



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

“REDISEÑO DE LAS COLUMNAS DE INTERCAMBIO IÓNICO CATIONICO EN
UN PROCESO DE PRODUCCION DE GRENETINA”

T E S I N A

Que para obtener el título de:

INGENIERO QUÍMICO

Presenta:

Héctor Miguel Angel Carbajal Contreras

Director:

Dr. César Pérez Alonso

Índice General

RESUMEN	4
CAPITULO 1	5
1.0 Introducción	5
1.1 Historia de la grenetina.	7
1.1.1 La grenetina.....	9
1.2 Principales Propiedades de la grenetina	13
1.2.1 Bloom	15
1.2.2 Viscosidad.....	20
1.2.3 Conductividad y Cenizas	21
1.3 Intercambio iónico en la grenetina	23
1.3.1 Proceso de producción de grenetina.....	23
1.3.2 Generalidades de unidades Intercambio iónico.....	30
1.3.3 Proceso de intercambio iónico en la grenetina	39
CAPITULO 2	42
Justificación, objetivo general y metodología	42
2.1 Justificación	42
2.2 Objetivo general	43
2.3 Metodología	44
Parámetros de diseño de las columnas de intercambio iónico	44
3 Resultados y discusión.....	56
3.1 Rediseño	56
3.2 Economía del nuevo proceso.	64
3.3 Instalación y Puesta en marcha.	68
3.4 Conclusiones.....	72
BIBLIOGRAFIA.....	74

AGRADECIMIENTOS

A Dios,

Por haberme dado la vida y permitirme llegar hasta este punto, completamente satisfecho de mi labor como Ingeniero Químico.

A mi madre y hermana

Por haberme apoyado en todo momento, por brindarme palabras de aliento, por motivarme y orientarme en cada decisión importante a lo largo de mi vida.

A mi padre.

Por haberme inculcado los principios y valores que hoy rigen mi vida, y haberme mostrado el camino correcto para lograr las cosas.

A mis Abuelos y tíos.

Por haberme dado un ejemplo a seguir y por haberme brindado su apoyo incondicional.

Al Ing. Jorge Eduardo Ocaña,

Por el apoyo y orientación invaluable a través de mi desarrollo profesional, por haberme brindado la oportunidad y la confianza en múltiples proyectos que han contribuido a mi realización como Ingeniero Químico.

Al Dr. César Pérez Alonso,

Por ser un gran profesional, por su amabilidad, buena disposición, paciencia, y sobre todo por el tiempo otorgado durante el desarrollo de esta tesina, mi más sincero agradecimiento.

RESUMEN

La operación de intercambio iónico en el proceso de grenetina es una de las operaciones unitarias más importantes en la cadena de creación de valor de la grenetina, debido a que es la responsable de mejorar y mantener algunos de los parámetros de calidad de mayor importancia para los clientes.

La optimización del proceso de intercambio iónico catiónico surge del constante incremento de los precios del agente de regeneración, de los consumos altos de agua limpia en la operación, así como la necesidad del reemplazo de equipos con deterioro por el tiempo.

El presente trabajo presenta la implementación de un nuevo sistema de intercambio iónico catiónico que tuvo como objetivo la disminución del costo de la operación y una mejora en la eficiencia de intercambio, esto se hizo mediante una reingeniería de las condiciones hidráulicas y de la disposición de los flujos de alimentación y regeneración.

Con el nuevo diseño se logró disminuir la caída de presión a través del lecho en un 20%. La nueva distribución de flujos y regeneración del proceso permitió la disminución de químicos de regeneración en un 48%.

La eficiencia operativa del proceso fue mejorada considerablemente, incrementando el tiempo de vencimiento de la columna, lo que derivó en una disminución del costo operativo en un 54%, esto representa un ahorro anual de aproximadamente 6 millones de pesos. Toda esta nueva operación sigue cumpliendo con los requisitos de calidad en el producto que el mercado demanda.

CAPITULO 1

1.0 Introducción

El continuo desarrollo de la industria de alimentos, la integración de nuevos bloques económicos en un entorno global, trae consigo un ambiente cada vez más competitivo, que exige la adaptación a modelos más eficientes y sustentables de producción y la irrupción de nuevas tecnologías o aplicaciones en los procesos de las empresas.

Dentro de un mercado competitivo la empresa reconoce la necesidad de optimizar y mantener las ventajas competitivas y comparativas, con el fin de preservar el nivel de utilidad y la subsistencia a largo plazo de la misma. Por lo que el aumento de la eficiencia operativa y sustentabilidad de las diferentes operaciones unitarias en un proceso de producción es imperativo.

La empresa en donde se realizó el proyecto de optimización es de origen alemán con más de 175 años de especialización en la producción de grenetina y péptidos de colágeno, con veintiséis plantas alrededor del mundo, siendo así la empresa líder del mercado. Con el fin de mantener su liderazgo, una de las directrices estratégicas de la empresa es la aplicación de innovación y sustentabilidad en sus procesos, de tal forma que sean más eficientes y con el menor impacto ambiental y social posible.

Los procesos de creación de valor para la grenetina desde la gestión de materia prima hasta entrega del producto al cliente y el seguimiento de su funcionalidad, deben ser constantemente monitoreados mediante indicadores de desempeño que permitan controlarlos y mejorarlos.

Dentro de la cadena de creación de valor está el proceso de transformación de la materia prima hasta grenetina, este proceso implica la integración de diferentes procesos y operaciones unitarias, cada una de estas tiene consumos diversos, energéticos, químicos, consumibles y de mano de obra.

Cada una de las operaciones de transformación tiene indicadores de desempeño relacionados directamente con el impacto en la productividad y costeo de la misma. Estos indicadores deben ser monitoreados con el fin de mantenerlos bajo control y reconocer tendencias de desviación. Estos indicadores permiten la clasificación de los mayores impactos al costeo y así la detección de áreas de oportunidad para reingeniería e innovación.

Es de vital importancia la detección de oportunidades de aplicación de nuevas tecnologías y proyectos de reingeniería que estén alineados con las directrices estratégicas de la empresa.

Una de las operaciones de transformación con importancia sobre el costo de producción y con un aspecto ambiental significativo es el proceso de intercambio iónico, este proceso consume una importante cantidad de químicos de regeneración, agua y resina.

Los equipos de intercambio iónico catiónico anteriores a los expuestos en el presente trabajo, contaban con diseños y tecnologías de más de 40 años, por lo que derivado del análisis y comparativa de sus indicadores de desempeño, se condujo a la generación de una reingeniería con el fin de incrementar la eficiencia operativa y mitigar de forma importante el aspecto ambiental que representa su operación.

El presente trabajo hace descripción del proceso de reingeniería de la operación de intercambio iónico catión y de los resultados obtenidos.

1.1 Historia de la grenetina.

La gelatina o grenetina alimenticia (término acuñado en México) ha tenido una larga y exitosa historia. En tiempos antiguos fue empleado como adhesivo natural y a través de los años su fabricación se convirtió en un proceso complejo con diversas aplicaciones. (Schrieber y Gareis, 2007).

Existe evidencia de la producción de adhesivos naturales de la extracción de colágeno de pieles de origen animal de hace más de 8000 años. Arqueólogos han establecido mediante análisis químicos y microbiológicos llevado a cabo en el instituto Weizmann en Israel con muestras provenientes de cuevas cerca del Mar muerto, que los habitantes de estas, conocían el poder adhesivo del colágeno y era utilizado en diversas aplicaciones. (Schrieber y Gareis, 2007).

Unos 3000 años después, los antiguos egipcios conocían bien la funcionalidad del colágeno y lo utilizaron como adhesivo de madera. Existe evidencia en Deir el Bahari y en Luxor del uso del adhesivo de origen animal, algunos textos egipcios indican la preparación de este adhesivo a través de su extracción de pieles y huesos. (Schrieber y Gareis, 2007).

Después en la corte de Enrique VIII de Inglaterra en el siglo XVI, la gelatina comenzó a considerarse como un lujo en la comida, durante varios siglos se preparaban extravagantes platillos con gelatina en la corte y en las celebraciones aristócratas. Y fue así como se comenzó a estudiar más sus propiedades nutricionales. (Schrieber y Gareis 2007).

No fue sino hasta la época napoleónica cuando la gelatina como alimento comenzó a popularizarse y producirse en gran escala, con el bloqueo de los británicos a los puertos de Francia durante las guerras napoleónicas el suministro de carne o alguna fuente de proteína para la población se vio mermada, por lo que políticos y científicos estuvieron en busca de algún producto alternativo, este producto fue la grenetina. (Schrieber y Gareis, 2007).

Se creó una comisión de investigación encabezada por el químico d'Arcel, se realizó una compilación de los métodos de producción de la grenetina. La grenetina como una fuente de proteína fue investigada y los métodos de producción fueron mejorados, esto trajo como consecuencia la producción industrial de la grenetina. La primera compañía en producir grenetina a escala industrial fue Coignet & Cie., fundada en 1818 en Lyons, Francia. Esta empresa realizó muchas mejoras en el proceso, utilizando por primera vez la carnaza como materia prima e introdujo el proceso de secado de hojas de grenetina, ya que en un principio el producto no era vendido en forma de granulada. (Schrieber y Gareis 2007).

Al pasar de los años, más aplicaciones para la grenetina fueron surgiendo, comenzando la fabricación de cápsulas para contener y dosificar de manera controlada los fármacos, después la fabricación de películas para la impresión de fotografías. El uso de la grenetina en una diversidad enorme de productos y la invención de la gelatina (grenetina con sabor) para su aplicación en una amplia gama de postres y productos de confitería, hasta últimamente con aplicaciones de los péptidos de colágeno en el mercado del cuidado personal, belleza, y salud, le ha otorgado un alto valor agregado en el mercado.

Hoy en día la grenetina es un producto moderno con una variedad inmensa de aplicaciones, siendo así un elemento esencial de nuestra vida diaria. Sin embargo, a pesar de este sin número de aplicaciones, no todas las propiedades funcionales de la grenetina han sido estudiadas por completo, la gran versatilidad de la grenetina ha mostrado que su futuro apenas está por comenzar.

1.1.1 La grenetina

La grenetina es un ejemplo fascinante de lo multifuncional que puede ser la naturaleza de las proteínas. El contenido esencial de grenetina es proteína, su contenido está alrededor de un 85% a 92% mientras que el resto son sales minerales y humedad que permanece después del proceso de secado. La grenetina forma soluciones coloidales en el agua, de hecho dentro de la fisicoquímica está considerada como una de las “soluciones coloidales ideales”. Por lo tanto, la gelatina es un hidocoloide. Aparte de la gelatina, la pectina, la carragenina, la goma arábiga y otras también son consideradas como hidocoloides, sin embargo la funcionalidad de estas últimas en diversas aplicaciones no son comparables con la gelatina. (Schrieber y Gareis 2007).

El concepto de pureza para una sustancia homogénea está muy arraigado a la idea de la presencia en una sola especie química y que cualquier otra se considera como impureza, sin embargo, es algo que no aplica en la grenetina, ya que sus componentes difieren en peso molecular, en composición y estructura con relación a los puntos terminales de la proteína. Por tanto, el concepto de pureza en la grenetina es más complicado y necesita detalladas consideraciones. (Ward y Courts, 1977).

De tal forma que el colágeno no es una sustancia uniforme u homogénea, sino que es un conjunto de varias proteínas. En contraste con la mayoría de las proteínas de forma globular esférica, el colágeno tiene una conformación lineal en forma de fibra. (Schrieber y Gareis 2007).

La conversión del colágeno a gelatina constituye la esencial transformación que ocurre en la industria de la gelatina, esta ocurre por la hidrólisis controlada del colágeno de origen animal, la cual puede ser piel de bovino, porcino y hueso. (Ward y Courts, 1977).

Este proceso de hidrólisis controlada resulta en la diversidad de pesos moleculares, y los puntos terminales de las proteínas y la concentración de aminoácidos. Como cualquier otra proteína, el colágeno muestra elementos estructurales primarios, secundarios y terciarios, también una estructura cuaternaria propia de una proteína oligomérica, caracterizadas por tener múltiples cadenas de polipéptidos o subunidades. (Ver Fig. 1)

La estructura primaria del colágeno tipo 1 utilizado en la manufactura de galletina, comprende aproximadamente 1014 aminoácidos que están unidos en forma de cadena con un peso molecular aproximado de 100000 g/mol.

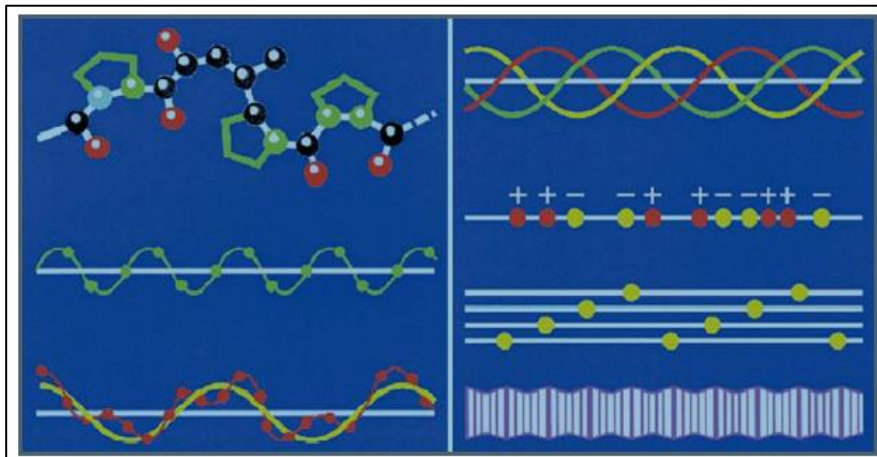


Figura 1 Pasos en la formación del colágeno. (Schrieber y Gareis 2007).

El colágeno está construido con 20 aminoácidos principalmente, de los cuales solo 9 son de los designados como esenciales para el humano. Solamente la glicina constituye aproximadamente 33% del total de aminoácidos que componen el colágeno y entre la hidroxiprolina, la propilina cerca del 22%, estos dos últimos aminoácidos son responsables de la estructura secundaria (Tabla 1). Estos aminoácidos limitan la rotación de la columna principal del colágeno, dándole estabilidad a la triple hélice.

El grupo hidroxilo de la hidroxiprolina juega un papel muy importante en la estabilización de la triple hélice y está muy relacionado con la fuerza de gelificación. (Schrieber y Gareis, 2007).

Esta estructura de triple hélice, representa los elementos básicos de la construcción del colágeno de tejido. Esta estructura tiene aproximadamente 3000 nm de longitud y un diámetro aproximado de 1.5 nm de 4 a 8 moléculas de colágeno en una sección transversal forman la unidad básica llamada fibra de colágeno. Toda la estructura es estabilizada y reforzada por los enlaces entrecruzados en la forma de enlaces covalentes. (Schrieber y Gareis, 2007)

El proceso de pretratamiento de la materia prima para la producción de grenetina, tiene por objetivo hacer viable la extracción del colágeno mediante la hidrólisis controlada del mismo, con soluciones alcalinas, ácidas o una combinación de ambos procesos.

Existen una generalización en los tipos de grenetina, el tipo **A** y el tipo **B**, que en general dependen del tipo de proceso de hidrólisis llevada a cabo; i) **A** para el proceso ácido y, ii) **B** para el proceso alcalino. La distribución de aminoácidos para cada tipo se encuentra en la tabla 1, así como la distribución de pesos moleculares en la figura 1.1. Esta diferencia en la distribución de pesos moleculares y concentraciones de algunos aminoácido importantes como la propilina e hidroxiprolina, tiene un efecto muy importante en las características fisicoquímicas de la grenetina, principalmente la viscosidad y el poder para gelificar, este puede ser entendido como la tensión superficial medida bajo condiciones especiales, en la industria de la gelatina se conoce a este parámetro como Bloom.

