversos microorganismos, trayendo como -- consecuencia una mejoría en los métodos analíticos que redunde en un control más rápido y además efectivo de - la producción de los alimentos.

Los fines principales de este trabajo fueron:

- 1.- Medir la velocidad de permeación de diferentes sustancias orgánicas en solución acuosa a través de películas de distintos polímeros.
- 2.- Ver para cada una de las películas, qué sustancia permeó más, y de esta observación analizar la selección de membranas para cada sustancia, para análisis más avanzados.
- 3.- Calcular las constantes de enriquecimiento para cada sistema sustancia-película.

Las películas estudiadas fueron de los siguientes polímeros:

- A) Acetato de Celulosa,
- B) Acetato-Butirato de Celulosa,
- C) "Celofán",
- D) Cloruro de Polivinilo,
- E) "Saran".

Las sustancias orgánicas utilizadas fueron:

- A) Acido Butírico,
- B) Acido Propiónico,
- C) Acido Cítrico,
- D) Acido Benzoico.

Los experimentos se hicieron para dos fuerzas impulsoras, una temperatura, un espesor y a tres tiempos

diferentes, de la manera indicada en el procedimiento. Un estudio más completo y posterior sería de estudiar - detalladamente cada uno de estos factores, limitantes - del presente trabajo.

Las concentraciones y los tiempos a los que se -- trabajó son los recomendados para este estudio.

Se utilizó un sistema de vacío para efectuar las pruebas necesarias que se describirán posteriormente.

IV.- L I T E R A T U R A

A.- Generalidades

Hace más de 100 años se iniciaron los estudios sobre la separación selectiva de distintas sustancias por medio de membranas semi-permeables. Las distintas fuerzas impulsoras que pueden causar transferencia de una determinada sustancia a través de una membrana son:

- a).- Diferencia de concentración,
- b).- Diferencia de presión,
- c).- Diferencia de potencial eléctrico,
- d).- Diferencia de temperatura.

B.- Técnicas

Las diferentes técnicas conocidas, y sus principales usos son:

- a).- Permeabilidad hidráulica, la cual consiste de la aplicación de presión para obtener un flujo.
- b).- Osmosis, que es la obtención de flujo de agua por la aplicación de una diferencia de actividad del agua; si se trata de la aplicación de un campo eléctrico, este fenómeno recibe el nombre de "electroósmosis", y si es producido por temperatura, se conoce como "termoósmosis".

c).- Efecto Soret, Una diferencia de temperatura - causa la generación de un potencial térmico o una diferencia de concentración para obtener - un flujo de agua determinado.

(Se anota que estos efectos existen sin que la la membrana esté presente; si hay membranas - los efectos ocurren como reacciones laterales).

Una diferencia de concentración o de tipo iónico puede resultar en un potencial biónico o -- de concentración, lo que genera las siguientes técnicas:

d).- Conductancia electrolítica. Si un flujo de soluto genera un gradiente de potencial, si se - está trabajando con membranas selectivas, este efecto se conoce como "electrodiálisis", y es- tá basado en la diferencia del número de transporte debida al campo eléctrico.

e).- Diálisis. Si un fenómeno difusional ocurre en la transferencia de soluto debida a una dife--rencia de concentración a través de una membrana selectiva.

Acontece cuando una solución de alta presión - osmótica es separada de una solución de baja - presión osmótica por una membrana selectiva. El disolvente pasa de la solución hipotónica -

(mas diluída), a través de la membrana a la solución hipertónica (más concentrada).

Este es un nuevo método usado para concentrar productos alimenticios líquidos y utiliza energía más eficientemente que la deshidratación, - no necesitándose calentar el producto.

f).- Ultrapresión y ósmosis inversa, es la creación de una diferencia de concentración por la aplicación de presión.

Cuando una membrana semipermeable separa soluciones acuosas a igual presión pero diferente concentración, el agua pasa de lo concentrado a lo diluído, y este proceso es llamado "ósmosis directa".

Cuando se aplica una presión que excede a -- la presión osmótica, el agua fluye en dirección opuesta.

La concentración de un alimento líquido por -- evaporación del agua es costosa y ocasiona detrimento en la calidad del mismo. El método -- de ósmosis inversa evita el calentamiento o -- cambio de fase, y el único tipo de energía necesario es el trabajo de bombeo.

Algunos de los usos de este fenómeno son: concentrar jugo de naranja sin pérdida de sabor,

así como café y cerveza.

Ultrapresión, es similar a ósmosis inversa.

Este método ofrece un aprovechamiento económico para concentrar alimentos de sensibilidad al calor como la leche, los jugos, el café instantáneo y el té.

C.- Aplicaciones prácticas y acercamiento al problema

En el campo práctico sólo hay tres procesos de los mencionados que son utilizados para la purificación de sustancias químicas, que son el diálisis, la electrodiálisis y ultrapresión.

Para estos procesos hay dos maneras de ataque:

- a).- Análisis formal matemático en el cual se presentan flujos idealizados.
- b).- Análisis experimental de mezclas en las cuales el flujo es complicado. Esto se observa en el caso de la ultrapresión, que depende necesariamente de difusión, permeabilidad hidráulica, ósmosis y efectos térmicos.

D.- Consideraciones sobre estructura

Existe una marcada diferencia entre el comportamiento de las membranas comerciales y las preparadas en el laboratorio.

Esto explica la diferencia de los métodos de ataque usados por Loeb y Sourirajan (8), y los investigadores Lonsdale, Merten y Reley (9). A pesar de esto, los resultados obtenidos por ambos grupos se sujetan a variaciones en la membrana tales como:

- a).- Las moléculas de menor peso molecular en una serie homóloga permean más rápido.
- b).- Las moléculas de menor sección transversal aún de la misma naturaleza química y peso molecular permean más rápido.
- c).- La preparación de la membrana tiene gran importancia, así como la formación de una membrana uniforme.

