



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



ESCUELA TÉCNICA
SUPERIOR INGENIEROS
INDUSTRIALES VALENCIA

Curso Académico:

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar me gustaría agradecer a mi tutora Isabel Iborra toda la ayuda recibida en estos últimos meses.

A Raquel, Vicente y Germán por ser lo mejor que me llevo de la Universidad.

Por último, agradecer a mi familia por todo el apoyo durante los malos momentos. A mi madre, por su fe inquebrantable en mí y a mi padre, porque a pesar de no estar, sigue muy presente.

RESUMEN

Una de las proteínas más abundantes en la leche de vaca es la caseína, esta se puede aprovechar para muchos usos alimentarios conocidos como la fabricación de quesos, complementos alimentarios, etc. La recuperación de la caseína como una fracción aislada, es relativamente sencilla, mediante su precipitación a diferentes condiciones.

Como subproducto de este proceso de precipitación, se obtiene lactosuero que debido a que es altamente contaminante para el medio ambiente, requiere de un tratamiento específico en la instalación donde se genera. En numerosas ocasiones no es posible realizar este tratamiento in situ y esto genera un coste adicional al proceso.

Por este motivo, se contempla la separación fraccionada de las distintas fracciones proteicas que contiene, para su posterior comercialización, por lo que haremos económicamente viable el proceso en todas sus etapas.

Palabras clave: Caseína, lactosuero, tecnología de membranas.

RESUM

Una de les proteïnes més abundants en la llet de vaca es la caseïna: aquesta es pot aprofitar per a molts usos alimentaris coneguts com son la fabricació de formatges, complementes alimentaris, etc. La recuperació de la caseïna como una fracció aïllada es relativament senzilla mitjançant la seua precipitació a diferents condicions.

Com subproducte d'aquest procés de precipitació s'obté el serum de la llet, que per ser altament contaminant per al medi ambient requereix un tractament específic en la instal·lació on es genera. En nombroses ocasions no es possible realitzar aquest tractament in situ i això genera un cost addicional al procés.

Per aquest motiu, es contempla la separació fraccionada de les diferents fraccions proteiques que conté, per a una posterior comercialització, amb la qual cosa farem economicament viable el procés en totes les seues etapes.

Paraules Claus: Caseïna, serum de llet i tecnologia de membranes

ABSTRACT

One of the most abundant proteins in cow milk is casein, which can be used in the food industry to produce some types of cheese or food supplements. The recuperation of casein as an isolated fraction, is relatively easy, through its precipitation at certain conditions.

As a byproduct of this precipitation process, whey is obtained. As the whey is relatively pollutant for the environment, it requires of specific treatments at the plant where it is generated. In numerous occasions, it is not posible to perform these treatments, making the entire process less viable.

Because of this, we contemplate the separation of the different proteins it contains for a future sale, which would make the process much more viable in all its steps.

Key words: Casein, whey, membrane technology

DOCUMENTOS CONTENIDOS EN EL TRABAJO FIN DE GRADO

- MEMORIA TÉCNICA
- PRESUPUESTO
- ANEXOS

ÍNDICE DE LA MEMORIA TÉCNICA

CAPÍTULO I: OBJETIVO, JUSTIFICACIÓN Y ANTECEDENTES.....	1
1. OBJETIVO.....	3
2. JUSTIFICACIÓN.....	3
3. ANTECEDENTES.....	4
3.1. Sector Lácteo.....	4
3.1.1. Introducción y proceso productivo de la leche de vaca.....	4
3.1.2. El sector lácteo en España.....	6
3.1.3. Composición de la leche de vaca.....	7
3.1.4. Composición y problemática del lactosuero.....	9
3.1.5. Aplicaciones de la caseína y del lactosuero.....	11
3.2. Procesos de membranas.....	12
3.2.1. Desarrollo histórico e introducción a los procesos de membranas.....	12
3.2.2. Microfiltración.....	16
3.2.3. Ultrafiltración.....	17
3.2.4. Nanofiltración y ósmosis inversa.....	19
3.2.5. Aplicaciones de las membranas en el sector lácteo.....	20

CAPÍTULO II: METODOLOGÍA.....21

4.	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	23
4.1.	Recuperación de la caseína.....	23
4.2.	Recuperación de las seroproteínas.....	24
4.3.	Ensayos en la planta piloto de ultrafiltración.....	25
4.3.1.	Ensayos de permeabilidad de la membrana.....	26
4.3.2.	Ensayos de recuperación del lactosuero.....	26
5.	MÉTODOS ANALÍTICOS.....	27
5.1.	Cuantificación de las proteínas del lactosuero.....	27
5.2.	Determinación de la DQO.....	28
6.	EQUIPOS ANALÍTICOS.....	28
7.	DISEÑO DE EXPERIMENTOS.....	28

CAPÍTULO III: RESULTADOS Y CONCLUSIONES.....31

8.	MÉTODO GRAVIMETRICO.....	33
8.1.	Variación de la DQO, la conductividad y el pH.....	34
9.	RECUPERACIÓN SEROPROTEÍNAS.....	35
10.	ENSAYOS DE ULTRAFILTRACIÓN EN PLANTA PILOTO.....	36
10.1.	Ensayos de permeabilidad de la membrana.....	36
10.2.	Ensayos de recuperación del lactosuero.....	39
11.	DISEÑO DE EXPERIMENTOS.....	43
12.	CONCLUSIONES.....	48

CAPÍTULO IV: DISEÑO PLANTA PILOTO.....	49
13. DISEÑO DE LA INSTALACIÓN.....	51
13.1. Proceso gravimétrico.....	52
13.2. Proceso en planta piloto de ultrafiltración.....	54
13.3. Circuitos de limpieza.....	54
13.4. Diagrama de tiempos.....	55
14. REPRESENTACIÓN DE LA INSTALACIÓN.....	57
CAPÍTULO V: BIBLIOGRAFÍA.....	61
15. BIBLIOGRAFIA.....	63

ÍNDICE DEL PRESUPUESTO

1. PRESUPUESTO.....	65
1.1. Presupuestos parciales.....	67
1.1.1. Presupuesto de la mano de obra.....	67
1.1.2. Presupuesto de los equipos y de la instrumentación.....	67
1.2. Presupuesto de Ejecución Material (PEM).....	69
1.3. Presupuesto de Ejecución por Contrata (PEC).....	70
1.4. Presupuesto Base de Licitación.....	70

ÍNDICE DE LOS ANEXOS

ANEXO I. DIMENSIONAMIENTO DEL MÓDULO DE MEMBRANAS.....	73
--	----

MEMORIA

TÉCNICA

CAPÍTULO I: OBJETIVO, JUSTIFICACIÓN Y ANTECEDENTES

1. OBJETIVO

El presente TFG cuenta con dos objetivos principales. El primer objetivo es la optimización del proceso gravimétrico para obtener la mayor cantidad posible de caseína y seroproteínas de la leche de vaca. El segundo objetivo de este TFG, es el diseño de una planta piloto con sistemas de membranas de ultrafiltración para recuperar la mayor cantidad de contenido proteico del lactosuero.

2. JUSTIFICACIÓN

La leche de vaca posee numerosos componentes que pueden ser separados para su posterior comercialización. La caseína es la proteína mayoritaria de la leche y tiene un gran rango de aplicaciones industriales. Mediante el proceso gravimétrico y su posterior optimización, se podrá determinar que valores de temperatura y molaridad de ácido son los más adecuados para precipitar la mayor cantidad de proteína de la leche y así poder obtener más beneficios gracias a su venta.

Con el lactosuero sobrante, obtenido tras la precipitación de la caseína, se iniciará una etapa térmica cuyo objetivo será precipitar el mayor número de seroproteínas restantes en el lactosuero. Todo el lactosuero generado, será llevado a una planta piloto de ultrafiltración para extraer, finalmente, la mayor cantidad de concentrado proteico.

En la actualidad, todo el lactosuero que se generará en el sector lácteo, será removido por un agente autorizado para su gestión. Este es el caso de muchas empresas pequeñas, que no disponen de los medios necesarios para tratar el lactosuero in situ en sus plantas. Esto supone un gasto de gestión y no se obtiene ningún beneficio económico de él. Al ser relativamente contaminante, las empresas deben cumplir con la legislación en materia de vertidos para evitar futuras sanciones.