Generalmente los procesos alcalinos tienen un perfil de viscosidad mayor en comparación con los procesos ácidos, mientras que estos últimos tienen mejor perfil de Bloom.

Tabla 1 Composición de aminoácidos de gretinas y colágeno residuos por cada 1000 residuos. (Schrieber y Gareis 2007).

Amino Acid	Gelatine Type A	Gelatine Type B	Type 1 collagen (cattle)
Alanine	112	117	114
Arginine	49	48	51
Asparagine	16	0	16
Aspartic acid	29	46	29
Cysteine	–	–	–
Glutamic acid	48	72	48
Glutamine	25	0	25
Glycine	330	335	332
Histidine	4	4.2	4.4
Hydroxyproline	91	93	104
Hydroxylysine	6.4	4.3	5.4
Isoleucine	10	11	11
Leucine	24	24.3	24
Lysine	27	28	28
Methionine	3.6	3.9	5.7
Phenylalanine	14	14	13
Proline	132	124	115
Serine	35	33	35
Threonine	18	18	17
Tryptophan	–	–	–
Tyrosine	2.6	1.2	4.4
Valine	26	22	22

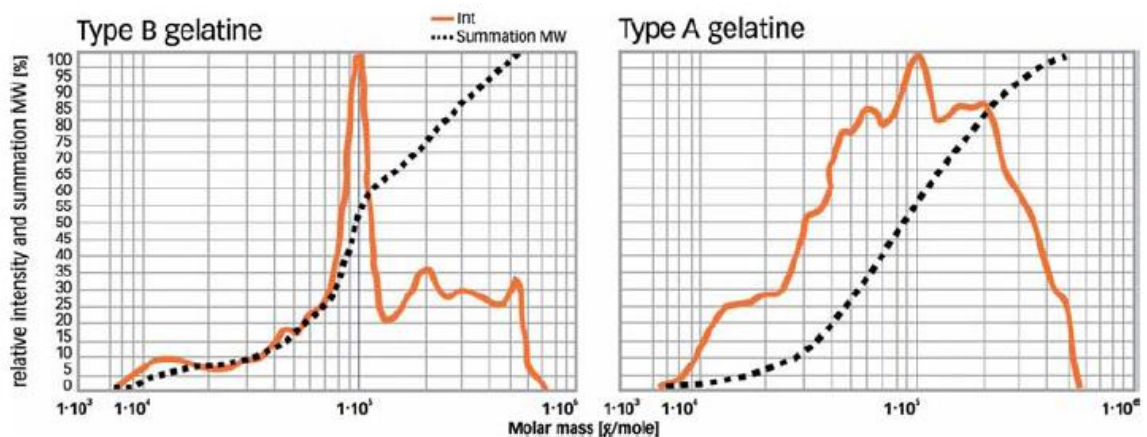


Figura 1.1 Distribución molecular típica de gretina de alta calidad tipo **A** y **B**. (Schrieber y Gareis 2007).

1.2 Principales Propiedades de la grenetina

Las propiedades funcionales de la gelatina pueden ser divididas en dos grupos. La primera son propiedades que están relacionadas con la gelificación: el poder de gelificación (bloom), tiempo de gelificación, temperaturas de fusión y viscosidad. La segunda está relacionada con los efectos superficiales de la gelatina, estas propiedades por ejemplo son: la estabilización de espumas y emulsiones, propiedades de encapsulación, las propiedades adhesivas y de disolución. (Schrieber y Gareis, 2007)

La presencia de muchos diferentes grupos ionizables en la gelatina, traen consigo el comportamiento anfótero de la gelatina. Generalmente para la gelatina comercial la fracción total de grupos carboxilo que son ionizables dependerá mucho del proceso de producción. Debido a que la gelatina de distintos procesos de producción tiene diferentes proporciones de grupos ácido/base cada tipo de gelatina tiene distinto punto isoeléctrico. (Ward y Courts, 1977).

La existencia de grupos con carga provoca la interacción entre las moléculas vecinas de la gelatina en disolución, entre las moléculas de gelatina y el solvente y entre las diferentes partes de la misma molécula de gelatina dado, que las cadenas de polipéptidos son flexibles. (Ward y Courts, 1977)

La magnitud de los efectos por los grupos cargados varían de acuerdo con el pH, y también dependen de la composición iónica total (electrolitos agregados o sales remanentes del proceso de producción). (Ward y Courts, 1977)

Después del proceso de pretratamiento de la materia prima que contempla una hidrólisis controlada, las condiciones del proceso de producción también pueden ocasionar una hidrólisis extra, ésta deriva en modificaciones a la distribución molecular y por tanto a sus propiedades. Esta hidrólisis a la que está sujeta la gelatina a través del proceso de producción depende principalmente de tres factores, temperatura, pH y el tiempo de exposición ante estos factores, esto está ilustrado en la figura 1.2.

De acuerdo con este comportamiento, los productores y los usuarios de la gelatina deben evitar estas condiciones para evitar la hidrólisis del producto y la disminución de sus propiedades de gelificación y viscosidad. (Schrieber y Gareis, 2007).

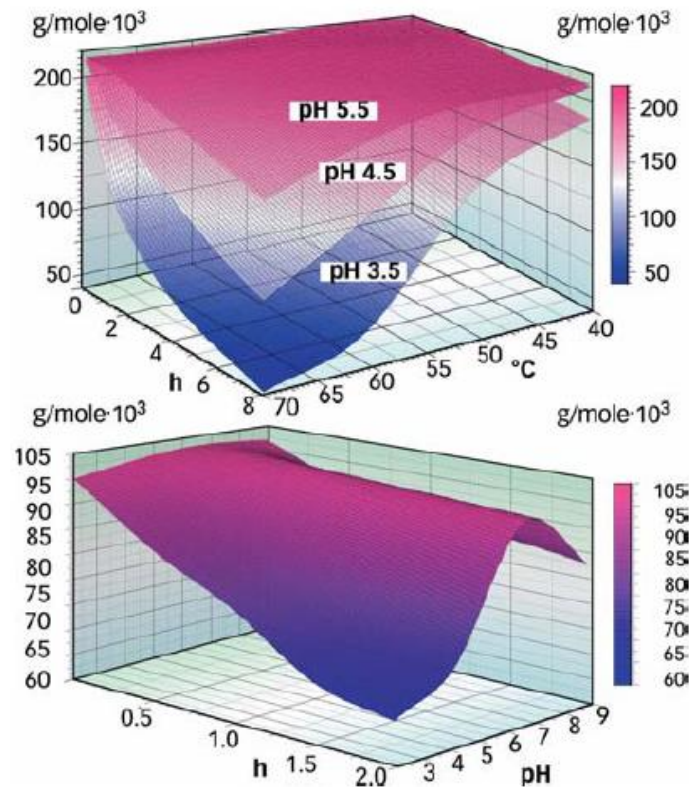


Figura 1.2. Hidrólisis de la gelatina en función de la temperatura, tiempo y pH, representado por la distribución de pesos moleculares, arriba gelatina tipo B y abajo gelatina tipo A @65°C (Reinhard Schrieber y Herbert Gareis 2007).

La gelificación, viscosidad y propiedades superficiales están muy relacionadas con la estructura del colágeno, tamaño molecular y temperatura del sistema.

La gelatina como se ha mencionado anteriormente, es una mezcla de diferentes cadenas poliméricas con diferentes tamaños, debido a esto no son soluciones reales, en vez de esto, forma soluciones coloidales o soles, bajo condiciones de enfriamiento el sol tiende gelificarse, y bajo el calentamiento regresa a formar el sol. Esta reversibilidad teórica es por mucho una de las más importantes propiedades de la gelatina.

1.2.1 Bloom

Cuando una solución caliente de gelatina comienza a ser enfriada, la viscosidad comienza a incrementarse rápidamente y en un tiempo, casi imperceptible, el líquido cambia a gel, si la concentración es suficiente y la temperatura lo suficientemente baja. Dentro de los agentes formadores de gel de origen natural, (muchos de los cuales son carbohidratos), la gelatina guarda una gran versatilidad en sus aplicaciones, formando geles estables en un intervalo amplio de pH por sus características anfóteras, es decir su habilidad de comportarse como ácido o como base, además de no necesitar la adición de ningún coadyuvante o especie química. (Ward y Courts, 1977).

El bloom puede ser entendido como la tensión superficial que tiene el gel, derivada de su gelificación, este parámetro es uno de los principales parámetros de calidad para la gelatina. El proceso de medición de este parámetro surgió después de que el científico Oscar T. Bloom, patentara un equipo para probar la tensión superficial de los geles y adhesivos, este fue patentado en Junio de 1925. El valor del bloom es el peso en gramos que se requiere para hundir un pistón de ciertas dimensiones 4 mm a través del gel, deformando así la superficie de la gelatina. El estándar internacional de la solución de gel para llevar a cabo esta prueba debe contener 6.67 % de grenetina, dejándola gelificar por 17 horas a una temperatura de 10°C.

Los valores estándar de bloom van de 50 g a 300 g, el intervalo de 200-300 es considerado como alto bloom, 100-200 como bloom medio y menor a 100 como bajo bloom. (Schrieber y Gareis 2007).



Figura 1.3 Instrumentos para la medición de bloom (Schrieber y Gareis 2007).

La gelatina de alto bloom se caracteriza por tener altos punto de fusión y gelificación, así como una mayor rapidez en la formación del gel, generalmente tiene una mejor apariencia en términos de color, transmitancia y olor. También entre mayor sea el bloom, menor es la cantidad de gelatina requerida en aplicaciones para llegar a la firmeza requerida. (Schrieber y Gareis 2007).

La firmeza del gel o bloom describe la estructura o red formada por los enlaces puente de hidrogeno entre las moléculas colágeno. Herman y Gerngross (1938) fueron los primeros en sugerir que la gelatina en gel puede considerarse como una red tridimensional de moléculas de colágeno, con solvente (agua) entre sus intersticios, esto de acuerdo con análisis de difracción de rayos X. Unos años después, Meyer (1942) estableció que los enlaces puentes de hidrógeno jugaban un papel predominante en la cinética de formación y firmeza del gel. (Ward y Courts, 1977).

Cuando la gelatina es enfriada de manera gradual, la movilidad de sus moléculas comienza a disminuir y comienzan a formarse agregados ramificados que comienzan a crecer en tamaño y subsecuentemente forman el gel, las interacciones intermoleculares como lo la hidrofílicas e hidrofóbicas comienzan a hacerse presentes, el proceso de relación se esquematiza en la figura 1.4.

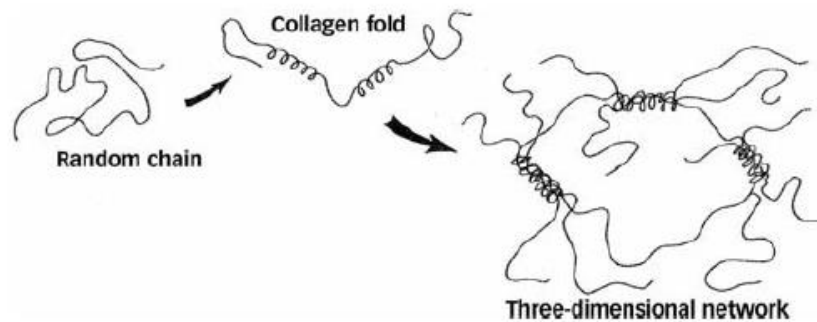


Figura 1.4 Modelo de formación del gel. (De sol a gel con efecto de temperatura. (Schrieber y Gareis 2007).

El proceso térmico en el cual se disminuye la temperatura para comenzar la gelificación también juega un papel importante en el resultado de bloom, entre más rápido sea el enfriamiento de la solución de gelatina, menor será el resultado de bloom, tal y como los muestra la figura 1.5 y 1.6

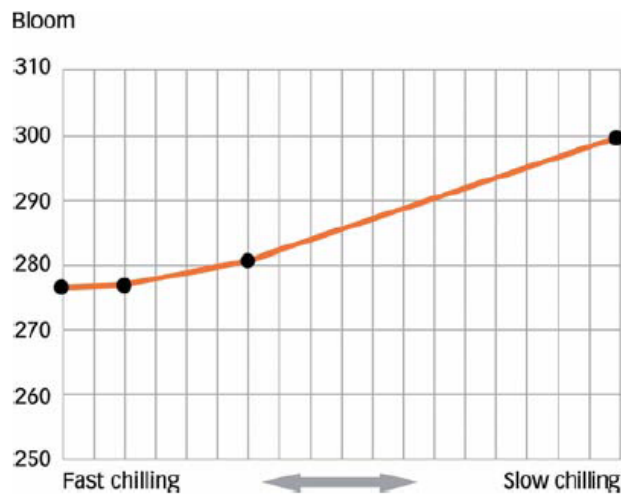


Figura 1.5 Influencia de la tasa de enfriamiento en el proceso de gelificación @ 6.67%. (Schrieber y Gareis 2007).

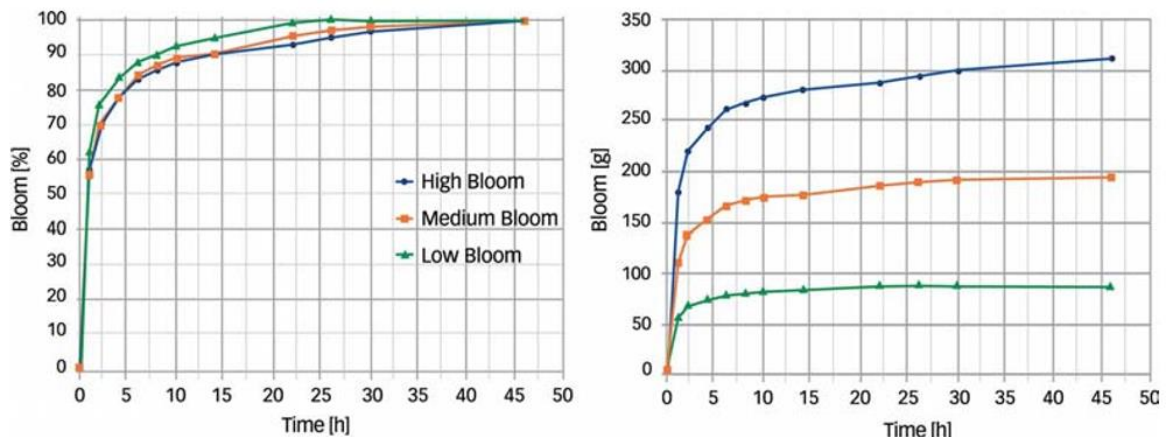


Figura 1.6 Variación del bloom como función del tiempo bajo enfriamiento y sus valores absolutos. (Schrieber y Gareis 2007).

Una vez que los efectos de la temperatura, tasa enfriamiento y tiempo han sido controlados y estandarizados en el proceso de medición, corresponde analizar brevemente los factores químicos que intervienen en una modificación del resultado del bloom y por ende en su desempeño en su aplicación final.

Muchas de las modificaciones por agentes químicos se deben a la aplicación, por ejemplo, en la industria farmacéutica, fotográfica, cosmética y en algunas aplicaciones de la alimenticia. Generalmente, la gelatina puede ser modificada vía sus puntos reactivos amino, carboxilo e hidroxilo. (Schrieber y Gareis 2007).