Se discutirán a continuación dos tipos de membranas fabricadas experimentalmente; estas son las normales que no reciben ningún tratamiento "de curación" y las modificadas, que siguen el método de preparación de Loeb y Sourirajan (8).

Se ha encontrado que las membranas normales son completamente densas mientras que las membranas modificadas son bastante porosas, con poros irregulares, que varían en diámetro desde 0.1 micras hasta 0.25 micras, estas últimas son secadas al aire.

Las observaciones cualitativas indican que la resistencia a la permeación en las membranas modificadas es factor de la superficie que las recubre, aun -- cuando las membranas muestren propiedades direccionales. También se conoce que el secado al aire aumenta grandemente la permeación, pero a costa de la selectividad. Los experimentos de sorción, los cuales se pueden tomar como reversibles en este caso, muestran que las membranas, tanto normales como modificadas, son aproximadamente iguales en contenido de agua, diferenciando éste en las últimas por retención por capilaridad. Con este principio básico es posible calcular la distribución de poros dentro de la membrana (10).

E.- Modelo matemático para membranas normales

Tomando como base que el mecanismo de transporte de agua es la difusión a través de una sola fase, esto se puede expresar por medio de la ley de Fick:

$$J_1 = -D_+ \frac{dc_1}{dx_1}$$

donde J es el flujo de agua a través de la membrana y c es la concentración de agua disuelta en la membrana. Si se supone que la solución de acetato-agua sigue la ley de Henry:

$$\mu_1 = c_1 e + RT \ln c_1$$

donde μ_1 es igual al potencial químico del agua, -
entonces

$$J_1 = \frac{D_1 C_1}{RT} \frac{d\mu_1}{dx} \approx \frac{D_1 C_1}{RT} \frac{\Delta\mu_1}{\Delta x}$$

donde Δx es el espesor de la membrana.

La última suposición es válida si $\Delta\mu$ es pequeño pa-
ra la presión de vapor del soluto.

$\Delta\mu$ se puede calcular de la variación de la presión
total y la concentración de las soluciones; o sea:

$$\Delta\mu = \int \left(\frac{d\mu_1}{dc_2} \right)_{T,P} dc_2 + \int \left(\frac{\partial\mu_1}{\partial p} \right)_{T,c_2} dp$$

donde V es el volumen molar, y C_2 es la concentra-
ción del soluto en la membrana. Reconociendo que -
para $\Delta\mu = 0$ se tiene que $\Delta P = \Delta\pi$

y

$$\int \left(\frac{d\mu_1}{dc_2} \right)_{T,P} dc_2 = -V \Delta\pi$$

donde π es igual a la presión osmótica, entonces -
resulta que

$$J_1 = -\frac{D_1 C_1 V_1}{RT} (\Delta P - \Delta\pi)$$

o bien

$$J_1 = -A (\Delta P - \Delta \pi)$$

La suposición implícita es que D, C y V son independientes de la presión.

Se conoce que a altas humedades no se sigue la ecuación anterior, ya que la solución acetato de celulosa-agua no va de acuerdo a la ley de Henry. Por esto se han observado discrepancias de los valores experimentales para diferentes humedades relativas en lo que respecta al coeficiente de difusión D para acetato de celulosa y triacetato de celulosa al hacer pasar una solución agua-cloruro de sodio por la membrana.

Esto indica una posible fuente de error en las determinaciones de esta naturaleza (11).

Para calcular el efecto del soluto se puede derivar una expresión similar a la del agua basada en el efecto difusional; ésta se reporta en la literatura (11). Se apunta asimismo que la permeabilidad de las membranas a iones divalentes como calcio puede ser una medida de la perfección de la misma, al mismo tiempo se anota que la presión puede llegar a distorsionar los poros en el caso de las membranas

modificadas; por esto se puede saber que hay fugas a través de los poros.

Las propiedades de permeación, como ya se dijo anteriormente, pueden ser aumentadas por el tratamiento de preparación de la membrana, por lo cual se recomienda utilizar el método propuesto por Loeb y Sourirajan (12), de membranas modificadas.

V.- DESCRIPCION Y MANEJO DEL EQUIPO

Durante la presente investigación, se utilizó el siguiente equipo, todo descrito a continuación:

- a) 6 unidades de permeación;
- b) Bomba de vacío (Fisher Scientific, Motor General - - Electric, AC, 1/3 HP, 1725 RPM, 115 v., 6.4 amp., -- 60 CPS);
- c) Mangueras de hule para vacío (Diám. int. 0.9 cm., -- 0.45 cm. de espesor);
- d) 6 trampas recolectoras;
- e) 6 agitadores de varilla de vidrio;
- f) Termómetro de 0-110°C;
- g) 6 recipientes de lámina para enfriamiento;
- h) Películas de los siguientes polímeros:
 - 1) Acetato de Celulosa (4.6 milésimas de pulgada de espesor);
 - 2) Acetato Butirato de Celulosa (1.3 a 2.8 milési-- mas);
 - 3) Celofán (2.1 milésimas);
 - 4) Cloruro de Polivinilo (2.9 milésimas);
 - 5) "Saran" (0.7 milésimas).
- i) Soluciones acuosas de las siguientes sustancias:
(concentraciones base)
 - 1) Acido Cítrico

- 2) Acido Propiónico
 - 3) Acido Butírico
 - 4) Acido Benzoico
- j) Papel filtro de poro abierto.

Como se ve en la Figura 1, cada unidad de permeación fué constituida por dos placas de "Plexiglass", -- unidas mediante ocho tornillos, y entre las cuales se colocaron en la parte inferior, una hoja de papel filtro; en la parte media, la membrana de plástico en estudio; y en la parte superior, una hoja de papel filtro -- con una perforación del tamaño requerido para evitar de masiada resistencia al paso de la solución.

