ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DEL LITORAL

Facultad de Ingeniería en Mecánica y Ciencias de la Producción.

"Aplicación de modelo matemático predictivo para la determinación de incrustaciones en pasteurizadores a placas en la Industria Láctea"

TESIS DE GRADO

Previo la obtención del Título de:

INGENIERO EN ALIMENTOS

Presentado por:

Juan Carlos Maldonado Centeno

GUAYAQUIL – ECUADOR

Año: 2008

AGRADECIMIENTO

A todas las personas que de un modo u otro colaboraron en la realización de este trabajo y especialmente a la MSc. Priscila Castillo, Director de Tesis, por su invaluable ayuda.

DEDICATORIA

A MIS PADRES

Y ESPOSA.

TRIBUNAL DE GRADUACIÓN

Ing. Luis Miranda S.
DELEGADO POR EL
DECANO DE LA FIMCP
PRESIDENTE

MSc. Priscila Castillo S.
DIRECTORA DE TESIS

MSc. Maria Fernanda Morales R.
VOCAL

DECLARACIÓN EXPRESA

"La responsabilidad del contenido de esta Tesis de Grado, me corresponde exclusivamente; y el patrimonio intelectual de la misma a la ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DEL LITORAL"

Juan Carlos Maldonado Centeno.

RESUMEN

El presente trabajo evalúa de manera indirecta, el modelo matemático predictivo propuesto por Dannenberg [1986] que determina la cantidad de incrustaciones formadas en intercambiadores de calor a placas; con el fin de validar dicho modelo se realizaron ensayos en una industria dedicada a la elaboración de Yogurt en la ciudad de Guayaquil. El equipo en estudio, es limpiado después de cada lote de recepción de leche, aplicando el método de dos etapas o cinco pasos (enjuague, paso alcalino, enjuague, paso ácido, enjuague) consumiendo gran cantidad de tiempo y recursos.

En la primera parte de éste trabajo se detallan los diferentes tratamientos térmicos a los que se somete la leche, las características de los depósitos adheridos a las superficies de calentamiento, de acuerdo a los diferentes perfiles tiempo – temperatura del proceso; así como los procedimientos de limpieza utilizados para su remoción.

La evaluación del modelo matemático por vía indirecta sigue a continuación, con la medición de consumo de secuestrante Na_4 EDTA (Etilen diamino tetrasódico) en cada limpieza en “dos etapas”, que se relaciona con la cantidad de minerales contenidos en la suciedad (fosfato tricálcico), todo esto basado en los resultados de la corrida experimental, implementación y validación del nuevo procedimiento de limpieza en un mes de trabajo del equipo sujeto de estudio.

Finalmente se evalúa el costo beneficio de implementar las mejoras predichas por el modelo matemático con ayuda de un simulador computacional del proceso, trabajando con un nuevo perfil tiempo – temperatura para la zona de retención; que junto con el nuevo procedimiento de limpieza en “una etapa” ofrecen un ahorro sustancial en los costos de operación de la planta y que puede ser extrapolado a otras Industrias Lácteas.

INDICE GENERAL

Pág.

RESUMEN……..…II

INDICE GENERAL……...……...III

ABREVIATURAS…….IV

SIMBOLOGÍA……V

INDICE DE FIGURAS…….VI

INDICE DE TABLAS……..……VII

INTRODUCCIÓN…….……1

CAPITULO 1

GENERALIDADES

1.1 Procesado térmico de la leche. 3

1.2 Incrustraciones. 7

1.3 Procedimientos de limpieza. 11

CAPITULO 2

METODO DE DANNENBERG 17

CAPITULO 3

PRUEBAS EXPERIMENTALES

3.1 Materiales. 30

3.2 Control de ensayo 39

3.3 Pruebas de limpieza. 44

3.4 Balance de materiales. 47

CAPITULO 4

ANALISIS DE RESULTADOS.

4.1 Método de limpieza recomendado. 49

4.2 Aplicación de modelo matemático predictivo 52

4.3 Optimización del proceso de pasteurización 57

4.4 Comparación de costos de operación entre el método tradicional de limpieza y el de una etapa 68

CAPITULO 5

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES. 72

APÉNDICES 74

BIBLIOGRAFÍA 77

ABREVIATURAS.

βLg	β lacto globulina.
U_t	Coeficiente global de transferencia de calor al tiempo *t.*
U_0	Coeficiente global de transferencia de calor con el equipo Limpio.
C_p	Concentración de β Lg disponible.
$C_{p,0}$	Concentración de β Lg nativa.
CIP	Clean in Place (*Limpieza in situ*)
ΔT	Diferencia de temperatura
EDTA	Ethilen Diamino Tetra Acético.
Na_4 EDTA	Ethilen Diamino Tetra Sódico.
Ind	Inducción.
DD	Grado de Desnaturalización.
$P,0$	Proteína nativa.
P	Proteína.
ST	Sólidos Totales.
A	Suciedad.
ATP	Tri Fosfato de Adenosina.
URL	Unidades Relativas de Luz.

SIMBOLOGÍA

HNO_3	Ácido Nítrico
$\mathbf{K}$	Conductividad térmica.
$\mathbf{R}$	Constante de los gases.
ρ	Densidad.
Fx	Efecto letal.
Na(OH)	Hidróxido de Sodio
HTST	Hight Temperature Short Time (alta termperatura corto tiempo).
UHT	Ultra Hight Temperature (ultra alta temperatura)
$\dot{m}$	Depósito másico de suciedad.
$\mathbf{m_A}$	Depósito específico de suciedad.
$\mathbf{X_p}$	Fracción proteica de la suciedad.
$\mathbf{Ca_3(PO_4)_2}$	Fosfato tricálcico
Pa . s	Pascal segundo
P/P	Peso a Peso
$\boldsymbol{K_p}$	Razón constante de la reacción de depósito
$\mathbf{R_A}$	Resistencia térmica de la suciedad.
$\mathbf{t}$	Tiempo.
$\mathbf{T}$	Temperatura.

ÍNDICE DE FIGURAS

Pág.

Figura 1.1. Intercambiador de calor a placas.....5
Figura 1.2. Microfotografía del área de una placa a la salida de la leche luego de 20 ciclos de lavado en dos etapas (1% NaOH y 0,5% HNO_3).....9
Figura 1.3. Espectro del área de una placa a la salida de leche luego de 20 ciclos de lavado en dos etapas (1% NaOH y 0,5% HNO_3).....10
Figura 1.4. Diagrama de sistema CIP central.....12
Figura 2.1. Cantidad de depósitos vs. tiempo de retención a varias temperaturas.....18
Figura 2.2. Cantidad de depósito vs. el grado de desnaturalización de la β-lactoglobulina.....19
Figura 2.3. Cantidad de depósito vs. Temperatura de retención.....20
Figura 2.4. Variación de la constante k de depósito de proteínas vs. la temperatura de retención.....23
Figura 2.5. Depósitos vs. nivel de pH.....25
Figura 2.6. Tiempo de operación vs. la cantidad de depósitos.....27
Figura 3.1. Esquema de sistema de intercambio UHT, estudiado por Grijspeerdt (2004).....31
Figura 3.2. Perfil tiempo-temperatura del sistema de intercambio de calor a placas UHT, estudiado por Grijspeerdt (2004).....32
Figura 3.3. Evolución del espesor de la capa de suciedad en el sistema de intercambio de calor a placas UHT estudiado por Grijspeerdt (2004).....32
Figura 3.4. Posible comportamiento de la suciedad en el tiempo, Changani (1997) 33

Figura 3.5. Efecto de limpieza vs. la concentración del detergente Single Stage.....42
Figura 3.6. Efecto de la temperatura sobre el tiempo de limpieza utilizando un detergente Single Stage.....42
Figura 3.7. Efecto de la velocidad de flujo sobre el tiempo de limpieza utilizando un detergente Single Satage.....43

Figura 3.8. Efecto de agentes secuestrantes, sobre la limpieza con Hidróxido de Sodio, a diferentes concentraciones.....44
Figura 3.9. Incrustraciones color marrón, por baja concentración de EDTA, inicio del ensayo febrero 2006.....44
Figura 3.10. Superficie de placa limpia luego de 23 ciclos de limpieza en una etapa Octubre, 2006.....46
Figura 3.11. Superficie de sección de tubo de retención limpia luego de 23 ciclos de limpieza en una etapa.....46
Figura 4.1. Entrada del tubo de retención, con gran cantidad de incrustación.....51
Figura 4.2. Salida del tubo de retención, con menor cantidad de incrustración.....51
Figura 4.3. Correlación tiempo de retención, temperatura y grado de desnaturalización de las proteínas del suero.....52
Figura 4.4. Inicio de programa PASTEURIZACIÓN UPV para evaluación de proceso.....53
Figura 4.5. Ingreso de datos de diseño del equipo al programa.....54
Figura 4.6. Ingreso de datos del producto al programa.....54
Figura 4.7. Perfil tiempo-temperatura con retención de 300 segundos a 90ºC.....55
Figura 4.8. Perfil del área del equipo vs. el índice de depósito. Retención 90ºC y 300 segundos.....55
Figura 4.9. Cálculo de la masa total de incrustación del equipo a 90ºC durante 300 segundos.....56
Figura 4.10. Cálculo del proceso óptimo para el equipo en estudio 58
Figura 4.11. Costo/ hora ($155,12) de proceso con retención de 300 segundos a 90ºC, sin incrustación.....58
Figura 4.12. Cálculo de depósito total en el calentador de equipo en estudio.....59
Figura 4.13. Costo/ hora ($387.64) para el proceso de 300 segundos a 90ºC, factor de incrustación de 0,326 sm2ºC/KJ.....60
Figura 4.14. Perfil Tiempo-Temperatura del proceso propuesto con 300 segundos de retención a 86ºC.....61
Figura 4.15. Perfil del área del equipo vs. el índice de depósito. Temperatura de retención 86ºC y 300 segundos.....62
Figura 4.16. Cálculo de la cantidad neta de depósito para el proceso propuesto a 86ºC y 300 segundos de retención.....63
Figura 4.17. Cálculo de la cantidad neta de incrustación en la zona de calentamiento, para el proceso propuesto.....64
Figura 4.18. Costo/ hora ($112.94) para el proceso de 300 segundos de retención a 86ºC, con superficies limpias.....66
Figura 4.19. Costo/ hora ($114,55) para el proceso de 300 segundos a 86ºC, factor de incrustación de 0,011 sm^{2}ºC/KJ.....67

Figura 4.20. Cálculo de valores F para el proceso propuesto con un tiempo de retención de 300 segundos y 86ºC.....67
Figura 4.21. Comparación de consumo de insumos entre los métodos de limpieza evaluados.....68
Figura 4.22. Comparación de costos entre los métodos de limpieza evaluados.....70

ÍNDICE DE TABLAS

Pág.

Tabla 1. Composición de depósitos de pasteurizadores y esterilizadores.....36
Tabla 2. Composición de la fracción proteica del depósito.....36
Tabla 3. Consumo de EDTA durante el ensayo.....49
Tabla 4. Insumos consumidos durante el ensayo.....68
Tabla 5. Comparación de Costos.....70

INTRODUCCIÓN.

El uso de intercambiador de calor por medio de placas, es la operación preponderante en la Industria Láctea, ampliamente aplicado en procesos de conservación, tales como la pasteurización y esterilización; la utilización de un modelo matemático que prediga la cantidad de incrustaciones formadas durante estos procesos es una herramienta valiosa, pues el fosfato tricálcico (piedra de leche) al depositarse sobre la superficie de las placas provoca la caída en la transferencia de calor, volviendo al equipo ineficiente y menos productivo, debido a los cortes obligados para limpieza. Para la presente tesis se utiliza el modelo matemático propuesto por Dannenberg [1986].

Además, se implementa un nuevo proceso de limpieza utilizando menos tiempo y recursos; recirculando una solución desincrustante preparada a base de Etilen Diamino Tetra Sódico (Na_4EDTA), cuya concentración se midió antes y después de su paso por el equipo, la cantidad de secuestrante consumida; a su vez está en relación a la cantidad de fosfato tricálcico presente, de esta manera se compara la cantidad de depósitos (proteínas y minerales) simulados con el modelo matemático y los encontrados durante las pruebas experimentales.

El secuestrante (Na_4EDTA) se incluye en el paso alcalino eliminando el paso ácido; esta nueva alternativa de limpieza en una etapa o tres pasos, obtiene una reducción en el tiempo de operación de limpieza en un 50%, consumo de agua de 27%, vapor 60% y en su costo total el 14%; validado por medido de bioluminiscencia URL (Unidad Relativa de Luz) y por apertura del equipo (inspección visual) luego de veintiún corridas.

Con lo anterior se aumenta la disponibilidad del equipo para producir, período que se alarga aún más, encontrando perfil de tiempo – temperatura óptimo del proceso, que produzca una disminución de depósitos, garantizando la inocuidad del producto final (yogurt). El nuevo proceso ofrece un 70% menor en costo de operación, en relación al actualmente utilizado.

Dentro de la presente tesis se consultó varios autores referente al tema propuesto, también se utiliza software libre para la evaluación del proceso de pasteurización actual y propuesto, básicamente por la complejidad del cálculo y de que esté al alcance de toda persona interesada en este campo de estudio.

CAPITULO 1

GENERALIDADES

1.1. Procesado térmico de la leche.

Por pasteurización se entiende al tratamiento térmico por el cual se destruyen microorganismos patógenos sin alterar las condiciones organolépticas, ni nutricionales del producto tratado.

En la industria láctea el producto, es calentado hasta la temperatura de pasteurización de 70 a 85 ºC, es retenido a esta temperatura por un tiempo aproximado de 20-300 segundos y luego es enfriado a una temperatura inferior a 10 ºC.

El proceso antes descrito es conocido como pasteurización HTST (**H**igh **T**emperature **S**hort **T**ime) o pasteurización a altas temperaturas en corto tiempo. La pasteurización HTST es comúnmente utilizada para aquellos productos destinados a su consumo directo, como leche y crema para batido. Tetra Pak [1995]

La leche y crema para proceso es sometida a un tratamiento más intenso en el cual la temperatura se eleva a 95 ºC y el tiempo de retención es de alrededor de 3 a 5 segundos. Este tratamiento tiene por objeto inactivar la enzima peroxidasa, la cual es perjudicial para los procesos posteriores. Tetra Pak [1995]

Los procesos de esterilización tienen por objeto destruir todos los microorganismos presentes en el producto e inactivar las enzimas. Este proceso es comúnmente denominado UAT o UHT (**U**ltra **H**igh **T**emperature) y es normalmente llevado a cabo a 130-150 ºC. Los productos procesados por este sistema, cuando son envasados asépticamente, poseen una larga vida útil. Tetra Pak [1995]

Dado que las condiciones de trabajo entre un pasteurizador HTST y uno UHT son distintas, los grados de incrustación también diferirán, encontrándose que los pasteurizadores UHT tienen mayor suciedad más difícil de remover.

Pasteurizadores a placas

El equipo de preferencia utilizado para el procesado térmico (UHT, y HTST) de la leche en nuestro país, es el intercambiador a placas. En la Fig. 1.1 se muestra el esquema del equipo, que consta de una serie de placas de acero inoxidable apretadas

cada una contra la siguiente y montadas sobre un bastidor; mediante juntas de goma (sintética o natural) se sellan las entradas y salidas de las placas, para evitar la mezcla de los dos fluidos que circulan por ellas. Estas juntas sirven además, para conducir la corriente de fluido calefactor o refrigerante y la de producto de manera que ambos circulen por placas alternas.