Varios grupos químicos adicionados en la aplicación pueden modificar las propiedades de la gelatina como aldehídos, sulfonas, amidas, cianatos, metales y no metales con carga o momento dipolar, modifican las propiedades de gelificación, ya que afectan la interacción de los enlaces puente de hidrógeno y las fuerzas intermoleculares, que en el mayor de los casos resulta en un debilitamiento en la formación del gel. (Schrieber y Gareis 2007).

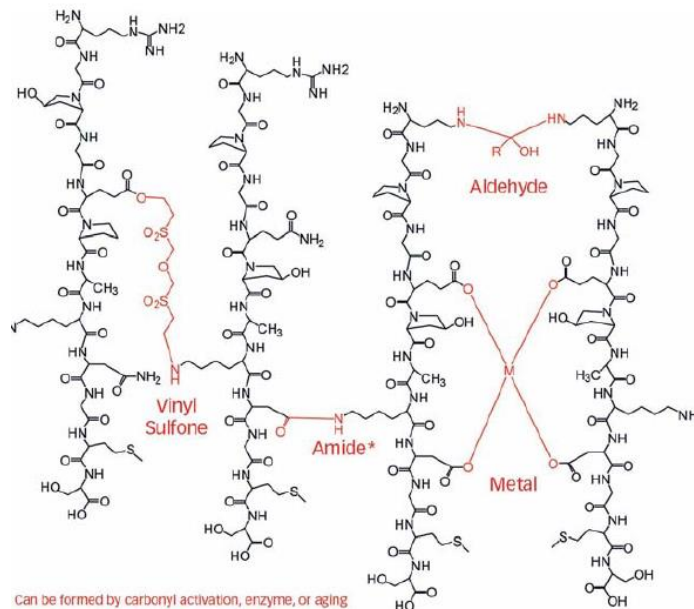


Figura 1.7 Estructura de la gelatina y sus interacciones con varios agentes químicos. (Schrieber y Gareis, 2007).

1.2.2 Viscosidad

La medición de la viscosidad ha jugado un papel predominante en la ciencia de los polímeros, por tanto no es sorprendente que muchos estudios de viscosidad hayan sido utilizados para develar las la naturaleza de la gelatina. (Ward y Courts, 1977).

La viscosidad es la segunda propiedad más importante de la gelatina, dependiendo de la aplicación que involucre. Altas viscosidades se requieren por ejemplo para estabilizantes en alimentos, emulsiones farmacéuticas y fotográficas. La viscosidad estándar es determinada mediante el uso de una pipeta calibrada con 100 mL de una solución con gelatina a una concentración de 6.67% y con una temperatura de 60°C.

Para aplicaciones especiales también puede ser determinada con muestras de 200 mL a una concentración de 15% y 40 °C. En el caso de grenetinas hidrolizadas se utilizan concentraciones de 20% a 25-30 °C. Para algunas aplicaciones y estudios el uso de viscosímetros rotatorios y otros aparatos especializados también son utilizados. (Schrieber y Gareis 2007).

Todas las propiedades hidrodinámicas de la gelatina dependen de su distribución de pesos moleculares. La única diferencia entre la formación de gel y la viscosidad es la temperatura a la cual se observa el sistema. La viscosidad de la gelatina al igual que cualquier otro polímero dependerá de tres factores: I) La viscosidad del solvente, II) la contribución de la misma molécula solvatada y III) la resistencia a fluir que proviene de las interacciones que haya entre las mismas moléculas del polímero.

De tal forma que la distribución de pesos moleculares dependerá del tipo de materia prima y del proceso de pretratamiento de la empresa manufacturera. El comportamiento de la viscosidad de la gelatina a diversas temperaturas, concentraciones y tipo de gelatina se muestra en la figura 1.8

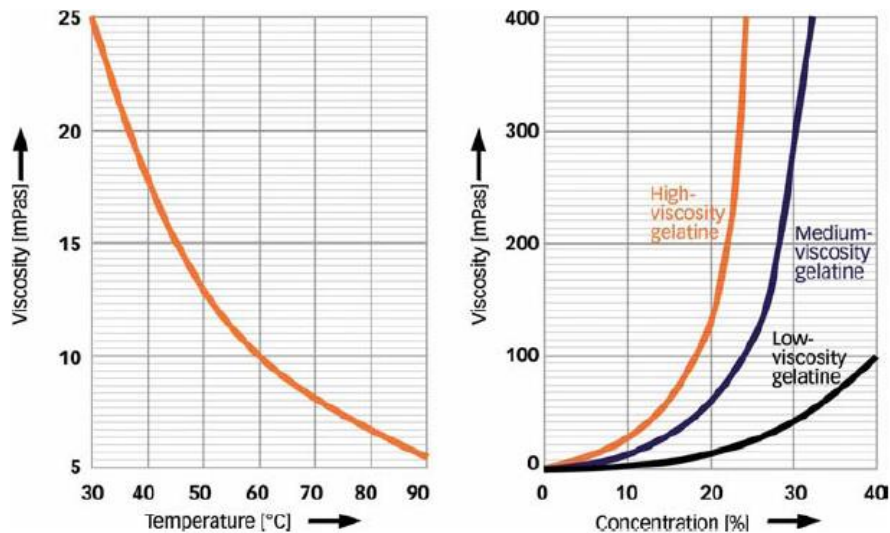


Figura 1.8 Comportamiento de la viscosidad de la gelatina con respecto a la temperatura, la concentración y el tipo de gelatina. (Schrieber y Gareis, 2007).

1.2.3 Conductividad y Cenizas

Excluyendo los agentes químicos que deben ser adicionados por la aplicación directa del consumidor, los cationes y aniones derivados de sales minerales que son inherentes a la materia prima para la producción de gelatina, deben ser controlados mediante un proceso de intercambio iónico, que mantenga bajo niveles adecuados la concentración de estos iones, garantizando la calidad e inocuidad del producto final, esto último aplica para los metales pesados. Estipulado en normas internacionales y en la NMX-F-043-2011.

A lo largo de los procesos de preservación y procesamiento de la materia prima para la producción de grenetina de origen bovino, se hace uso de diferentes sales, ácidos y álcalis para poder llegar a las condiciones adecuadas para después poder ser procesados y convertidos en grenetina.

Estas sales, ácidos y álcalis utilizados, aportan principalmente cargas catiónicas como Na^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} Fe^{+2} y otras adicionadas en el proceso de producción como ion amonio NH_4^+ y especies aniónicas como HCO_3^- , NO_3^- , SO_4^- , Cl^- , HSiO_3^- , la cantidad de estos iones en el producto debe ser controlado, con el fin de evitar disminuciones en el poder de gelificación.

Los parámetros que normalmente se miden en cada lote de producción de grenetina son la conductividad en solución y las cenizas, dando de forma indirecta un resultado del nivel de iones que contiene el producto. La determinación del contenido mineral total expresado por medio del valor de cenizas, se hace sometiendo una muestra de gelatina a $550\text{ }^\circ\text{C}$. La determinación de metales pesados, se hace normalmente por espectroscopia de absorción atómica y la determinación de iones específicos a menudo por cromatografía. La conductividad es determinada con un electrodo y solución de gelatina @ 1% y $30\text{ }^\circ\text{C}$, el valor es expresado en micro siemens por centímetro. (Schrieber y Gareis 2007).

Por tanto, la necesidad de un proceso de deionización para la remoción de los iones contenidos en la gelatina es de vital importancia, por lo que en la gran mayoría de las plantas de producción de gelatina de origen bovino cuenta con un tren de columnas de intercambio iónico catiónico y aniónico. La tecnología, economía y estandarización de esta operación, varía de acuerdo con las características propias de cada planta de producción.

1.3 Intercambio iónico en la grenetina

1.3.1 Proceso de producción de grenetina

El principal objetivo del proceso de producción es la conversión máxima del material de colágeno insoluble contenido en la materia prima en gelatina soluble altamente purificada, con adecuados parámetros físico químicos como Bloom, viscosidad, color y claridad, el proceso de producción fundamentalmente se basa en cuatro etapas:

- La hidrólisis controlada del colágeno contenido en la materia prima y su acondicionamiento para la extracción.
- La purificación de la solución de colágeno mediante diferentes operaciones unitarias y su conversión a gelatina.
- El secado y en su caso molienda de la gelatina.
- Mezclado y empacado del producto

El proceso convencional de producción de la grenetina se muestra en la figura 1.9, y se describe cada operación a continuación.

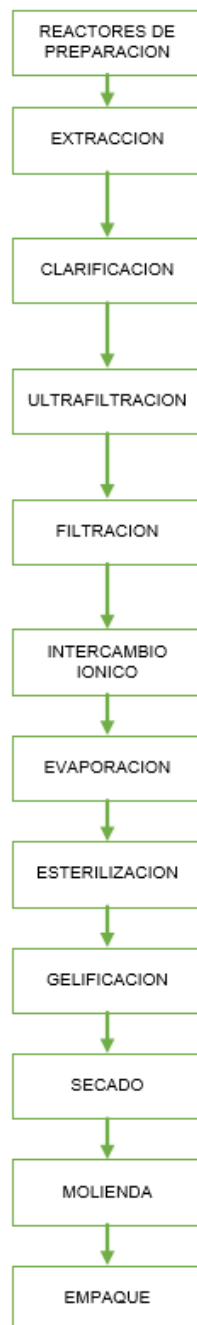


Figura 1.9. Proceso de producción de gretina

Reactores de preparación de Materia Prima

Previamente cortada la materia prima en dimensiones adecuadas, es enviado a los reactores de preparación, donde se lleva a cabo el proceso de hidrólisis del colágeno contenido en la piel de res. Existen procesos únicamente alcalinos o únicamente ácidos, sin embargo una combinación de ambos conocida como proceso dual, permite la obtención de perfiles de calidad adecuados con efectos benéficos en los tiempos de reacción.

De acuerdo con las condiciones y tipo de materia prima, se fijan parámetros de tiempo, concentraciones de álcalis y ácidos, niveles de agitación para obtener el grado de hidrólisis necesario para obtener los parámetros de calidad requeridos y la productividad adecuada en extracción.

Extracción

Existen dos tipos de extracción para la producción de gelatina, la extracción discontinua y la extracción continua. Básicamente el objetivo de esta operación es llevar a cabo el último paso de desnaturalización del colágeno, esto se hace al poner en contacto la materia prima previamente tratada con una corriente o un volumen estacionario de agua potable con una temperatura que va de los 60°C hasta los 100°C, por diferentes medios de agitación, el colágeno se va hidrolizando y comienza a disolverse en el agua. Generalmente, dependiendo del tipo de extracción la concentración del colágeno varía de 3% a 5%.

Esta etapa del proceso es uno de los más importantes en la producción y sus condiciones operativas y de diseño tienen efectos importantes en la productividad y calidad del producto.

Clarificación/Filtración

Después de la etapa de extracción la solución concentrada generalmente tiene un contenido considerable de grasa y fibras que ocasionan niveles de turbidez importante, por tanto debe someterse a un intensivo proceso de purificación. Estos procesos pueden variar de planta a planta, cada planta tiene su combinación de métodos y aparatos basados en la experiencia.

Generalmente el proceso comienza con una etapa de centrifugación donde un gran porcentaje de las sustancias que generan la turbidez son removidas, después de esto se instala un proceso de filtración, donde generalmente se utilizan lechos fijos de fibras de celulosa, tierras diatomeas o perlitas, en algunos procesos específicos según el peso molecular promedio de la producción, la microfiltración ha aparecido como una oportunidad de optimización del proceso de filtración dejando a tras las centrifugas y filtros de lecho fijo.

Intercambio Iónico

Derivado de los procesos de acondicionamiento de la materia prima desde el origen y a pesar de las múltiples etapas de enjuague, el proceso de preparación, esta contiene una carga iónica considerable. Por tanto, el contenido de cenizas y conductividad de la gelatina se puede ver afectado, trayendo consigo también la afectación de otros parámetros de calidad y sensoriales, además de no cumplir los requerimientos del mercado alimentario y farmacéutico.

Con el fin de reducir la carga iónica de la gelatina en solución, esta se hace pasar a través de lechos de resina de intercambio iónico, tanto catiónicos como aniónicos. Dependiendo del tipo de materia prima procesada en cada planta el diseño de estos equipos y la cantidad de resina puede variar.

Ultrafiltración / Evaporación

La solución de colágeno después de las primeras etapas de purificación consiste en aproximadamente 95% de agua, esta agua que fue necesaria para lograr la extracción ahora requiere ser removida casi por completo, la gelatina comercial contiene en general un residual de humedad de 10% – 12%, lo que trae consigo una larga vida de anaquel desde el punto de vista microbiológico.

Generalmente la remoción del agua se lleva a cabo en evaporadores de múltiples efectos, con temperaturas en un intervalo de 50°C a 100°C. Los efectos térmicos producidos a través de este proceso conllevan una disminución en la calidad.

La filtración por membranas, en específico la ultrafiltración es una operación que en su momento fue sumamente atractiva para el proceso de gelatina debido a los beneficios energéticos y la disminución del deterioro térmico del producto.

Con el uso de membranas con tamaño de poro de 5000 a 10000 Da la separación de gran parte del agua y sales es posible, una de las únicas desventajas de este proceso es que las moléculas de bajo peso molecular de gelatina también pueden fugarse por la membrana lo que ocasiona pérdidas en rendimiento, sin embargo, un buen control del proceso en términos de presiones de trabajo y la selección adecuada del tipo de membrana acorde con el tipo de gelatina a procesar aminora este efecto y mantiene a la ultrafiltración como un proceso clave en el proceso. La concentración en esta etapa generalmente es incrementada de 3 a 4 veces con respecto a la entrada.

Debido al rápido incremento de la viscosidad conforme la concentración se incrementa dependiendo el proceso llega un punto en que la ultrafiltración se complica por el ascenso en la caída presión en la membrana, debido a esto el último incremento de concentración se sigue realizando con evaporadores con presiones por debajo de la presión atmosférica y estos son de diversos diseños. El objetivo principal de la evaporación es incrementar la concentración tanto como

las propiedades de la gelatina lo permitan para llevar a cabo el proceso de gelificación y dar una geometría adecuada al gel para su posterior secado.

Esterilización

Debido al tipo de producto rico en proteína y al ajuste de pH neutro a través del proceso, la probabilidad de una proliferación bacteriana que afecte tanto las propiedades de la gelatina como la inocuidad es alta, por medio de la instauración de sistemas de limpieza y sanitización de los equipos de procesamiento se disminuye la carga microbiológica, sin embargo, es necesario tener un proceso que elimine por completo cualquier posibilidad de que esta carga microbiológica tenga posibilidad de continuar hasta el producto terminado, es por ello que el proceso de esterilización es de suma importancia.

En este proceso, la gelatina con alta concentración es sometida a un proceso térmico a alta temperatura mediante la inyección directa de vapor durante un periodo corto de tiempo, con el fin de tener el mínimo de efectos de degradación del producto. Generalmente, el intervalo de temperatura de este proceso es 138°C a 145°C con un tiempo de contacto de 4 a 8 segundos.

Gelificación / Secado

El proceso siguiente de la esterilización es la gelificación, esto con ayuda de un intercambiador especial cuya superficie de intercambio es rasgada por paletas internas. A lo largo de este proceso la gelatina se comienza a gelificar y es extruida adquiriendo la forma de espaguetis, esta geometría hará más sencillo el proceso de secado, este producto es alimentado a lo largo de una banda que transporta la gelatina a través de las diferentes etapas del secador.