Además, en la placa superior de la unidad se colocó una sección tubular de vidrio, la cual fué unida por medio de "Hule Silicón" con el fin de sellar herméticamente y evitar fugas de la solución.

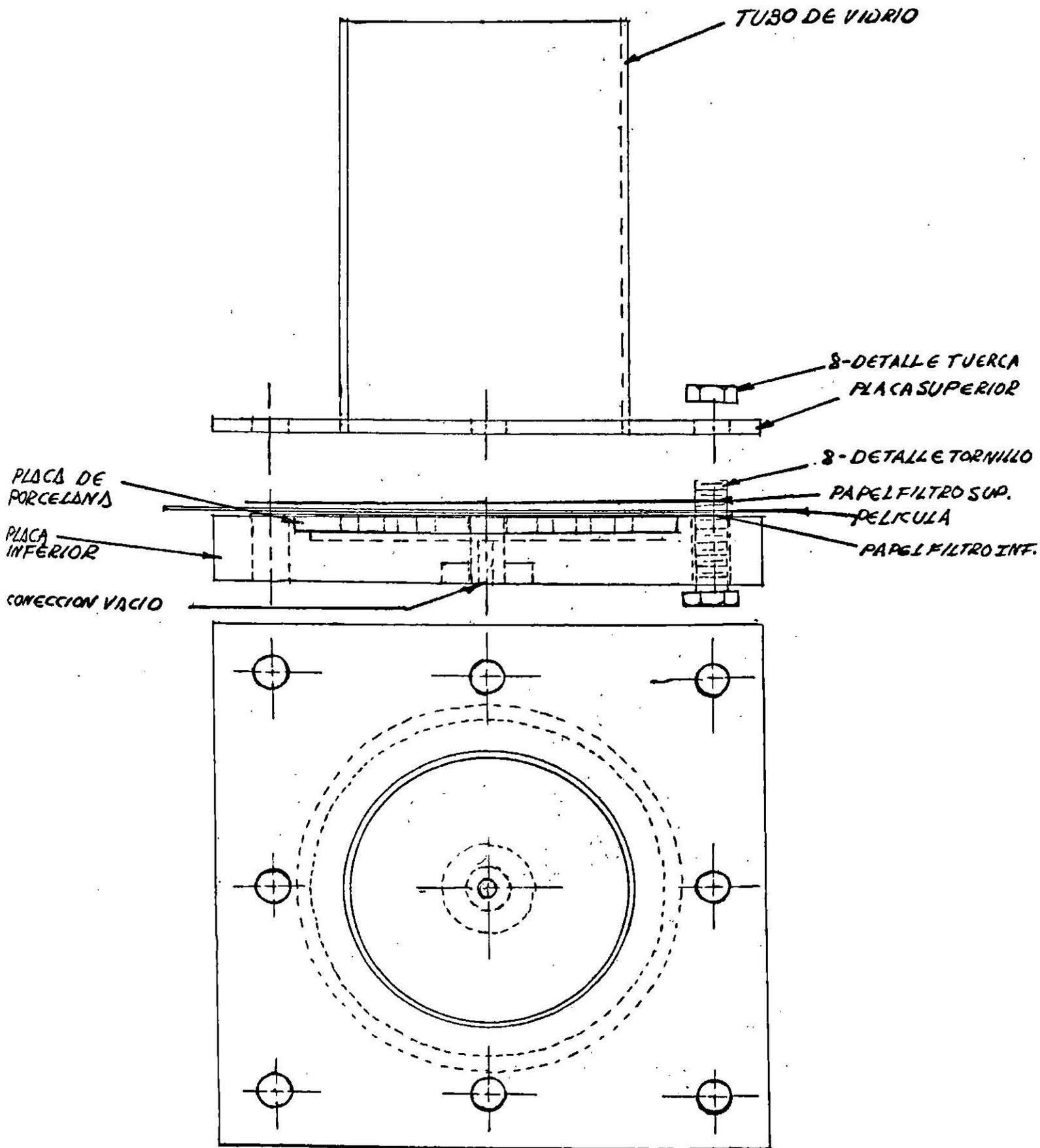
En la placa inferior fué colocada una placa perforada de porcelana, a través de la cual la solución pasó; esta solución fué posteriormente recogida en la trampa recolectora.

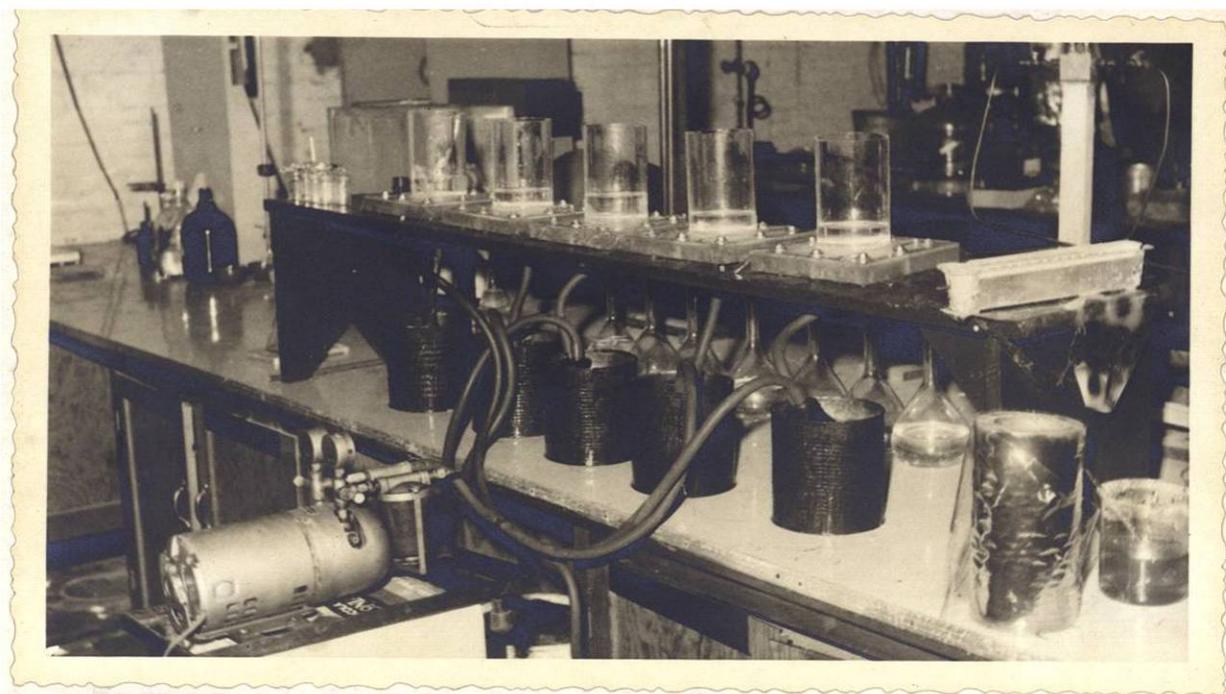
Las conexiones necesarias para producir el vacío en el sistema se pueden apreciar en las Figs. 1, 2 y 3.