Es por esto, que reducir el volumen del lactosuero generado y aprovechar el concentrado proteico en la etapa de la planta piloto de ultrafiltración, se antoja de gran relevancia para su aplicación industrial posterior. Con ello no solo se puede obtener un beneficio económico sino también uno medioambiental.

En lo que concierne a la justificación académica, se ha requerido del uso de numerosas competencias adquiridas durante el grado en ingeniería química, para la finalización del TFG. En primer lugar se ha diseñado un proceso industrial relacionado con la industria química, aplicando conocimientos de diversas asignaturas y controlando en todo momento el diseño experimental, la optimización de dicho diseño y valorando el impacto medioambiental del lactosuero.

Gracias a este trabajo, he podido desarrollar mis conocimientos en los procesos de filtración por membranas. También, he aprendido a manejar un software informático de gran utilidad para la optimización de ciertos procesos.

Finalmente, con la presentación y la entrega de este TFG, se opta a la consecución del Grado en Ingeniería Química, paso indispensable si se desea desempeñar en el futuro, un trabajo en el área ingenieril.

3. ANTECEDENTES

3.1. Sector Lácteo

3.1.1. Introducción y proceso productivo de la leche de vaca

El consumo de la leche de vaca se remonta miles de años en la antigüedad. Se han obtenido pruebas arqueológicas que demuestran que los primeros nómadas que se dedicaron a la ganadería obtuvieron gran parte de su sustento gracias a la leche de las vacas. A pesar de que también se obtenía leche de otros animales como cabras y ovejas, la leche de vaca era la más empleada.

Una de las propiedades principales de la leche es la gran cantidad de subproductos que se pueden obtener a partir de ella. Un claro ejemplo de esto se encuentra en los quesos. En la antigüedad lo utilizaban como una forma de conservar la leche. Lo que se hacía era añadir un poco de sal y someter a la leche a una presión elevada, con esto se conseguía eliminar la fracción líquida restante, denominada lactosuero.

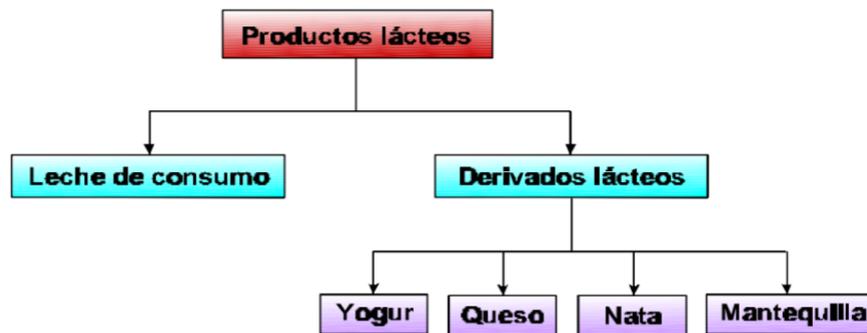


Figura 1. Diagrama de los productos lácteos (MTD. Sector Lácteo, 2010)

Como cabe suponer, desde aquella época hasta la actualidad, todas las técnicas relacionadas con el proceso productivo de la leche han mejorado considerablemente.

Actualmente, el proceso productivo de la leche de vaca es el siguiente:

1. Recepción de la materia prima

La leche proviene de los establecimientos rurales donde se crían las vacas (tambos). La leche proveniente de los tambos se recoge en camiones recolectores de leche. Estos camiones están equipados con tanques de enfriamiento para garantizar que la temperatura de la leche sea siempre inferior a los 10°C.

2. Control de la materia prima (primer control de calidad)

Antes de descargar la materia prima, se realiza el primer control de calidad. Este control de calidad consiste en una serie de tratamientos físico-químicos para comprobar la calidad de la materia prima recibida.

3. Recepción de la leche

Si el control de calidad ha sido satisfactorio y la leche cumple las normas de calidad exigidas, se procede a la descarga de la leche. A continuación, se higieniza la leche mediante una serie de filtros, se enfría y se introduce en una serie de silos de acero inoxidable.

4. Pasterización

La pasterización es un tratamiento térmico que se le aplica a la leche con el objetivo de eliminar todos aquellos microorganismos que sean dañinos para el consumo humano.

5. Almacenamiento

La leche pasterizada se almacena en unos silos específicos a la espera de la siguiente etapa.

6. Esterilización

La esterilización es un proceso térmico que tiene como objetivo la eliminación completa de los microorganismos así como de la inactivación de las enzimas que pudiesen alterar la calidad del producto final. Consiste en calentar la leche a unos 150°C durante un breve periodo de tiempo (de 2 a 4 segundos).

7. Envasado

Primero se esteriliza el envase introduciéndolo en un baño de peróxido de hidrógeno con un posterior secado a alta temperatura. Una vez realizado este pequeño tratamiento, se procede a envasar la leche.

8. Control del producto terminado (segundo control de calidad)

Este es el segundo y último control de calidad que se le realiza a la leche. Consiste en una serie de controles físico-químicos y microbiológicos que determinan si la leche cumple con la calidad requerida para ser consumida.

9. Encartonadora

Esta máquina recibe todos los envases producidos y los agrupa en packs para su posterior paletizado.

10. Paletizado

Una vez que los envases están agrupados en packs, se procede al estrichado para rigidizar las cajas.

11. Almacenamiento

Se almacenan todos los productos hasta el momento de su venta. Esta etapa no requiere de ningún tratamiento pues la leche ya es apta para su conservación a temperatura ambiente.

12. Expedición

El producto envasado se transporta en camiones para su posterior venta.

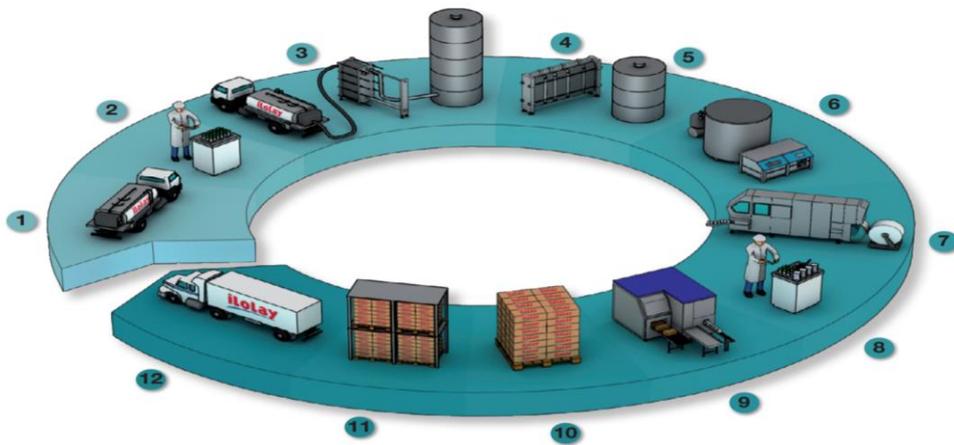


Figura 2. Esquema del proceso productivo de la leche de vaca (ilolay, 2017)

3.1.2. El sector lácteo en España

El sector lácteo en España genera más de 8600 millones de euros al año. Esto supone el 2% del total de la producción industrial en España y el 9% de la producción del sector alimentario.

En el siguiente gráfico se puede apreciar la distribución de la producción industrial de productos lácteos en España entre el año 2010 al año 2015:

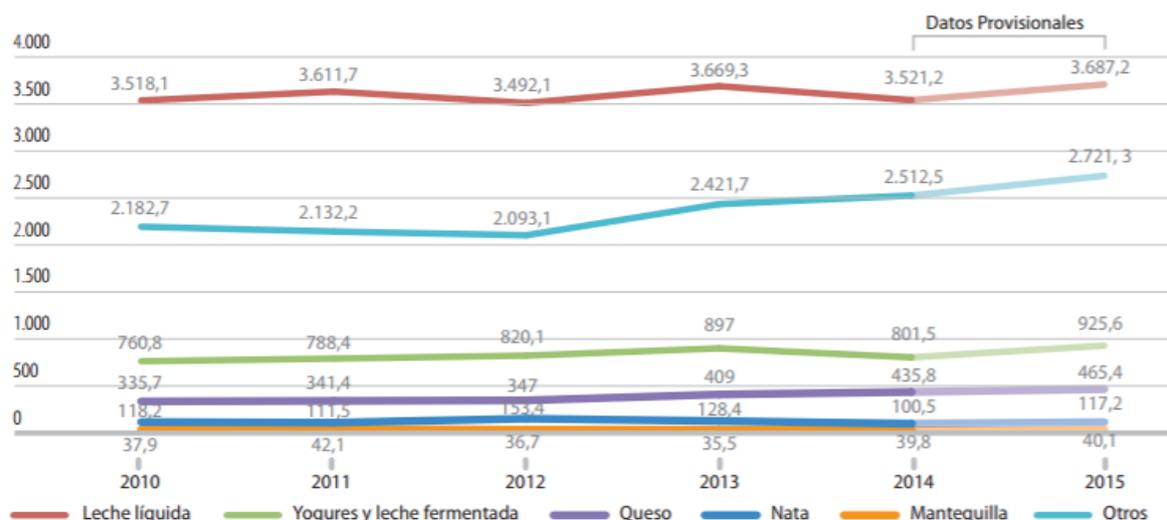


Gráfico 1. Producción industrial (en miles de toneladas) de productos lácteos en España (MAGRAMA, 2015)