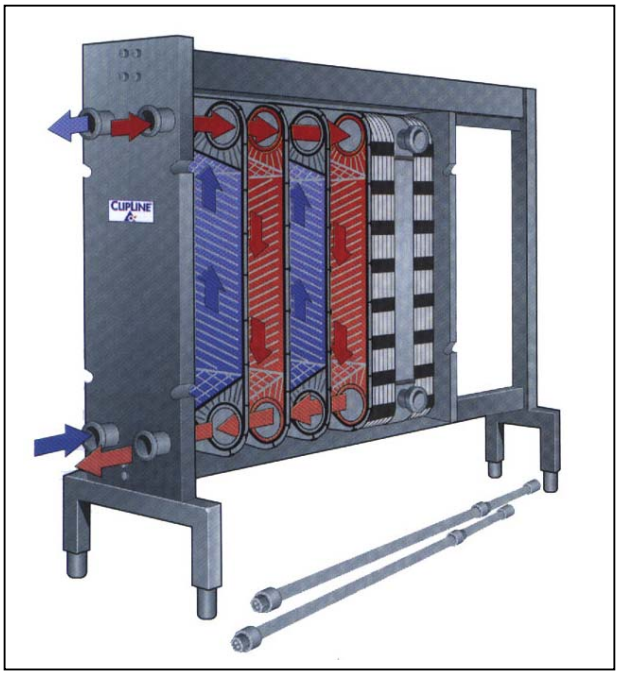


Fig. 1.1 Intercambiador de calor a placas. Tetra Pak [1995]

Las placas normalmente son de acero inoxidable; además, suelen tener figuras geométricas grabadas en la superficie para

provocar un aumento en el área y de la turbulencia en el fluido procesado, mejorando así la transferencia de calor.

Los intercambiadores de calor a placas son adecuados para líquidos de baja viscosidad menos de 5 Pa.s. Si en el fluido existen partículas en suspensión su diámetro equivalente debe ser menor de 0,3 cm, pues si son mayores pueden provocar cortocircuitos, produciendo sobrecalentamientos. Tetra Pak [1995]

A escala industrial son habituales equipos que manejan caudales entre 5.000 y 20.000 Kg/h de producto y ofrecen las siguientes ventajas:

- Su mantenimiento es simple y pueden desmontarse rápida y fácilmente para su inspección.
- Su diseño es higiénico, construido en acero inoxidable, ideal para procesamiento de alimentos.
- Pueden aumentar su capacidad y período de retención, fácilmente añadiendo placas.
- Se puede calentar o enfriar un producto hasta un diferencial de 1ºC entre el fluido calefactor y el producto, con menor inversión que para cualquier otro tipo de intercambiador indirecto.

Deben evitarse las deposiciones de sólidos en la superficie de las placas, como por ejemplo proteínas de la leche, pues provocan una disminución del flujo de calor intercambiado y un aumento de la caida de presión a través del aparato. Esta deposición superficial de sólidos se denomina normalmente “ensuciamiento”. Para evitar esta situación, lo que suele hacerse es realizar paradas para limpiar las placas; por ejemplo al procesar leche UHT, el proceso se detiene cada 3 ó 4 horas. Tetra Pak [1995].

1.2. Incrustaciones.

Los depósitos de leche que se encuentran en las superficies calentadas de un pasteurizador consisten principalmente de proteínas, minerales y grasas.

Los residuos grasos son eliminables por la acción de los álcalis, detergentes y temperatura, por lo cual no constituyen un problema serio en la limpieza de los pasteurizadores. Estos residuos se eliminan normalmente por pasaje de una solución con soda cáustica al 1%. Los residuos grasos pueden constituir un problema en las secciones regenerativas de los pasteurizadores, en donde la temperatura es menor, Changani [1997]. En la limpieza de pasteurizadores los residuos más

difíciles de remover son los provocados por la precipitación de proteínas y minerales.

Los residuos que quedan adheridos en el pasteurizador, una vez hecha una limpieza con soda cáustica al 1%, corresponden a proteínas con un 25% P/P, y calcio 20% P/P. La resistencia a la remoción de las proteínas se atribuye a que las mismas se encuentran asociadas a los depósitos minerales por medio de fuerzas de enlace fisicoquímicas.

Por medio de análisis espectrográficos se ha determinado la presencia de fósforo, lo cual indica que los depósitos minerales corresponden a fosfato tricálcico, $Ca_3(PO_4)_2$, hecho confirmado por la relación molar de 1,5 encontrada, Journal of the Society of Dairy Technology, Vol. 41, No. 1 [1988]

Fig. 1.2. Microfotografía del área de una placa a la salida de leche luego de 20 ciclos de lavados en dos etapas (1% NaOH y 0,5% HNO_3). Journal of the Society of Dairy Technology, Vol. 41, No. 1 [1988]

De esta forma se ha determinado que aproximadamente el 50 % de la suciedad remanente en el pasteurizador después de un lavado con soda cáustica al 1% corresponde a fosfato de calcio, o sea depósitos minerales. Fig. 1.3.

Los depósitos minerales aparecen como manchas aisladas grisáceas y resisten el pasaje de ácidos minerales fuertes como el nítrico.

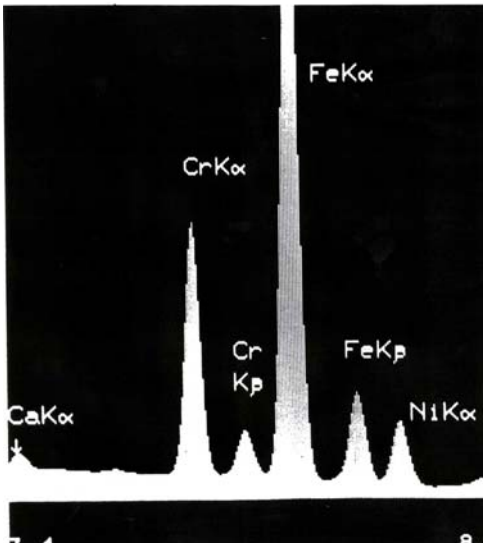


Fig. 1.3. Espectro del área de una placa a la salida de leche luego de 20 ciclos de lavados en dos etapas (1% NaOH y 0,5% HNO_3) muestra presencia de calcio. Journal of the Society of Dairy Technology, Vol. 41, No. 1 [1988]

Bell y Sanders, [1986] encontraron que la cantidad de suciedad puede ser reducida implementando una zona de residencia de la leche a 75ºC por 10 minutos con lo cual se desnaturalizan las proteínas del suero de la leche, especialmente β-lactoglobulina con lo cual se reduce la cantidad de proteínas depositadas luego en el proceso.

En la práctica la selección de la temperatura de esta zona de precalentamiento es resultado del compromiso entre reducir la cantidad de suciedad depositada y mantener libre de suciedad el precalentador.

1.3. Procedimientos de limpieza.

La limpieza de pasteurizadores a placas se puede llevar a cabo por dos métodos:

Limpieza en dos etapas: es el sistema tradicional, que consiste en dos etapas de limpieza (una en base a álcalis y la otra en base a ácidos) y enjuagues.

Limpieza en una etapa o Single Stage: que consiste en una etapa de lavado alcalino desincrustante y enjuague.

A. Sistema de limpieza en dos etapas.

El sistema de limpieza que predomina en la industria láctea ecuatoriana, es el sistema alcalino/ ácido (dos etapas) consiste en cinco pasos, en circuito cerrado, cuyo esquema se muestra en la Fig.1.4 y consta de cuatro tanques, para almacenar las soluciones, para luego re-circularlas por los equipos a ser limpiados.

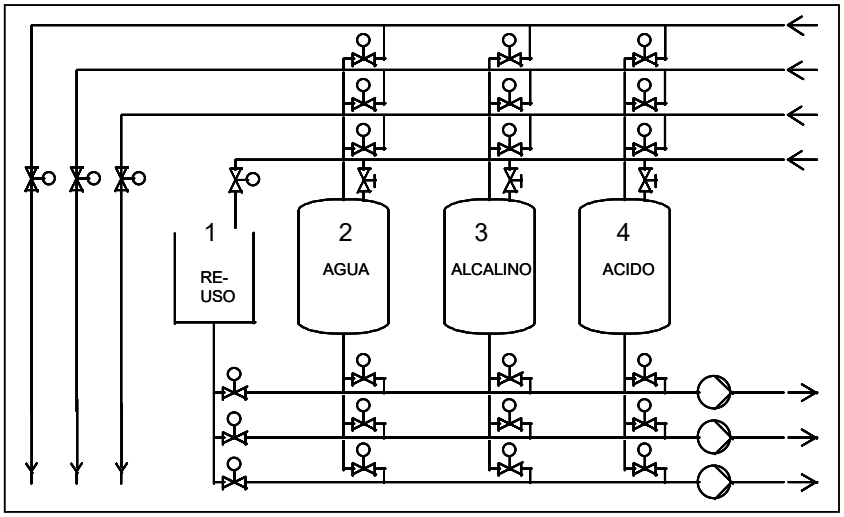


Fig. 1.4. Diagrama de sistema CIP central.
Maldonado [2007]

Los pasos de la limpieza se detallan a continuación:

1 Enjuague inicial: Se toma el agua recuperada (tanque 1) del enjuague del paso alcalino de la limpieza anterior, lo cual ayuda a ahorrar agua y desprender más fácilmente la grasa de las superficies.

2 Limpieza alcalina: Se toma una solución al 2 % de Hidróxido de Sodio (tanque 3), que re-circula por el sistema por 20 minutos a 80ºC.

3 Enjuague: Con agua potable (tanque 2), luego se recupera enviándola al tanque 1 de re-uso, para realizar el enjuague inicial, de la siguiente limpieza.

4 Limpieza ácida: Se utiliza una solución de ácido nítrico, al 1,5% (tanque 4) que re-circula por el sistema durante 15 minutos a una temperatura máxima de 65ºC.

5 Enjuague final: Con agua potable (tanque 2), hasta final de acidez.

B. Limpieza en una etapa o Single-Stage.

Este sistema de limpieza comprende los siguientes pasos:

1 Enjuague, con agua recuperada del tanque 1.

2 Limpieza con un detergente alcalino desincrustante (tanque 3) compuesto por el 1% de Hidróxido de sodio y 1% de Etilen diamino tetra sódico (Na_4 EDTA), que se re-circula durante 20 minutos a 80ºC.

3 Enjuague final, con agua potable que se envía al tanque 1, para su posterior re-utilización en el primer enjuague de la siguiente limpieza.

4 El paso ácido se realiza semanal o mensualmente, dependiendo de la carga de trabajo del equipo limpiado y de los ingredientes utilizados en la fórmula procesada.

Como se mencionó anteriormente los residuos de más difícil remoción son aquellos que corresponden a los depósitos minerales de $Ca_3(PO_4)_2$ fosfato tricálcico o piedra de leche, los cuales no son completamente eliminados por los lavados ácidos.

Para la remoción de residuos grasos los detergentes Single-Stage deben poseer un adecuado nivel de alcalinidad a efectos de saponificar las grasas y de esta manera tornarlas solubles en medio acuoso. La utilización de temperaturas elevadas favorece tanto la saponificación de las grasas como el desprendimiento de las mismas por la acción mecánica generada por el pasaje de la solución de limpieza.

La remoción de las proteínas se logra en parte por la acción combinada de tenso-activos y la base alcalina, pero estos agentes no logran una remoción completa de las mismas. La parte de proteínas que está asociada a los depósitos minerales que no son removidas por los álcalis o tenso-activos, pueden eliminarse al recurrir a una acción fuertemente secuestrante y específica para los iones de calcio presentes en el residuo mineral.

Journal of the Society of Dairy Technology, Vol. 41, No. 1 [1988]

De lo expuesto surge que un detergente Single-Stage debe tener un componente muy fuerte en agentes secuestrantes, los cuales tendrán por objeto lograr la remoción de los minerales depositados y de esta forma, también liberar las proteínas asociadas en este depósito.

Para lograr una eficiente acción de los agentes secuestrantes en un detergente Single-Stage se los debe combinar con adecuados tenso-activos, a fin de lograr una buena humectación y penetración del agente secuestrante sobre los residuos minerales. Los mejores secuestrantes si no están eficazmente combinados con tenso-activos específicos, solo producen un ataque superficial del depósito mineral y por lo tanto no logran limpiar la superficie en los tiempos adecuados para este tratamiento.

Dado que en nuestro país la mayoría de las plantas de procesamiento de leche están ubicadas en zonas de agua de alta dureza, un detergente single-stage debe contener aditivos especiales que eviten la precipitación de incrustaciones de carbonatos de calcio y magnesio provenientes del agua.

La generación de incrustaciones se puede producir tanto en la etapa de lavado alcalino como en la etapa de enjuague posterior,

este fenómeno se acentúa debido a las altas temperaturas a las cuales trabajan los pasteurizadores en sus ciclos de lavado.

A fin de evitar este tipo de incrustaciones, los detergentes alcalinos deberán poseer en su formulación agentes threshold o agentes de concentración mínima. Estos productos actúan en muy bajas concentraciones inhibiendo la formación de incrustaciones, fundamentalmente en la etapa de enjuague. Su efectividad a bajas concentraciones es un requerimiento fundamental para integrarlos en un detergente Single-Stage.

CAPITULO 2.

METODO DE DANNENBERG

El modelo matemático evaluado es el planteado por Dannenberg [1986], quien estudió la suciedad proteica en función de la temperatura de calentamiento y el grado de desnaturalización de las proteínas del suero (en este caso β-lactoglobulina B). En su estudio, la leche fue llevada rápidamente a la temperatura deseada y luego pasada por la zona de depósito pesado, la sección de retención de prueba (d = 10 mm; de longitud variable; *V* = 0,354 m/s; Re = 7690 a 85ºC; y 0,2 MPa sobre presión que corresponde a la de vapor de agua). Los depósitos se acumularon durante seis horas, con una serie de grados de desnaturalización β-lactoglobulina B, identificados como 10, 30, 60, 90 y 99%

La Figura 2.1 muestra la cantidad de masa específica versus el tiempo de residencia, a lo largo de la zona de retención de prueba para varias temperaturas. Una cosa es fácil concluir, los depósitos decrecen considerablemente con el incremento del tiempo de residencia, esto es una caída casi exponencial en

relación con todas las temperaturas. La más alta temperatura, muestra la mayor caída en cantidad de depósitos, cosa contraria ocurre con los tiempos cortos de residencia. A mayores tiempos de residencia, esto es, hacia la salida de la zona muestreada, la cantidad de depósitos decrece a similares bajos niveles para todas las temperaturas de calentamiento investigadas.