Se colocó finalmente una mezcla de hielo y sal en los recipientes de lámina con el fin de enfriar los - - frascos recolectores y evitar la vaporización de la solución permeada.

FIGURA No 1

UNIDAD DE PERMEACION





VI.- PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Como es costumbre en estos trabajos de investigación, se siguió una secuencia de pasos que se realizaron para cada prueba analizada, y son:

- 1).- Instalar el equipo como se muestra en las Figuras 1 y 2 con la membrana requerida (previamente curada en agua), puesta en las seis unidades de permeación.
- 2).- Poner en los recipientes de lámina la mezcla de hielo y sal antes citada.
- 3).- Cerciorarse de que no existieran fugas, tanto en el sistema de vacío como entre placa y placa.
- 4).- Arrancar la bomba, e inmediatamente después colocar con cuidado una solución diferente dentro de cada unidad de permeación.
- 5).- Marcar el tiempo inicial, la temperatura de las soluciones y la presión de vacío alcanzada por la bomba.
- 6).- Mantener una agitación periódica en cada unidad de permeación en intervalos aproximadamente de 5 minutos.
- 7).- Transcurridos 45 minutos, cortar el vacío de la primera unidad por medio de una pinza, extrayéndose el líquido permeado. Tapar el frasco, retirar

- la pinza y repetir esta misma operación para el --
resto de las unidades.
- 8).- Dejar transcurrir 90 minutos, al final de los cua-
les obtener otra muestra de solución permeada.
Posteriormente para mayor información tomar otra -
muestra a los 135 minutos.
- 9).- Apagar la bomba y finalizar el experimento una vez
tituladas las diferentes soluciones permeadas.
- 10).- Este procedimiento se hizo por duplicado para cada
membrana de plástico.

FORMACION DE PELICULAS

Algunas de las películas utilizadas en el presen-
te trabajo, fueron las llamadas "comerciales", que no -
son muy convenientes debido a la cantidad de elementos
extraños que poseen tales como plastificantes. Debido
a esto se procedió a fabricar películas en el laborato-
rio utilizándose el método descrito a continuación úni-
camente con las películas de acetato-butirato de celuloo
sa. Dicho método consistió en disolver el polímero en
forma de resina en polvo en acetona comercial (aproximam
damente un gramo en 75 mililitros). Formada la solu- -
ción se vertió ésta sobre una placa de vidrio y se co--
rrió con un tubo de vidrio, a manera de rodillo, el - -
cual tenía adherido cinta "scotch" en sus extremos para

controlar el espesor requerido de la película, tal como lo muestra la Figura 4.

