

## MÉTODO DE EVALUACIÓN DE LOS ÓRDENES DE REACCIONES AUTOCATALÍTICAS EN TIEMPO

A. CIURLIZZA G. y A. M. FLORES A.

Sección de Graduados de la Escuela Superior de Ingeniería Textil (ESIT),  
Instituto Politécnico Nacional, México.

**Resumen:** En la tecnología de alimentos se presentan con mucha frecuencia fenómenos autocatalíticos en tiempo, <sup>1,2,3,4</sup> y ello motivó a los autores a ensayar un método matemático para la determinación de los órdenes cinéticos que involucra la ecuación diferencial que rige esos fenómenos. Al aplicarlo a datos experimentales existentes en la literatura <sup>1</sup> correspondientes a un fenómeno autocatalítico en tiempo, los parámetros estadísticos de confiabilidad revelaron que el método es satisfactorio.

Es pertinente enfatizar que este método permite evaluar los verdaderos órdenes autocatalíticos en tiempo de un determinado fenómeno de la naturaleza y resulta útil para esclarecer el mecanismo íntimo del fenómeno, ya sea una reacción química, <sup>2,3,4</sup> o transferencia de materia.

### EVALUATION METHOD OF THE REACTION ORDERS AUTOCATALITICS IN TIME

**Abstract:** In the food technology it often show up autocatalytic phenomenon in time <sup>1,2,3,4</sup> and this leded the authors to test the elaboration of the mathematic method for the determination of the kinetic orders that involve the differential equation that rules that phenomenon.

It was applied to experimental data existing in the literature <sup>1</sup> corresponding to autocatalytic phenomenon in time, the statistical parameters of reliability showed that the method is satisfactory.

It is pertinent to emphasize that the method allows to evaluate the real autocatalytic orders in time of a determined phenomenon of the nature, and it becomes useful to explain the internal mechanism of such phenomenon, whether a chemical reaction <sup>2,3,4</sup> or mass transfer.

### I. INTRODUCCIÓN

En el acerbo bibliográfico <sup>1,2,3,4</sup> correspondiente a la "tecnología de alimentos" se indica que fenómenos de evolución dinámica de importancia en esta técnica, se representan satisfactoriamente de manera simbólica abstracta por el modelo matemático de las reacciones autocatalíticas en tiempo. Estos fenómenos pueden enumerarse como sigue:

1. La transferencia de clorofila de hojas de clavo <sup>1</sup> y de alfalfa <sup>5</sup> hacia alcohol etílico bajo ciertas condiciones fisicoquímicas.
2. La evolución del amoníaco, con respecto al tiempo de trituración, en el proceso de molienda acuosa de dientes de ajo. <sup>2</sup>

3. La evolución en términos del tiempo de almacenamiento de los azúcares solubles del plátano. <sup>3</sup>
4. La evolución del color negro del aguacate verde, cortado longitudinalmente y sin hueso, al exponerlo al aire ambiente. <sup>4</sup>

De lo anterior puede advertirse el interés que tiene el modelo matemático de las reacciones autocatalíticas de primer orden dentro de la tecnología de alimentos, y el presente estudio es una contribución al mejor conocimiento del comportamiento matemático del modelo, ya que se propone un sistema para la determinación numérica de los órdenes involucrados en la ecuación diferencial que rige las reacciones autocatalíticas en tiempo y constituirá un elemento de gran

utilidad para el técnico en alimentos que desee conocer la molecularidad de los fenómenos autocatalíticos en tiempo, ya sean reacciones químicas o transferencia de materia.

## II. DATOS EXPERIMENTALES UTILIZADOS

En la literatura, y más aún en el artículo de la referencia 1, se habla de la transferencia de masa de la clorofila contenida en 0.5 g de hojas de "clavo" (*Eugenia Caryophyllata Thum*) hacia 50 ml de alcohol etílico de 96° G.L. no desnaturalizado y a una temperatura de  $19 \pm 1^\circ\text{C}$ . De ese artículo se obtuvieron los datos experimentales de absorbancia del medio dispersante (alcohol) contra tiempo mostrados en el cuadro 1 y cuya forma cartesiana se aprecia en la figura 1. Estos datos constituyen la base experi-

CUADRO 1

Datos experimentales,<sup>1</sup> sobre la transferencia de masa de la clorofila contenida en 0.5 g de hojas de clavo hacia 50 ml de alcohol etílico de 96°G.L. no desnaturalizado, a una temperatura de  $19 \pm 1^\circ\text{C}$ .