Debido al bajo punto de fusión de la gelatina, esta no puede ser sometida al secado directamente con aire caliente, es por ello que en la primera etapa de secado se debe alimentar aire con una humedad relativa entre un 10 % - 15% y una temperatura de 30°C - 40°C, después de esto, la temperatura del aire es incrementada zona a zona, con el fin de aumentar la capacidad del aire para

retener la humedad del producto, el número de zonas puede variar entre 6 a 12 según la capacidad de producción. Para el final del proceso la temperatura del aire esta generalmente en un intervalo de 60°C a 70°C, seguida de una zona de enfriamiento que prepara la red de gelatina para el proceso de pre-quebrado.

Molienda / Empaque

La gelatina deja el secador en forma de una red solida del tamaño de la banda del secador, después es conducida a un pre- quebrador, donde se forman derivados del proceso “chips” de una dimensión adecuada para después ser enviada por un sistema de transporte por ciclones neumáticos hacia los molinos, donde se configuran los sistemas de retorno para obtener un perfil granulométrico adecuado para el cliente específico.

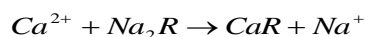
El método de empaque es muy variado y este depende de la presentación seleccionada para el sector de mercado al que va dirigido, por lo general las presentación a granel son costales de 1 tonelada, y las presentaciones de “retail” son de 200 g a 1 kg.

1.3.2 Generalidades de unidades Intercambio iónico

La historia del estudio del intercambio iónico ha sido caracterizada por muchas discontinuidades en su desarrollo. Dos estudiosos ingleses de las propiedades del suelo Way y Thomson tienen el crédito por haber descubierto las propiedades del intercambio iónico. Su trabajo estuvo relacionado con la solubilidad de sales fertilizantes como el sulfato de amonio y el cloruro de potasio, ante el hecho de que estas no podían ser fácilmente retiradas por el efecto del agua de lluvia, lo que suponía un efecto de adsorción de estas por algunos componentes de la tierra. (Nachod, 1949)

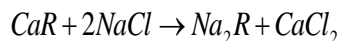
Las operaciones de intercambio iónico son básicamente reacciones químicas de sustitución entre un electrolito en solución y un electrolito insoluble con el cual se pone en contacto la solución y un electrolito insoluble con el cual se pone en contacto la solución. El mecanismo de estas reacciones son muy parecidos a los de adsorción, para la mayoría de los fines de ingeniería, el intercambio iónico puede considerarse simplemente como un caso especial de la adsorción. (Treybal, 1988)

Los sólidos intercambiadores de iones que se utilizaron inicialmente fueron minerales porosos, naturales o sintéticos, que contenían sílice, la zeolita, por ejemplo $Na_2O_2 \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 2H_2O$. Los iones cargados positivamente (cationes) de una solución que son capaces de difundirse a través de los poros se intercambian con los iones Na^+ de este mineral; por lo tanto, este último se llama un intercambiador de cationes. Por ejemplo,

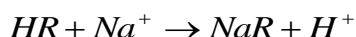


Donde R representa el residuo de la zeolita. De esta manera, se puede ablandar agua “dura” que contiene Ca^{+2} , poniéndola en contacto con la zeolita; el menos problemático Na^+ reemplaza al Ca^{+2} en solución y este último queda inmovilizado en el sólido.

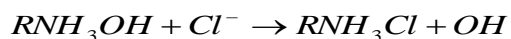
La reacción es reversible, y después de la saturación de la zeolita Ca^{+2} , aquella puede regenerarse poniéndola en contacto con una solución salina. (Treybal 1988)



En 1935, se introdujeron los intercambiadores iónicos de resinas sintéticas. Por ejemplo, puede considerarse que ciertas resinas poliméricas insolubles, sintéticas, que contienen un grupo sulfónico, carboxílico o fenólico, constan de un anión muy grande y un catión reemplazable o intercambiable. Éstos pueden presentar intercambios del siguiente tipo:



Además, se pueden intercambiar diferentes cationes con la resina, con relativa facilidad. El Na^+ inmovilizado en la resina puede intercambiarse con otros cationes o con H^+ , por ejemplo, al igual que un soluto puede reemplazar a otro absorbido sobre un adsorbente tradicional. En forma similar, las resinas poliméricas insolubles que contienen grupos amina y aniones pueden utilizarse para intercambiar aniones en solución. El mecanismo de esta acción evidentemente no es tan simple como en el caso de los intercambiadores catiónicos; sin embargo para los fines presentes se puede considerar simplemente como un intercambio iónico. Por ejemplo,



Donde RNH_3 representa la parte catiónica inmóvil de la resina. Estas resinas pueden regenerarse por contacto con soluciones de hidróxido de sodio. Las resinas sintéticas intercambiadoras de iones se encuentran en una gran variedad de formulaciones de diferente poder intercambiador; generalmente, se encuentran en la forma de sólido o perlas granulares, finos de 16 a 325 mallas. Con frecuencias cada perla es una esfera perfecta. (Treybal, 1988)

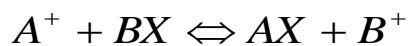
En los equipos de intercambio iónico, ya sean cationes o aniones disueltos en un fluido se depositan en el sólido receptor y desplazan cantidades equivalentes de otros iones del sólido. (Walas, 1990)

Los sólidos de intercambio ideales, no necesariamente tienen que ser porosos; ya que los iones son capaces de difundirse a través del material. El intercambio típico es a través de los iones H^+ y OH^- tomados del sólido y reemplazados por iones indeseables en una solución como Ca^{+2} o SO_4^{-2} . Eventualmente todos los iones originales son desplazados del sólido, agotando su capacidad de intercambio, la actividad de este puede ser regenerada mediante la puesta en contacto del sólido agotado con una solución de concentración alta del ion deseado, por ejemplo con una solución de un ácido fuerte para restaurar los iones H^+ . (Walas, 1990).

Resinas de Intercambio Iónico

En las resinas de intercambio catiónico, prácticamente todo el proceso de intercambio ocurre en el interior del granulo de resina, que generalmente es porosa. Por tanto, está justificado considerar el intercambio iónico como una partición de iones en dos fases, el sólido poroso y la solución. (Nachod, 1949).

Las reacciones por tanto para este sistema se pueden escribir como sigue:



De tal forma que podemos escribir la ecuación de equilibrio como;

$$\frac{a_{ax} \cdot a_B^+}{a_{BX} \cdot a_A^+} = K$$

Donde a_{ax} y a_{BX} son las actividades de los iones **A** y **B** en la resina de intercambio y a_B^+ y a_A^+ las actividades en solución. El siguiente paso es expresar las actividades como función de la concentración. La consideración más simple es suponer que las actividades son directamente proporcionales a las concentraciones de los iones en la solución y en el sólido. Por tanto, la forma más simplificada de la ecuación de equilibrio es:

$$\frac{m_{AX}}{m_{BX}} = K \left[\frac{A^+}{B^+} \right]$$

Donde K es la constante de equilibrio en este caso llamada selectividad, la ecuación de equilibrio anterior funciona con modelos donde los iones son de igual valencia, en caso de no ser así otros modelos de corrección para la actividad deben ser aplicados como las ecuaciones de Debye – Huckel.

En la literatura e información técnica de cada tipo de resina se puede encontrar la selectividad específica para cada tipo de ion en relación con el material de la resina.

Composición de resinas de intercambio iónico

Las resinas modernas de intercambio iónico consisten en un grupo funcional reactivo, unido a una cadena polimérica usualmente de estireno. Las cadenas poliméricas de estireno de la resina de intercambio iónico están sujetas gracias al entrecruzamiento, el cual es posible gracias a la adición de divinil benceno, mismo compuesto responsable de la resistencia física de la resina. Esto a través de un proceso de polimerización de suspensión.

Este proceso es llevado a cabo en un reactor químico donde se comienza mezclando la solución de estireno, divinil benceno y agua, al incrementarse la velocidad de agitación la mezcla estireno y divinil benceno comienza a formar pequeños glóbulos finos, en este punto se adiciona peróxido de benzoilo para iniciar el proceso de polimerización, gradualmente se comienzan a formar las pequeñas esferas plásticas. (Michaud y Brodie, 1990).

El divinil benceno es un agente entrecruzante que le proporciona a las esferas su fortaleza física, y sin el cual el estireno sería soluble en agua. Las esferas de poliestireno – divinil benceno necesitan ser químicamente activadas para funcionar como material de intercambio iónico. Los grupos activados son ligados para proporcionarle funcionalidad química a la esfera. Cada grupo activo posee una carga eléctrica fija, la cual es balanceada por un número equivalente de iones de carga opuesta, los cuales tienen la libertad de intercambiarse con otros iones de la misma carga. (Michaud y Brodie, 1990).

Las resinas catiónicas fuertes se forman tratando las esferas con ácido sulfúrico concentrado, a éste proceso se le conoce como sulfonación, para conformar grupos sulfónico ácido permanentes, de carga negativa, a través de las esferas. Aquí es importante el hecho de que los sitios de intercambio formados se encuentran a través de la esfera. (Michaud y Brodie, 1990).

El fenómeno de intercambio iónico no es un fenómeno de superficie, más del 99% de la capacidad de un material de intercambio se encuentra en el interior de la esfera.

Las resinas aniónicas fuertes se activan en un proceso de dos pasos que consiste en cloro metilación seguida de una aminación. Este proceso de dos pasos comienza con el mismo material estireno/ divinilbenceno que se usa para las resinas catiónicas. La única diferencia es que la cantidad de divinil benceno que se utiliza es menor para permitir una esfera más porosa. (Michaud y Brodie, 1990).

El primer paso de la reacción es la ligación de un grupo de clorometilo a cada uno de los anillos de benceno de la estructura de la esfera. Este material plástico intermedio clorometilizado debe reaccionar con una amina en un proceso conocido como aminación. El tipo de amina determina la funcionalidad de la resina. Una amina comúnmente utilizada es la trimetilamina, que crea un intercambiador aniónico fuerte. (Michaud y Brodie, 1990).

Los requisitos básicos de los materiales de las esferas de intercambio iónico son insolubilidad, el tamaño de la esfera, su uniformidad y su resistencia a la fractura. Las resinas de intercambio iónico pueden ser fabricadas en una de dos estructuras físicas en gel o macro porosas.

Las resinas en gel son polímeros homogéneos entrecruzados y son las resinas más comúnmente disponibles. Estas tienen sitios de intercambio distribuidos de manera uniforme a través de la esfera. La cantidad de entrecruzamiento del divinilbenceno que se utiliza en la síntesis de estas resinas comúnmente determina su fortaleza. Actualmente, se encuentran resinas de este tipo con un contenido de divinil benceno entre 2% a 20%, un mayor contenido de este compuesto incrementa su fortaleza, sin embargo, puede mermar la cinética del proceso, además de hacer demasiado dura la resina para los procesos de contracción e hinchamiento en un ciclo normal de operación. (Michaud y Brodie, 1990).

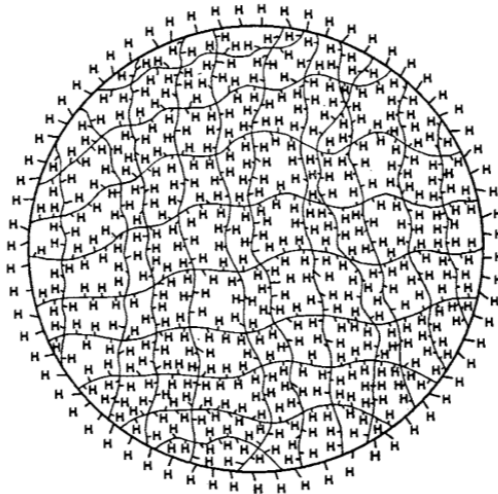
Las resinas macroporosas fueron introducidas comercialmente en 1959 y están hechas con grandes poros que permiten el acceso a sitios interiores de intercambio. También se conocen como resinas macroreticulares o de poros fijos. Las resinas macroreticulares son fabricadas a través de un proceso que deja una red de vías a través de la esfera. Esta estructura con apariencia esponjosa permite que la porción activa de la resina contenga un nivel elevado de entrecruzamiento con divinilbenceno sin afectar la cinética de intercambio iónico.

En general, una resina gelatinosa tiene mayores eficiencias de operación y son de menor costo. Una resina macroporosa ofrece mejor estabilidad física, haciendo viable manejar mayores caídas de presión y fatiga térmica dependiendo de la aplicación. (Michaud y Brodie, 1990).

Existen en el mercado cuatro tipos básicos de resinas de intercambio iónico, usualmente una mezcla de estas se utiliza a diario en los procesos de desmineralización. Estas son:

- *Catiónica ácida fuerte (SAC) por sus siglas en ingles.*
- *Catiónica ácida débil (WAC) por sus siglas en ingles.*
- *Aniónica básica fuerte (SBA) por sus siglas en ingles.*
- *Aniónica básica débil (WBA) por sus siglas en ingles.*

Las resinas SAC derivan su funcionalidad de los grupos ácido sulfónico. Este tipo de resina tiene funcionalidad en todo el rango de pH, dividen todas las sales y requieren una cantidad de sustancial de regenerante. Esta resina se suele elegir como primera unidad de desmineralización.



*Figura 1.10. Estructura resina catiónica funcionalizada para deionización
(C.F. Michaud (1990)).*

Las resinas catiónicas de ácido débil contienen grupos carboxílicos como sitios de intercambio. La resina es altamente eficiente, ya que es regenerada con casi un 100% de la cantidad estequiometría de ácido, comparado con el 200% a 300% requerido para los cationes de ácido fuerte.

Las resinas aniónicas base fuerte derivan su funcionalidad de los sitios de intercambio de amonio cuaternario. Los dos grupos principales de resinas aniónicas de base fuerte son las tipo I y tipo II dependiendo de la amina que se utilice durante la síntesis. Químicamente, los dos tipos difieren en el tipo de especie de sitio de intercambios de amonio cuaternario que exhiben; los tipo I tienen 3 grupos metilos, en los tipo II un grupo etanol reemplaza a uno de los grupos metilo.

Las resinas de tipo I son adecuadas para la eliminación total de aniones. Son más difíciles de regenerar y se hinchan más al pasar de forma de cloruro a hidróxido en comparación con la tipo II. Son más resistentes a altas temperaturas y pueden ser usadas en influentes de alta alcalinidad y contenido de silicio.

Las resinas tipo II también presentan la eliminación de todos los aniones, pero pueden ser menos efectivas en eliminar el silicio y el dióxido de carbono. Las resinas tipo II son típicamente utilizadas en los proceso desalcalinizadores.

Las resinas aniónicas base débil contienen el grupo funcional de poliamina, que actúa como adsorbedor de ácido, eliminando los ácidos fuertes – acidez mineral libre- del influente.

Esta resina débilmente ionizada es regenerada de manera eficiente por cantidades de base casi estequiométrica, tales como el hidróxido de sodio, que restaura los sitios de intercambio a la forma de base libre. El paso de regeneración es esencialmente una neutralización de los ácidos fuertes que son recolectados en la resina. Estas resinas deben ser utilizadas en influentes con niveles elevados de sulfatos y/o cloruros. (Michaud y Brodie, 1990).

Cinética y Selectividad

La tasa de intercambio, o cinética de las reacciones de intercambio es gobernada por varios factores. La solución que está siendo tratada tiene un efecto, las concentraciones más altas de solución pueden acelerar la velocidad de la reacción. La cantidad de entrecruzamiento del divinil benceno en la esfera determina la porosidad de la esfera y, además, la movilidad iónica dentro de la esfera.