3.1.3. Composición de la leche de vaca

Según el Real Decreto 1679/1994 del 22 de Julio, se entiende por leche cruda aquella leche producida por la secreción de la glándula mamaria de vacas, ovejas, cabras o búfalas que no haya sido calentada a una temperatura superior a 40°C. Según este mismo Real Decreto se establece que la leche de consumo tratada térmicamente es la leche destinada a la venta del consumidor final y a las colectividades, obtenida mediante tratamiento térmico y que se presenta en las formas de leche pasteurizada, leche esterilizada y leche UHT.

Como se puede apreciar en la Tabla 1, el componente mayoritario de la leche de vaca es el agua, en ella se hallan sales y azúcares disueltos mientras que las proteínas se encuentran en estado coloidal y finalmente el resto de materia grasa se encuentra en emulsión.

Tabla 1. Composición química media de la leche de vaca, oveja y cabra por cada 100 g de leche (MAGRAMA, 2015)

Nutrientes	Unidades	Vaca	Oveja	Cabra
Agua	g	87.70	81.69	87.1
Glúcidos (lactosa)	g	4.70	4.27	4.60
Lípidos	g	3.60	7.51	4.30
Sustancias nitrogenadas	g	3.30	5.62	3.30
- Caseínas	g	2.70	4.30	2.47
- Seroproteínas	g	0.42	1.05	0.56
- Nitrógeno no proteico	g	0.18	0.27	0.27
Sales minerales	g	0.70	0.91	0.70
- Na	mg	50	48	40
- K	mg	150	121	180
- Ca	mg	120	186	130
- Mg	mg	12	18	20
- P	mg	95	127	110
- Fe	ppm	0.40	0.76	0.40
- Cu	ppm	0.22	0.31	0.50
- Zn	ppm	4.19	6.88	3.50
Vitaminas	Trazas	Trazas	Trazas	Trazas
Enzimas	Trazas	Trazas	Trazas	Trazas
Gases disueltos	%Volumen	5		

La lactosa es el glúcido que se haya más presente en la leche (en torno a un 5%). La principal característica de la lactosa es que fermenta con la ayuda de ciertos microorganismos presentes en la leche. Esto, por ejemplo, da al queso su olor característico. Además de la lactosa, existen otros glúcidos presentes en la leche como la glucosa y la sacarosa.

Los lípidos (o grasas) forman entre un 3.5% hasta el 8% de la leche en función del animal del que provenga. Esta materia grasa se presenta en forma de glóbulos rojos. Estos glóbulos se encuentran suspendidos en el agua y rodeados de una fina capa de fosfolípidos. Esto evita que los glóbulos rojos se unan entre sí, lo que mantiene a la leche en emulsión. Los lípidos también ayudan a mejorar la distribución de la caseína en la masa del queso.

En la leche, existen dos clases de sustancias nitrogenadas: las proteínas, que representan alrededor del 95% del nitrógeno en la leche, y las sustancias no proteicas que representan el 5% restante del nitrógeno. El porcentaje de sustancias nitrogenadas está entre un 3 hasta un 6% en función del animal del que provenga la leche. En todos los tipos de leche existe una relación proporcional entre la materia grasa y la cantidad de sustancias nitrogenadas.

La caseína es la proteína mayoritaria presente en la leche llegando a representar hasta un 80% del nitrógeno total de la leche. Además, es la proteína responsable del color blanco de la leche.

Como se aprecia en la tabla 2, la caseína se divide en 4 fracciones mayoritarias que se clasifican en función de su movilidad electroforética: α -caseína, β -caseína, κ -caseína y γ -caseína.

Tabla 2. Fracciones de la caseína presente en la leche de vaca, oveja y cabra (MAGRAMA, 2015)

Especie animal	Vaca	Oveja	Cabra
Fracciones de caseína α	50.8	30.2	12.6
Fracciones de caseína β	33.0	47.1	75.3
Fracciones de caseína κ	9.4	7.3	8.2
Fracciones de caseína γ	6.8	15.4	3.9

Al contrario que el resto de proteínas, la caseína no precipita por la acción del calor. Para conseguir que la caseína llegue a precipitar se tiene que conseguir que pierda su estabilidad coloidal. Esto se puede conseguir de dos formas:

- a. Acidificación. Este método se basa en el hecho de que todas las fracciones que constituyen la caseína comparten la misma propiedad: precipitan al acidificar la leche a un pH = 4.6. Este punto se corresponde con el punto isoeléctrico de la leche. Por esta razón, a la caseína se la considera una proteína insoluble en la leche.
- b. Acción de enzimas proteolíticas. Estas enzimas son de origen animal o vegetal y al mezclarse con las caseínas forman un precipitado llamado paracaseína.

Una vez que todas las fracciones de la caseína han precipitado, quedan la lactosa y sales junto con el resto de las proteínas. A esta disolución se le denomina lactosuero.

3.1.4. Composición y problemática del lactosuero

Según el Código Alimentario, el lactosuero es el líquido amarillento resultante tras la separación de gran parte de la caseína y la grasa durante la elaboración de diferentes productos lácteos (Morales, 1992).

El lactosuero está constituido principalmente por lactosa, seroproteínas (β -lactoglobulina y α -lactoalbúmina exclusivamente), vitaminas, minerales y grasas. Las seroproteínas del lactosuero se recuperan por ultrafiltración mediante un secado a temperaturas relativamente bajas para evitar su desnaturalización.

Tabla 3. Composición de la leche de vaca y lactosuero (Webb et al, 1974)

Componente	Leche de vaca (%)	Lactosuero (%)
Agua	87.2	93.7
Grasa	3.7	0.05
Caseína	2.8	0.003
Proteína	0.7	0.66
Lactosa	4.9	4.6
Cenizas	0.7	0.58

Existen dos tipos de lactosuero obtenidos en función de la manera en que precipite la caseína:

- a. Lactosuero ácido. Se obtiene mediante la acidificación de la leche.
- b. Lactosuero dulce. Se obtiene por la adición de las enzimas proteolíticas.

Como se aprecia en la Tabla 4, a pesar de que las diferencias en composición no son excesivamente dispares, sí que merece la pena conocer las diferencias entre ambos tipos de lactosuero de cara al análisis de los resultados finales.

Tabla 4. Composición del lactosuero dulce y ácido (Panesar et al, 2007)

Componente	Lactosuero dulce (g/L)	Lactosuero ácido (g/L)
Sólidos totales	63.0 - 70.0	63.0 - 70.0
Lactosa	46.0 - 52.0	44.0 - 46.0
Proteína	6.0 - 10.0	6.0 - 8.0
Calcio	0.4 - 0.6	1.2 - 1.6
Fosfatos	1.0 - 3.0	2.0 - 4.5
Lactato	2.0	6.4
Cloruros	1.1	1.1

Otro de los aspectos relacionados con el lactosuero que hay que mencionar es la importancia del control de la demanda química de oxígeno (DQO). La DQO es un parámetro que nos permite cuantificar la cantidad de oxígeno necesario para poder oxidar materia orgánica bajo condiciones de temperatura, tiempo y agentes oxidantes y se mide en miligramos de oxígeno requerido por litro (mg O₂/L o ppm).

La DQO de la leche de vaca es de 220000 ppm mientras que la DQO del lactosuero es de 70000 ppm. Esto demuestra que el lactosuero puede contaminar el medio ambiente y además nos permite comprobar que el lactosuero aun cuenta con ciertos componentes de interés.