T	A	Z = A - A <sub>0</sub>	T	A	Z = A - A <sub>0</sub>
H	—	—	H	—	—
1.0	0.010	0.003	16.0	0.085	0.072
2.0	0.025	0.012	17.0	0.090	0.077
3.0	0.020	0.007	18.0	0.110	0.097
4.0	0.025	0.012	19.0	0.130	0.117
5.0	0.030	0.017	20.0	0.140	0.127
6.0	0.040	0.027	21.0	0.140	0.127
7.0	0.040	0.027	22.0	0.150	0.137
8.0	0.045	0.032	23.0	0.160	0.147
9.0	0.050	0.037	24.0	0.160	0.147
10.0	0.045	0.032	25.0	0.170	0.157
11.0	0.060	0.047	26.0	0.175	0.162
12.0	0.055	0.042	27.0	0.170	0.157
13.0	0.070	0.057	28.0	0.180	0.167
14.0	0.080	0.067	29.0	0.175	0.162
15.0	0.090	0.077	30.0	0.180	0.167

A — Absorbancia del medio dispersante a un tiempo T.

A<sub>0</sub> — Asíntota inferior de los datos experimentales (A<sub>0</sub> = 0.013); valor obtenido en la literatura<sup>1</sup> por interpolación geométrica.

Z — Variable desplazada que permite aplicar el modelo matemático de las reacciones autocatalíticas en tiempo al fenómeno de transferencia de masa en cuestión.

mental de aplicación del método matemático propuesto y se tienen así elementos de juicio para valorar su eficiencia cuando se aplica a un fenómeno que atañe a la tecnología de alimentos.

## III. MÉTODO MATEMÁTICO

En algunos trabajos en la literatura<sup>1,2,3,4,5</sup> se explica y justifica que la ecuación diferencial que rige los fenómenos autocatalíticos en tiempo es la siguiente:

$$\frac{dz}{dt} = kz(z_{\infty} - z) \quad (1)$$

donde:

z — Potencial de evolución dinámico

t — Tiempo

k — Constante de velocidad de evolución

z<sub>∞</sub> — Potencial de evolución asíntótico, es decir, a un tiempo hipotéticamente infinito.

La ecuación diferencial anterior puede escribirse en la siguiente forma:

$$\frac{dz}{dt} = kz_{\infty}z - kz^2 \quad (2)$$

Al observar la expresión (2) surge de inmediato la pregunta: ¿en el miembro derecho las potencias de z son siempre uno y dos, cualquiera que sea el fenómeno autocatalítico en tiempo? Evidentemente la respuesta requiere de un método que permita determinar dichas potencias ya propuestas en las ecuaciones diferenciales (1) y (2), es decir, deberá escribirse la ecuación (2) con exponentes generalizados:

$$\frac{dz}{dt} = kz_{\infty}z^a - kz^b \quad (3)$$

Una vez planteada la ecuación (3), deberá elaborarse un método de cálculo de a y de b para saber si efectivamente a vale 1 y b vale 2 como lo establece la expresión (2).

En el presente estudio el método para resolver el problema fue el siguiente:

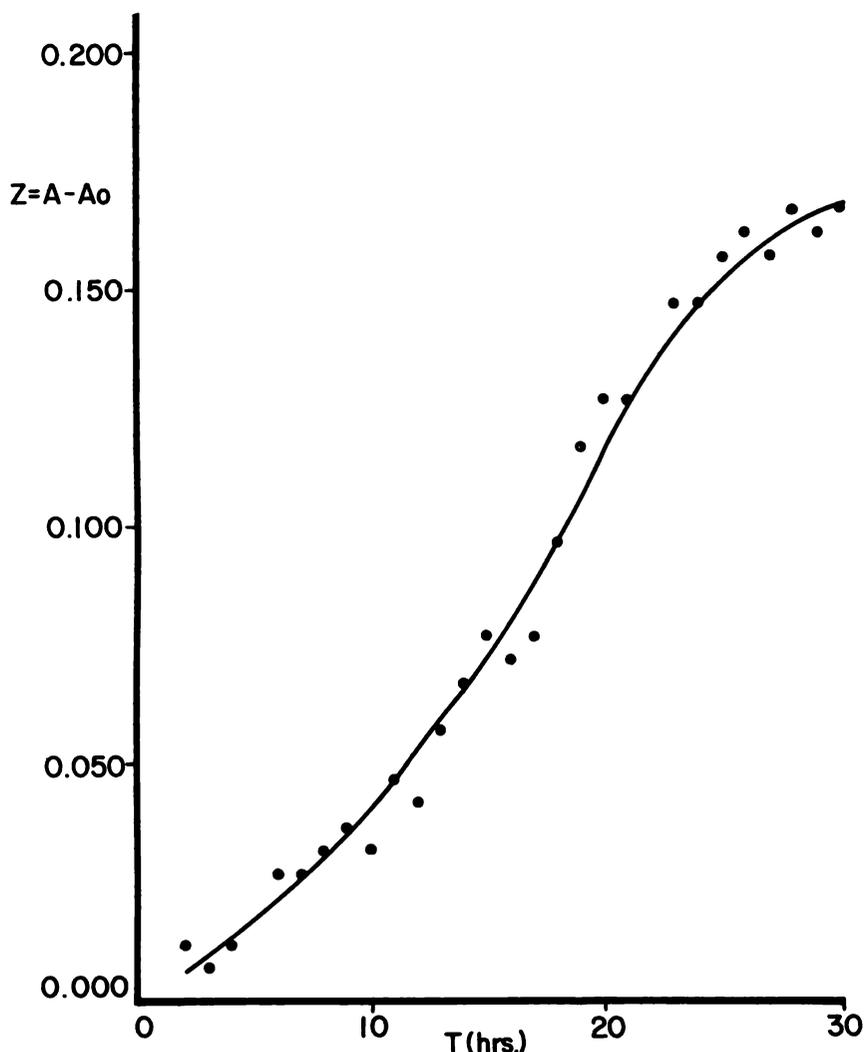


Fig. 1. Forma gráfica de los datos experimentales del cuadro 1.

Una curva sigmoidal como la que muestra la figura 1 puede ser derivada numéricamente según la siguiente expresión:

$$z_i = C^{i-1} Z_1 \rightarrow \left( \frac{dz}{dt} \right)_i; \quad i = 1, 2, 3, \dots, N \quad (4)$$

donde:

$i$  = Variable discreta.

$C$  = Constante de desplazamiento en producto, cuya determinación se detalla en el apartado IV al hacer un análisis numérico de datos experimentales.

$\left( \frac{dz}{dt} \right)_i$  = Valor de la derivada de ordinal  $i$  correspondiente a un potencial dinámico.

$Z_1$  = Frontera inferior del rango del potencial dinámico en análisis (seleccionado a criterio).

Aplicando la expresión (4) a la ecuación diferencial (3) se obtiene la siguiente expresión:

$$\left( \frac{dz}{dt} \right)_i = k z_{\infty} C^{a(i-1)} Z_i^a - k C^{b(i-1)} Z_i^b; \quad (5)$$

$$i = 1, 2, 3, \dots, N$$

Llamando a la ecuación (5) término  $i$ , los términos " $i + 1$ " e " $i + 2$ " serán los siguientes:

$$\left(\frac{dz}{dt}\right)_{i+1} = k z_{\infty} C^{ai} Z_1^a - k C^{bi} Z_1^b; \quad (6)$$

$$i = 1, 2, 3, \dots, (N-1)$$

$$\left(\frac{dz}{dt}\right)_{i+2} = k z_{\infty} C^{a(i+1)} Z_1^a - k C^{b(i+1)} Z_1^b; \quad (7)$$

$$i = 1, 2, 3, \dots, (N-2)$$

Si se multiplica la ecuación (5) por  $C^{a+b}$  y la ecuación (6) por  $[-(C^a + C^b)]$  y los resultados se suman a la ecuación (7), se obtendrá:

$$\frac{\left(\frac{dz}{dt}\right)_{i+2}}{\left(\frac{dz}{dt}\right)_i} = (C^a + C^b) \frac{\left(\frac{dz}{dt}\right)_{i+2}}{\left(\frac{dz}{dt}\right)_i} - C^{a+b} \quad (8)$$

$$i = 1, 2, 3, \dots, (N-2)$$

La forma funcional (8) junto con la expresión (4) forman la esencia lógica del método aquí elaborado para evaluar órdenes de fenómenos dinámicos autocatalíticos en tiempo, pues si se deriva numéricamente una curva sigmoidal según lo indica la expresión (4), los valores aritméticos de las derivadas pueden graficarse como lo indica la ecuación (8), de tal manera que se obtendrá un gráfico cartesiano representado por una línea recta, y como la constante  $C$  es conocida, la pendiente y la intersección al origen de la línea recta formarán un conjunto de dos ecuaciones simultáneas de muy simple solución algebraica; esta solución conducirá a los valores numéricos de los respectivos órdenes autocatalíticos en tiempo, es decir, a los valores aritméticos de los parámetros  $a$  y  $b$ . Es así como se explica detalladamente el método matemático elaborado en el presente estudio para la determinación numérica de órdenes de fenómenos dinámicos autocatalíticos en tiempo.