El tamaño de los iones que están siendo intercambiados también influye en la velocidad cinética y depende un tanto del tamaño de los poros en la estructura de la resina. El tamaño de la esfera también tiene un efecto, las esferas más pequeñas presentan una vía de difusión más corta hacia los sitios activos.

Intercambio iónico, en parte también funcionan por selectividad. De tal forma que iones con mayor valencia usualmente reemplazan a aquellos con menor valencia. Si analizamos una tabla periódica de los elementos químicos, en la columna IA contenido a Na^{+1} y potasio K^{+1} podemos observar que la selectividad se incrementa conforme el peso molecular también lo hace ($\text{K}^{+1} > \text{Na}^{+1} > \text{Li}^{+1}$). La columna IIA que contiene iones divalentes Mg^{+2} y Ca^{+2} así como Sr^{+2} , Ba^{+2} Ra^{+2} , todos con mayor carga, y peso molecular también creciente, presentan el mismo efecto sobre la selectividad de la resina. Todos los elementos de la columna IIA presentan mayor selectividad que cualquiera de la de la IA.

Aquellos elementos que forman los aniones, tiene una selectividad similar ($\text{I}^{-1} < \text{Br}^{-1} > \text{Cl}^{-1} > \text{F}^{-1}$) aunque se vuelve más complicado predecir la selectividad cuando estos están combinados con oxígeno formando oxisales. (Michaud, 2011).

De tal forma que las resinas de intercambio en general tienen mayor selectividad hacia los iones de mayor valencia, y entre los iones con igual valencia se encuentra mayores afinidades hacia los iones con un número atómico más alto.

Una distribución general en un lecho de resina catiónica y aniónica, de acuerdo con la selectividad se muestra en la figura 1.11.

Otros elementos que juegan un papel importante en el proceso de intercambio son la temperatura, la forma iónica de los sitios de intercambio, y la fortaleza de los sitios.

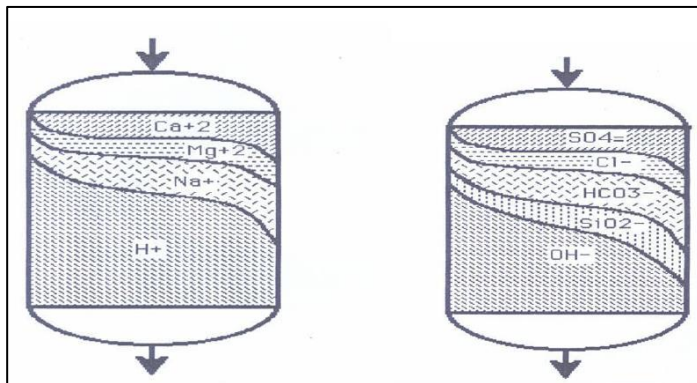


Figura 1.11. Distribución de cationes y aniones en la resina respectiva

(Michaud, 1990).

1.3.3 Proceso de intercambio iónico en la grenetina

El proceso de intercambio iónico estándar de la grenetina consiste en un arreglo en serie de un lecho de intercambio con resina catiónica fuerte seguido de un lecho estratificado de resina aniónica débil y fuerte. El tipo y cantidad de estos lechos es de acuerdo con las características del influente.

El proceso de intercambio iónico catiónico tradicional en la grenetina consiste en las etapas mostradas en la figura 1.12.

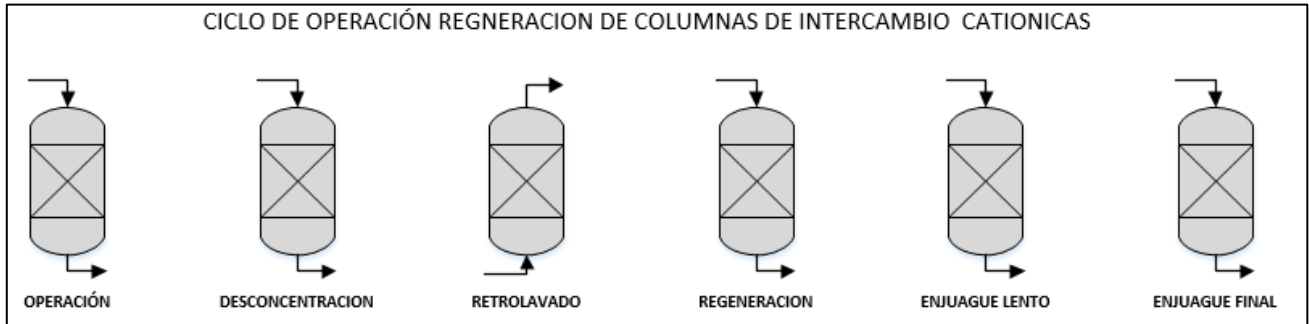


Figura 1.12. Proceso de cíclico de operación de intercambio iónico

Cada una de estas etapas tiene una finalidad que se presenta a continuación:

Desconcentración: Tiene como finalidad la remoción de la gelatina de toda la superficie de la resina de intercambio iónico, esto se hace con un flujo controlado de agua a una temperatura de 50 °C, hasta tener una concentración mínima de 0.8% de gelatina. Toda esta solución es reincorporada al proceso, evitando así mermas del producto en este proceso.

Retrolavado: Tiene como objetivo el movilizar la resina y homogeneizarla, retirando los excedentes de grasa y proteína que pudiesen haber quedado, este paso tiene la desventaja de homogeneizar la resina con cualquier grado de saturación, este paso es necesario para el tipo de arreglo de intercambio iónico.

Regeneración: Esta es la etapa en la cual se hace la sustitución de iones catiónicos por iones hidronio derivado de un gradiente de concentración, la cinética de la reacción y por tanto, el porcentaje de resina regenerada dependerá del tiempo, concentración y temperatura del proceso. Para esto, es necesario preparar una solución con ácido clorhídrico o algún otro regenerante recomendado, para esta el diseño actual es necesario correr a través de la resina un 10 % del total de la solución de regeneración con ácido clorhídrico, para después dejar el resto de esta solución en reposo con la resina durante 2.5 h, garantizando así aproximadamente que un 80% de la resina esté regenerada.

La verificación de la regeneración se hace mediante el monitoreo de la concentración de HCl al drenar la solución de regeneración hasta el final del proceso. Debido a que permanece durante toda la regeneración solución virgen en el domo de la columna, se asume que una regeneración adecuada llevaría a que la concentración de HCl permaneciera en su paso por el lecho de resina, por lo que se plantea una concentración mínima para garantizar una regeneración exitosa.

Enjuague lento: Esta etapa tiene como finalidad la remoción del remanente de ácido clorhídrico y sales expulsadas de la resina. Esto se hace con un flujo controlado de agua fría.

Enjuague final: Esta etapa tiene como finalidad la obtención de un pH cercano al neutro garantizando el enjuague correcto, además en esta etapa es necesario introducir agua caliente con el fin de temperar la resina para su próximo ciclo de operación, ya que si esta permanece fría al introducir la gelatina, se corre el riesgo de provocar un efecto de gelificación sobre la misma y tapar la columna.

CAPITULO 2

Justificación, objetivo general y metodología

2.1 Justificación

La optimización de los diferentes procesos de creación de valor en la cadena productiva de una empresa implica el establecimiento de parámetros de medición y el análisis de tendencias para la oportuna corrección o detección de oportunidades de mejora.

El análisis y optimización de operaciones unitarias en un proceso de transformación requiere el entendimiento del desempeño del proceso, sus limitaciones y su economía. Es imperante que la ingeniería busque la aplicación y actualización de nuevas tecnologías, con las que sea posible optimizar los procesos productivos con el objetivo de una mejora económica y principalmente de sustentabilidad, que otorgue a la empresa ventajas competitivas sostenibles.

Cualquier proceso productivo está diseñado con la holgura suficiente para dar flexibilidad al crecimiento moderado de la demanda del producto en cuestión, siempre y cuando esto no afecte de manera significativa la inversión inicial y los costos operativos. La mejora continua y la determinación de los cuellos de botella son de vital importancia para la generación de los proyectos adecuados que permitan mantener o incrementar los ritmos de producción y la eficiencia operativa.

El continuo crecimiento del mercado de gretina en México ha ocasionado que algunos procesos estén en el límite de su capacidad, debido a ello fue necesario poner en el plan de inversión un nuevo sistema de intercambio iónico catiónico, más flexible, económico y con un impacto ambiental menor.

2.2 Objetivo general

Disminuir el costo operativo en 20% del proceso actual de Intercambio Iónico y disminuir el impacto ambiental de dicha operación mediante el rediseño del sistema de intercambio iónico catiónico que sea capaz de desmineralizar la gelatina de forma más eficiente y cumpliendo con los parámetros de control del proceso mismo.

2.2.1. Objetivos particulares

Establecer parámetros de diseño de las columnas de intercambio iónico
Realizar el diseño y rediseño de las columnas de intercambio iónico

2.3 Metodología

Parámetros de diseño de las columnas de intercambio iónico

Dimensionamiento y sistemas de intercambio iónico.

Para el dimensionamiento de un sistema de intercambio iónico es necesario se tenga en cuenta la carga iónica en el influente del sistema, así como las características del efluente, para ello se determina si deberá haber un proceso de ablandamiento o desmineralización, el tipo de resina y la cantidad necesaria, originando así las dimensiones del equipo en cuestión. El diseño del equipo deberá considerar un balance entre el Opex (costo operativo por sus siglas en inglés) y el Capex (costo de capital por sus siglas en inglés) con el fin de llegar al mejor equilibrio económico.

El proceso de diseño se resume en el siguiente diagrama.

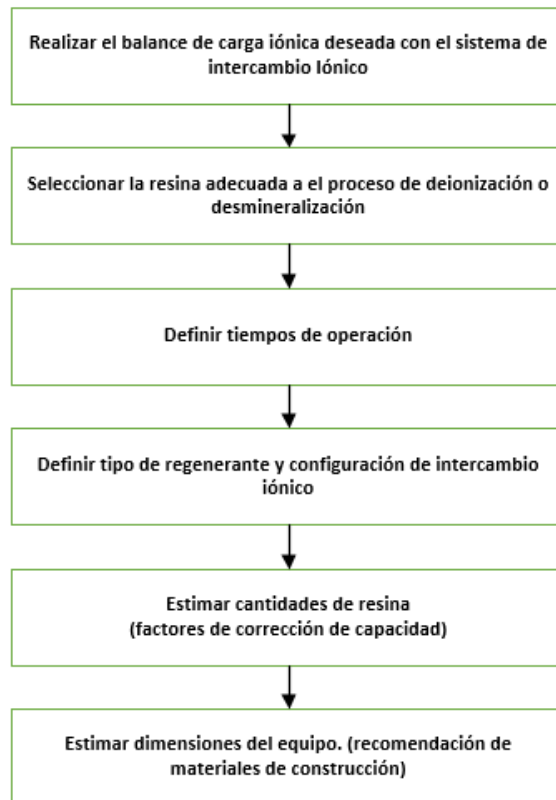


Figura 2.0 Proceso de diseño de un sistema de intercambio iónico

Balance de la carga Iónica.

Para diseñar adecuadamente un sistema de intercambio iónico, la parte medular es la determinación de la capacidad que el sistema requiere de acuerdo con las características específicas del proceso. Para conocer la cantidad de resina necesaria, en principio se requiere conocer la carga iónica del influente, y conocer los iones a remover para la correcta selección de la resina.

La carga iónica se determina mediante un análisis químico del influente a tratar, generalmente se expresa en partes por millón (ppm=mg/kg) del ion en cuestión, el perfil iónico solicitado dependerá de las características específicas del influente. En muchos casos, los laboratorios reportan ppm, y este número de concentración está dado en unidades de masa, sin embargo para lo que a sistemas de intercambio interesa es el contenido iónico que son los verdaderos componentes químicos que se han de remover. (Michaud, 2003).

La convención que se utiliza comúnmente en el diseño de intercambio es expresar la concentración iónica en ppm de CaCO₃. El CaCO₃ es una selección arbitraria. Tiene un peso molecular (PM). Tanto el Ca⁺² como el CO₃⁻² son bivalentes. Es decir, tienen un valor de +2 y -2 respectivamente, y de tal manera

un peso equivalente de 50 $\left(\text{Peso}_{-eq} = \frac{PM}{\text{Valencia}} \right)$, por medio de este valor es

posible transformar las ppm de cualquier ion a equivalentes y posteriormente a ppm de CaCO₃ y viceversa multiplicando por un factor derivado de la división del peso equivalente del CaCO₃ (50) entre el peso equivalente del ion en cuestión entre. Para calcio, por ejemplo:

$$\left(ppm_{Ca^{+2}} \right) \left(\frac{\frac{100g / mol_{CaCO_3}}{2eq_{CaCO_3}}}{\frac{40g / mol}{2eq_{Ca}}} \right) = ppm_{CaCO_3}$$

Después de realizar el análisis y la conversión de unidades, es común encontrar un desbalance entre carga iónica catiónica y aniónica, debido a que asumimos que todo ion tiene su contra ion. Generalmente cuando los pH están en condiciones ácidas o básicas (<4.0 o >10.0) habrá un exceso de cationes o aniones respectivamente. Sin embargo, cada cation tiene su anión (con excepción del Silicio, esta concentración se suma a la carga aniónica). De tal forma que la suma de cationes y aniones debe ser igual. (Michaud, 2003).

Si los totales para iones cation o anión no son los mismos, se igualan añadiendo a valores de (Na^+) o (Cl^-).

Selección de la resina

La selección de la resina dependerá de las condiciones del proceso, las variables principales:

- Tipo de proceso, farmacéutico, alimenticio, industrial etc.
- Grado de remoción de iones.(seleccionas SAC,WAC,WBA,SBA)
- Resistencias mecánicas y térmicas, capacidad de intercambio de la resina.
- Ventajas competitivas del proveedor de la resina y marca.

Tiempos de operación

Conociendo la carga iónica de entrada al sistema es posible parcialmente determinar la cantidad de resina, el otro elemento necesario es conocer los tiempos proyectados del ciclo de operación, la definición de este tiempo estará en función principalmente de:

- Características del producto que se somete al proceso.
- Grado de automatización e instrumentación.
- Tiempos de operación continua de la planta.
- Grado de pureza del producto de ionizado.(holgura de fuga de sodio y sílice)

Definir tipo de regenerante y configuración del sistema de Intercambio

Una vez que el tipo de resina ha sido determinada, es necesario seleccionar los químicos de regeneración de acuerdo con las características del influente (principalmente cantidades de calcio), condiciones de mercado y disponibilidad del mismo, así como la economía del proceso.

Los principales regenerantes de resinas catiónicas para un proceso de deionización son el HCl y el H₂SO₄, cada uno de estos tiene ventajas y desventajas en su uso, en la siguiente tabla se enlistan las principales:

Tabla 2.1. Descripción de agentes de regeneración para resina catiónica.

Detalle	HCL	H ₂ SO ₄ ,
CAPEX	Mayor: Acero requiere recubrimiento- tuberías y accesorios, bombas y tanques de PPL, fibra de vidrio.	Mediano: Acero inoxidable 304 es adecuado para tuberías y accesorios.
OPEX	Mayor: El precio del HCL es mayor que el del ácido sulfúrico.	Menor, menor precio de mercado.
Disponibilidad	En América sin problemas de escases, sin embargo en algunas partes de Asia, Oceanía y África la proveeduría de este químico es limitada, incrementando más su precio.	Sin problemas de proveeduría en la mayor parte del mundo.
Eficiencia de regeneración	Es un mejor desincrustante del Hierro anclado en la resina, un 10% más eficiente en la regeneración de resinas. Pocos problemas con concentraciones altas de Ca	Limitaciones de su aplicación con influentes con contenido mayor a 500 ppm Ca, precipitación de sulfato de calcio en resina. Regeneraciones progresivas son necesarias

Los principales regenerantes de resinas aniónicas para un proceso de deionización son el NaOH y NH₄OH, sin embargo por cuestiones de seguridad industrial y eficiencia de regeneraciones, el hidróxido de sodio prevalece y es el elegido en la mayoría de los procesos de intercambio iónico.