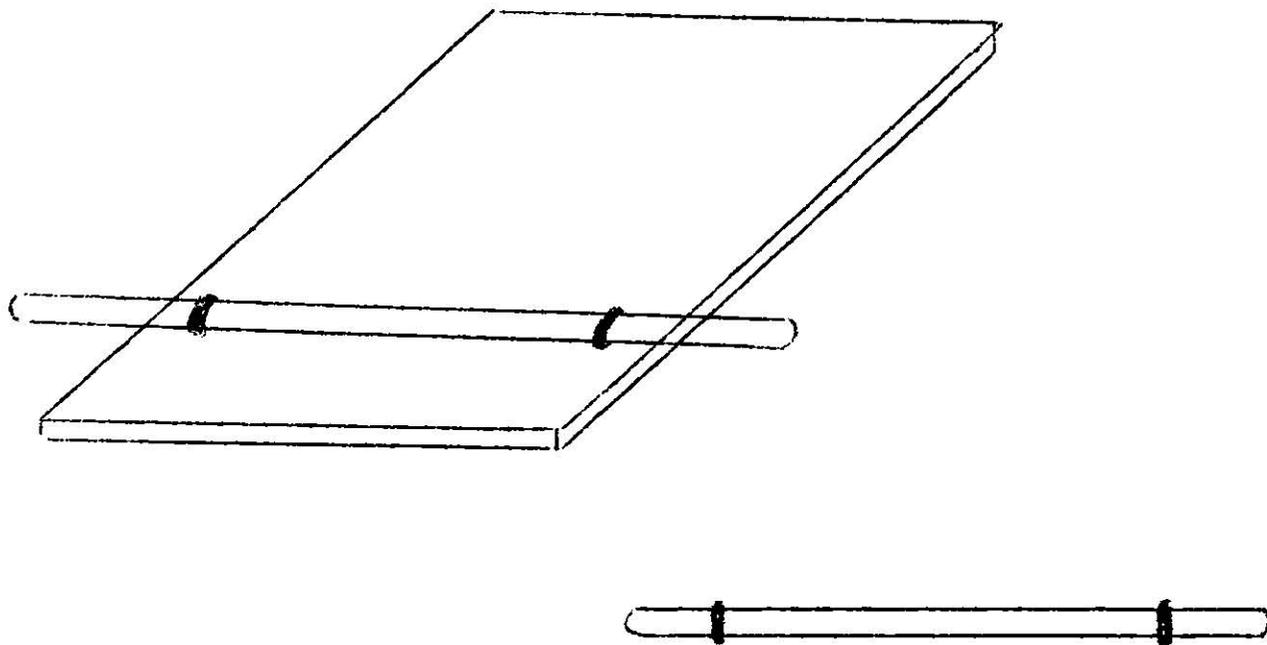


Figura # 4

En caso de tener acetato de celulosa en esta forma, se podría usar el mismo disolvente. Para el cloruro de polivinilo se recomienda utilizar cloroformo como disolvente y para el "Saran" que es un copolímero de cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno, sería conveniente usar acetato de etilo.

Después de tener todas las películas, se trataron

mediante inmersión en agua destilada, durante 24 horas.

METODO ANALITICO

El método analítico usado para la determinación de los resultados experimentales fué el de titulación.

Este método se utilizó para analizar todas las concentraciones de las soluciones y así saber con exactitud la cantidad permeada en cada caso.

Se usó fenolftaleína como indicador, y una solución de hidróxido de sodio de aproximadamente 0.1 N para titular las concentraciones de 0.05 moles por litro y de aproximadamente 0.01 para titular concentraciones de 0.02 moles por litro.

En caso de que fuera necesario analizar disolventes se recomendaría el uso de un cromatógrafo de gases con detectores de conductividad térmica para el agua y de ionización de flama para los disolventes, o en todo caso midiéndose el índice de refracción con un refractómetro Abbe para después graficar la concentración vs. índice de refracción.

VII.- RESULTADOS EXPERIMENTALES Y CALCULOS

I.- NOMENCLATURA GENERAL

P = Presión de vacío, pulg. de Hg.

t = Tiempo transcurrido en horas

T = Temperatura ambiente, °C

s = Espesor de la película, mils (milésimas de pulgada)

Co = Concentración inicial de la solución, g/ml.

Cf = Concentración de la solución permeada, g/ml.

K = Constante de enriquecimiento

$K = C_f/C_o$

2.- DATOS GENERALES

Area de permeación = 0.0154 mt²

3.- CALCULO DE LAS CONSTANTES DE ENRIQUECIMIENTO

Las constantes de enriquecimiento resultan del cociente de la concentración de la solución permeada (Cf), entre la concentración original(Co).

Se decidió calcular la constante de enriquecimiento porque el objeto de este trabajo es buscar la manera de concentrar una substancia con respecto al agua y a -

todas las otras sustancias que estén presentes en el medio de cultivo. Si es posible lograr este enriquecimiento relativo de una sustancia con respecto a todas las otras, sería factible emplear una celda de combustible para detectar e identificar a la sustancia requerida.

TABLA I.- Resultados de las determinaciones con "saran"

presión (pulg ² hg)	tiempo (hrs)	temp. (°C)	sustancia	espesor (cm)	concentración		contantes de		
					inicial	final	enriquecimiento	K	
						$g/ml \times 10^3$			
							I	I	
							II	II	
24	0.75	27	ácido benzoico	0.7 ± 0.1	2.375	2.366	2.278	0.9962	0.9591
✓	✓	✓	ácido butírico	✓	1.497				
✓	✓	✓	ácido cítrico	✓	4.034	0.338	0.965	0.0837	0.2398
✓	✓	✓	ácido propiónico	✓	1.492				
25	1.50	✓	ácido benzoico	✓	2.375	2.370	2.376	0.9976	1.0000
✓	✓	✓	ácido butírico	✓	1.497				
✓	✓	✓	ácido cítrico	✓	4.034	3.380	3.621	0.8378	0.8976
✓	✓	✓	ácido propiónico	✓	1.492				
26	2.25	✓	ácido benzoico	✓	2.375	2.346	2.368	0.9877	0.9970
✓	✓	✓	ácido butírico	✓	1.497				
✓	✓	✓	ácido cítrico	✓	4.034	3.688	3.636	0.9142	0.9013
✓	✓	✓	ácido propiónico	✓	1.492				

TABLA II.- Resultador de las determinaciones con "saran"

proton (pulg Hg)	tiempo (hrs)	temp. (°C)	substancia	espesor (mils)	concentración		concentración de enriquecimiento		
					inicial	final	I	II	
					$g/ml \times 10^3$	$g/ml \times 10^3$	K		
26	0.75	29	ácido benzoico	0.7 ± 0.1		I	II	I	II
✓	✓	✓	ácido butírico	✓	5.861	2.669	2.586	0.4553	0.4412
✓	✓	✓	ácido cítrico	✓	3.739	3.435	3.451	0.9186	0.9229
✓	✓	✓	ácido propiónico	✓	9.721				
27	1.50	✓	ácido benzoico	✓	3.056				
✓	✓	✓	ácido butírico	✓	5.861	3.126	3.109	0.5333	0.5304
✓	✓	✓	ácido cítrico	✓	3.739	3.612	3.669	0.9660	0.9812
✓	✓	✓	ácido propiónico	✓	9.721				
28	2.25	✓	ácido benzoico	✓	3.056				
✓	✓	✓	ácido butírico	✓	5.861	4.115	4.013	0.7020	0.6846
✓	✓	✓	ácido cítrico	✓	3.739	3.726	3.734	0.9965	0.9986
✓	✓	✓	ácido propiónico	✓	9.721				
					3.056				