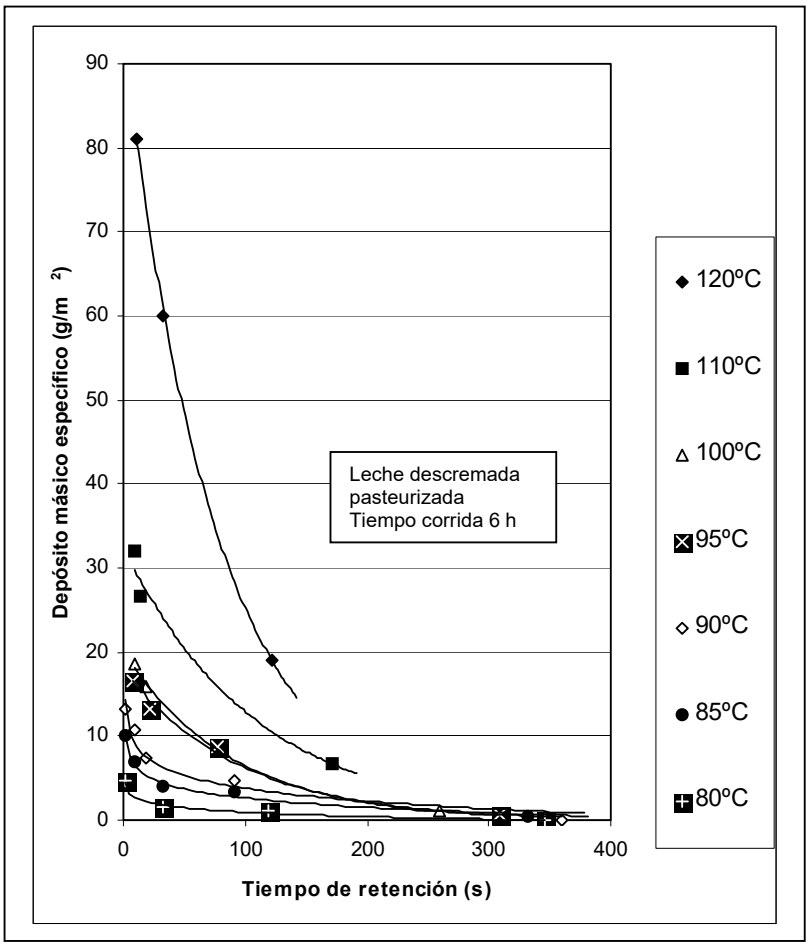


Fig. 2.1. Cantidad de depósitos vs. tiempo de retención a varias temperaturas, Maldonado [2006]
Fuente: Dannenberg, [1986]

Haciendo un cambio en las variables de las abscisas de la figura anterior del tiempo de residencia, al correspondiente grado de desnaturalización de la β-lactoglobulina B, en la Fig. 2.2, el depósito muestra una reducción más uniforme a lo largo de la nueva variable independiente.

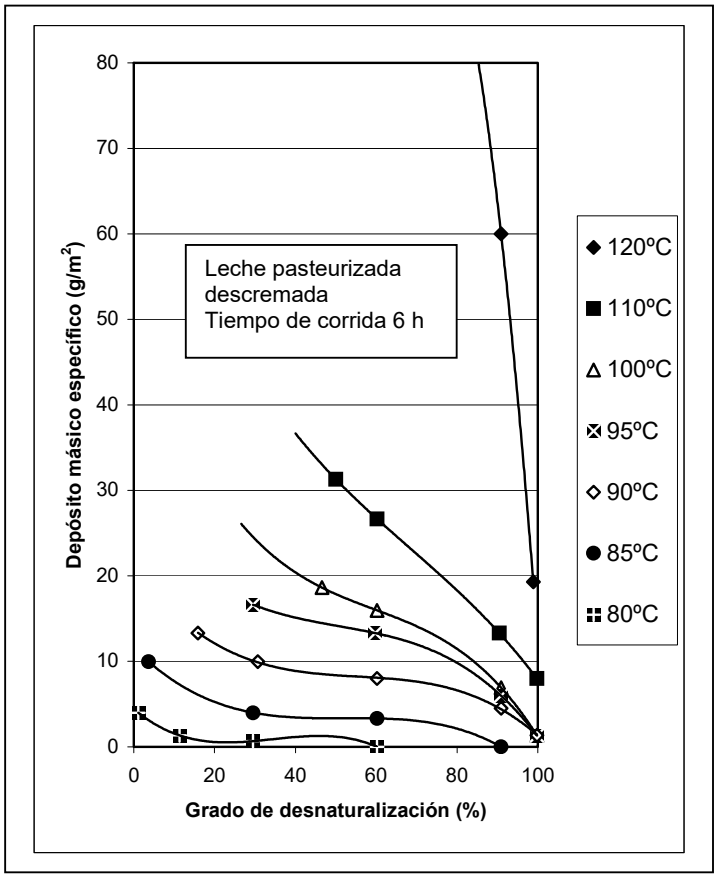


Fig. 2.2. Cantidad de depósito vs. el grado de desnaturalización de la β-lactoglobulina, Maldonado [2006] Fuente: Dannenberg, [1986]

Finalmente observando la cantidad de masa depositada versus la temperatura de calentamiento (incluyendo el grado de desnaturalización de la proteína) claramente se visualiza en la Fig. 2.3 la dependencia de la temperatura, para el proceso de depósito. Es importante anotar que el crecimiento de los depósitos se ve acelerado a temperaturas superiores a 110ºC y esto es debido a la participación de la Caseína y las sales de la leche.

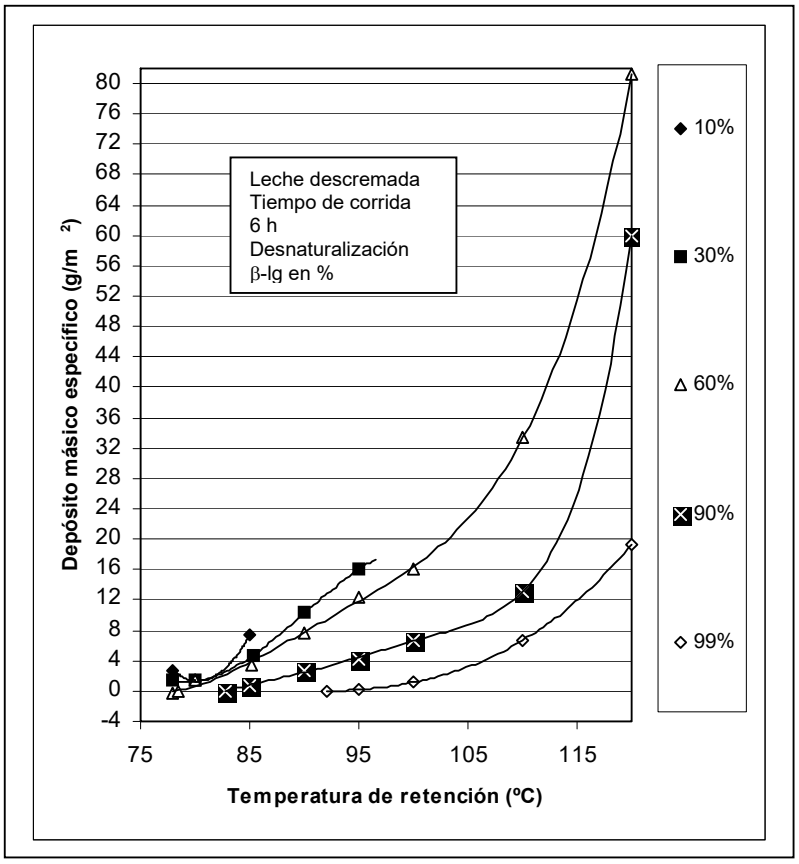


Fig.2.3. Cantidad de depósito vs. Temperatura de retención, Maldonado [2006]
Fuente: Dannenberg, [1986]

Dannenberg, considera constante la cantidad de proteínas en los depósitos de leche, alrededor de 50% ST, debido a esto el factor X_p = 0,5 el cual multiplica el depósito total m_A en la fórmula de la reacción cinética.

Variaciones extremas siempre están presentes en el período de inducción, como se muestra en la Fig. 2.6, el período de inducción demora alrededor de una hora, considerando que las corridas son como mínimo de seis horas, alguna desviación del promedio de una hora tendrá baja incidencia cuando se haga el cálculo de la tasa constante de depósito.

La siguiente fórmula de la cinética de la reacción, es aplicable cuando los tiempos de residencia (en el holding) son significativamente más largos que los tiempos de inducción:

$$k_p = \frac{m_A X_p}{(t - t_{ind}) C_p} \quad (1)$$

Donde:

m_A: Depósito másico específico (Kg/m^2)

X_p: Cantidad de proteína contenida en el depósito (fracción másica de ST)

C_p: Concentración de β Lg disponible (mol/m^3)

K_p: Razón constante de la reacción de depósito (Kg m /(s·mol))

t: Tiempo de corrida (s)

t_{ind} :Tiempo de inducción (s)

C_p representa la cantidad disponible de β lacto globulina nativa a lo largo de la sección del holding muestreada considerando un promedio de β Lg nativa en la leche que es alrededor de 3 g/l, así como la masa molecular del monómero M = 18.000 g/mol, la concentración inicial $C_{p,0}$ = 0,17 mol/m3.

Usando la siguiente ecuación:

$$C_p = \frac{100 - DD}{100} * C_{p,0} \qquad (2)$$

Donde DD es el grado de desnaturalización estimada β Lg, en % y considerando un proceso de seis horas t = 21.600 s, se puede calcular la tasa constante cinética K_p.

La figura 2.4., muestra claramente que por debajo de 90ºC la dependencia de la temperatura por parte de la tasa cinética es mucho más lineal, de igual manera ocurre con el rango superior a 90ºC pero con una menor pendiente negativa.

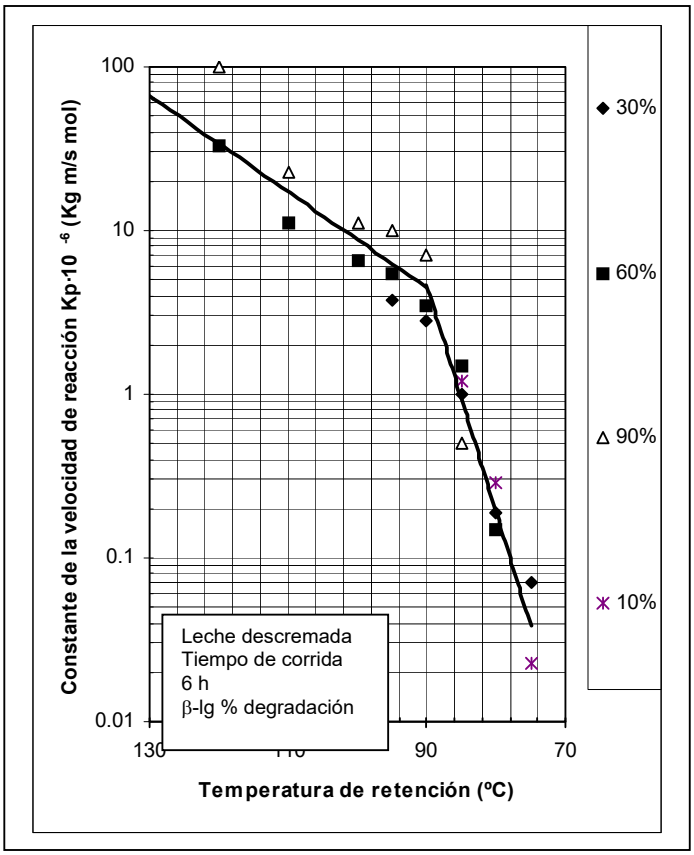


Fig. 2.4. Variación de la constante k de depósito de proteínas vs. la temperatura de retención, Maldonado [2006]
Fuente: Dannenberg, [1986]

La dinámica del depósito de suciedad de leche es por consiguiente caracterizado, por una alta energía de activación en temperaturas de un rango menor a 90ºC, respectivamente con baja energía de activación arriba de 90ºC. Siguiendo la relación de Arrhenius:

$$E_a = \frac{R(\ln k_1 - \ln k_2)}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} \quad (3)$$

De las pendientes de las regresiones lineales, se puede calcular dos valores de energía de activación de alrededor de 350 KJ/mol (debajo 90ºC) y alrededor de 80 KJ/mol (arriba de 90ºC), con lo que se concluye que el depósito de suciedad en el intercambiador y la reacción de desnaturalización de β lacto globulina son básicamente iguales.

En otra serie de corridas Dannenberg [1986], midió la cantidad de masa depositada versus el pH de la leche, ajustándole el nivel de pH con ayuda de la inyección de pequeñas cantidades de ácido láctico o Hidróxido de Sodio en el sistema. La corrida fue de tres horas, a una temperatura constante de 95ºC los resultados se muestran en la Fig. 2.5, donde se grafican varias curvas de acuerdo al grado de desnaturalización de la β lacto globulina.

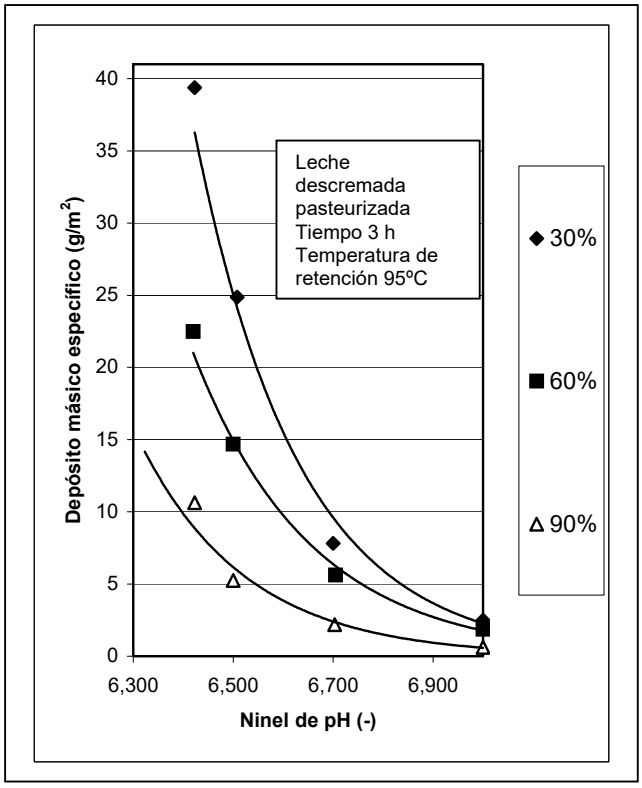


Fig. 2.5. Depósitos vs. nivel de pH
Dannenberg, [1986]

Los resultados muestran que incluso con una pequeña disminución del nivel de pH, alrededor de 0,1 a 0,2 unidades, los depósitos de la leche se incrementan considerablemente. Esto ocurre con la intensificación de la reacción de agregación, causada por la reducción en la repulsión electrostática entre las moléculas de proteína, cuando éstas de acercan a su punto isoeléctrico. Sin embargo una avanzada desnaturalización de las proteínas puede minimizar significativamente el efecto del pH.

En adición a los efectos mencionados, Dannenberg [1986], también considera el tiempo de operación en dependencia con la suciedad. El estudio se realizó a una sola temperatura de calentamiento 95ºC y varios grados de desnaturalización de la β lacto globulina Fig. 2.6.

Se puede observar que un pequeño grado de desnaturalización local, a lo largo de la sección muestreada del holding, da como resultado un alargamiento de tiempo para el depósito de suciedad con el consiguiente incremento de los tiempos de operación de la planta. Un avanzado grado de desnaturalización, esto es, bajo niveles de proteína reactiva a lo largo de la sección muestreada es la razón para que la suciedad se deposite lentamente.

Por otro lado en todas las curvas de la Fig. 2.6, el período de inducción, se vuelve más corto, entre más bajo es el grado de desnaturalización, seguido de una tendencia casi lineal luego de un breve período de transición.