Las configuraciones de intercambio pueden ser dos: en corriente paralelo y en contraflujo. Independientemente de la configuración elegida se debe siempre mantener el lecho en un estado compacto, de lo contrario los iones pueden encontrar espacio entre las esferas de la resina y no alcanzar la distancia necesaria para el intercambio, mientras que en un lecho compacto los iones se ven forzados a ponerse en contacto con la resina. La fluidización se ha de usar en la columna únicamente para los procesos de retro lavado y para la separación de resina en caso de lechos estratificados.

- En corriente paralela (Co-flow por sus siglas en ingles).

En esta configuración el producto es alimentado de arriba hacia abajo de la columna y la solución regenerante también es alimentada en la misma dirección. Este tipo de configuración tiene algunas desventajas, por principio de operación siempre existe una cantidad de resina que no queda agotada en el servicio, sin embargo, en el momento de realizar la regeneración todos los iones desplazados de la resina de arriba terminan por saturarla, por lo que el excedente del regenerante debe ser mayor, generalmente un porción de resina en los fondos de la columna queda sin regenerar lo que trae consigo una fuga de iones al inicio de la operación. (Ver Figura 2.1).

Este sistema principalmente se utiliza en sistemas con turbidez o solidos suspendidos volátiles SST altos, generalmente se deben realizar retrolavados lo que implica que el diseño de la columna debe ser considerando la expansión y fluidización necesaria para que la resina sea lavada y dispersada.

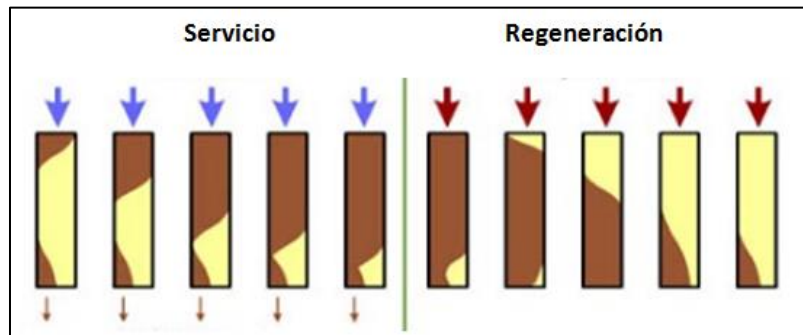


Figura 2.1. "Configuración en flujo paralelo"

- En regeneración reversa (Reverse-flow por sus siglas en inglés).

En esta configuración el producto es alimentado en sentido contrario al flujo de la solución de regeneración, esto trae consigo ventajas en consumo de químicos y operación. Debido a que el regenerante entra en sentido contrario al producto, este se pone en contacto en un principio con la resina no agotada hasta la más agotada al otro extremo de la columna, por lo que no hay arrastre de iones que después tenga que ser desplazado de nuevo como en la regeneración en corriente paralela.

Estas configuraciones no tienen espacio libre para realizar retrolavados, solamente se considere en el diseño el espacio necesario para la expansión de la resina durante la regeneración, espacio para resina inerte de ser necesario.

Existe dentro de la configuración de regeneración reversa dos modos de operación, uno donde la alimentación del producto es de arriba hacia debajo de la columna y el otro a la inversa, el producto es alimentado de abajo hacia arriba comprimiendo. Bayer Company (2000).

El sistema mostrado en la Figura 2.2 tiene algunas desventajas, en cuanto a que los flujos de regeneración deben ser generalmente altos para alcanzar una velocidad suficiente para lograr la compresión de la resina, evitando la fluidización (generalmente se agrega una cantidad adecuada de resina inerte para amortiguar), manteniendo todo el lecho intacto sin fracturas que ocasionen canalización y por tanto desperdicio del regenerante.

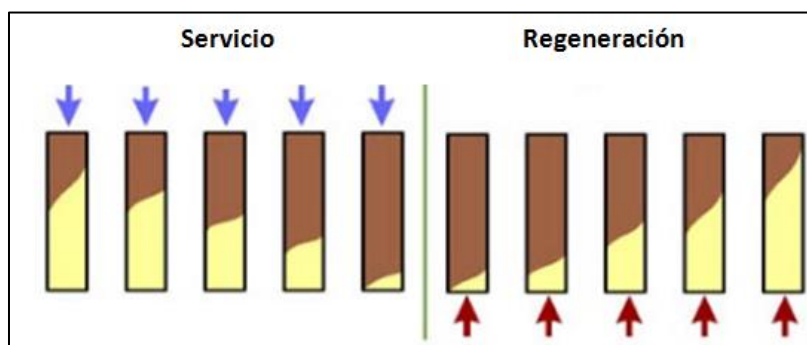


Figura 2.2. "Configuración en regeneración reversa"

El sistema mostrado en la Figura 2.3 es llamado de lecho flotante, llamado así por Bayer 1963, y poco a poco ha ganado espacio en un gran número de aplicación por sus beneficios en agua de enjuagues y retrolavados, así como los beneficios de ahorro de químicos de regeneración.

Es en este sistema de operación donde se hace uso de resina inerte en la parte alta de la columna, para amortiguar la compresión de la resina durante la operación, prácticamente el lecho está completamente compacto con espacio libre para la expansión de la resina en su cambio de estado $\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{H}^+$ durante la regeneración y un espacio libre de 5% del volumen para su expansión durante el arranque, donde es necesario alcanzar una velocidad mínima de fluidización, para después compactar el lecho contra el plato superior de la columna.

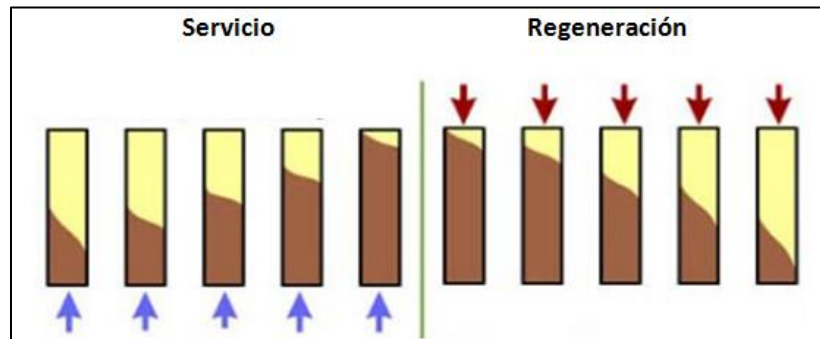


Figura 2.3. "Configuración en regeneración reversa-upflow- Floating bed"

Estimar cantidades de resina.

Una vez conocida la carga iónica del influente es importante conocer las siguientes características del sistema:

- Máximo/promedio/mínimo flujo y los tiempos promedio que duran dichos flujos y hacer un promedio ponderado.
- Requerimiento diario de influente a procesar.

Con esto es posible plantear los ciclos de operación aproximados y determinar la cantidad de resina, así como el número de columnas que conviene al sistema. Una pieza clave en el diseño de columnas es tener cantidades de resina que dada su regeneración el agua de desecho pueda ser neutralizada. En el caso de la producción de gelatina el agua de desecho puede ser reutilizado por su grado de alcalinidad y acidez respectivamente en procesos previos de acondicionamiento de la materia prima.

Normalmente la capacidad de la resina es expresada en equivalentes por litro de resina, por tanto una vez que tengamos toda la carga de cationes o aniones por retirar expresados en CaCO_3 es necesario hacer su conversión a equivalentes con la haciendo uso del siguiente factor unitario.

$$\left(\frac{\text{TOTAL Kg}_{\text{sol}}}{\text{Ciclo}} \right) \left(\frac{X \text{mgCaCO}_3}{\text{kg}_{\text{sol}}} \right) \left(\frac{1 \text{eq}}{50000 \text{mgCaCO}_3} \right) = [\text{Total equivalentes}] \text{-----} (1)$$

$$(\text{Total equivalentes}) \left(\frac{1 \text{L}_{\text{resina}}}{Y_{\text{equivalentes}}} \right) = \frac{\text{Total de litros de resina}}{\text{Columna}} \text{-----} (2)$$

Con la fórmula 1 y 2 es posible determinar el volumen total de resina por columna que es necesario para mantener las condiciones de deionización por cada ciclo de operación.

Estimar dimensiones de equipo.

Con los datos específicos de capacidad de la resina es posible determinar el volumen de resina necesario, y de acuerdo con la profundidad de lecho y caídas de presión adecuadas se determina las dimensiones de los equipos.

Generalmente el proveedor de las resina entrega con la hoja de especificaciones la capacidad nominal de intercambio iónico expresada en mili equivalentes por litro de resina. Cuando se realiza un diseño inicial se debe considerar un factor de ingeniería que contemple los siguientes factores:

- El decaimiento de la eficiencia de la resina a través del tiempo.
- Compensar los picos del proceso. Generalmente para resinas

Los factores de ingeniería normalmente utilizados son de 10 % para resina catiónica y de 15 % para resina aniónica, es decir el volumen de resina resultante del balance se debe incrementar en este factor. C.F. Michaud (2003).

Para la determinación de las dimensiones de las columnas que han de alojar el volumen de resina calculado, es necesaria la determinación de las condiciones hidráulicas del fluido; en este caso la gelatina que pasara a través del lecho.

Existen limitaciones en términos de caída de presión para la resina de intercambio iónico, por lo que este parámetro dará pauta a la determinación del área transversal de paso de la gelatina.

La caída de presión a través de un lecho empacado generalmente se hace uso de la ecuación de Ergun (1952) que tiene en consideración los siguientes factores; el caudal de alimentación, viscosidad del fluido, área transversal de flujo y característica morfológicas del lecho.

La siguiente ecuación es una variante de la ecuación de Ergun, donde F_R es un factor de caída de presión específica que el proveedor de resinas y que considera las características de la misma.

$$\Delta P = (h)(v)(\mu)(F_R) \text{-----(3)}$$

ΔP = Caída de presión [kPa]

h = Profundidad del lecho [m]

v = Velocidad lineal [m/h]

μ = Viscosidad [cp]

F_R = Factor de caída de presión específica de la resina $\left[\frac{\text{kPa} \cdot \text{h}}{\text{m}^2} \right]$

Con esta ecuación es posible determinar las dimensiones de la columna de acuerdo con una caída presión permitida en el sistema, expresando la velocidad lineal y la profundidad de lecho en términos del área y obtener su valor aproximado.

$$h = \text{Profundidad del lecho [m]}$$

$$h = \frac{V(\text{volumen de lecho})m^3}{A(\text{area transversal de columna})m^2} \text{----- (4)}$$

$$v = \text{Velocidad lineal [m/s]}$$

$$v = \frac{Q(\text{flujo volumetrico})\frac{m^3}{h}}{A(\text{area transversal de columna})m^2} \text{----- (5)}$$

Finalmente sustituyendo las formulas 4 y 5 en la ecuación 3 tenemos:

$$\Delta P = \left(\frac{V}{A}\right)\left(\frac{Q}{A}\right)(\mu)(F_R)$$

$$\Delta P = \left(\frac{(V)(Q)}{A^2}\right)(\mu)(F_R)$$

Despejando

$$A = \sqrt{\left(\frac{(V)(Q)(\mu)(F_R)}{\Delta P}\right)} \text{----- (6)}$$

ΔP = Caída de presión [kPa]

V = Volumen del lecho [m³]

A = Area transversal de la columna [m²]

Q = Caudal de alimentación [m³/h]

μ = Viscosidad [cp]

F_R = Factor de caída de presión especifica de la resina $\left[\frac{\text{kPa} \cdot \text{h}}{\text{m}^2}\right]$

Por tanto con la ecuación 6, una vez determinada la cantidad de resina necesaria, estableciendo una caída de presión máxima del sistema, conociendo la viscosidad de la gelatina en la alimentación y haciendo uso del factor de presión específico de la resina que será utilizada, es posible entonces estimar las dimensiones de la columna.

Si se elige un sistema de intercambio Upflow es necesaria la determinación de la velocidad mínima de fluidización inicial para la compactación de la resina

Para determinar la velocidad mínima de fluidización inicial que en un sistema de regeneración reversa con tecnología upflow necesita, se hace uso de una ecuación de aproximación.

Es posible obtener una ecuación para la velocidad mínima de fluidización considerando la caída de presión a través del lecho igual al peso del lecho por unidad de área de la sección transversal. (McCabe, 2007)

$$\Delta P = g(1 - \epsilon)(\rho_p - \rho_l)h \text{-----} (7)$$

ΔP = Caída de presión [kPa]

g = Constante gravitacional $\left[\frac{m}{s^2} \right]$

ϵ = Porosidad del lecho [-]

ρ_p = Densidad de la partícula $\left[\frac{kg}{m^3} \right]$

ρ_l = Densidad de la fluido $\left[\frac{kg}{m^3} \right]$

h = Altura del lecho [m]

Igualando la ecuación 3 y 7 tenemos

$$(v_{min})(h)(\mu)(F_R) = g(1 - \epsilon)(\rho_p - \rho_l)(h)$$

$$v_m = \frac{(g)(1 - \epsilon)(\rho_p - \rho_l)}{(\mu)(F_R)} \text{-----} (8)$$

Finalmente con la 6 y 8 es posible realizar la estimación de las dimensiones de un equipo de intercambio iónico

3 Resultados y discusión

3.1 Rediseño

El rediseño de las columnas de intercambio iónico se realiza siguiendo el proceso previamente descrito. Se utiliza un factor de seguridad para resguardar los datos reales de la empresa de gredetina.

Balance de la carga iónica.

El análisis de la carga iónica en la gelatina de entrada (influyente) se muestra en la siguiente tabla, se encuentra un desbalance entre la cantidad de aniones y cationes, por lo que se hace una compensación sobre la cantidad de Na^+ con el fin de lograr el balance de la carga de acuerdo con el proceso antes descrito.

Tabla 3.1. Carga iónica de gelatina de alimentación.

CATIONES	CONCENTRACION (ppm CaCO_3)
Ca(+2)	261.0
Mg(+2)	149.6
Na(+)	348.0
Fe(+2)	113.1
NH ₄ (+)	873.5
TOTAL	1745.2
TOTAL (corregido)	1903.6
ANIONES	CONCENTRACION (ppm CaCO_3)
NO ₃ (-)	40.0
SO ₄ (-2)	575.9
Cl (-)	52.2
HCO ₃ (-)	1200.6
HSiO ₃ (-)	34.8
TOTAL	1903.6

Tiempos de operación

La operación del proceso es continua durante 350 días al año las 24 horas del día, por lo que deben de tenerse en cuenta más de una columna de intercambio iónico.

Por lo general en el proceso de producción de gnetina existen tres razones fundamentales por lo que puede existir una degradación del producto y por tanto un decaimiento en el poder de gelificación y/o viscosidad, la primera es la hidrólisis proteolítica, derivada de condiciones sumamente alcalinas o ácidas, la segunda es derivada de efectos térmicos prolongados, aún más acentuados bajo condiciones alcalinas o ácidas y por último la hidrólisis por efectos enzimáticos derivados de la actividad microbiana. La primera generalmente se previene evitando dichas condiciones de alcalinidad o acidez en los procesos, mediante el ajuste de pH y/o mediante la reducción del tiempo de residencia bajo dicha condición, la segunda es evitando exponer al producto a temperaturas mayores a 70 °C durante periodos mayores a 1.5 horas y la tercera mediante un programa de sanitización adecuado en tiempo y forma adecuado para prevenir la proliferación bacteriana.