TABLA III Resultado de las determinaciones con celofan

presión (pulg. Hg)	tiempo (hrs.)	temp. (°C)	substancia	espesor (mils)	concentración		K
					inicial	final	
						$\mu/ml \times 10^3$	
					I	II	I
25	0.75	28	ácido benzoico	2.150.1	2.363	2.356	0.9991
✓	✓	✓	ácido butírico	✓			
✓	✓	✓	ácido cítrico	✓	3.822	3.272	0.9472
✓	✓	✓	ácido propiónico	✓	1.214	1.154	0.8135
26	1.50	✓	ácido benzoico	✓	2.371	2.368	0.9971
✓	✓	✓	ácido butírico	✓	1.497		
✓	✓	✓	ácido cítrico	✓	3.208	3.419	0.7983
✓	✓	✓	ácido propiónico	✓	1.235	1.236	0.8391
26	2.25	✓	ácido benzoico	✓	2.370	2.372	0.9976
✓	✓	✓	ácido butírico	✓	1.497		
✓	✓	✓	ácido cítrico	✓	3.981	3.726	0.9937
✓	✓	✓	ácido propiónico	✓	1.261	1.278	0.8457

TABLA IV Resultados de las determinaciones con celofan

presión (pulg. Hg)	tiempo (hrs.)	temp. (°C)	sustancia	espesor (mils)	concentración		contantes de enriquecimiento		
					inicial	final	I	II	
					$g/ml \times 10^3$	$g/ml \times 10^3$	K		
26	0.75	29	ácido benzoico	2.1 ± 0.1	5.861	2.722	3.216	0.4644	0.5487
✓	✓	✓	ácido butírico	✓	3.744	3.638	3.586	0.9726	0.9577
✓	✓	✓	ácido cítrico	✓	9.721				
✓	✓	✓	ácido propiónico	✓	3.056	1.968	2.012	0.6439	0.6583
27	1.50	✓	ácido benzoico	✓	5.861	3.223	3.781	0.6020	0.6451
✓	✓	✓	ácido butírico	✓	3.744	3.645	3.650	0.9755	0.9695
✓	✓	✓	ácido cítrico	✓	9.721				
✓	✓	✓	ácido propiónico	✓	3.056	2.390	2.923	0.7820	0.9564
28	2.25	✓	ácido benzoico	✓	5.861	4.310	4.435	0.7353	0.8566
✓	✓	✓	ácido butírico	✓	3.744	3.686	3.701	0.9845	0.9885
✓	✓	✓	ácido cítrico	✓	9.721				
✓	✓	✓	ácido propiónico	✓	3.056	2.867	2.991	0.9381	0.9787

TABLA II Resultador de las determinaciones con cloruro de polivinilo

presión (pulg Hg)	tiempo (hrs)	temp. (°C)	sustancia	espesor (mils)	concentración		contantes de enriquecimiento
					inicial	final	
						9/ml x 10 ³	K
25	0.75	27	ácido benzoico	2.9-10.1	I		I
✓	✓	✓	ácido butírico	✓	0.995	0.810	0.4705
✓	✓	✓	ácido cítrico	✓	4.034		
✓	✓	✓	ácido propiónico	✓	1.492		
26	1.50	✓	ácido benzoico	✓	2.375		
✓	✓	✓	ácido butírico	✓	2.114	1.594	0.7540
✓	✓	✓	ácido cítrico	✓	4.034		
✓	✓	✓	ácido propiónico	✓	1.492		
27	2.25	✓	ácido benzoico	✓	2.375		
✓	✓	✓	ácido butírico	✓	2.114	1.864	0.8817
✓	✓	✓	ácido cítrico	✓	4.034		
✓	✓	✓	ácido propiónico	✓	1.492		

TABLA II Resultado de las determinaciones con cloruro de polivinilo

				concentración inicial	concentración final		contenidos de enriquecimiento	
				$g/ml \times 10^3$	I	II	I	II
presión (psig/h)	tiempo (hrs)	temp. (°C)	substancia	espesor (mils)	$g/ml \times 10^3$			
24	0.75	27	ácido benzoico	29 ± 0.1	5.861			
✓	✓	✓	ácido butírico	✓	3.744	1.233	0.845	0.3294
✓	✓	✓	ácido cítrico	✓	9.721			
✓	✓	✓	ácido propiónico	✓	3.056			
25	1.50	✓	ácido benzoico	✓	5.861			
✓	✓	✓	ácido butírico	✓	3.744	2.317	1.083	0.6188
✓	✓	✓	ácido cítrico	✓	9.721			
✓	✓	✓	ácido propiónico	✓	3.056			
27	2.25	✓	ácido benzoico	✓	5.861			
✓	✓	✓	ácido butírico	✓	3.744	3.127	2.528	0.8352
✓	✓	✓	ácido cítrico	✓	9.721			
✓	✓	✓	ácido propiónico	✓	3.056			

TABLA III Resultador de las determinaciones con acetato de celolosa

presión (pulg./lb)	tiempo (hor.)	temp. (°C)	substancia	superior (milit)	concentración		constante de enriquecimiento
					inicial	final	
					I	II	K
					9/ml x 10 ³		
23	0.75	27	ácido benzoico	4.6 ± 0.1	2.271	2.146	0.9563
✓	✓	✓	ácido butírico	✓			
✓	✓	✓	ácido cítrico	✓			
✓	✓	✓	ácido propiónico	✓			
24	1.50	✓	ácido benzoico	✓	2.356	2.312	0.9921
✓	✓	✓	ácido butírico	✓			
✓	✓	✓	ácido cítrico	✓			
✓	✓	✓	ácido propiónico	✓			
24	2.25	✓	ácido benzoico	✓	2.350	2.361	0.9894
✓	✓	✓	ácido butírico	✓			
✓	✓	✓	ácido cítrico	✓			
✓	✓	✓	ácido propiónico	✓			