#### IV. APLICACIÓN DEL MÉTODO A DATOS EXPERIMENTALES

Cálculos numéricos elementales permiten afirmar, con 99.35% de confianza estadística, que para el fenómeno de transferencia de masa descrito en el apartado II de este trabajo los órdenes de autocatalicidad

contenidos en la forma funcional (3) poseen los siguientes valores numéricos:

$$a = 0.3554 \quad (9)$$

$$b = 3.0512 \quad (10)$$

Debe enfatizarse que los valores numéricos que muestran las ecuaciones (9) y (10) no son los tradicionales uno y dos de la forma funcional (2).

#### V. CONCLUSIONES

1. Se ensayó un método matemático adecuado para determinar los valores numéricos de los órdenes de los fenómenos dinámicos autocatalíticos en tiempo.
2. Atendiendo al valor técnico<sup>6</sup>, científico<sup>7</sup> y didáctico<sup>8</sup> de las aplicaciones numéricas, se utilizaron datos experimentales de la dinámica de transferencia de masa de la clorofila contenida en 0.5 g de hoja de clavo hacia 50 ml de alcohol etílico de 96° G.L. no desnaturalizado a una temperatura de  $19 \pm 1^\circ\text{C}$ , debido a que este fenómeno muestra una dinámica sigmoidal que puede describirse en forma abstracta por la ecuación de los fenómenos autocatalíticos en tiempo, con lo cual se obtuvieron órdenes de autocatalicidad en tiempo de cuatro décimas y de tres para el fenómeno antes descrito.
3. La ecuación diferencial clásica para fenómenos dinámicos que muestran autocatalicidad en tiempo, posee órdenes uno y dos y se adapta bien<sup>1</sup> para describir abstractamente el fenómeno citado en la conclusión anterior debido a un efecto algorítmico de compensación de potencias para calcular los valores numéricos verdaderos de órdenes de autocatalicidad en tiempo. Desde el punto de vista conceptual, esta ecuación es de innegable interés, ya que origina elementos de juicio aritméticos que ayudan a esclarecer el mecanismo íntimo del fenómeno dinámico autocatalítico en tiempo, o sea, ayudan a saber qué está pasando.

#### Agradecimiento

Los autores agradecen a la Comisión de Operación y Fomento de Actividades Académicas (COFAA) del IPN y en especial a su Dirección de Especialización Docente e Investigación Científica y Tecnológica, el apoyo económico que hizo posible la realización del presente estudio.

## BIBLIOGRAFIA

1. Ciurlizza G., A. y Campos C., J.M.: "Cinética de la extracción de clorofila a partir de hojas de clavo mediante alcohol etílico". *Rev. Technol. Alimentos* (Méx.), 12 176 (1977).
2. Ciurlizza G., A. y Ríos H., J.J.: "Cinética de evolución del contenido del amoníaco en la preparación de suspensiones de ajo". *Rev. Technol. Alimentos* (Méx.), 11, 54 (1976).
3. Ciurlizza G., A. y García D., Ma. L.: "Aplicación de un modelo cinético autocatalítico a la evolución de los azúcares solubles en el plátano". *Rev. Technol. Alimentos* (Méx.) 11 14 (1976).
4. Ciurlizza G., A. y Muñoz E., Ma. L.: "Cinética del ennegrecimiento de muestras de aguacate". *Rev. Technol. Alimentos* (Méx., 1979) (En prensa).
5. Ciurlizza G., A. y Ortega, M.A.: "Dinámica de la transferencia de masa de clorofila de hojas de alfalfa a mezclas de alcohol etílico en agua". *Rev. Technol. Alimentos* (Méx. 1979) (En prensa).
6. Lipka, J.: *Computaciones Gráficas y Mecánicas*. Editorial CECSA, pág. 68 (1976).
7. Bunge, M.: *La Ciencia su Método y su Filosofía*. Editorial Siglo Veinte, pág. 126, (1968).
8. Murillo R., J.A.: *Metodología de la Globalización Didáctica*. Grupo Editorial de México, pág. 232 (1970).