Durante el intercambio iónico cation, grupos hidronio son liberados, ocasionando que el pH disminuya durante el proceso en un rango de 3.0-5.0, por lo que es ideal no tener más de 30 min de tiempo de residencia y 8 horas de operación logrando tener pérdidas en viscosidad y poder de gelificación menores al 5%. (Schrieber y Gareis, 2007).

Por tanto para el diseño se toma como tiempo de operación 8 horas, tomando en cuenta que las etapas de regeneración se tienen la siguiente distribución de tiempos proyectados.

- Operación----- 8 horas
- Desconcentración-----1 horas
- Regeneración-----2 horas
- Enjuague-----1 horas
- Calentamiento-----0.2 horas

El tiempo de regeneración de una columna corresponde al 50% de un ciclo de operación por lo que podría considerarse que dos columnas son suficientes para cubrir las necesidades de producción, sin embargo dado que es necesario ejecutar con regularidad regeneraciones cruzadas en las que la resina se encuentra en tratamiento por 24 horas y que pudiese surgir algún detalle de mantenimiento de las columnas se decide considerar 3 columnas de resina de intercambio catiónico para la inversión.

Selección de la resina

La resina que se elige como la más adecuada para el proceso de intercambio cation es la resina catiónica fuerte SAC (por su siglas en inglés) Lewatit S-2568, sus características pueden verse en la tabla 2.3.2. Los puntos principales de su elección son:

- Es una resina de intercambio grado alimenticio.
- La producción de gelatina requiere la deionización del producto, para alcanzar niveles de cenizas por debajo de 0.5% en el producto final.
- La resina soporta condiciones de temperatura amplias, ya que el proceso de gelatina requiere soportar hasta 55°C - 60°C en servicio y en etapas de regeneración.

- La resina tiene una amplia resistencia a la caída de presión 300KPa y una caída de presión específica baja de 0.8 KPa*h/m². Por lo que puede amortiguar picos de flujo de alimentación o incrementos de viscosidad por aumento de concentración de gelatina o producciones especiales.

Tabla 3.2. Características de la resina S-2568 Lewatit.

PARAMETRO	VALOR	UNIDADES
Coefficiente de uniformidad	1.1	-
Tamaño medio del grano de resina	0.65 +/-0.05	mm
Capacidad	1.6	min. eq/L
Densidad aparente	0.74	Kg/L
Densidad grano de resina	1.18	Kg/L
Cambio de Volumen Na-H+	8	%
Temperatura de Operación	120	°C
pH de Operación	1.0 a 14.0	-
Profundidad mínima de lecho	0.8	m
Caida de Presión máxima	300	KPa
Caida de presión específica	0.8	kPah/m ²
Concetración de Regenerante	HCl 4 - 6 H ₂ SO ₄ - 1.5 / 3	aprox. Wt%
Regeneración en co-corriente	HCl - 100 H ₂ SO ₄ - 150	g/L
Regeneración en contra-corriente	HCl - 60 H ₂ SO ₄ - 100	g/L
Velocidad lineal	5 a 10	(m/h) Enjuague (20°C)

Definir tipo de regenerante y configuración del sistema de Intercambio.

- El tipo de regenerante elegido es el HCl, debido a las siguientes razones:
- Infraestructura ya instalada para el uso de este químico.
- Carga de hierro justifica el uso de HCl para evitar anclaje de este en la resina.
- Mayor eficiencia en regeneración.
- A pesar de tener un contenido por debajo de 500 ppm de Ca en la alimentación, podría ser necesaria la regeneración progresiva con H₂SO₄ para evitar la formación y depósito de CaSO₄. Lo que complica y prolonga la regeneración.

- El ahulado de las columnas justifica el uso de acero al carbón con lo que el Capex es menor que la inversión en columnas de acero inoxidable necesario para ácido sulfúrico.

El sistema de operación elegido es en contracorriente o reversa, con la tecnología up-flow de lecho flotante por sus beneficios en eficiencia y costo de regeneración.

Estimar cantidades de resina.

La estimación de la cantidad de resina es determinada haciendo uso del análisis de la carga iónica mostrado en la tabla 2.31, con las características de capacidad de la resina mostradas en la tabla 2.32 y con un flujo de entrada al sistema, este se calcula ponderando los picos de flujos y los mínimos con el flujo estándar de alimentación.

- Flujo promedio (80% del tiempo de operación)-----17.5 m³/h
- Flujo bajo (5% del tiempo de operación)-----16m³/h
- Flujo alto (15% del tiempo de operación)-----20.5 m³/h

Al realizar un promedio ponderado el flujo aproximado para determinar la capacidad de la resina es de 18m³/h.

Estimar dimensiones de equipo.

Tomando las características de la resina a utilizar, las propiedades fisicoquímicas de la gelatina, y las condiciones de operación mostradas en la tabla 3.2, es posible calcular las dimensiones de las columnas de intercambio iónico adecuadas para el proceso de deionización.

Tabla 3.3. Parámetros de diseño de columna de intercambio iónico catión.

Parametros	Valor
Flujo (L/h) Gelatina	18000
Viscosidad (cp) Gelatina	45.0
Temperatura (°C)	45 - 50
Densidad (kg/l) Gelatina	1.1
FR (fac. caída presión) kPa/m ² *Lewatit S 2568	0.8
Tiempo de operación por ciclo (h)	8.0
Capacidad de la resina (eq/l) *Lewatit S 2568	1.6
Factor de ingeniería	10%
Numero de toberas k1-k1 (#/m ²)	70-80 / m ²

La estimación de la carga iónica por ciclo de operación y la cantidad de resina se computa haciendo uso de las ecuaciones 1 y 2 de este capítulo. Los resultados se muestran en la tabla 3.4

Tabla 3.4. Estimación de dimensiones de columna.

Estimacion de Volumen de Resina	
Carga total (kg CaCO ₃ /ciclo)	307
Carga total (equivalentes/ciclo)	6140
Volumen de resina (L)	4264

Estimacion de Dimensiones de Columna	
Caída de presión máxima operativa (kPa)	300
Area calculada(m ²)	3.0
Velocidad (m/h)	5.9
Diametro de Columna (m)	2.0
Profundidad del Lecho (m)	1.4
Profundidad de plato a plato (m)	1.8
Número de Toberas	213

La profundidad de plato a plato se calcula teniendo en cuenta la expansión de la resina durante la saturación y cambio de estado iónico, así como la integración de un 10% de volumen de resina inerte. El número de toberas para el filtrado de la resina, se calcula de acuerdo con el número recomendado por metro cuadrado de área de paso.

Finalmente se realiza la determinación de la velocidad mínima de fluidización inicial para la resina, esto haciendo uso de las características de la resina así como las características fisicoquímicas de la gelatina y finalmente computando su cálculo con la ecuación 8. El resultado es muy cercano a la velocidad del fluido en condiciones normales de operación por lo que no es necesario hacer ninguna modificación de las condiciones hidráulicas de la columna.

Tabla 3.5. Estimación de velocidad mínima de fluidización

Estimacion de Velocidad mínima para fluidización inicial	
Densidad aparente (kg/l)	0.74
Densidad de grano de resina(kg/l)	1.18
Volumen real de la Resina (L)	2676
Volumen de la columna ocupado por el lecho (L)	4267
Porosidad (ϵ)	0.62
Viscosidad (cp) Gelatina	45.00
Densidad (kg/l) Gelatina	1.12
FR (fac. caída _presion) kPah/m² *Lewatit S 2568	0.80
Velocidad mínima de Fluidización (m/h)	6.2

El diseño final con las dimensiones calculadas, son mostradas las figuras 3.0 y 3.1.

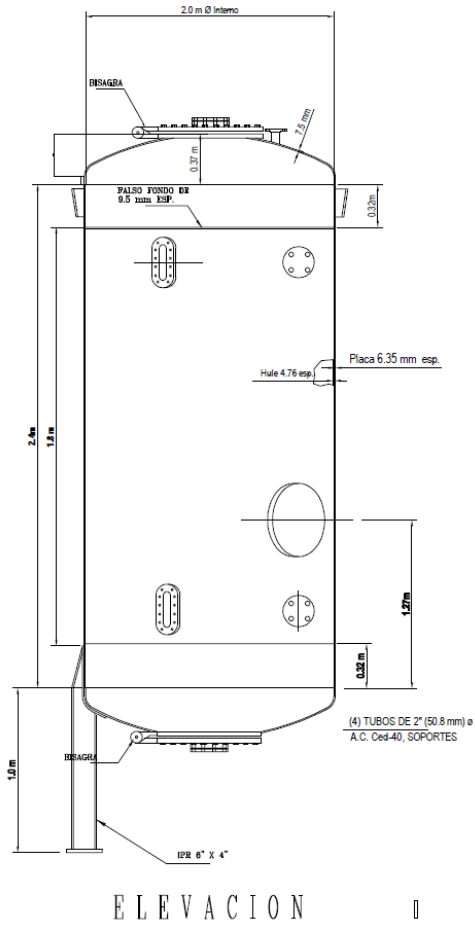


Figura 3.0. Columna de intercambio Cation.

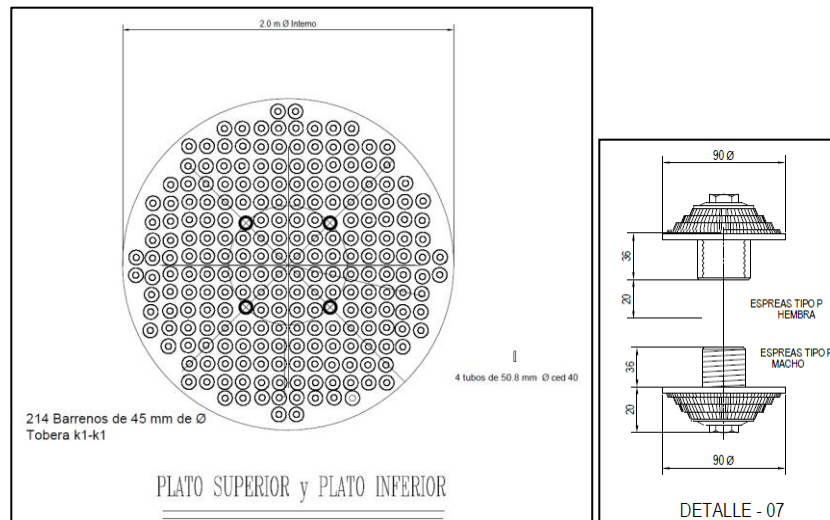


Figura 3.1. Plato de toberas de columna de intercambio Cation

3.2. Economía del nuevo proceso.

La economía del proceso contempla los costos de operación del proceso de intercambio iónico, para la correcta comparación entre las condiciones anteriores al proyecto y las actuales. Los costos del proceso de intercambio iónico se enlistan a continuación, seguidos de la explicación de la relevancia para la comparativa.

- *Químicos de regeneración.*

Los químicos de regeneración son un costo diferencial, ya que la cantidad de resina y las condiciones de regeneración son diferentes, debido al rediseño.

- *Agua caliente para operación*

El agua si representa un costo diferencial, este costo implica desde su extracción hasta su tratamiento.

- *Energía eléctrica para funcionamiento de bombes.*

Este costo no es diferencial, debido a que el proyecto no incluye el cambio del sistema de bombeo, por tanto seguirán ocupando la misma bomba de alimentación.

- *Energía térmica necesaria para calentar agua caliente.*

Este costo sí es diferencial, debido a que las modificaciones del sistema de regeneración implican un consumo menor de agua caliente.

- *Mano de obra.*

Este costo no es diferencial, debido a que se mantendrá el número de operadores y tunos de esta operación.

- *Mantenimiento*

Este costo sí es diferencial, debido a que la hidráulica se vio mejorada con el rediseño, trayendo consigo menor cambio de toberas y rupturas de cabezales de alimentación.

- *Insumos amortizables como la resina y la depreciación involucrada de los activos a diez años.*

Este costo sí es diferencial, debido a que la cantidad de resina es menor, por tanto el costo amortizable del volumen de resina comprado es menor.

Las condiciones operativas que dan origen al costeo se muestran en la tabla 3.6., donde también se muestran los valores comparativos del proceso anterior y el rediseño.

Tabla 3.6. Comparativa de condiciones operativas.

PARAMETROS	CATION (co-flow) Antigua.	CATION (Upflow tech) Actual
Flujo (L/h) Gelatina	18000	18000
Concetracion de Gel	6.5%σ7.5%	6.5%σ7.5%
Temperatura (°C)	45 - 50	45 - 50
NTU Turbidez	80-150	30-70
Area (m2)	2.5	3.0
Volumen de Resina (m3)	5.0	4.3
Volumen Libre en columna (m3)	3.0	1.1
Flux (m3/hm2)	7.2	5.9
Tiempo de operación por ciclo (h)	6.6	8.3
Eficiencia (kg_gel/L_resin)	1.6	2.4
Numero de Toberas (# / plato o cabezal)	95	214
Caída de presión (bar)	2.5-3.0	2.0-2.5
Consumo de químico (kg_HCl/regeneracion)	500	258
Consumo de agua (m3_water/ciclo)	54.0	32.0

La comparativa entre las etapas de operación entre el proceso anterior y el actual con el rediseño se muestran en la figura 3.7.

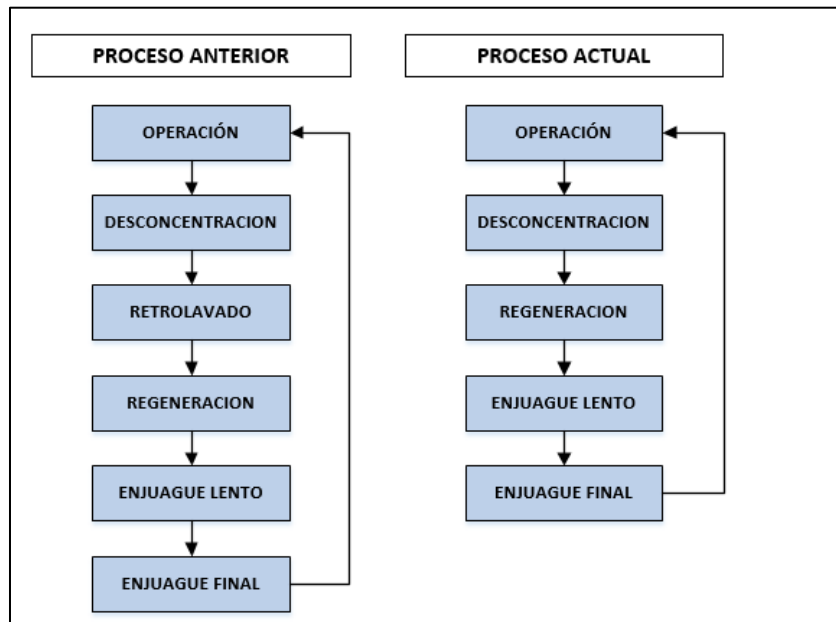


Figura 3.7. Etapas de operación del sistema de intercambio anterior y de rediseño.

De acuerdo con la imagen 3.7, con el rediseño es posible evitar algunas etapas del proceso de intercambio cation, en específico el retrolavado, que es una de las etapas de mayor consumo de agua. También, dada la configuración de regeneración, así como la mejora en las condiciones hidráulicas, se establecieron ahorros importantes en la regeneración y en la cantidad de agua utilizada en los enjuagues.