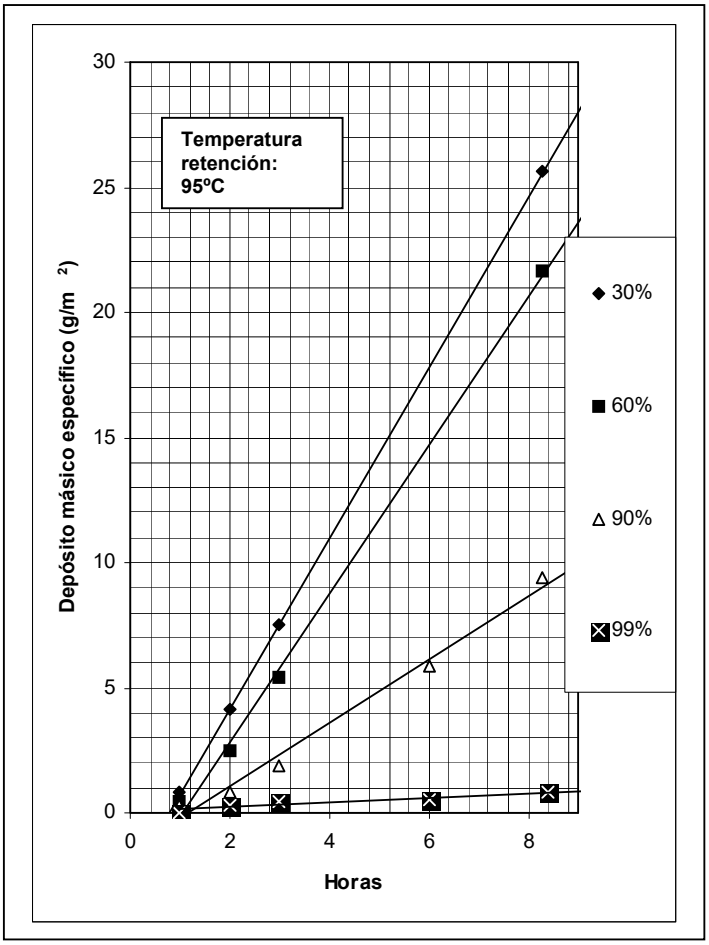


Fig. 2.6. Tiempo de operación vs. la cantidad de depósitos, Maldonado [2006]
Fuente: Dannenberg, [1986]

Incrementando el grado de desnaturalización de la β lacto globulina del 30% al 90%, alcanzable al colocar un tubo de calentamiento antes de la zona muestreada, la cantidad de depósito másico puede reducirse a la tercera parte. Con una residencia suficientemente larga en el tubo de calentamiento, prácticamente no queda β lacto globulina reactiva y el depósito másico en la zona muestreada, se reduce aún más, alrededor de veinte veces.

De acuerdo con éstos resultados, claramente Dannenberg [1986] concluye: **Que la cantidad y el estado de la β lactoglobulina, juegan un importante rol en la problemática de la suciedad en las plantas procesadoras de leche. Con un alto grado de desnaturalización de los agregados de β lacto globulina, se minimizan considerablemente los depósitos. Cuando la operación del holding alcanza la casi completa desnaturalización de los agregados de la β lactoglobulina, (más de 90%), los depósitos son reducidos significativamente en las siguientes partes del equipo, líneas e intercambiador de calor.**

Al incrementar el tiempo de retención (holding), las plantas UHT, deberían escoger entre que el proceso destruya la proteína promotora de los depósitos o si la destruye en el precalentador,

donde el impacto de la suciedad es menos pronunciado. Por el otro lado, si el proceso es llevado a niveles de temperatura más bajas, los parámetros de operación han de asegurar la reducción de la agregación de las proteínas en la superficie caliente (menor temperatura a través de la capa límite).

CAPITULO 3.

MATERIALES Y METODOS.

3.1 Materiales.

Los pasteurizadores son equipos donde el proceso de calentamiento es llevado a cabo en forma gradual, lo cual resulta en un perfil de temperatura a lo largo de todo el equipo.

Como el grado de incrustación de una zona depende de las temperaturas a la que está expuesta, se encuentran zonas donde la suciedad es fácilmente removible y otras donde la suciedad está más fuertemente adherida.

La experiencia muestra que las zonas de mayor ensuciamiento son las de salida de leche fría e ingreso del fluido de calentamiento. En esta zona se registra la mayor diferencia de temperaturas (ΔT) y menor velocidad de flujo lo cual acentúa la incrustación.

Cuanto mayor es la diferencia entre la temperatura del fluido de calentamiento y la temperatura de pasteurización, más acentuado es este fenómeno y los depósitos son más difíciles de remover.

Cuando la diferencia entre la temperatura de calentamiento y la temperatura de pasteurización es menor, la incrustación es menos localizada que en el caso anterior, pero igualmente la zona de mayor incrustación es la misma (salida de leche /ingreso de fluido calefactor). Lo anterior queda ejemplificado por el estudio realizado por Grijspeerdt [2004], quien utilizando varios sistemas de intercambio, entre ellos uno a placas, (similar al que se utiliza en la presente tesis ver Fig. 3.1); demuestra que la mayor porción de la suciedad se forma en la zona de calentamiento previo al holding (retención) ver Fig. 3.2 y 3.3.

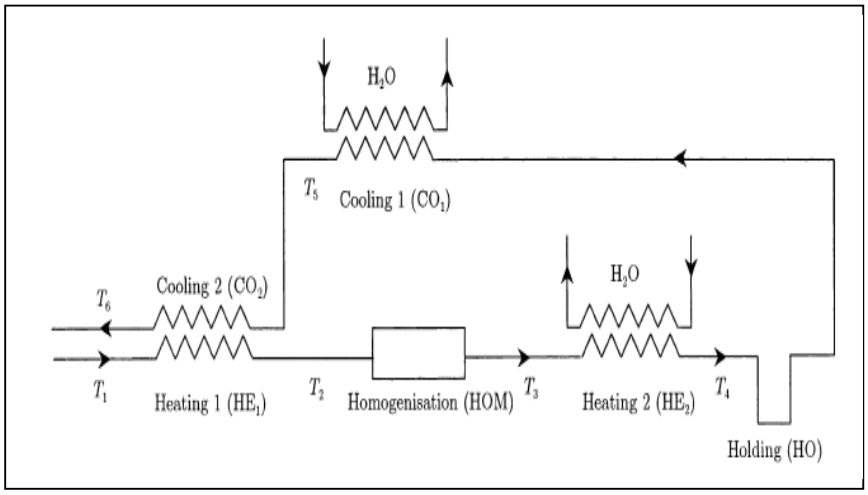


Fig. 3.1 Esquema de sistema de intercambio UHT, estudiado por Grijspeerdt [2004]
HE_1: Calentador 1; HE_2: Calentador 2; CO_1: Enfriador 1; CO_2: Enfriador 2; HOM: Homogenizador; HO: Holding; T:Temperatura

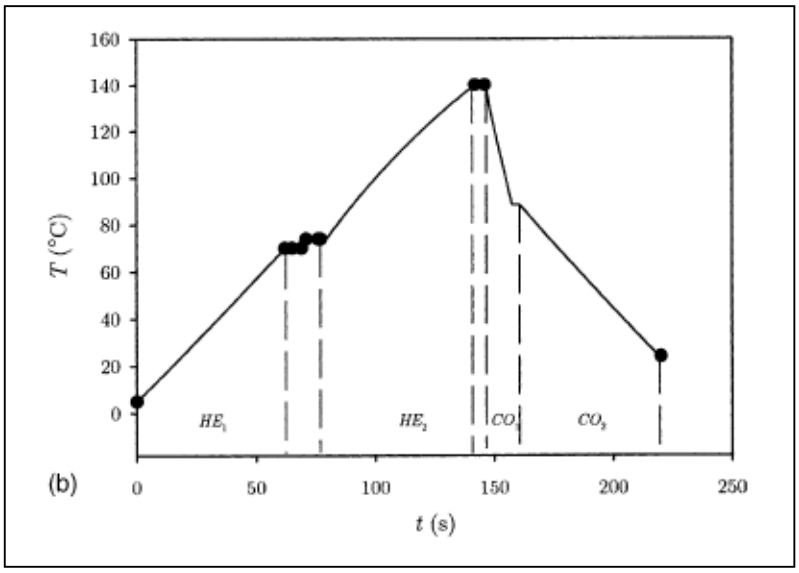


Fig. 3.2 Perfil Tiempo – Temperatura del sistema de intercambio de calor a placas UHT, estudiado por Grijspeerdt [2004]

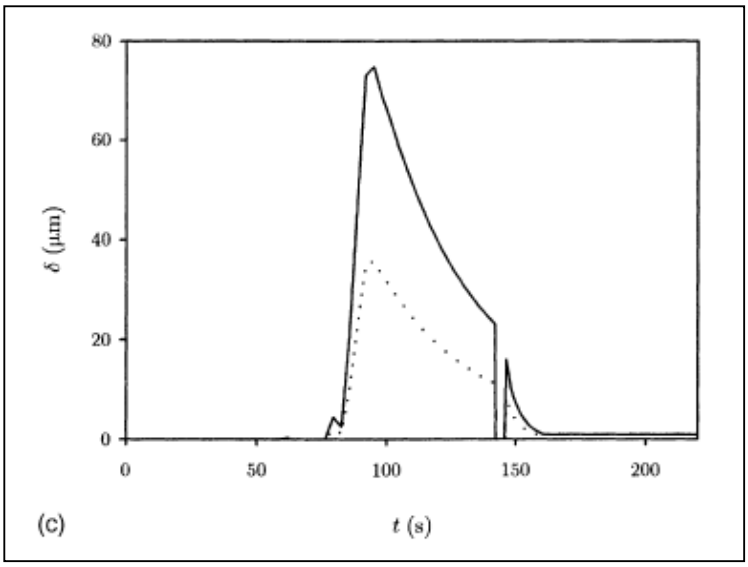


Fig. 3.3 Evolución del espesor de la capa de suciedad en el sistema de intercambio de calor a placas UHT estudiado por Grijspeerdt [2004]

En todos los casos se verifica que a mayor temperatura, los depósitos son más difíciles de remover.

El proceso de deposición de proteínas y minerales en las zonas de calentamiento de un pasteurizador, es un proceso denominado AUTOCATALÍTICO, esto es que la deposición es acelerada por la presencia de suciedad.

En general sobre una superficie limpia, la cantidad de depósitos se incrementan con el tiempo tanto en la pasteurización así como en los tratamientos UHT; en equipos tubulares se presentan tres fases, según la Fig. 3.4.

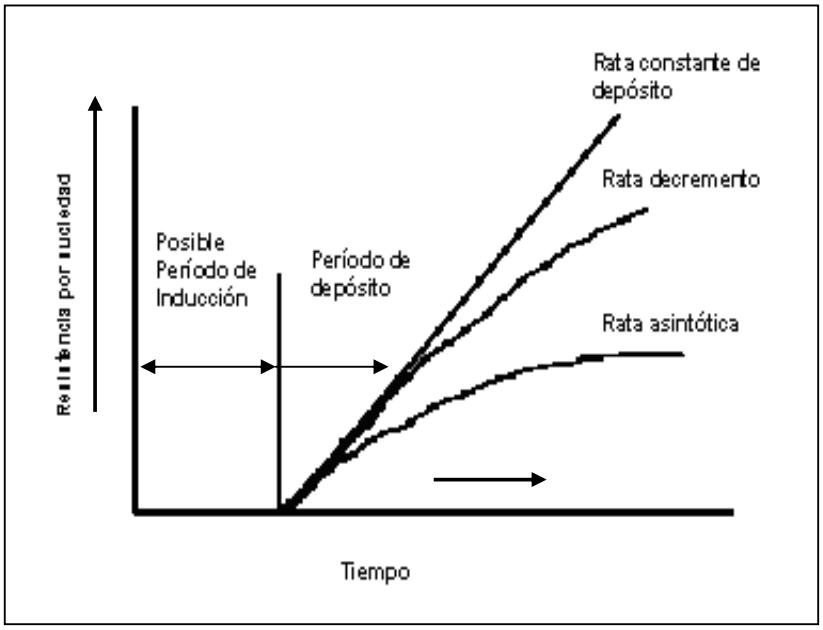


Fig. 3.4. Posible comportamiento de la suciedad en el tiempo. Changani, [1997]

En tanto que en los intercambiadores a placas, si el período de inducción es significativamente más corto, la formación de depósitos aumenta de manera exponencial hasta que finalmente se tapona.

Si la superficie no se encuentra limpia al inicio del ciclo de pasteurización, la velocidad de depósito de suciedad será alta desde el inicio del trabajo.

En estas condiciones se reduce el tiempo disponible para operación, la transferencia de calor es menos eficiente y se incrementa la caída de presión a lo largo del equipo, con lo cual se incrementa el costo en energía del proceso.

Por lo expuesto, no se puede considerar que un pasteurizador esté limpio hasta que todas las trazas de suciedad son eliminadas del sistema.

La limpieza total del equipo cobra mayor importancia cuando el producto que se pasteuriza no es de la calidad adecuada, dado que esto provoca acumulación de suciedad más rápida.

La forma en que se puede detectar el grado de limpieza de un pasteurizador es por inspección visual directa, el cual es sólo cualitativo, dado que cualquier otro método no tiene la sensibilidad adecuada para este fin. En el caso de la medición

de caída de presión en el equipo en régimen de operación, sólo se puede detectar grado de incrustación a fin de determinar la necesidad de efectuar una limpieza.

Un sin número de análisis a los depósitos de suciedad de la leche han sido reportados; Burton [1986] describe dos tipos:

Tipo A: Suave y voluminoso, su formación se origina por arriba de los 75ºC, y alcanza su máximo en el rango de 95-110ºC. Los depósitos son 50-70% proteínas y 30-40% minerales. A bajas temperaturas la mayor parte de la proteína es β-lactoglobulina; pero al extremo alto predomina la Caseína.

Tipo B: Se forma a temperaturas más altas que las del tipo A, arriba de 120ºC. Es de tipo dura y granular; donde el 70-80% es mineral y 10-20% proteína.

Tissier [1991] nos da el detalle del análisis químico de los depósitos encontrados en los rangos de temperatura de pasteurización y tratamiento UHT:

TABLA 1.

Composición de depósitos en pasteurizadores y esterilizadores más utilizados en la industria.			
Composición	**Pasteurizador 72ºC**	**Esterilizador X 90ºC**	**Esterilizador Y 138ºC**
Proteínas (%)	50	50	12
Minerales (%)	15	40	75
Grasa (%)	25	1	3
Otros (%)	10	9	10

Fuente:Tissier [1991]
Autor: Maldonado [2006]

Los depósitos de la pasteurización eran similares a los descritos en los del tipo A, en tanto que los de los esterilizadores X y Y contenían ambos tipos A y B.

La composición de la fracción proteica, (ver tabla 2) de los depósitos se muestran a continuación:

TABLA 2.

Composición de la fracción proteica del depósito			
Composición (%)	**Pasteurizador**	**Esterilizador X**	**Esterilizador Y**
β-lactoglobulina	68	71	27
β-Caseína	-	9	50
Inmunoglobulina	23	9	-
Otros	9	11	23

Fuente: Tissier [1991]
Autor: Maldonado [2006]

Los depósitos del tipo A contienen principalmente proteínas de suero e inmunoglobulina, en tanto que los del tipo B encontrados en el esterilizador contienen Caseína en mayor proporción. Esta es una gran diferencia entre la composición de los depósitos y la leche cruda en si misma.

Los depósitos tipo A son blancos y esponjosos; luego del transcurso de 1 hora de trabajo, el depósito A consiste de dos capas, la primera rica en proteínas dando hacia fuera y la capa cercana a la superficie del intercambiador rica en calcio y fósforo, todo esto es atribuido a la formación de una sub-capa, difusión y posterior cristalización de fosfato tricálcico insoluble.

Los depósitos del tipo B son duros, granulares y quebradizos. Foster y Green [1990] estudiaron su estructura y perfil con la ayuda de un escáner electrónico y no encontraron capas como es el caso del depósito tipo A, las proteínas se encontraban concentradas en el lado que da hacia fuera del depósito formado por calcio, fósforo y magnesio incrustado sobre la superficie del intercambiador.

El fosfato tricálcico típicamente forma el 90% del mineral contenido en los depósitos, pero sólo forma parte del 30% del mineral contenido en la leche cruda.