TABLA VIII Resultados de las determinaciones con acetato de celulosa

presión (psig/lb)	tiempo (hrs)	temp. (°C)	substancia	espesor (mil)	concentración		concentración		K
					inicial	final	inicial	final	
						$\mu/ml \times 10^3$	$\mu/ml \times 10^3$		
					I	II	I	II	
23	0.75	27	ácido benzoico	4.6 ± 0.1		2.723	2.697	0.4645	0.4601
✓	✓	✓	ácido butírico	✓	3.744				
✓	✓	✓	ácido cítrico	✓	9.721				
✓	✓	✓	ácido propiónico	✓	3.056				
24	1.50	✓	ácido benzoico	✓	5.861	2.857	2.734	0.4874	0.4664
✓	✓	✓	ácido butírico	✓	3.744	0.547	0.482	0.0146	0.1287
✓	✓	✓	ácido cítrico	✓	9.721				
✓	✓	✓	ácido propiónico	✓	3.056	0.629	0.716	0.2056	0.2347
25	2.25	✓	ácido benzoico	✓	5.861	3.123	2.961	0.5328	0.5051
✓	✓	✓	ácido butírico	✓	3.744	0.816	0.613	0.2176	0.1637
✓	✓	✓	ácido cítrico	✓	9.721				
✓	✓	✓	ácido propiónico	✓	3.056	1.210	1.014	0.3959	0.3318

TABLA IX Determinaciones con acetato-butirato de celulosa

presión (psig)	tiempo (hrs)	temp. (°C)	substancia	capilar (mils)	concentración		contar de enriquecimiento
					inicial	final	
					$\mu/ml \times 10^3$		K
					I	II	I II
15	0.75	26	ácido benzoico	2.4 ± 0.1	1.895	2.210	0.7978 0.9305
✓	✓	✓	ácido butírico	2.6 ± 0.1	1.489	1.493	0.9946 0.9973
✓	✓	✓	ácido cítrico	1.9 ± 0.1	2.356	2.182	0.5840 0.5409
✓	✓	✓	ácido propiónico	2.5 ± 0.1	0.761	0.583	0.5100 0.3907
✓	1.50	✓	ácido benzoico	2.4 ± 0.1	2.260	2.183	0.9515 0.9191
✓	✓	✓	ácido butírico	2.6 ± 0.1	1.495	1.493	0.9986 0.9973
✓	✓	✓	ácido cítrico	1.9 ± 0.1	1.936	2.467	0.4799 0.6115
✓	✓	✓	ácido propiónico	2.5 ± 0.1	0.816	0.696	0.5469 0.4664
✓	2.25	✓	ácido benzoico	2.4 ± 0.1	2.361	2.212	0.9941 0.9313
✓	✓	✓	ácido butírico	2.6 ± 0.1	1.496	1.496	0.9989 0.9989
✓	✓	✓	ácido cítrico	1.9 ± 0.1	3.056	5.561	0.7575 0.8827
✓	✓	✓	ácido propiónico	2.5 ± 0.1	1.376	1.483	0.9222 0.9939

TABLA I Resultador de las determinaciones con acetato-butirato de celulosa

previón (pulg. lb)	tiempo (hrs.)	temp. (°C)	substancia	espesor (milr)	concentración		constantas de enriquecimiento	
					inicial	final	I	II
					g/ml x 10 ³		K	
					g/ml x 10 ³			
					I	II	I	II
15	0.75	28	ácido benzoico	2.5 ± 0.1	5.861	4.128	0.8124	0.7043
✓	✓	✓	ácido butírico	2.5 ± 0.1	3.744	3.576	0.9847	0.9551
✓	✓	✓	ácido cítrico	2.5 ± 0.1	9.721	3.586	0.3822	0.3688
✓	✓	✓	ácido propiónico	2.7 ± 0.1	3.056	0.724	0.5287	0.2369
✓	1.50	✓	ácido benzoico	2.5 ± 0.1	5.861	5.621	0.9146	0.9590
✓	✓	✓	ácido butírico	2.5 ± 0.1	3.744	3.481	0.9938	0.9297
✓	✓	✓	ácido cítrico	2.3 ± 0.1	9.721	4.703	0.5571	0.4837
✓	✓	✓	ácido propiónico	2.7 ± 0.1	3.056	2.657	0.9594	0.8694
✓	2.25	✓	ácido benzoico	2.5 ± 0.1	5.861	5.821	0.9745	0.9931
✓	✓	✓	ácido butírico	2.5 ± 0.1	3.744	3.741	0.9983	0.9991
✓	✓	✓	ácido cítrico	2.3 ± 0.1	9.721	7.627	0.7845	0.7370
✓	✓	✓	ácido propiónico	2.7 ± 0.1	3.056	2.679	0.9842	0.8766

VIII.- DISCUSION DE RESULTADOS Y OBSERVACIONES

De los resultados obtenidos en la presente investigación se concluye que, en general, solo la película de acetato-butirato de celulosa es permeable a todas -- las sustancias. A continuación le siguen celofán, saran, acetato de celulosa y cloruro de polivinilo.

Se puede apreciar que los ácidos butírico y benzoico, fueron las sustancias para las cuales existió -- mayor permeación.

Por otra parte, se puede apreciar que las características de permeación disminuyeron en general en relación con el tiempo con las películas de acetato-butirato de celulosa y de celofán; sin embargo, las constantes de enriquecimiento no variaron grandemente con el -- tiempo. Esto se debió a la gran permeabilidad de dichas películas, las cuales casi no permitieron observar la disminución con el tiempo.

Hay que hacer notar también la dificultad de obtener una exactitud aceptable en la titulación, debido a la cantidad tan pequeña de solución permeada (menor a -- tres mililitros) que se obtuvo en algunos casos.

Se observó que analizando cada una de las varia--

bles, limitantes del presente trabajo se puede lograr -
obviamente mayor información. Por eso sería convenient-
te trabajar a diversas concentraciones, para después ob-
servar en una gráfica de concentración vs. tiempo las -
variaciones de permeación.