La tabla 3.7 muestra los costos relevantes del proceso y la comparativa del proceso anterior contra el rediseño actual.

Tabla 3.7. Consumos de procesos de intercambio iónico cation.

PARAMETROS	CATION (co-flow) Antigua.	CATION (Upflow tech) Actual
Flujo (L/h) Gelatina	18000	18000
Concetracion de Gel	6.5% 7.5%	6.5% 7.5%
Temperatura (°C)	45 - 50	45 - 50
NTU Turbidez	80-150	30-70
Area (m2)	2.5	3.0
Volumen de Resina (m3)	5.0	4.3
Volumen Libre en columna (m3)	3.0	1.1
Flux (m3/hm2)	7.2	5.9
Tiempo de operación por ciclo (h)	6.6	8.3
Eficiencia (kg_gel/L_resin)	1.6	2.4
Numero de Toberas (# / plato o cabezal)	95	214
Caída de presion (bar)	2.5-3.0	2.0-2.5
Consumo de químico (kg_HCl/regeneracion)	500	258
Consumo de agua (m3_water/ciclo)	54.0	32.0

Bajo las nuevas condiciones de proceso se hace el estimado de costeo del proceso de intercambio iónico Cation.

Tabla 3.8. Costeo de operación de Intercambio Iónico.

Concept	Costo (\$mxn/kg_gel) (co-flow) Antigua.	Costo (\$mxn/kg_gel) (Upflow tech) Actual
Agua	\$ 0.26	\$ 0.12
Químicos	\$ 0.70	\$ 0.28
Energía	\$ 0.05	\$ 0.02
Mantenimiento	\$ 0.033	\$ 0.005
Amortizacion (resina)	\$ 0.030	\$ 0.026
Depreciación	\$ -	\$ 0.03
TOTAL	\$ 1.07	\$ 0.49

3.3. Instalación y Puesta en marcha.

Se instalaron 3 columnas de intercambio iónico cation con las dimensiones estimadas en 3.1. Se utilizó acero al carbón, utilizando placa rolada 6.35mm de espesor para su construcción, con un recubrimiento de hule rojo grado alimenticio, la manufactura de las columnas cumple con los estándares de soldadura de industria alimenticia y bajo el código ASME en el apartado de construcción e inspección de recipientes sujetos a presión.

Toda la red de tuberías y válvulas fueron trazadas de acuerdo a la nueva instalación y construidas con polipropileno (PPL) por la resistencia de este material al ácido clorhídrico. Los platos de distribución fueron construidos de acero al carbón de 3/8", con recubrimiento y 214 barrenos para instalar toberas modelo K1 de marca KSH. Se adaptó el sistema de mezcla en línea de ácido clorhídrico para realizar la dilución de regeneración. El sistema se muestra en la figura 3.8.

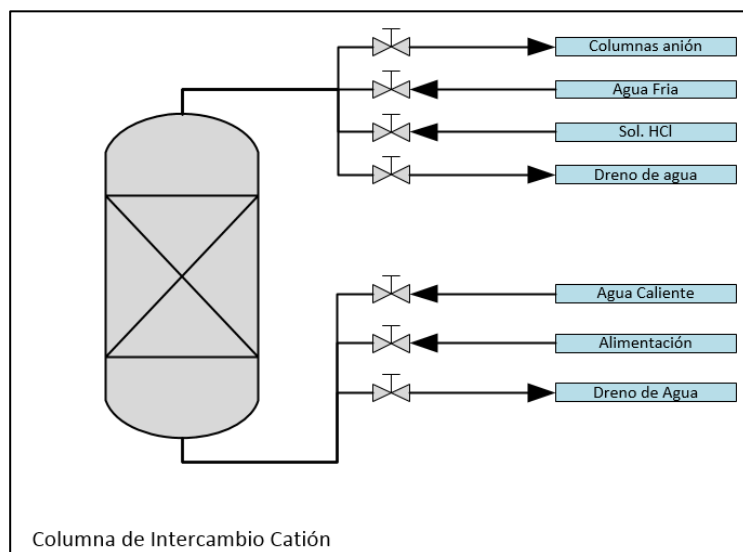


Figura 3.8. Sistema de distribución de corrientes de operación.

Las columnas fueron cargadas con la cantidad y tipo de resina descrita en el apartado 3.2. Después de esto, el sistema se puso en operación con producto para determinar el punto de ruptura de su operación y así obtener los tiempos de corrida y el cumplimiento del perfil de conductividad del producto. El intercambio aniónico permaneció bajo su operación estándar.

El punto de quiebre fue determinado mediante el incremento de la conductividad de salida del sistema Cation – Anión, y el pH de la columna cation en operación. La operación de un sistema de intercambio iónico para deionización, puede ser controlada de forma global en la combinación cation-anión mediante la conductividad objetivo de salida, misma que debe correlacionada con la calidad del producto deionizado obtenido.

Para el sistema de deionización de Gelatina comestible normalmente un límite de conductividad en la operación es 1.2 mS/cm, venciendo tal límite es necesario realizar un cambio en el sistema, ya sea el cambio de una columna catión o anión.

Para determinar si es necesario el cambio de una columna catión se debe realizar la medición de pH del flujo de salida de dicha columna, generalmente cuando este supera el valor de 6.0 es muestra suficiente para concluir que el lecho está por ser totalmente agotado y se decide su cambio. Los puntos de medición son mostrados esquemáticamente en la figura 3.8.

En la figura 3.9 se grafican los datos promedio de 30 días de la operación de sistema de intercambio, en un periodo de 20 h, arrancando el sistema con ambos tipos de intercambio catión - anión recién regenerando, esto con el fin de determinar el tiempo de ciclo de operación de las nuevas columnas de intercambio catión.

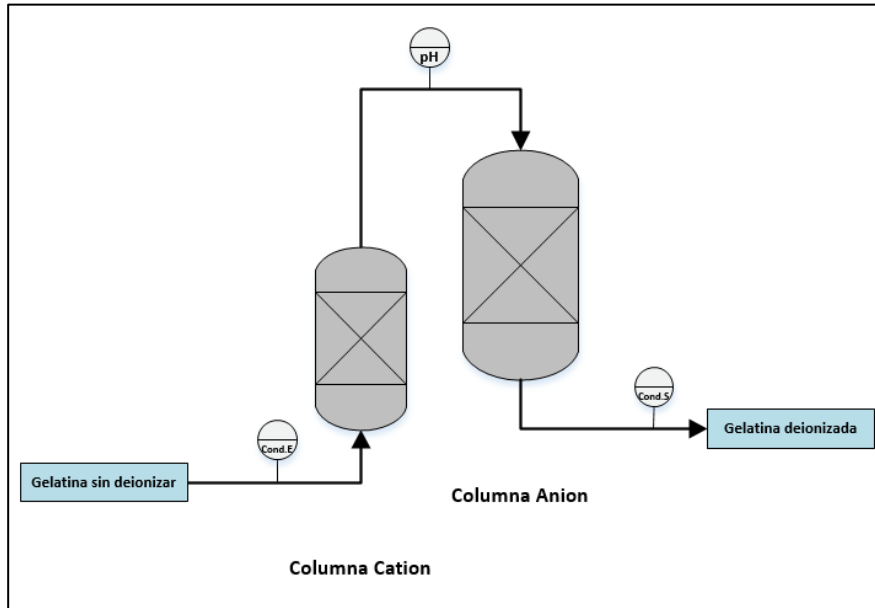


Figura 3.9. Sistema de Intercambio Iónico.

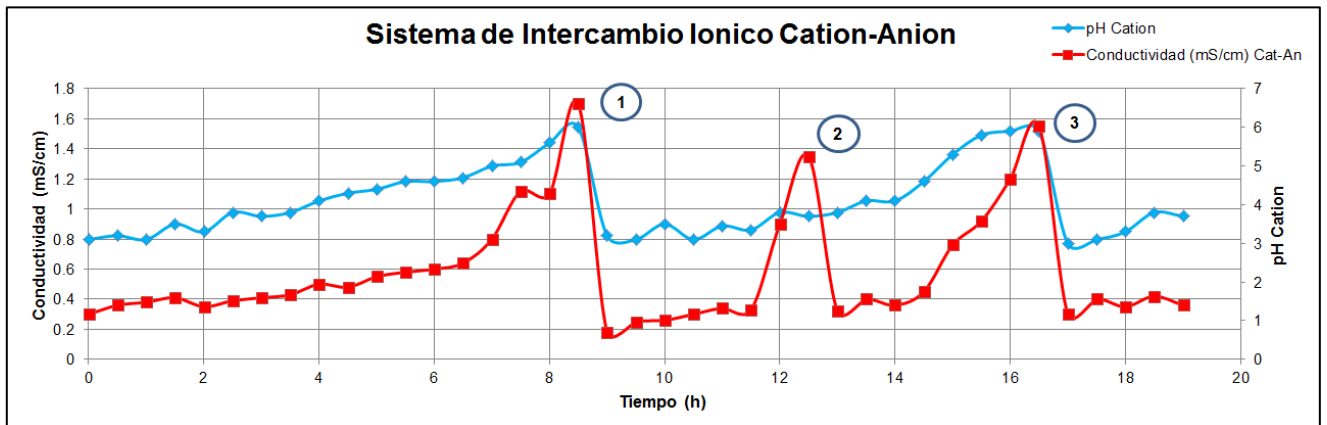


Figura 3.10. Datos promedio de sistema de Intercambio Iónico.

Se puede observar en la figura 3.10 la conductividad y el pH de salida del intercambio cation. En el punto 1 de la figura se puede observar las características del punto de ruptura o de agotamiento de la resina catión, generalmente los lechos de columnas aniónicas son de mayor volumen y duran unas horas más que los lechos catión.

En el punto 1, situado poco después de las 8 horas de operación se detecta un incremento en la conductividad del producto a la salida del sistema, superando el límite de 1.2 mS/cm, para determinar qué acción operativa tomar se hace revisión del pH de salida del lecho catión, se encuentra un valor por arriba de 5.5, por lo que la acción correspondiente es el cambio de columna cation por otro lecho cation recién regenerado.

En la operación entre el punto 1 y 2 la conductividad de salida del sistema se normaliza y vuelve a valores por debajo del límite, cerca de las 12 h de operación la conductividad vuelve a incrementarse, se hace una verificación del pH de salida del lecho cation, encontrado un valor aún por debajo de 6.0, por lo que la acción correspondiente fue cambiar la columna anión por otro lecho aniónico recién regenerado.

En la operación del punto 2 al 3 la conductividad regreso a niveles aceptables por debajo del límite de operación, a las 16 horas de operación la conductividad comenzó de nuevo a incrementarse, de forma similar el pH de la columna catión, por tanto de nuevo se toma la acción operativa de cambio de columna catión.

El algoritmo de operación del sistema de intercambio iónico sigue los pasos descritos en la operación del punto 1 al 3 de la figura 2.9. La eficiencia operativa del nuevo diseño de intercambio catión ha aumentado su eficiencia, al alcanzar el límite operacional de conductividad en un tiempo más prolongado en comparación con el diseño anterior.

3.4 Conclusiones.

- Se construyeron 3 columnas de intercambio iónico de acero al carbón con tapas toriesféricas, con un diámetro de 2.0 m y un altura recta de 3.2 m. Con una placas de $\frac{1}{4}$ " de espesor para el cilindro de $\frac{5}{16}$ " para las tapas. Con 3 tapas pasa hombre, tipo bridada colocadas en los extremos de la columna y en la cámara de la resina.
- Las columnas tienen un recubrimiento con hule rojo grado alimenticio con un espesor de $\frac{3}{16}$ ". El exterior se realizó un una limpieza con sistema sand blast grado comercial, un terminado primario anticorrosivo y pintura de esmalte blanca.
- Los platos de distribución se construyeron de acero al carbón con un espesor de $\frac{3}{8}$ ", recubiertos de hule rojo por ambos lados. Las toberas son microranuradas cónicas de marca KSH modelo K1, con ranuras de 0.2 mm, construidas de PPL reforzadas con fibra de vidrio.
- La red de tuberías de alimentación y el sistema de válvulas de cada columna, fue construido de PPL para minimizar los problemas de corrosión del ácido clorhídrico.
- El tamaño de la columna de intercambio se disminuyó en un 32% aproximadamente el nuevo diseño, lo que implica un ahorro sustancial en inversión de haberse seleccionado el sistema de intercambio convencional.
- El tiempo de residencia dentro de la columna se disminuyó 32% y en un 13.7 % en la resina, sin embargo se sigue manteniendo por arriba del tiempo mínimo de 8 minutos recomendados por el proveedor para esta configuración.

- Bajo las condiciones hidráulicas calculadas, la velocidad mínima de fluidización fue alcanzada y el lecho es suspendido y compactado en la parte superior de la columna. La caída de presión a lo largo de la columna disminuyó de un 20%-25 % lo que permite trabajar con mayor holgura la bomba de alimentación.
- El tiempo de operación por ciclo se incrementó en un 25% respecto al diseño anterior. Esto significó una reducción en el número de regeneraciones por año.
- La eficiencia operativa expresada como kilogramos de producto deionizado por litro de resina de intercambio aumento un 50% con respecto al diseño anterior. Derivado del aumento en la eficiencia operativa del proceso de intercambio catión el costo operativo tuvo una disminución del 54%. Esto representa de forma anual un ahorro de \$6,090,000 M.N. Esto representa un retorno de inversión de 0.6 años.
- El diseño cumple con los requerimientos de intercambio iónico cation para la producción de grenetina, alcanzando así los niveles de Bloom y cenizas requeridos en el mercado.

BIBLIOGRAFIA

1. A.G.Ward y A.Courts, (1977) *the science and Technology of Gelatin*, Londres, Academic Press.
2. Reinhard Schrieber y Herbert Gareis, (2007) *Gelatin Handbook*, Alemania,Wiley-VCH
3. Frederick C. Nachod, (1949) *"Ion Exchange Theory and Application"* Estados Unidos de America, Academic Press.
4. C.F. Michaud (1990) "Designing Ion Exchange Systems" *Water conditioning & Purification*, Septiembre 1990.
5. C.F. Michaud (1990) "Designing Ion Exchange Systems" *Water conditioning & Purification*, Septiembre 1990.
6. C.F. Michaud (2013) *"Hydrodynamic Design"* *Water conditioning & Purification*, Agosto 2013.
7. R.E. Treybal (1988) *Operaciones de Transferencia de Masa*, México, 2° edición Mc Graw Hill.
8. S.M. Walas (1990) *Chemical Process Equipment*, Estados Unidos de America,Butterworth-Heinemann.
9. C.F. Michaud, Don F. Brodie (1990) *"Ion Exchange Resin"* *Water conditioning & Purification*, Enero 1990.
10. C.F. Michaud (2011) *"Ion Exchange Reaction"* *Water conditioning & Purification*, April 2011.
11. C.F. Michaud, (2005) *"Ion Exchange Capacity and system rating"* *Water conditioning & Purification*, Enero 1990.
12. C.F. Michaud,(2003) *"Fundamentos de química obtenga un análisis de agua"* *Agua Latinoamérica* , Junio 2003.
13. W. L. McCabe et al. (2007) *Operaciones unitarias en ingeniería química* México Séptima Edición, Mc Graw Hill
14. Sybron Chemicals Lewatit a Bayer Company (2000). "Fluidized Service Downflow" Enero 2000 Regeneration.
15. F. de Darcel (2017) *"Ion Exchange"* Consultado 20 de Noviembre 2017 <http://dardel.info/IX/index.html>