La β-lactoglobulina es la proteína de la leche más sensible al calentamiento, cuando la temperatura sobrepasa los 70ºC; la estructura de la β-lactoglobulina es irreversiblemente alterada, desnaturalizándose y agregándose. Al principio la proteína desnaturalizada no forma depósitos, el proceso intramolecular expone el centro hidrofóbico junto con los enlaces bisulfuro y sulfhidrilos, esta configuración inestable se estabiliza con la polimerización con otras moléculas desnaturalizadas en una agregación intermolecular. La desnaturalización es irreversible, pero la agregación no; los agregados que se forman son insolubles en agua. Separar los dos procesos resulta muy difícil, es por eso que generalmente todo el proceso se denomina desnaturalización.

La β-lactoglobulina puede formar agregados mixtos con otras proteínas lábiles como la K-Caseína. En los procesos UHT las micelas de Caseína aumentan de tamaño, seguramente por la interacción de las micelas y las proteínas del suero o por el cambio de ubicación del fosfato de calcio, esto forma parte del proceso de depósito, pero no está comprendido del todo.

Asumiendo que tanto la densidad (ρ) y la conductividad térmica (K) del depósito son constantes, la resistencia de la suciedad

puede describirse en términos de la cantidad efectiva de depósito sobre la superficie de calentamiento dada en ese momento:

$$R_A = \frac{\dot{m}}{(K\rho)_A} \qquad (4)$$

Entonces la cantidad efectiva de depósito, contribuye al declive en la eficiencia de la transferencia de calor. Usualmente expresado como:

$$\frac{1}{U_t} = \frac{1}{U_0} + R_A$$

(5)

Donde:

U_t= Coeficiente global de transferencia de calor al tiempo *t*

U_0= Coeficiente global de transferencia de calor con el equipo Limpio.

R_A = Resistencia térmica de la suciedad.

3.2 Control del ensayo.

El ensayo se llevó a cabo en dos épocas del año, la primera en la lluviosa y la segunda en la seca, a fin de descartar una variación en la concentración de β lacto globulina en la leche. Por esta condición, se controló simultáneamente el nivel de

concentración de Hidróxido de Sodio (NaOH) y el poder secuestrante (Na_4 EDTA) remanente en la solución (mínimo 0,5% como aditivo Na_4 EDTA 15%) dado que este último va disminuyendo a medida que se limpia el pasteurizador.

Las técnicas de control de concentración y nivel de secuestro se adjuntan en un anexo. (Apéndice C).

La corrida experimental dura dos horas al día, luego de lo cual el sistema es lavado con la solución alcalina aditivada, durante 26 ciclos (4 semanas). La solución de limpieza (2.000 litros) se renueva cada fin de semana.

A fin de comparar el sistema tradicional de limpieza (Dos etapas) con el sistema propuesto (Una etapa), se trabaja bajo las siguientes condiciones:

- Temperatura de pasteurización: 90 ºC
- Temperatura del fluido de calentamiento: 96 ºC.
- Limpiador alcalino: soda cáustica al 42%+ Gluconato.
- Limpiador ácido: ácido nítrico al 65%.
- Aditivo: Solución de EDTA tetra sódico (Na_4 EDTA) 15%.
- Caudal pasterizado: 5.000 lt/h.
- Tiempo de trabajo diario: 2 horas 20 minutos
- Concentración inicial de β lacto globulina: 3,5 g /m^3.
- Número de placas: 75

- Número de pases con tendencia a formación de costras: 30
- Tiempo de retención: 300 segundos.
- Área de las placas: 0,51 m^2. (Alfa Laval)
- Diámetro nominal de la tubería de retención 100 mm, largo 49,2 metros. Lo que da un área de 15,46 m^2.

El objetivo de la prueba consiste en igualar o mejorar los resultados que se obtienen con la limpieza tradicional en la planta de proceso, por medio visual y con medición de ATP, con un máximo aceptable de 2,5 URL.

El proceso de limpieza por el sistema Single-Stage está gobernado, por tres formas de energía:

- Química.
- Térmica.
- Cinética.

Cada uno de estos factores puede reemplazar a otro en forma parcial, pero no totalmente, dado que la falta absoluta de uno conduce a un proceso de limpieza ineficiente.

El tipo y concentración de detergente, el cual provee la energía química, es determinado por el tipo, naturaleza y cantidad de suciedad, así como también por otros factores como la dureza del agua. En la Fig. 3.5 se muestra el óptimo de concentración

(2 %) para una solución de lavado, cuando la relación tiempo de limpieza/ tiempo mínimo de limpieza es igual a 1.

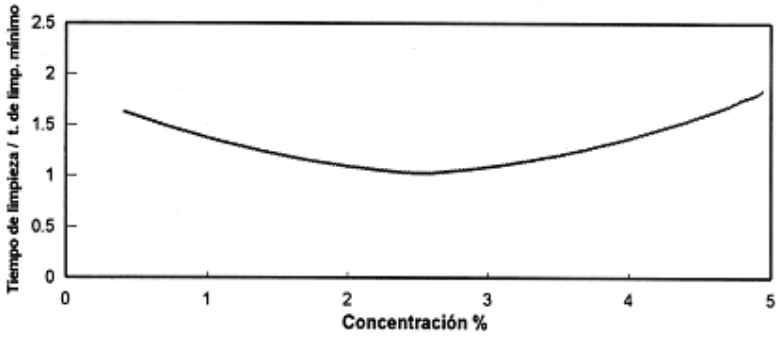


Fig. 3.5 Efecto de limpieza vs. la concentración del detergente Single Stage.
Journal of the Society of Dairy Technology [1988]

Las grasas presentes en la suciedad determinan a su vez la temperatura mínima de trabajo, energía térmica, ver Fig. 3.6. El ensayo se corre a la misma temperatura de pasteurización (90ºC).

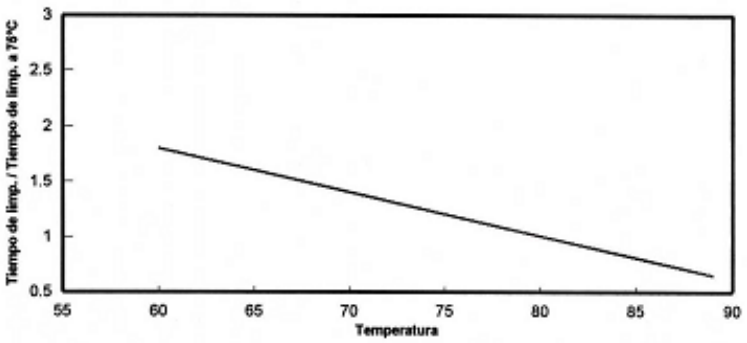


Fig. 3.6 Efecto de la temperatura sobre el tiempo de limpieza utilizando un detergente Single Stage.
Journal of the Society of Dairy Technology, [1988]

La velocidad de flujo que aporta la energía cinética, se obtiene trabajando a un régimen turbulento en los canales del intercambiador, incrementado la velocidad hasta 0,5 m/s, donde se tiene la mayor disminución de tiempo en relación a la velocidad normal de trabajo 0,2 m/s. ver Fig. 3.7.

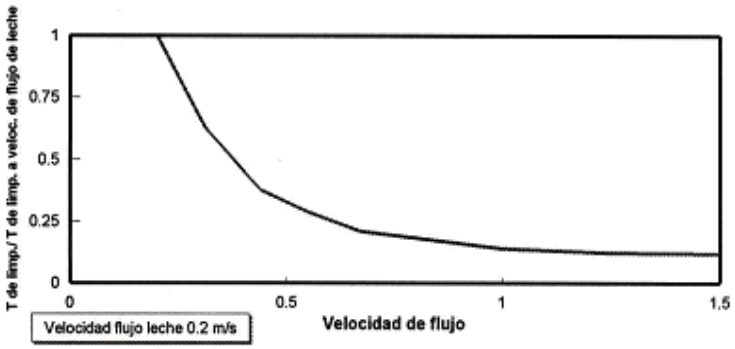


Fig. 3.7 Efecto de la velocidad de flujo sobre el tiempo de limpieza utilizando un detergente Single Stage.
Journal of the Society of Dairy Technology, [1988]

El adecuado equilibrio del aporte de estas tres formas de energía al proceso de limpieza conduce a procesos eficientes en costos y tiempo de limpieza.

Grasshoff [1995], realizó un estudio de la influencia de agentes secuestrantes, entre ellos el EDTA (Ethilen Diamino Tetra Acético) como aditivo de varias soluciones de Hidróxido de

Sodio, sobre la suciedad encontrada en la superficie de los pasteurizadores.

En la Fig. 3.8, se puede apreciar como el efecto de limpieza del Hidróxido de Sodio, es claramente mejorado al ser aditivada la solución alcalina, con EDTA en una concentración de 2,4 gr/litro.

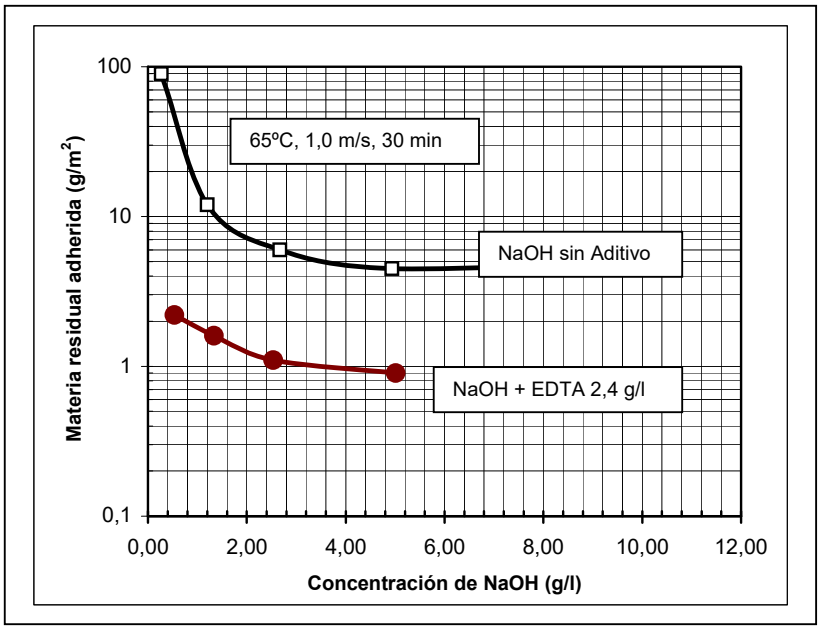


Fig. 3.8. Efecto de agentes secuestrantes, sobre la limpieza con Hidróxido de Sodio, a diferentes concentraciones. Maldonado [2006]
Fuente: Grasshoff, [1995]

3.3. Pruebas de limpieza

Se arrancó la prueba de limpieza en una sola etapa, con la concentración de trabajo del detergente alcalino al 1% v/v; a dicha solución se le agregó 0,5% v/v de aditivo base Na_4 EDTA,

recargando cuando la concentración disminuyera a 0,25% (método de análisis Apéndice C),

La concentración, temperatura y tiempo de trabajo; se basaron en estudios previos de Grasshoff, [1995] (Fig. 3.8)

Con las concentraciones de trabajo, antes mencionadas, se obtuvieron buenos resultados durante las tres primeras limpiezas, para luego decaer en su eficiencia y presentarse incrustaciones. Fig. 3.9.

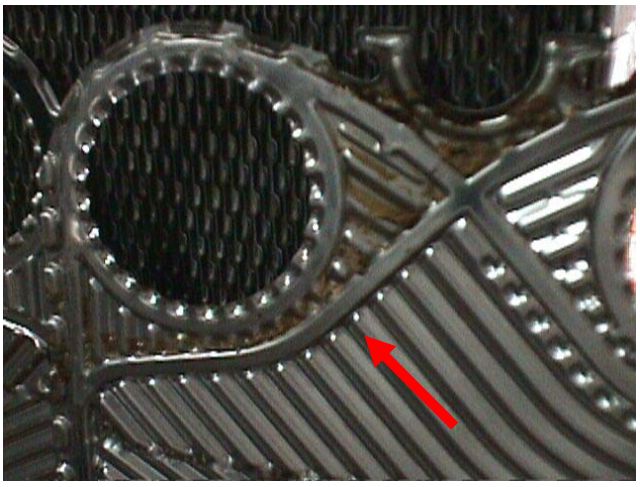


Fig. 3.9. Incrustaciones color marrón, por baja concentración de Na_4 EDTA , inicio del ensayo Maldonado [2006]

Se ajustó la concentración del aditivo (Na_4 EDTA, 15%) al 1%, por recomendaciones del fabricante de los productos químicos, recargando con un nivel mínimo de 0,5% v/v y se mantuvo la del detergente (NaOH 42%) al 1% v/v, consiguiéndose una

repetición de 23 limpiezas continuas, con resultados satisfactorios. Fig. 3.10 y 3.11.

Fig. 3.10. Superficie de placa limpia luego de 23 ciclos de limpieza en una etapa
Maldonado [2006]

Fig. 3.11. Superficie de sección de tubo de retención limpia luego de 23 ciclos de limpieza en una etapa
Maldonado [2006]

3.4 Balance de materiales.

Una vez encontrada la concentración ideal de trabajo, se puede pasar al siguiente paso, que es la evaluación de los costos del nuevo procedimiento de limpieza y cualquier modificación realizada al proceso; para éste fin se parte de los siguientes datos:

1. Detergente alcalino: $ 1,60 /Kg.
2. Aditivo secuestrante: $ 2,55 /Kg.
3. Ácido Nítrico: $ 0,70 /Kg.
4. Agua: $ 0,90 /m^3.
5. Vapor: $ 22,00 / Ton.
6. Costo Hora Hombre: $ 8,00

Se determina de los ensayos, la cantidad de aditivo consumido en las limpiezas del equipo; en base al poder de secuestro del aditivo base Na_4 EDTA a 85ºC, donde 1,00 gr. de aditivo secuestra 0,040 gr. de Calcio (Dow Chemical Company 2.002) y a su vez; indica la cantidad de calcio depositada sobre las superficies del equipo mojadas por la leche.

En base de la fracción molar del fosfato tri cálcico y con el resultado de las pruebas, se determina la cantidad de mineral contenido en la incrustación, que de acuerdo con el rango de temperatura con que se trabaja, se sabe el porcentaje de proteína a contener. Para este caso se toma como referencia a Tissier [1991] quien determinó, que el porcentaje de mineral es 40%, proteína 50%, 10% grasa y lactosa.

CAPITULO 4.

ANÁLISIS DE RESULTADOS.

4.1 Método de limpieza recomendado.

Durante el ensayo, se consigue un 100% de satisfacción, con la limpieza en una etapa (Single Stage) con las dosificaciones antes mencionadas. De la corrida experimental se obtienen los siguientes datos de consumo de aditivo base Na_4 EDTA:

TABLA 3.

Consumo de Na_4 EDTA durante la implementación de la limpieza en una etapa	
Cantidad de ciclos CIP*	**Consumo Na_4 EDTA 15% (L.)**
1	660
2	680
3	650
4	800
5	800
6	650
7	670
8	690
9	650
10	675
11	675
12	655
13	665

Consumo de Na_4 EDTA durante la implementación de la limpieza en una etapa	
14	680
15	690
16	625
17	675
18	680
19	660
20	675
21	655

Autor: Maldonado [2006]
*Clean In Place

Los puntos 4 y 5 se descartan, porque se pasteuriza una fórmula distinta a la del resto; pues contenía suero de leche en polvo. Sin estos dos puntos se tiene una media aritmética de 666,31 ml de consumo de aditivo con una desviación estándar de 16,40 y un intervalo de confianza de 666,31 ± 7,9 con probabilidad del 95%.