El lactosuero es un residuo que generan las queserías durante la transformación del queso en leche. Aproximadamente, de cada 100 litros de leche empleada se obtienen 10 kg de queso y 90 kg de lactosuero. Esto lo convierte en el principal residuo en la industria láctea y por esta razón hoy en día se siguen buscando nuevas formas para aprovechar el lactosuero.

3.1.5. Aplicaciones de la caseína y del lactosuero

Aplicaciones de la caseína

Algunas de las aplicaciones más comunes de la caseína se resumen en la siguiente tabla:

Tabla 5. Aplicaciones y propiedades de la caseína (Audic JL, Chaufer B y Daufin G, 2003)

Aplicaciones	Propiedades
Envoltura textil	Aumenta la adherencia de la envoltura
Adhesivos	Mejora la resistencia al agua
Plásticos	Mejora el procesado y la resistencia mecánica
Detergentes	Aumenta la tensión superficial
Suplementos alimenticios	Aumenta el porcentaje proteico

Aplicaciones del lactosuero

Las aplicaciones del lactosuero están recogidas en la siguiente tabla:

Tabla 6. Aplicaciones y propiedades del lactosuero (Poveda, 2013)

Aplicaciones	Propiedades
Quesos	Emulgente y gelificante
Panadería	Aumenta el valor nutricional
Bebidas	Mejora la solubilidad
Postres	Mejora la textura
Industria cárnica	Funcionan como gelificante

3.2. Procesos de membranas

3.2.1. Desarrollo histórico e introducción a los procesos de membranas

Desarrollo histórico

El desarrollo de los procesos por membranas comenzó en el siglo XVIII cuando algunos científicos y filósofos de la época empezaron a descubrir esta técnica. Abbe Nolet, por ejemplo, ya acuñó el término “ósmosis” para describir la permeabilidad del agua a través de un diafragma en 1748. Durante el siglo XIX y principios del siglo XX los procesos de membranas no tenían ningún uso industrial ya que sólo se utilizaban en laboratorios con el fin de desarrollar algún principio físico/químico. Un ejemplo de esto lo hayamos en Maxwell, quien habló del concepto de membrana semipermeable para desarrollar la teoría cinética de los gases.

El primer gran impacto industrial que tuvieron las membranas fue durante el fin de la Segunda Guerra Mundial. Esto se produjo debido a la gran escasez de agua que existía tanto en Alemania como en grandes partes del resto de Europa. Esta crisis indujo al ejército norteamericano a financiar una serie de experimentos con el objetivo de crear filtros para poder testear el agua de una manera correcta.

En 1960, y a pesar de que los fundamentos actuales de las membranas ya habían sido desarrollados, los procesos de membranas solo se utilizaban para algunas aplicaciones industriales muy especializadas. Sin embargo, en 1962 Sidney Loeb y Srinivasa Sourirajan desarrollaron un nuevo tipo de membranas más finas y considerablemente más resistentes. Este nuevo tipo de membrana permitió que la ósmosis inversa fuese viable ya que el flujo que atravesaba dicha membrana era 10 veces mayor que cualquiera hasta la fecha.

Al mismo tiempo que Loeb y Sourirajan desarrollaban su innovadora membrana, se hicieron múltiples avances relacionados con las membranas. Cabe la pena mencionar un ejemplo en el sector de la medicina donde W.J. Kolf fue capaz de realizar el primer trasplante de riñón.

En la Figura 3, se muestra una breve cronología del desarrollo histórico de las membranas:

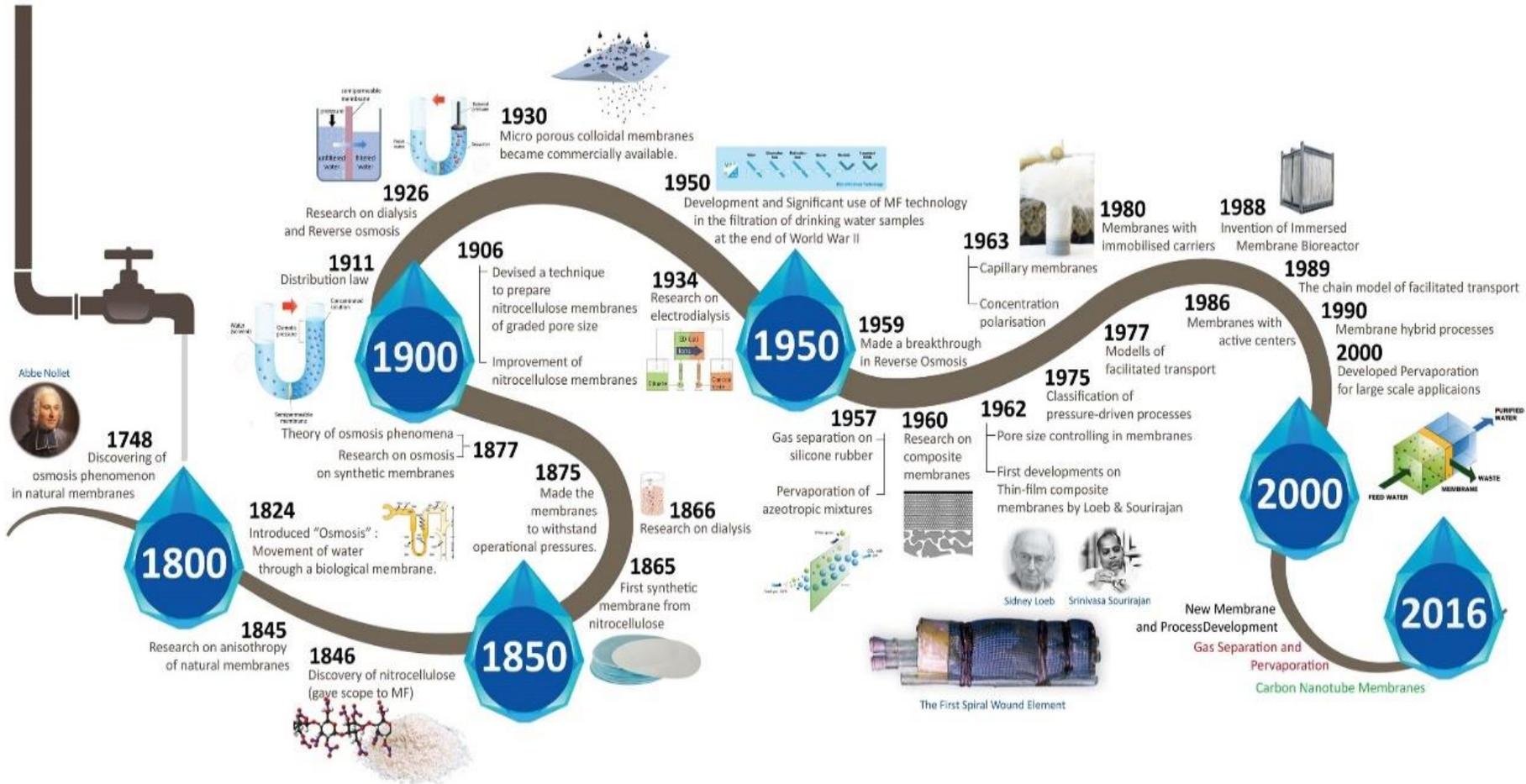


Figura 3. Cronología del desarrollo histórico de las membranas

Introducción a los procesos de membranas

Los procesos de membranas son uno de los procesos más comunes dentro del ámbito de la ingeniería química. Al tener un número casi ilimitado de aplicaciones, los procesos de membranas se han vuelto muy utilizados en muchos sectores industriales. Estos procesos están clasificados dentro de los procesos de separación, concentración y purificación.

Los procesos de separación por membranas tienen lugar a través de una membrana semipermeable. Ésta, actúa como una interfase para conseguir separar una corriente multicomponente líquida y gaseosa en dos corrientes unicomponentes. En este tipo de procesos se necesita una fuerza impulsora que desplace el flujo. Debido a que el flujo que atraviesa la membrana discurre de forma tangencial, la posibilidad de que se colapsen todos los poros de la membrana es mucho menor. Con esto se consigue limitar el flujo de determinadas especies en una dirección. Esta es una de las principales diferencias con los procesos de filtración tradicionales.

La característica principal de los procesos por membranas es la capacidad de la membrana de controlar la permeabilidad de una especie química a través de ella. Otra de las características de estos procesos es la baja energía que necesitan para funcionar, lo que convierte a estos procesos en una alternativa sostenible.