IX.- CONCLUSIONES GENERALES

Sintetizando, de los resultados se alcanza a observar que:

- 1.- Para la película de saran, las sustancias tuvieron facilidad de permeación en el siguiente orden: ácido benzoico, ácido butírico y ácido cítrico. Cabe mencionar que el ácido butírico sólo permeó en concentración de aproximadamente 0.05 moles por litro y que el ácido cítrico sólo permeó en concentración de aproximadamente 0.02 moles por litro.
- 2.- Para la película de celofán el orden fue: ácido benzoico, ácido cítrico, ácido butírico y ácido propiónico. De estos dos últimos, se nota que sólo permearon a una de las concentraciones utilizadas.
- 3.- Para la membrana de cloruro de polivinilo, película de mayor espesor entre las analizadas, la única sustancia permeable fue el ácido butírico.
- 4.- Para la película de acetato de celulosa, sólo permeó la solución de ácido benzoico.
- 5.- La película de acetato-butirato de celulosa fue la membrana que permitió mayor permeación. El orden fue: ácido butírico, ácido benzoico, ácido cítrico y ácido propiónico.

X.- RECOMENDACIONES PARA UNA INVESTIGACION FUTURA

- 1.- Es muy importante utilizar soluciones de preparación reciente, para evitar cambios en la concentración. Asimismo usar hidróxido de sodio con normalidad exacta para una buena titulación.
- 2.- Se debe tener presente que antes de iniciar un experimento con vacío, hay que arrancar primero la bomba y después agregar las soluciones a cada una de las unidades de permeación; la razón de esto es evitar la ruptura de las películas.
- 3.- Se recomienda que al verter las diferentes soluciones en las unidades, se haga en intervalos de aproximadamente 5 minutos, tiempo tardado en apretar -- conducto, sacar solución permeada y retirar pinza. De esta manera se tomará con mayor exactitud la -- muestra en el tiempo predeterminado.
- 4.- Es preferible usar membranas elaboradas en el laboratorio en lugar de las comerciales, ya que estas -- últimas contienen plastificantes que alteran la permeación.
- 5.- Es necesario perfeccionar la técnica de la producción de películas para así evitar un posible exceso

de humedad en el ambiente, lo cual haría que las pe
lículas tomaran una coloración blanca; es posible -
evitar esto haciendo uso de un horno a temperatura
baja, pero adecuada.

6.- Asimismo es necesario controlar el espesor de las -
películas (2 a 3 mils), ya que de no ser así, no re
sisten un vacío de 25 a 28 pulg. de Hg.; para esto
es necesario adherir al tubo de vidrio en forma de
rodillo, cinta celulósica para provocar el espesor
requerido.

7.- Es inevitable además, emplear películas de 20 cms.
de lado, para poder evitar la filtración de solu- -
ción entre las capas de papel filtro, dando como --
consecuencia resultados erróneos.

8.- Por último, es menester recalcar la necesidad de --
tratar las membranas con agua destilada durante 24
horas, para darles facilidad de manipulación y así
prepararlas a una posible permeación.

XI.- CITAS Y REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- (1) Porianda, Alex. Food Engineering, 38, p. 50 (1966).
- (2) Ayenesa, Alfonso. Banco Nacional de Comercio Exterior, S. A., p. 49 (1962).
- (3) Del Valle, F. Tesis Doctoral "Factors affecting the salting and drying of animal muscle tissues"., - - M.I.T., p. 7 (1965).
- (4) Secretaría de Salubridad y Asistencia, Diario Oficial de la Federación. "Reglamento de aditivos para alimentos". Art. 18, México (1958).
- (5) Desrosier, N. W., "The Technology of Food Preservation", p. 297, The AVI Publishing Co., Inc., Westport, Connecticut (1963).
- (6) Desroiser, N. W., op. cit., p. 300.
- (7) Monvoisin, A. "Conservación por el Frío", Ed. Reverté, p. 56 (1953).
- (8) Friendlander & Rickles, Chemical Eng. III (1966).
- (9) Sourirajan, Industrial Engineering Chem. Fundamentals, p. 2-51 (1963).
- (10) Loeb, U.C.L.A. Department of Engineering, Report - No. 63, Marzo (1963).
- (11) Lonsdale, Merten & Ripley, Journal of Applied Polymer Science, v. 9, 1341-1362 (1965).
- (12) Loeb & Sourirajan, Department of Engineering, Report p. 6, Agosto 1960.

Referencias bibliográficas

- 1.- Sweeny, Robert F. & Rose Arthur. Factor Determining Rates and Separation in Barrier Membrane Permeation. I & EC. Product Research Development, Vol. 4, No. 4, 248-251, Diciembre 1965.
- 2.- González Iñigo, José Luis. Tesis "Estudio y Evaluación de un Método para el Salado Rápido de Pescado". I. T. E. S. M. (1966).
- 3.- Stanier, R., M. Doudoroff y C. Aldeberg, "The Microbial World", Prentice Hall, Inc. New Jersey (1961).
- 4.- Fernández Isla, Víctor. Tesis "Uso y Control Federal de los Conservadores de Alimentos en la República Mexicana", I.T.E.S.M. (1966).
- 5.- Monvoisin, A. "Conservación por el frío". Editorial Reverté. (1953).

XII.- APENDICE

Ejemplificación de cálculos:

Caso.- Acido benzoico en película de "saran"

$$C_o = 2.375 \times 10^3 \text{ g/ml}$$

$$C_f = 2.366 \times 10^3 \text{ g/ml}$$

$$K = \frac{2.366 \times 10^3}{2.375 \times 10^3} = 0.996$$

Caso.- Acido propiónico en celofán

$$C_o = 3.056 \times 10^3 \text{ g/ml}$$

$$C_f = 1.968 \times 10^3 \text{ g/ml}$$

$$K = \frac{1.968 \times 10^3}{3.056 \times 10^3} = 0.642$$