Luego de la corrida experimental, se sabe que el consumo de aditivo (Na_4 EDTA 15%) es 666,31 ml, cuyo 15% es activo; donde 1 ml. de éste, secuestra 0,040 g. de calcio a 90ºC (Dow Chemical Company, 2002), entonces se tiene que la cantidad removida de éste depósito es:

99,94 ml. activo x 0,040 gr Ca./ ml. = 3,99 gr. de Cálcio secuestrado; por medio de la fracción molar del fosfato tricálcico (310 gr./mol) obteniendo 10,33 gr. del mismo, el cual en el rango de temperatura de pasteurización en el que se trabaja, forma parte del

90% del mineral en el depósito, el total de la parte mineral es entonces ≈ 11,47 gr.

Este valor sirve para encontrar la cantidad total del depósito sobre la superficie de las placas del calentador y el tubo de retención partiendo de las observaciones realizadas durante el ensayo, donde es notorio que en el último tramo de la tubería la cantidad de incrustaciones disminuye drásticamente, como se puede observar en las Fig. 4.1 y 4.2.

Fig. 4.1. Foto de la entrada del tubo de retención al final del proceso a 90ºC, se observa una capa blanquecina. Maldonado [2007]

Fig. 4.2. Foto de la salida del tubo de retención al final del proceso a 90ºC, se observa sólo residuos grasos. Maldonado [2007]

Según Tissier [1991] tabla 1, para este rango de temperaturas, el porcentaje de minerales en la costra, es del 40% y el 50 % corresponden a proteínas, es decir 14,34 gr. La suma de la parte mineral y proteica de interés para éste estudio es: **25,82 gr.**

4.2 Aplicación de modelo matemático predictivo.

La desnaturalización de la β-lg. (aprox. 95%), se determina con la ayuda de la Fig. 4.3, que está en relación con las Fig. 2.2 y 2.3.

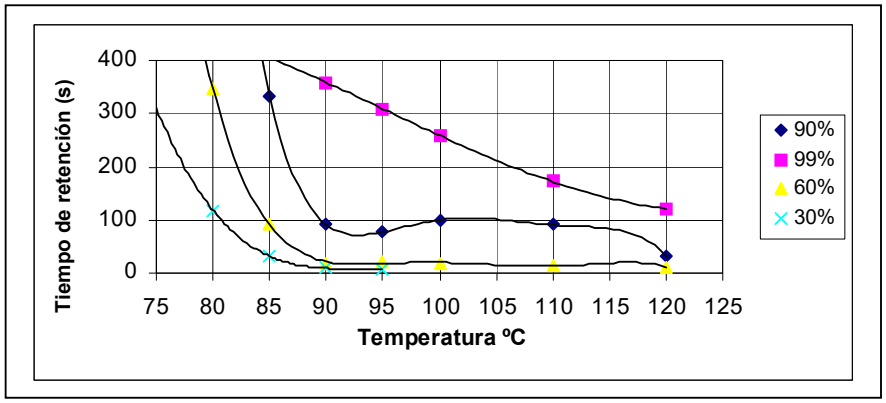


Fig. 4.3. Correlación tiempo de retención, temperatura y grado de desnaturalización de las proteínas del suero.
Maldonado [2006]

Con el dato anterior, se aplica el método analítico, según la ecuación 1 (ver Pág.21), que determina el índice de depósito, en cada etapa del proceso de pasteurización, se elabora una curva tiempo-temperatura del equipo, con el software, simulador de procesos de pasteurización (Taller de Herramientas de Cálculo, Universidad

Politécnica de Valencia, www.upv.es/dtalim/herraweb.htm), como se describe a continuación:

Fig. 4.4. Inicio de programa PASTEURIZACIÓN UPV para evaluar el proceso.
Maldonado [2007]

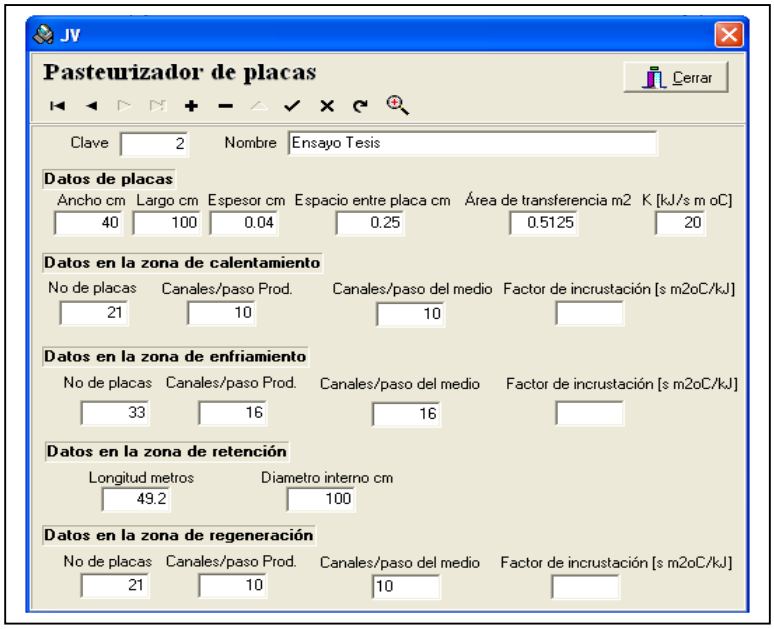


Fig. 4.5. Ingreso de datos de diseño del equipo al programa. Maldonado [2007]

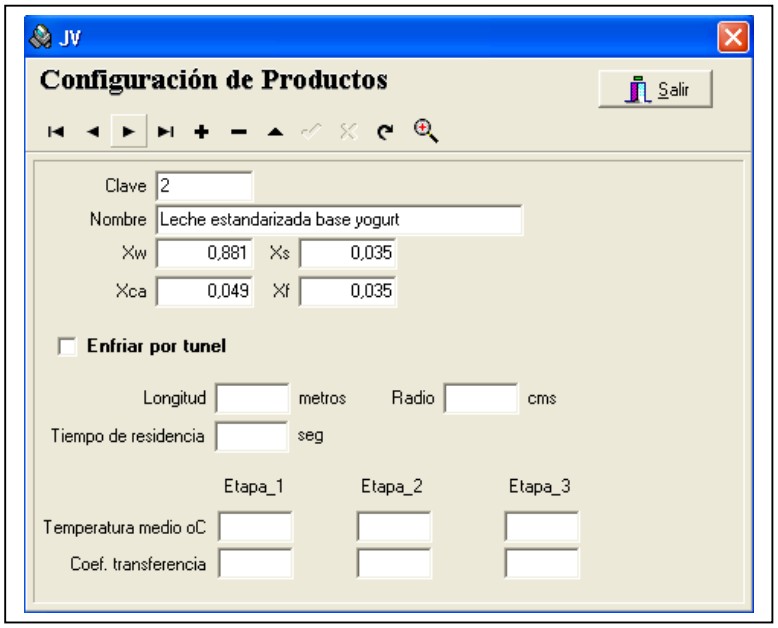


Fig. 4.6. Ingreso de datos del producto al programa. Maldonado [2007]

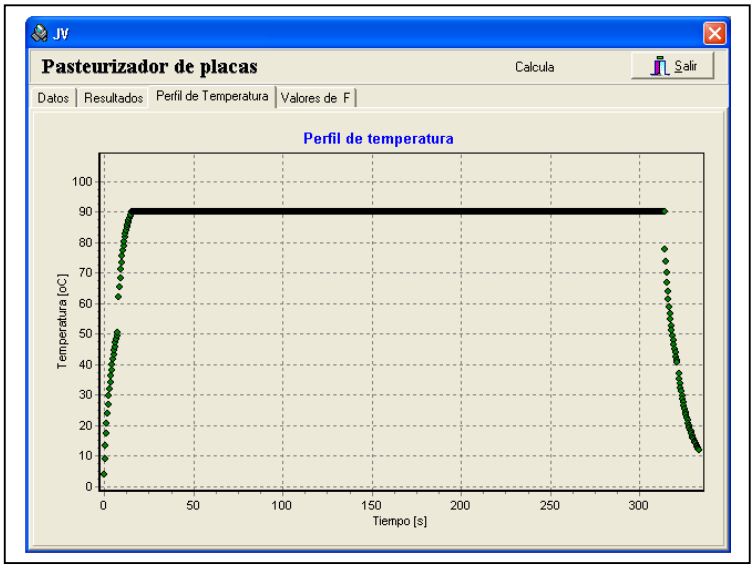


Fig. 4.7 Perfil tiempo-temperatura con retención de 300 segundos a 90ºC.
Maldonado [2007]

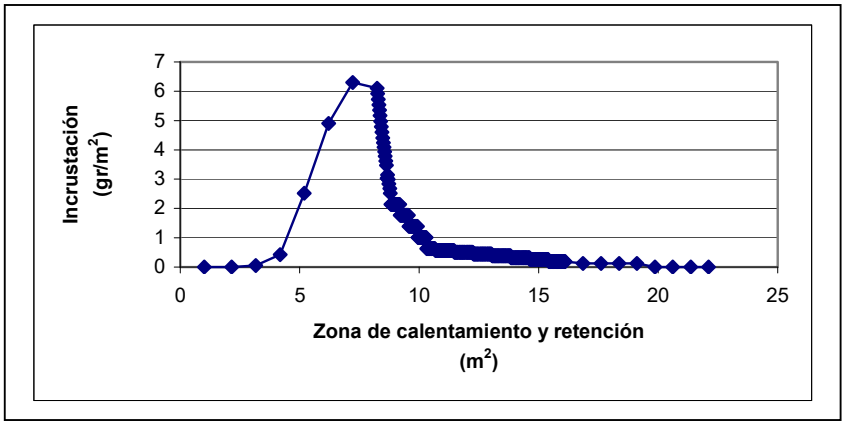


Fig. 4.8 Perfil del área del equipo vs. el índice de depósito. Retención 90ºC y 300 segundos.
Maldonado [2007]

El punto más alto de incrustación se ubica en las últimas placas del calentador previo al tubo de retención; disminuyendo a la salida del mismo y el regenerador; finalmente al integrar la curva antes descrita se obtiene la cantidad total de incrustación, usando **FuncionsWin32.exe**. de **www.lagares.org**.:

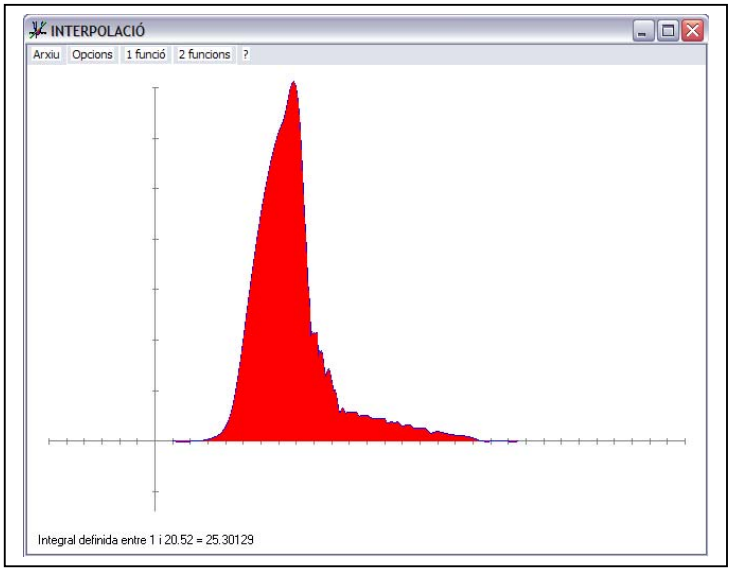


Fig. 4.9 Cálculo de la masa total de incrustación del equipo a 90ºC durante 300 segundos.
Maldonado [2007]

La cantidad total de incrustación m_A de acuerdo al área bajo la curva es igual a: 25,30 gr.

Este valor se aproxima a la cantidad deducida del ensayo de limpieza que fue de 25,82 gr.

4.3 Optimización del proceso de pasteurización.

Como restricciones al proceso se tienen:

- β-lactoglobulina reducida 90%. Valor F de 1.8 min. a 90ºC
- Reducción de E. Coli. F de 3,3 min. a 60ºC
- Reducción de Peroxidasa. F de 0,17 min. a 78ºC
- Reducción de Micrococo termo resistente. F 0,17 min. a 83ºC
- El equipo tiene tres modalidades de trabajo, con tiempos de retención de 20, 150 y 300 segundos.

Como función objetivo se busca minimizar la resistencia térmica por acumulación de incrustaciones en las placas del calentador.

Al introducir los datos anteriores en un gráfico de escala logarítmica de tiempo y temperatura, donde la resistencia térmica debido a las incrustaciones, se incrementa por el efecto que tiene la temperatura sobre la acumulación de depósitos sobre las superficies metálicas, el punto óptimo donde se cumplen todas las restricciones es a 86ºC, con un tiempo de retención de 300 segundos, (ver Fig. 4.10) estos datos se utilizan para evaluar el costo beneficio de operar baja el nuevo régimen, utilizando el software del Taller de Herramientas de Cálculo, Universidad Politécnica de Valencia, www.upv.es/dtalim/herraweb.htm

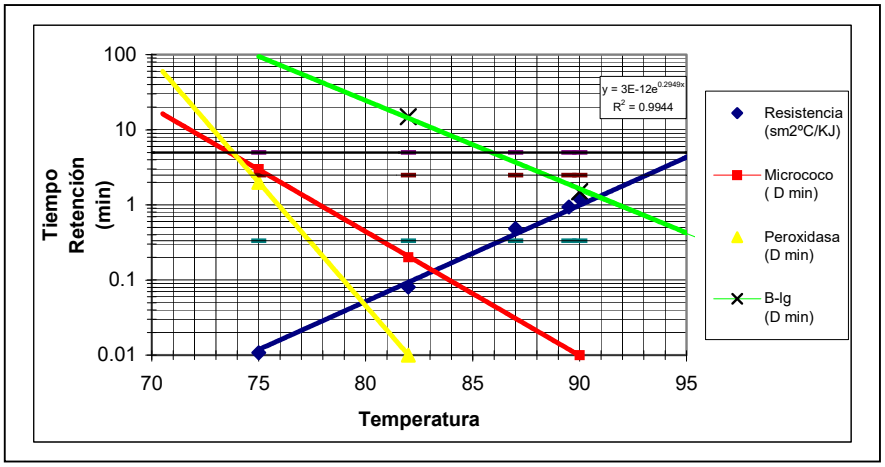


Fig. 4.10 Cálculo del proceso óptimo para el equipo en estudio Maldonado [2007]

Para comparar los costos, primero se introducen los datos del proceso actual a 90ºC, con los siguientes resultados, Fig. 4.11.

Fig. 4.11 Costo/ hora ($155,12) de proceso con retención de 300 segundos a 90ºC, sin incrustación. Maldonado [2007]

El costo/ hora por operar a 90ºC y 300 segundos de retención es de $ 155,12, el cual se incrementa a medida que la superficie de la placa se incrusta, esto ocurre luego de una hora de proceso cuando se ha superado el período de inducción.

Al software se debe introducir el factor de incrustación para el calentador, de esta manera se puede evaluar el costo/ hora de operar con las placas incrustadas, para lo cual se debe integrar el área bajo la curva del proceso con ayuda del software libre **FuncionsWin32.exe**. de **www.lagares.org**, en la Fig. 4.12 entre los 1 y 7,5 m^2 de los 10 pasos de calentamiento, donde se obtiene una masa total de 12,9 gr. de incrustación (ver Fig. 4.12) que para las 20 placas de 0,38 m^2, se tiene: 1.70 gr/ m^2.