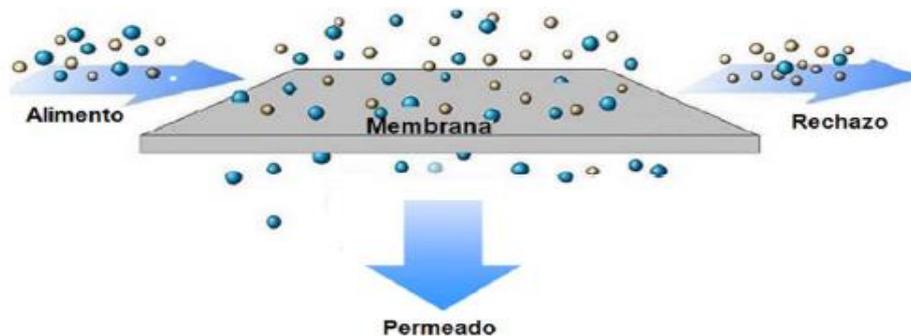


Figura 4. Esquema simplificado de un proceso de separación de membranas. (Schmeling et al, 2010)

Como se observa en la figura 4, la corriente que fluye por la membrana recibe el nombre de alimento, la corriente que la atraviesa recibe el nombre de permeado y la corriente que no atraviesa a la membrana recibe el nombre de rechazo.

Todas las membranas tienen 2 parámetros característicos que explican su comportamiento:

1. Selectividad. La selectividad de una membrana es la capacidad que posee dicha membrana de retener las sales y viene expresada por el índice de rechazo (IR):

$$IR(\%) = \frac{C_A - C_P}{C_A} \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde C_A y C_P (g/L) son la concentración de sales del alimento y permeado respectivamente.

2. Densidad de flujo permeado. La densidad de flujo permeado de una membrana es su capacidad para producir un caudal de permeado. La densidad de flujo permeado viene dada por la ley de Darcy:

$$J_P = A \cdot (\Delta P - \Delta \pi) = \frac{Q_P}{A_m} \quad \text{Ecuación 2}$$

Donde J_P es la densidad de flujo permeado a través de la membrana (L/m²h) y A es el coeficiente de permeabilidad de la membrana (L/m²hbar). Este coeficiente varía en función de distintos parámetros como el espesor o el tamaño de los poros de la membrana. ΔP es el gradiente de presión de trabajo aplicada entre el alimento y el permeado (bar) mientras que $\Delta \pi$ es el gradiente de presión osmótica de trabajo aplicada entre el alimento y el permeado, despreciable en los procesos de ultrafiltración (bar). Q_P es el caudal de permeado obtenido a través de la membrana (L/h) y A_m es el área de la membrana (m²).

Los procesos de membrana se explican a partir de ecuaciones que relacionan la densidad del flujo permeado por la membrana, con la fuerza impulsora que mueve dicho flujo. En este caso se trabajará con la diferencia de presiones entre el alimento y el permeado como fuerza impulsora.

Los procesos por membranas se clasifican en función de la fuerza impulsora que mueve el flujo a través de la membrana. Esta fuerza impulsora puede ser la presión, la concentración o el potencial eléctrico. En el presente TFG se hará hincapié en la clasificación cuando la fuerza impulsora es la presión. Siguiendo esta clasificación se obtiene:

Tabla 7. Clasificación de las distintas técnicas de separación por membranas con la presión por la fuerza impulsora

Técnica empleada	Tamaño partícula (nm)	Presión operación (bar)
Microfiltración	50-10000	<2
Ultrafiltración	5-100	1-5
Nanofiltración	0.5-5	5-15
Osmosis Inversa	0.01-1	10-60

Como se observa en la tabla anterior, a medida que el tamaño de la partícula disminuye, se necesitará de una presión de trabajo mayor para que dichas partículas atraviesen la membrana.

En la siguiente figura se muestran las diferentes técnicas de separación de membranas para los distintos tamaños de partículas:

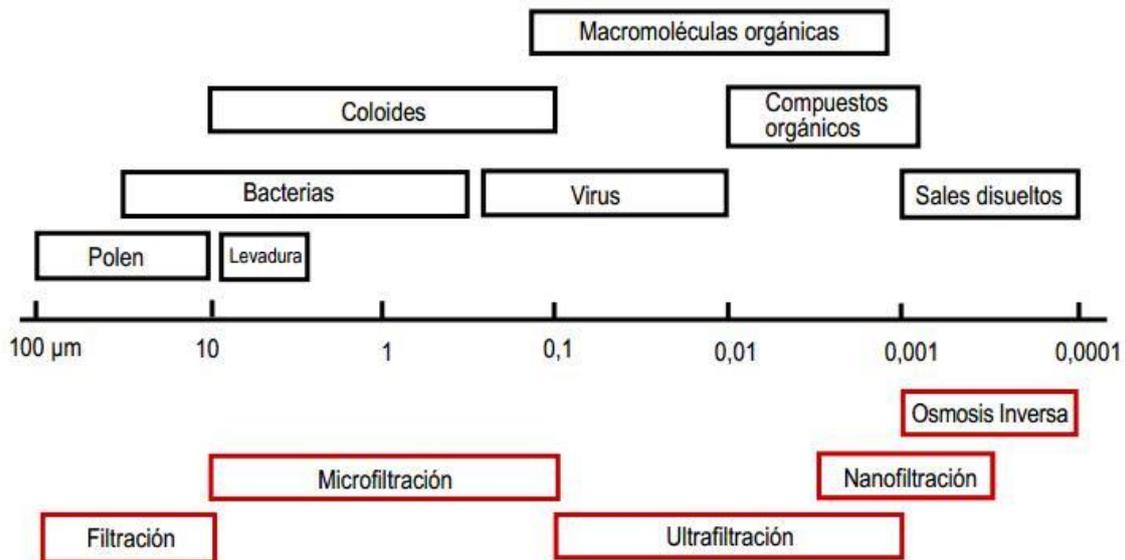


Figura 5. Relación entre el diámetro del poro de la partícula con la técnica de separación por membranas (Zena membranes)

3.2.2. Microfiltración

Como se ha podido ver en la tabla 7, la microfiltración se refiere a los procesos de membranas que separan partículas en suspensión con un diámetro de entre 50 a 10000 nm bajo una presión de operación inferior a 2 bar. El primer uso a gran escala que tuvo este proceso fue durante la Segunda Guerra Mundial para controlar los niveles de contaminación en los tanques de reserva de agua.

En 1960 se desarrolló el modelo de filtración en línea utilizando membranas de microfiltración. Este proceso se basaba en forzar a todo el flujo, bajo presión, a través de la membrana. A medida que las partículas se iban acumulando en la superficie, la presión requerida para mantener el flujo aumentaba, hasta que eventualmente se tenía que sustituir la membrana.

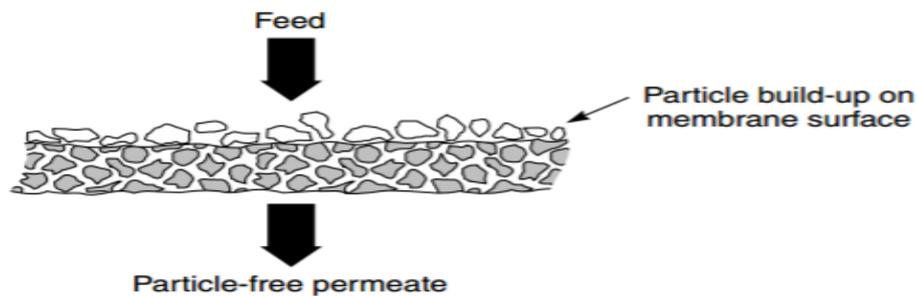


Figura 6. Filtración en línea con membranas de microfiltración (Baker et al, 2000)

Sin embargo, en 1970 se empezó a utilizar el proceso alternativo de la filtración de flujo cruzado. La diferencia con la filtración en línea era que en lugar de forzar al flujo a pasar directamente a través de la membrana, se hacía pasar el flujo tangencialmente sobre la membrana. Con esto se conseguía obtener una corriente sin partículas (permeado) y otra corriente con todas las partículas (rechazo). A pesar de que el coste de este proceso era más elevado y complejo que el anterior, se conseguía aumentar sustancialmente el uso de las membranas de microfiltración.

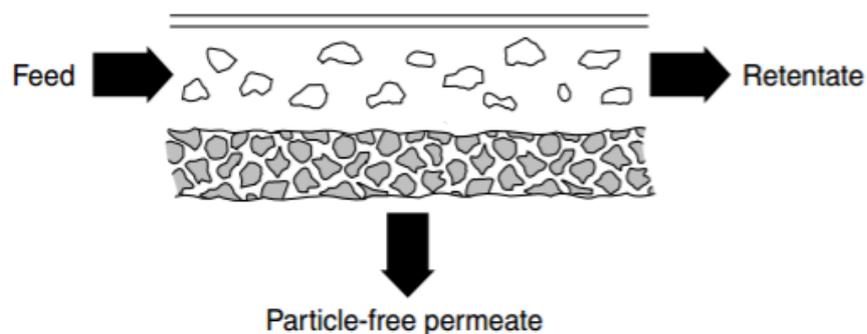


Figura 7. Filtración de flujo cruzado con membranas de microfiltración (Baker et al, 2000)

3.2.3. Ultrafiltración

Como se ha podido ver en la tabla 7, la ultrafiltración se refiere a los procesos de membranas que separan partículas en suspensión con un diámetro de entre 5 a 100 nm bajo una presión de operación de entre 1 a 5 bar. La ultrafiltración utiliza una membrana porosa que consigue separar el agua de macromoléculas y materias coloidales. La diferencia principal con la microfiltración reside en el tamaño de los poros, permitiendo el paso de materias con un tamaño menor.

El diámetro de los poros de la membrana determinará el grado de eliminación de los compuestos orgánicos y microorganismos. Esto implica que los compuestos que tengan menor peso molecular atravesarán la membrana, llevándose la corriente de rechazo el resto de macromoléculas. Esto hace de la ultrafiltración un proceso muy versátil que permite concentrar, clarificar o filtrar disoluciones sin tener que añadir sustancias externas para la desinfección.

Gran parte del sector de la tecnología de membranas está dedicado a la filtración de aguas residuales. Dado que estas aguas llevan toda clase de materia orgánica y partículas, es recomendable aplicar una etapa de ultrafiltración antes de la ósmosis inversa o nanofiltración. Con esto se consiguen filtrar muchas partículas que podrían entorpecer la etapa posterior de purificado.

Hay dos grandes tipos de materiales que forman las membranas:

- Membranas orgánicas. Como por ejemplo el carbono.
- Membranas inorgánicas. Como por ejemplo las cerámicas.

Las más utilizadas actualmente son las membranas inorgánicas de cerámica ya que poseen numerosas ventajas frente a otras membranas de distintos materiales. Estas membranas son capaces de resistir valores muy elevados de pH y temperatura y también son resistentes a los oxidantes. Esto hace que sean muy atractivas para trabajar con aguas residuales pues permite un mayor uso, ensuciándose menos que otras membranas.

Al igual que con el resto de membranas, uno de los mayores obstáculos a controlar es el ensuciamiento (en inglés "fouling"). Al irse cubriendo la membrana de suciedad, la densidad de flujo irá disminuyendo también, pues parte de los poros de la membrana estarán obstruidos, lo que dificultará el paso del flujo. A esto se le llama ensuciamiento y se debe de tener en especial consideración puesto que incrementa la complejidad y duración del proceso debido a la limpieza manual o al reemplazo de la membrana.

El ensuciamiento en las membranas de ultrafiltración se puede deber a uno de los siguientes factores:

- Taponamiento de los poros. Esto sucede cuando el diámetro de las partículas del soluto coinciden con el diámetro de los poros de la membrana.
- Formación de la capa gel por la unión de las macromoléculas de soluto y disolvente.
- Adsorción de moléculas sobre la membrana

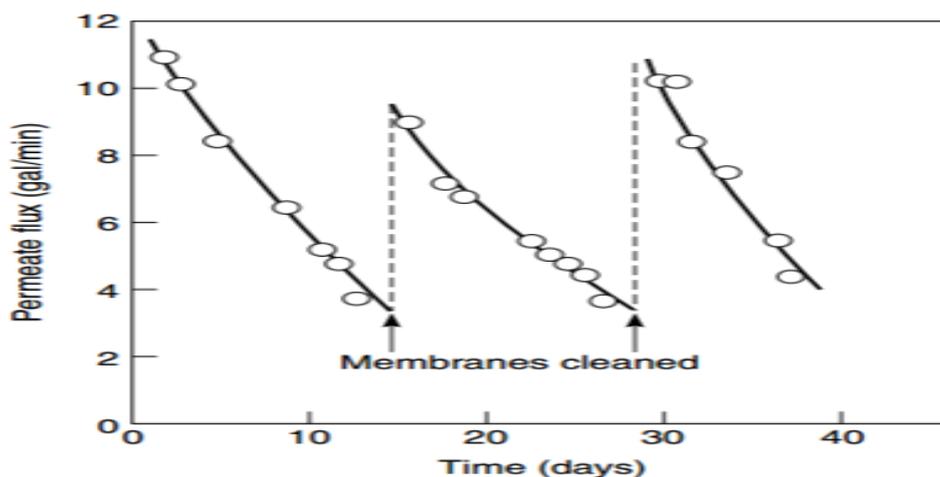


Gráfico 2. Efecto del ensuciamiento en la densidad de flujo (Baker et al, 2000)

En el gráfico 2 se puede apreciar el efecto del ensuciamiento sobre la densidad de flujo. Debido al ensuciamiento, el flujo permeado decrece con el paso de los días. Para volver a tener los mismos valores de flujo permeado se deben realizar limpiezas periódicas.

3.2.4. Nanofiltración y ósmosis inversa

Como se ha podido ver en la tabla 7, la nanofiltración se refiere a los procesos de membranas que separan partículas en suspensión con un diámetro de entre 0.5 a 5 nm bajo una presión de operación de entre 5 a 15 bar. En esa misma tabla, se observa que la ósmosis inversa se refiere a los procesos de membranas que separan partículas en suspensión con un diámetro de entre 0.01 a 1 nm bajo una presión de operación de entre 10 a 60 bar. Ambos procesos operan bajo el mismo principio de funcionamiento con la diferencia de que en la nanofiltración pasan partículas de mayor tamaño grandes a través de su membrana.

Estos dos procesos se utilizan cuando un soluto de bajo peso molecular (como las sales inorgánicas o pequeñas moléculas orgánicas como la glucosa y sacarosa) tiene que separarse de una disolución. El proceso consiste en hacer pasar la disolución a través de una membrana que sea permeable al agua pero impermeable a las sales de la disolución. Bajo una elevada presión, esta disolución entra en contacto con la membrana provocando la retención de las sales y una corriente de permeado libre de dichas sales.

La diferencia de estos dos procesos con la ultrafiltración radica en el tamaño del soluto. Por esto en la nanofiltración y en la ósmosis inversa se necesitan membranas más densas. Esto implica que se necesitará también una mayor presión para hacer pasar el soluto a través de la membrana.

Tanto la nanofiltración como la ósmosis inversa tienen numerosas aplicaciones. Se pueden aplicar en casos de desmineralización y desalinizado de aguas. Son utilizadas también en tratamientos de agua con determinados sólidos disueltos con el fin de remover ciertos cationes

("ablandarla"). Al reducir la dureza del agua también se obtiene una reducción de la concentración de sodio. En el sector lácteo, se suele someter al lactosuero a una etapa de nanofiltración para eliminar todas las sales que no han podido ser retiradas en la anterior etapa de ultrafiltración.

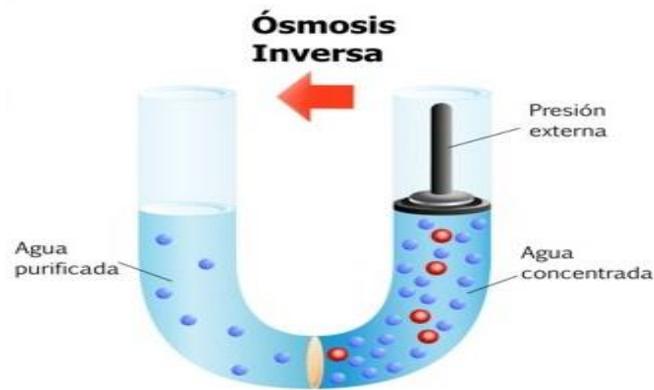


Figura 8. Esquema de funcionamiento de la ósmosis inversa

3.2.5. Aplicaciones de las membranas en el sector lácteo

Desde el principio de los años 70, la industria láctea ha ido utilizando progresivamente más técnicas de separación por membranas. Las aplicaciones de las membranas en el sector lácteo se dividen en dos grandes grupos:

- a. Aplicaciones a la leche. La microfiltración se utiliza con leche entera o desnatada para eliminar bacterias o para fraccionar la caseína. La ultrafiltración se utiliza también con leche entera o desnatada para elaborar quesos, helados y para la elaboración de leche y helados con un bajo nivel de carbohidratos. La nanofiltración y la ósmosis inversa utilizan leche desnatada para elaborar quesos y helados.
- b. Aplicaciones al lactosuero. La microfiltración se utiliza con el lactosuero para eliminar las grasas y las bacterias. La ultrafiltración se aplica al lactosuero para obtener concentrados de las proteínas de dicho lactosuero. La nanofiltración y la ósmosis inversa se utilizan con el lactosuero para eliminar las sales.