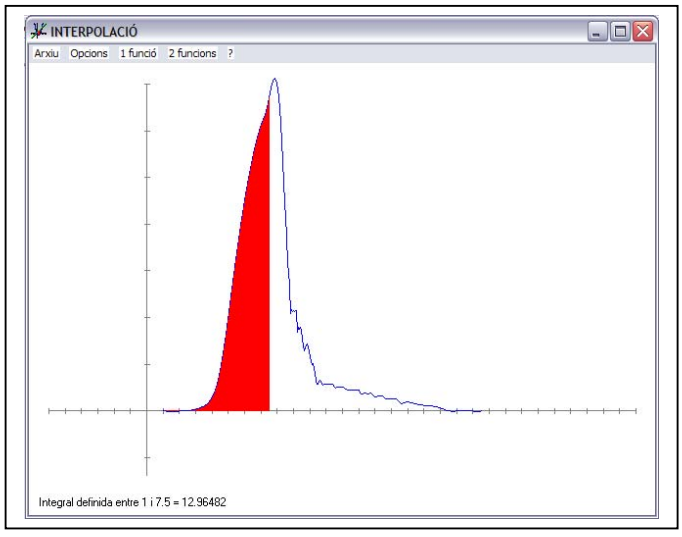


Fig. 4.12 Cálculo de depósito total en el calentador de equipo en estudio.
Maldonado [2007]

Delplace, Leuliet y Walstra [1999], determinaron que la densidad (ρ) del depósito seco, para los pasteurizadores a placas es ρ=380kg/m^3 y aplicando la relación empírica de Delplace y Leuliet [1995], se determina la conductividad térmica del depósito:

$$K = 3{,}73*\left[e^{-2{,}5x10^{-4}*t}\right]+0{,}27 \text{ (W/mºK)} \quad (6)$$

con el tiempo de proceso actual de 300 S. se puede obtener la conductividad térmica del depósito, que es ≈ 1,37 x 10^{-5} KJ/smºC, p.

Al introducir éstos datos en la ecuación 4: $R_A = \frac{\dot{m}}{(K\rho)_A}$ (Pág. 38), junto con la cantidad de depósito calculada en la Fig. 3.12, se obtiene la resistencia térmica de la suciedad R_A = 0,326 sm^{2}ºC/KJ. Esta nueva variable se introduce al software, calculando el costo, Fig. 4.13

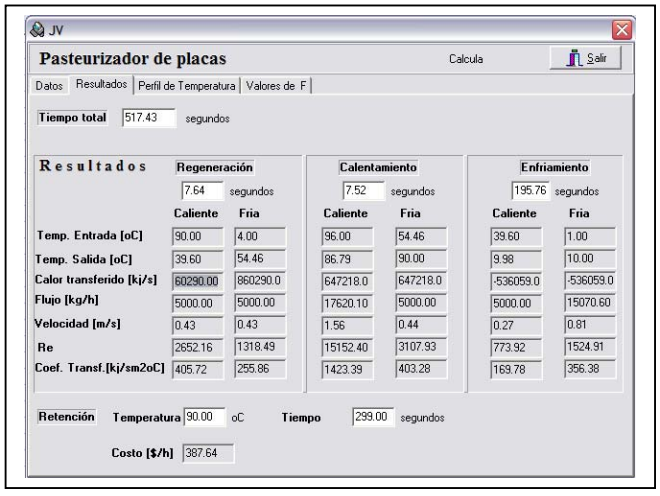


Fig. 4.13 Costo/ hora ($387.64) para el proceso de 300 segundos a 90ºC, factor de incrustación de 0,326 sm^{2}ºC/KJ Maldonado [2007]

El costo/ hora de operación se incrementa significativamente debido a las incrustaciones de la superficie de las placas de calentamiento, es debido a esto que se busca minimizar la cantidad de depósitos, sin afectar la microbiología ni la desnaturalización deseable de las proteínas para la elaboración de yogurt. El proceso propuesto a 86ºC y 300 segundos de retención se evalúa a continuación, primero elaborando una curva de tiempo vs. gr/m^2 de incrustación, como la construida para el proceso actual, en base al perfil de temperatura-tiempo, de acuerdo a la Fig. 4.14.

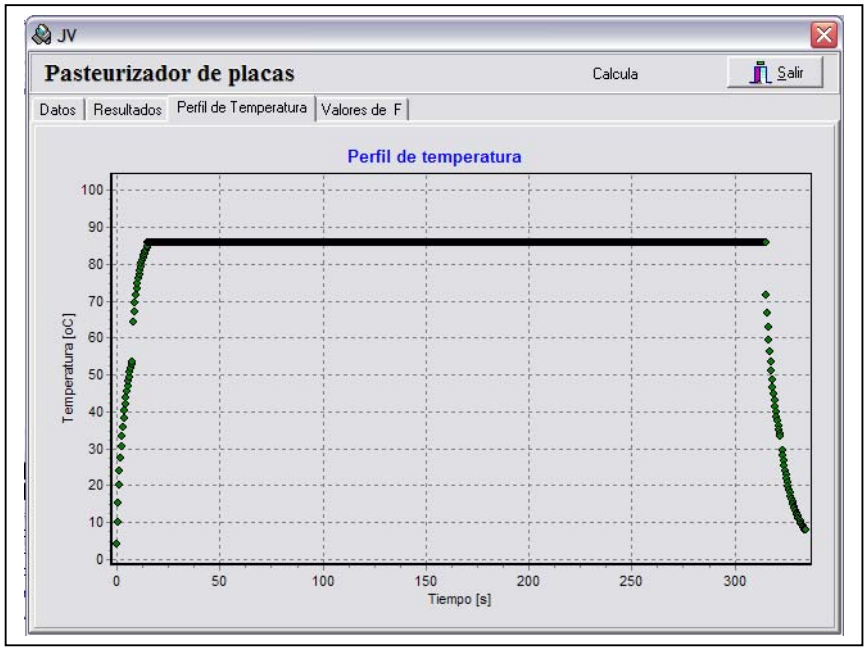


Fig. 4.14 Perfil Tiempo-Temperatura del proceso propuesto con 300 segundos de retención a 86ºC.
Maldonado 2007

A continuación se ilustra el perfil de la concentración de incrustación (índice gr/ m^2) de acuerdo a la temperatura y ubicación dentro del equipo, donde la zona de calentamiento presenta la mayor concentración, debido al diferencial de temperatura que afecta a la β-lactoglobulina presente, Fig. 4.15.

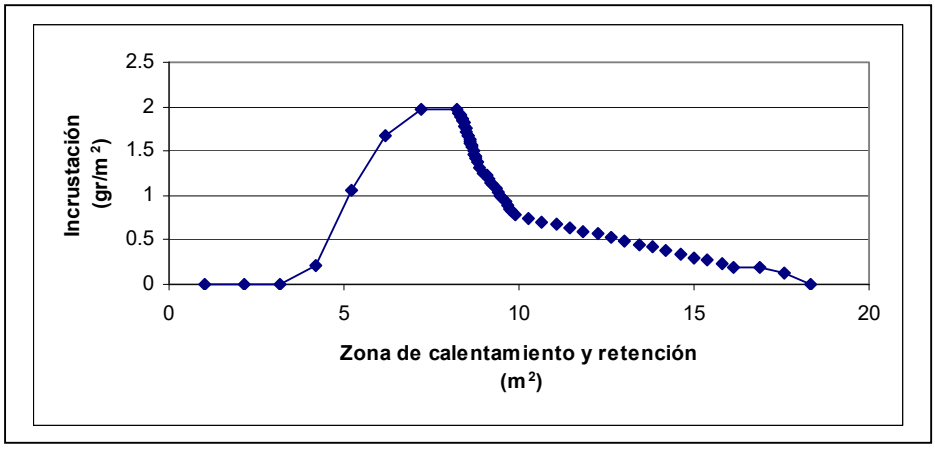


Fig. 4.15 Perfil del área del equipo vs. el índice de depósito.
Temperatura de retención 86ºC y 300 segundos
Maldonado [2007]

El proceso propuesto obtiene una degradación β-lactoglobulina del 90% al final del tubo de retención, con lo cual se garantiza la baja incrustación en las zonas posteriores del equipo (regeneración).

Al aplicar la integral definida entre 1 y 18 m^2 se obtiene la cantidad total de depósito en las zona de calentamiento (20 placas) y la superficie del tubo de retención, a las dos horas de proceso. Fig. 4.16 con ayuda del software **FuncionsWin32.exe**.

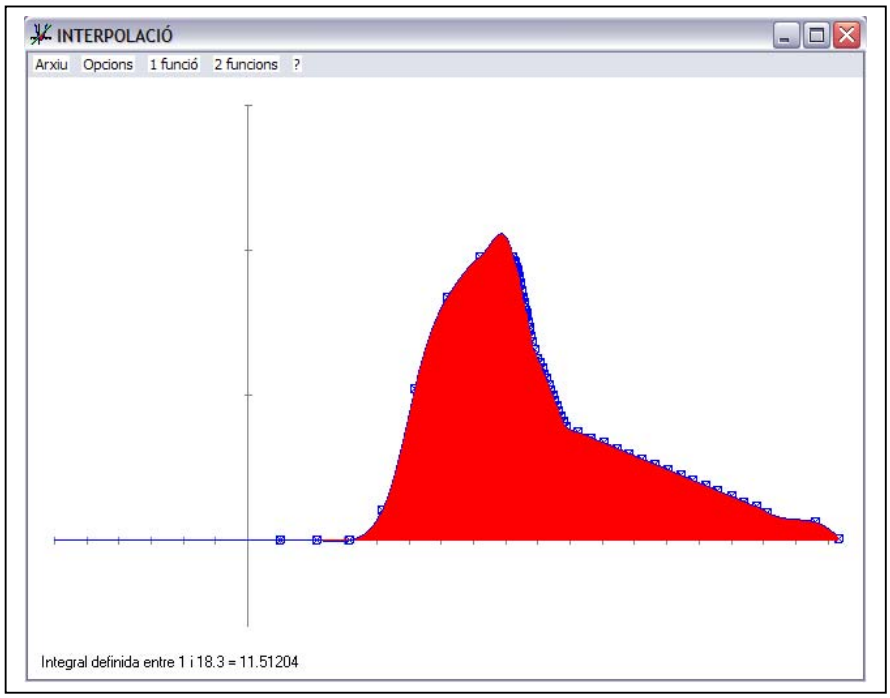


Fig. 4.16 Cálculo de la cantidad neta de depósito para el proceso propuesto a 86ºC y 300 segundos de retención. Maldonado [2007]

La cantidad neta de depósitos de incrustación en el equipo, con la modificación del proceso es de 11,51 gr., lo cual es significativamente menor al actual que es aproximadamente 25 gr.

Cabe indicar que en el proceso con retención a 90ºC se obtiene casi el 95% de degradación de la β-lg, lo cual disminuye la cantidad de proteína reactiva que interviene en el proceso de incrustación, en el proceso a 86ºC, se obtiene menor efecto sobre la misma, pero al pasar a la etapa de regeneración las temperaturas de operación no generan depósitos, que se dan por encima de 75ºC.

Al aplicar la integral definida entre el 1 y 7,5 m2 que corresponden a la zona de calentamiento, se obtiene la cantidad de depósitos que generan resistencia térmica en el intercambiador. Fig. 4.17.

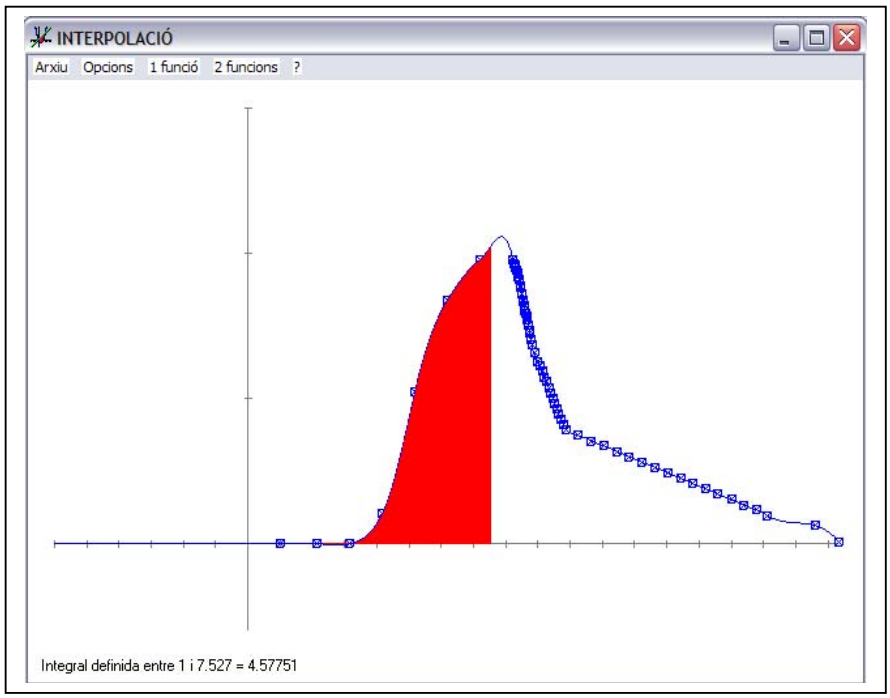


Fig. 4.17 Cálculo de la cantidad neta de incrustación en la zona de calentamiento, para el proceso propuesto. Maldonado [2007]

La cantidad obtenida es 4,57 gr. que es casi la tercera parte de la generada en el proceso a 90 ºC. Con este valor se puede calcular la resistencia térmica que genera el depósito sobre las placas de intercambio, tal como se calculó en la página 60, se tiene la conductividad de: 0.011 $sm^{2o}C/KJ$.

El costo por hora del proceso propuesto se calcula con ayuda del software de pasteurización, para la condición de superficie limpia y posteriormente para la superficie incrustada.

Fig. 4.18 Costo/ hora ($112.94) para el proceso de 300 segundos de retención a 86ºC, con superficies limpias. Maldonado [2007]

Al comparar los costos entre el proceso a 90ºC ($ 155,12 ver Fig. 3.11) y el propuesto ($112,94), se tiene una reducción aproximada del 28% en el costo de operación durante la etapa de inducción (primera hora), período durante el cual la superficie del equipo permanece libre de incrustaciones, la reducción viene dada por la

disminución de temperatura, más no en la diferencia de cantidad de depósitos entre los dos procesos como se describe a continuación.

Fig. 4.19 Costo/ hora ($114,55) para el proceso de 300 segundos a 86ºC, factor de incrustación de 0,011 sm^2ºC/KJ Maldonado [2007]

En el proceso actual el costo/ hora de operación es $ 387,64 en condiciones incrustantes a 90ºC , en tanto que a 86ºC es $ 114,55 . Lo cual equivale a la tercera parte del costo, manteniendo los parámetros de operación desde el punto de vista microbiológico y reológico del producto final, que se puede observar en la interfase de los valores F en el software para el proceso propuesto, Fig. 4.20.

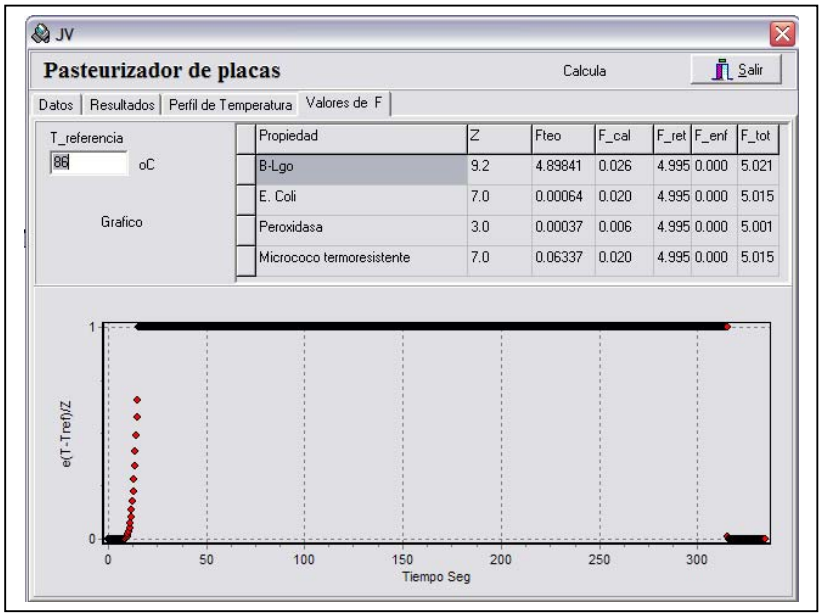


Fig. 4.20 Cálculo de valores F para el proceso propuesto con un tiempo de retención de 300 segundos y 86ºC. Maldonado [2007]

4.4 Comparación de costos, entre el método de limpieza tradicional y el de una etapa.

Partiendo de los datos de costos unitarios proporcionados y del consumo de insumos durante la prueba, se obtiene los siguientes resultados:

Cantidad de insumos consumidos, durante un mes de trabajo:

TABLA 4.