CAPÍTULO II: METODOLOGÍA

4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En este apartado se va a describir la metodología empleada en la realización de los ensayos experimentales.

4.1. Recuperación de la caseína

Se realiza en primer lugar la recuperación de la caseína contenida en el alimento inicial. Para ello, se procederá a la precipitación de la misma en medio ácido mediante el método gravimétrico, que se basa en la precipitación de la caseína cuando esta alcanza el punto isoeléctrico. Se realizarán 9 repeticiones del experimento variando la temperatura y la molaridad del ácido acético para hallar qué combinación de ambos es más efectiva para precipitar la mayor cantidad de caseína.

El procedimiento experimental utilizado para la precipitación de la caseína es el siguiente:

Se miden 100 mL de leche desnatada en un vaso de precipitados de 250 mL. Este vaso de precipitados se pondrá sobre un agitador magnético con calefacción. Esto se repetirá 3 veces para 3 temperaturas distintas: 25°C, 40°C y 55°C. Se controlará el aumento de la temperatura con ayuda de un termómetro.

Una vez se alcanza la temperatura deseada, se añaden poco a poco gotas de una disolución de ácido acético previamente preparado con concentraciones de 1 M, 1.5 M y 2 M. Por lo tanto, se realizarán 9 repeticiones combinando las temperaturas y las concentraciones. Las 9 repeticiones realizadas se resumen en la siguiente tabla:

Tabla 8. Experiencias realizadas combinando temperatura y molaridad

Temperatura leche (°C)	Molaridad ácido acético (M)
25°C	1 M
40°C	1 M
55°C	1 M
25°C	1.5 M
40°C	1.5 M
55°C	1.5 M
25°C	2 M
40°C	2 M
55°C	2 M

La adición de las gotas de ácido se ha de realizar en intervalos y siguiendo la evolución del pH con un pH-metro anotando su evolución.

A medida que se acidifique la leche, se observará la precipitación de la proteína insoluble de la leche, la caseína. Esto continuará hasta que se alcance un pH de 4.6 que se corresponde con el punto isoeléctrico de la caseína. Los vasos de precipitados se deben dejar sobre la placa caliente

hasta que se observe la separación completa de la fracción líquida (lactosuero) con la fracción sólida (caseína).

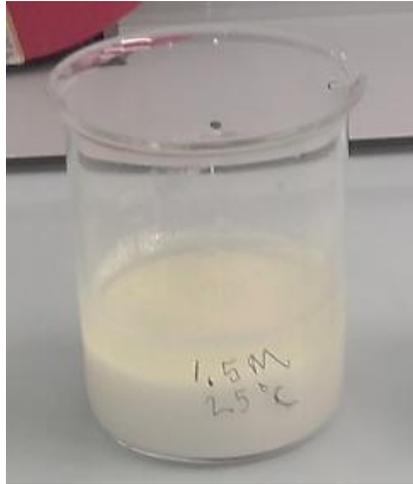


Figura 9. Ejemplo de una repetición realizada

A continuación, se separa la caseína del lactosuero y se le añaden 2 mL de ácido acético de la molaridad correspondiente. Después, con la ayuda de una tela de nylon se filtra la caseína presionando manualmente para tratar de eliminar la mayor cantidad de leche posible.

Posteriormente, a la caseína se le adicionan 10 mL de éter etílico, se agita suavemente y se separa para depositarla sobre un vidrio de reloj (previamente pesado) y dejarlo en la estufa calefactora a 50°C durante 24 horas.

Finalmente, se pesará el vidrio de reloj con la caseína seca y se anotará la masa de caseína obtenida.

4.2. Recuperación de las seroproteínas

En segundo lugar, se recuperarán las seroproteínas del lactosuero sobrante en la primera parte del experimento. Esto se realiza precipitando las proteínas del lactosuero con ayuda de la temperatura. El sólido proteico obtenido se lleva a centrifugación para finalmente introducirlo en la estufa calefactora. Se comparará la cantidad de seroproteínas obtenida en los 9 lactosueros distintos obtenidos de la primera parte del experimento.

El procedimiento experimental utilizado para la precipitación de las seroproteínas es el siguiente:

La fracción líquida restante (lactosuero), obtenida en cada experiencia, se debe introducir en vasos de precipitados de 250 mL. Estos vasos de precipitados se introducen en un baño de agua a una temperatura de 70°C durante varios minutos hasta que se observe como precipitan las seroproteínas (β -lactoglobulina y α -lactoalbúmina) presentes en el lactosuero.

Con la ayuda de un papel de filtro se separan las seroproteínas del líquido restante. Este sólido proteico obtenido, se introduce en tubos de ensayo (previamente pesados) y se lleva a la centrifugadora. Una vez centrifugado, se vierte el líquido sobrenadante de cada tubo en la pila y con la ayuda de una gradilla se introducen todos los tubos en la estufa calefactora. Una vez secados, se obtiene la masa de seroproteínas recuperadas.

4.3. Ensayos en la planta piloto de ultrafiltración

Por último, se procede a la realización de la última parte del experimento en la planta piloto de ultrafiltración. Este experimento tiene dos objetivos principales:

- a. Cuantificar el contenido proteico del lactosuero.
- b. Obtener los parámetros de la membrana empleada.

Primero se obtendrá la permeabilidad de la membrana. Esto se llevara a cabo con agua de red ($\Delta\pi = 0$) realizando 3 ensayos distintos variando la presión y midiendo el caudal de permeado a través de la membrana en un tiempo establecido.



Figura 10. Planta piloto de ultrafiltración

A continuación, se procederá a obtener la cantidad de proteínas del lactosuero separando a estas de la lactosa y de las sales presentes en el lactosuero. Se preparan disoluciones con el lactosuero en polvo, manteniendo la concentración constante y variando en 3 ensayos distintos la presión de operación. Se tomarán datos del caudal permeado así como muestras de las corrientes de permeado y alimento para cuantificar su contenido proteico.

Una vez obtenido, se aplicara el método de Bradford que se basa en la unión de un colorante, el Comassie Blue G-250 a las proteínas. Con la ayuda de este método y de un espectrofotómetro se determinará la cantidad de proteínas presentes en el lactosuero.

4.3.1. Ensayos de permeabilidad de la membrana

El procedimiento experimental utilizado para la realización de los ensayos de permeabilidad de la membrana es el siguiente:

Esta experiencia se llevara a cabo en la planta piloto de ultrafiltración. Se realizarán 3 ensayos con agua de red para poder obtener el coeficiente de permeabilidad de la membrana. En cada ensayo se fijará un incremento de presión distinta: 0.8 bar, 1.6 bar y 2.4 bar. Se harán 3 repeticiones para cada ensayo.

Para mantener la presión constante se ha de mantener fijo el caudal de rechazo en 300 L/h, esto se consigue abriendo o cerrando poco a poco la válvula de regulación. En cada ensayo se medirán 3 volúmenes de permeado y el tiempo requerido para obtener ese volumen, para luego poder realizar un promedio. Al tratarse de agua de red, tanto la corriente de rechazo como la de permeado se recircularán al tanque de alimentación.

Con los datos de flujo permeado y presión se elaborará una recta de calibrada de donde podremos determinar el coeficiente de permeabilidad de la membrana.

4.3.2. Ensayos de recuperación del lactosuero

El procedimiento experimental utilizado para realizar los ensayos de recuperación del lactosuero en la planta piloto de ultrafiltración es el siguiente:

Primero se preparará una disolución de 5 g/L de lactosuero en polvo. Se debe añadir poco a poco y mezclándolo constantemente para evitar que queden grumos al introducirlo en la planta piloto. Una vez que la disolución está completamente homogeneizada, se introduce en el tanque del alimento.