INSUMOS CONSUMIDOS DURANTE EL ENSAYO		
RUBROS	**2 etapas**	**1 etapa**
NaOH 42% (Kg.)	72	72
AC. Nitrico (Kg.)	72	0
Na_4 EDTA 15% (Kg.)		64
Agua (m3)	52	38
Vapor (Ton.)	5	2
Mano de obra (Horas)	33	17

Autor: Maldonado [2007]

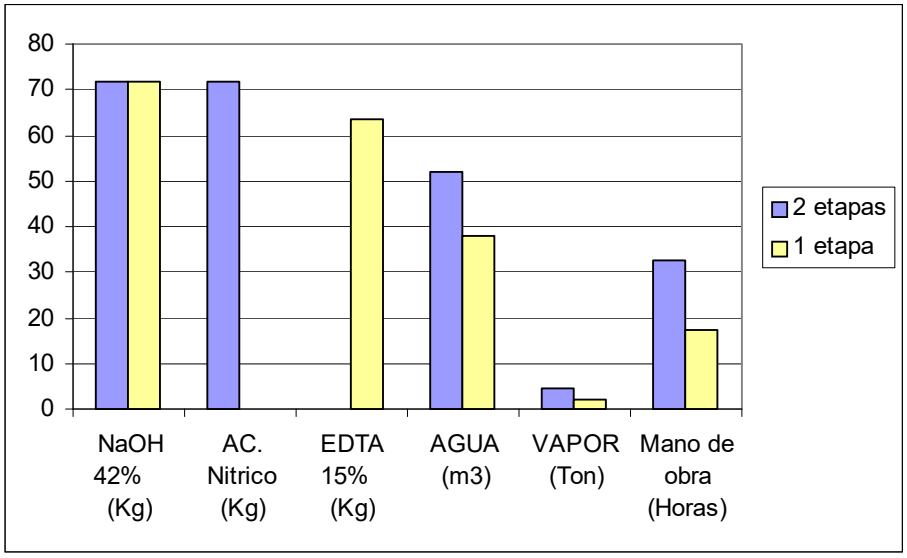


Fig. 4.21. Comparación de consumo de insumos entre los métodos de limpieza evaluados.
Maldonado [2007]

El detalle por cada rubro se describe a continuación:

1 La cantidad de detergente base Hidróxido de Sodio, es la misma en ambos casos, pues es la fuente alcalina utilizada para la remoción de la grasa.

2 Comparando el consumo de aditivo base Na_4 EDTA en el método de una etapa y el de ácido nítrico en el de dos, se tiene una reducción del 11% en peso, a favor del Single Stage.

3 La reducción del consumo de agua es del 27%, al aplicar una etapa de limpieza, pues en cada ciclo se ahorra un enjuague.

4 El consumo de vapor se reduce en un 60%, en la limpieza de una etapa, al no tener que calentar, ni mantener la temperatura de la solución ácida, a diferencia con el método de limpieza en dos etapas.

5 Las horas hombre utilizadas para ésta labor se reduce en un 50%, en la limpieza de una etapa, pues el proceso toma la mitad del tiempo que en el método tradicional.

Lo anterior, traducido a costos:

TABLA 5.

COMPARACIÓN DE COSTOS		
RUBROS	**2 etapas (Dólares)**	**1 etapa (Dólares)**
NaOH 42%	$115	$115
AC. Nitrico	$50	$0
Na_4 EDTA 15%	$0	$162
Agua	$47	$34
Vapor	$102	$46
Mano de obra	$261	$138
TOTAL	**$575**	**$495**
Autor: Maldonado [2007]		

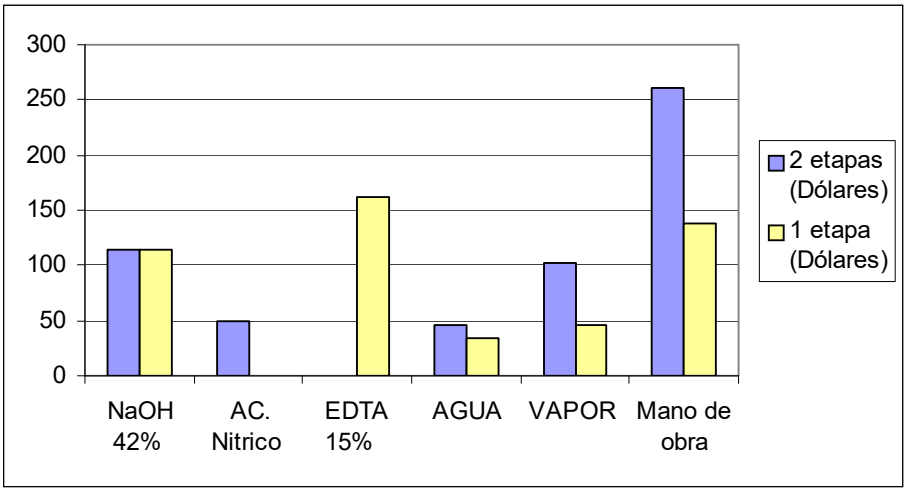


Fig. 4.22. Comparación de costos entre los métodos de limpieza evaluados.
Maldonado [2007]

Para el proceso de una etapa, se debe invertir un 68% más de dinero (dólares) en productos químicos, que se ve compensado con un ahorro de otros insumos (agua y vapor) y mano de obra. Al final

el nuevo proceso, arroja un ahorro del 14%. Sin tomar en cuenta el consumo eléctrico, el ahorro en mantenimiento de los equipos y otros que quedan fuera del alcance de éste estudio.

CAPITULO 5.

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.

1. En relación al modelo matemático evaluado, el resultado es satisfactorio para éste caso de estudio. Con el uso del mismo, se pudo predecir una disminución del 70% en la cantidad neta de incrustación y reconfigurar el proceso. Dichos depósitos incrementan la necesidad de limpiezas y los costos de operación en base a la resistencia térmica Ra.

2. Se implementó el sistema de limpieza en una etapa o Single Stage, al trabajar con una concentración mínima de 0,5% del aditivo (Na_4 EDTA 15%) y del detergente alcalino (NaOH 42%) al 1%.

3. Para aplicar éste tipo de limpieza, hace falta que la planta de proceso cuente con un equipo adecuado para el proceso CIP, que cumpla con los parámetros físicos, de temperatura y acción mecánica. Además de contar con tanques de suficiente capacidad para recuperar las soluciones de limpieza.

4. Desde el punto de vista económico, el procedimiento de limpieza propuesto tiene un costo menor, en comparación al de dos etapas. Sin tomar en cuenta, el consumo eléctrico, mantenimiento de equipo, menor desgaste de los elastómeros (empaques) y sobre todo la posibilidad de poner a producir a equipo durante más horas al día (eficiencia).

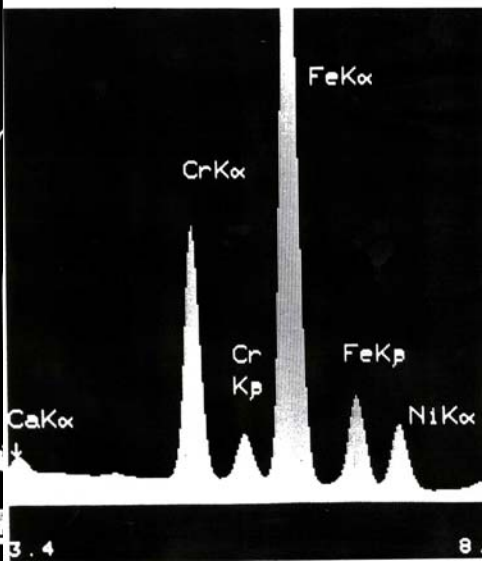
5. Es importante realizar otras evaluaciones, donde el efecto del pH sea tomado en cuenta, pues la velocidad K de la reacción de los depósitos, dependen también de éste parámetro, no evaluado en este trabajo, pues el producto procesado en el ensayo fue estandarizado previo al proceso térmico.

APENDICES

APENDICE A. Journal of the Society of Dairy Technology, Vol. 41, No. 1 de Febrero de 1988

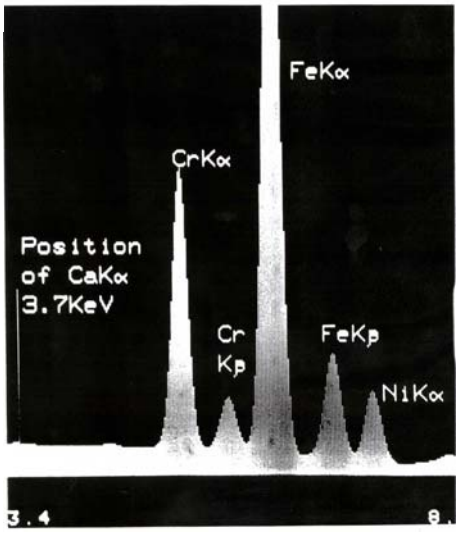
Microfotografía del área de la placa a la salida de la leche, luego de 20 ciclos de ensuciamiento y limpieza de dos etapas (1% NaOH + 0,5% HNO_3)

Espectro del área de la microfotografía de la superficie de placa (limpieza de dos etapas), muestra presencia de calcio



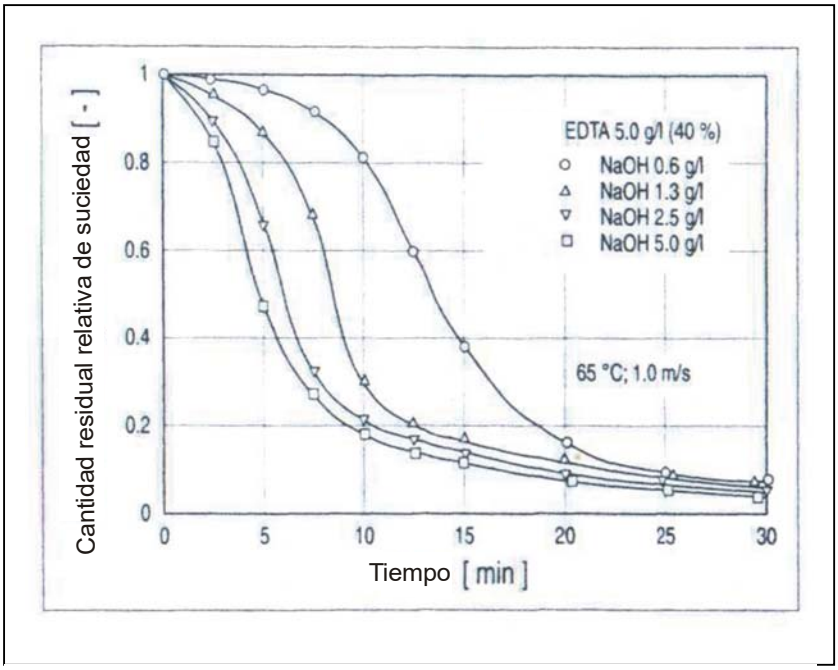
Microfotografía del área de la placa a la salida de la leche luego de 80 ciclos de ensuciamiento y limpieza en una etapa (aditivo EDTA)

Espectro del área de la microfotografía de la superficie de placa (limpieza una etapa), muestra solamente presencia de los componentes de acero



APENDICE B.

DISOLUCIÓN DE SUCIEDAD POR SOLUCIÓN ALCALINA Y SALES DE ETILEN DIAMINO TETRA ACÉTICO (Na_4 EDTA)



[Grasshoff,1995]

APENDICE C.

MÉTODO DE ANÁLISIS

Reactivos: Ácido clorhídrico, 1,0N

Indicador de fenolftaleína

Pastillas indicadoras MERCK 8430

Amoníaco, 10%

Sulfato de Zinc, 0,05M

Procedimiento: Tomar una muestra de 25 ml. de solución, agregar 3 gotas de fenolftaleína y titular con Acido Clorhídrico hasta viraje de violeta a incoloro. Anotar el volumen de HCl gastado (A mililitros).

Cálculo (1): % p/v Soda Cáustica = A ml. de HCl 1,0N gastados x 0,16

Tomar una nueva muestra de 25 ml. de solución, adicionar los A ml. de HCl, sin fenolftaleína, agregar 2 ml. de Amoníaco al 10%, 1 pastilla indicadora MERCK 8430 y titular con Sulfato de Zinc 0,05M, hasta viraje de verde a rojizo. Anotar el volumen de sulfato de zinc gastado (B mililitros).

Cálculo (2): % v/v Aditivo libre = ml. de $ZnSO_4$ 0,05M gastados x 0,21

BIBLIOGRAFÍA

1. Burton, H. “Reviews of the Progress of Dairy Science”. Journal of Dairy Research. London,1988 p. 317 – 330.

2. Burton, H “Utra High Temperature processing of milk products” Ed. Ed. Elsevier Science Inc., London - New York 1988.

3. Bylund, G. “Dairy Processing Hand Book.” Tetra Pak Processing Systems AB. Sweden 1995, p. 75-90; 241-250.

4. Changani, S.D.; Belmar-Beiny, M.T.; Fryer,P.J. “Engineering and Chemical Factors Associated with Fouling and Cleaning in Milk Processing” Ed. Elsevier Science Inc.,New York, 1997.

5. Dannenberg, Fouling – cleaning – sanitising – rising and associated processes at the interface, New York, 1986. p. 573-583.

6. Delplace, F. “A Reaction Engineering approach to the analysis of fouling by Whey Proteins of a six channels per pass plate heat exchanger.” Journal of Food Engineering, 1997, p. 91 – 107.

7. Dow Chemical Company, “Technical Data Versene 100” www.versene.com , consultado el 13 de marzo de 2007.

8. Fox P.F. “Developments in Dairy Chemistry”, Volume 1–4 Applied Science Publishers, London and New York, 1997.

9. Grijspeerdt, K. Mortier, L. De Block, J. Van Renterghem, R. “Applications of modelling to optimise ultra high temperature milk heat exchanger with respect to fouling.” Ed. Elsevier, 2003.

10. Lagares Roset Jordi, “FUNCIONES para Win 32”, www.lagares.org, consultado el 20 de enero de 2007.

11. Maron & Prutton. “Fundamentos de FISICOQUÍMICA.” Limusa Noriega Editores. México, 1994, p. 580 – 600.

12. Singh, R & Helman, D. “Introducción a la Ingeniería de los Alimentos.” Ed. Acribia S.A. Zaragoza (España), 1998 p. 281.

13. UPV Universidad Técnica de Valencia, “Simulación y optimización de procesos de pasteurización en intercambiadores de placas: Jugos y bebidas de frutas” www.upv.es/dtalim/herraweb.htm, consultado el 20 de diciembre de 2006.

14. Wildbrett, G. “Limpieza y Desinfección en la Industria Alimentaria” Ed. Acribia S.A., Zaragoza (España), 2000 p. 34; 67 –97.