Al igual que en el apartado anterior, se realizaran 3 repeticiones por ensayo utilizando las mismas presiones: 0.8 bar, 1.6 bar y 2.4 bar. Entre repetición y repetición es conveniente dejar 5 minutos para que el sistema se estabilice.

Se recogerán los volúmenes de permeado anotando los tiempos. Se recogerá una muestra de alimento para cada presión en viales, guardándolos en la nevera.

Para finalizar con la planta piloto, se abrirá la válvula de salida del tanque de alimentación para vaciarlo y se rellenará con agua de red para proceder a la limpieza de la membrana de ultrafiltración.

Una vez que la planta piloto esté limpia se llevará a cabo la determinación del contenido proteico de lactosuero mediante el método Bradford.

Se recogerán 100 μ L de cada muestra en el vial mediante una pipeta automática y se depositarán en un vaso de precipitados de 20 mL en el que se introducirán también 3 mL de reactivo Bradford. El contenido del vaso de precipitados se introducirá en viales que se agitarán durante 2 minutos. A continuación, se llenará una cubeta con cada muestra de los viales y se medirá su absorbancia con un espectrofotómetro trabajando a una longitud de onda de 650 nm.

Con las absorbancias obtenidas en el espectrofotómetro y la recta de calibrado del apartado anterior se podrá determinar la cantidad de proteínas presentes en cada una de las muestras.

5. MÉTODOS ANALÍTICOS

Después de la explicación del procedimiento experimental, se procede a explicar los métodos analíticos utilizados. Cada método utilizado varía en función del parámetro que se desea determinar.

Los dos métodos analíticos utilizados fueron:

- a. El método Bradford para la determinación del contenido proteico de las muestras obtenidas en los ensayos de ultrafiltración del lactosuero.
- b. La determinación de la DQO de todas las muestras de lactosuero utilizado en todos los ensayos realizados.

5.1. Cuantificación de las proteínas del lactosuero

El método analítico utilizado para la determinación de la cantidad total de proteínas del lactosuero fue el método Bradford. Este método se basa en la unión de un colorante, el Comassie Blue G-250 a las proteínas, que da lugar a un complejo cuyo pico de absorción se encuentra entre 465 y 595 de longitud de onda. En una solución ácida, este colorante existe en dos formas: una azul y una naranja. Las proteínas procedentes del lactosuero se unen a la forma azul formando un complejo proteína-colorante con un coeficiente de extinción mayor que el colorante libre.

La ejecución de este método es relativamente sencilla puesto que consiste en, primer lugar, añadir 100 μ L de muestra a un vaso de precipitados de 20 mL para posteriormente añadir 3 mL de reactivo Bradford. Se introducirá el contenido de los vasos de precipitados en viales que permanecerán en agitación durante 2 minutos. Finalmente, se llenará una cubeta con cada muestra de los viales y se medirá su absorbancia con un espectrofotómetro trabajando a una longitud de onda de 595 nm.

Para poder determinar las proteínas presentes en las muestras de lactosuero, se realizó previamente una curva de calibrado con un rango de concentración de entre 0 y 2 g/L para poder comparar dicha recta con la elaborada una vez obtenidos los datos en el espectrofotómetro.

5.1. Determinación de la DQO

El segundo método analítico empleado fue la determinación de la demanda química de oxígeno (DQO) de determinadas muestras. Este método se basa en la oxidación del oxígeno presente en la muestra en medio ácido.

El método empleado fue el descrito en la información de las fichas técnicas de los test en cubetas de la marca Merck, de su gama de productos Spectoquant. El test utilizado era válido para muestras con concentraciones entre 500 y 10000 mg/L. Este método consiste en la introducción de 1 mL de muestra al tubo del kit, agitar y posteriormente dejar reaccionar a 148 °C en un reactor durante 2 horas. Una vez transcurrido el tiempo, se dejan atemperar las muestras fuera del reactor y se introducen en el equipo, obteniéndose el valor de la DQO de cada muestra.

6. EQUIPOS ANALÍTICOS

Durante la realización de los diferentes ensayos, se utilizaron diversos equipos para la cuantificación de las distintas muestras obtenidas.

En primer lugar, se utilizó el pH-metro, modelo Crison GLP 22. Dicho aparato permite medir la concentración de protones presentes en una muestra. El pH-metro fue utilizado para seguir la evolución del pH en la leche hasta llegar al punto isoeléctrico.

El siguiente equipo utilizado fue el conductímetro modelo Crison GLP 32. Este aparato permite medir la conductividad de una disolución. El conductímetro fue utilizado para medir la conductividad de la leche y del lactosuero durante su acidificación.

Para la cuantificación de las proteínas, se utilizó el método Bradford, explicado en el apartado anterior. Este método utiliza un espectrofotómetro, el cual nos permite obtener la absorbancia de una muestra, y que, tras la realización de la recta de calibrado, permite determinar la concentración de dicha muestra.

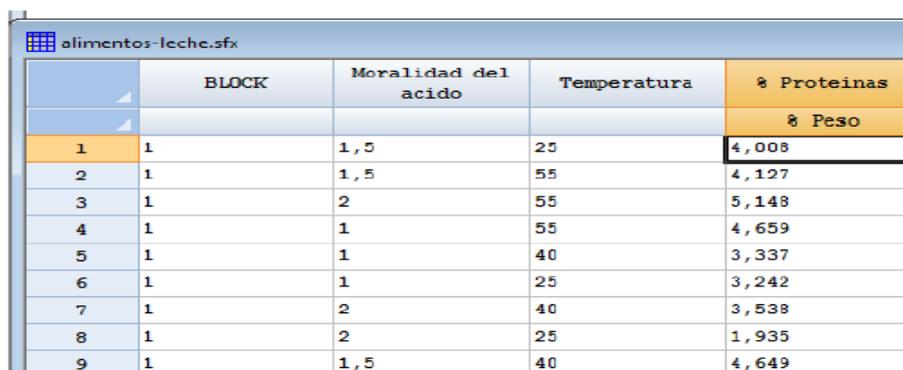
Para la obtención de la DQO, se utilizaron kits de la marca Merck. El funcionamiento de este método está explicado en el apartado anterior.

7. DISEÑO DE EXPERIMENTOS

El diseño de experimentos es una técnica que consiste en la aplicación de unos determinados métodos estadísticos y matemáticos con el objetivo de determinar la influencia de ciertos parámetros sobre las variables de estudio. Estos métodos estadísticos y matemáticos cuantificarán la influencia de dichos parámetros sobre las variables. Con esto, se podrá optimizar el proceso en función de las condiciones óptimas de operación.

El diseño de experimentos de este TFG se realizó utilizando el software estadístico Statgraphics Centurion.

El primer paso realizado, fue la definición de los parámetros que influenciaron a nuestras variables de respuesta. En este caso, se estudió el efecto de la molaridad del ácido (1 M, 1.5 M y 2 M) y de la temperatura (25°C, 40°C y 55°C) sobre el porcentaje de caseína extraído.



	BLOCK	Moralidad del ácido	Temperatura	% Proteinas
				% Peso
1	1	1,5	25	4,008
2	1	1,5	55	4,127
3	1	2	55	5,148
4	1	1	55	4,659
5	1	1	40	3,337
6	1	1	25	3,242
7	1	2	40	3,538
8	1	2	25	1,935
9	1	1,5	40	4,649

Figura 11. Captura de pantalla del diseño de experimentos realizado mediante Statgraphics Centurion

Una vez introducidos los datos experimentales, el programa generará gráficos, diagramas y tablas que mostrarán los parámetros óptimos. El resultado de este diseño de experimentos, permitirá visualizar qué molaridad del ácido y qué temperatura serán las ideales para conseguir extraer de la leche la mayor cantidad de caseína.

CAPÍTULO III: RESULTADOS Y CONCLUSIONES

8. MÉTODO GRAVIMÉTRICO

En este apartado se exponen los resultados del método gravimétrico para la precipitación de la caseína presente en la leche en medio ácido.

Los datos obtenidos en las 9 repeticiones (3 repeticiones por ensayo) realizadas son los siguientes:

Tabla 9. Datos de las repeticiones del método gravimétrico a 25°C

25°C			
Molaridad (M)	Masa total(g)	Masa caseína (g)	% caseína
1	40.77	2.16	2.10
1,5	38.65	0.04	0.04
2	40.62	2.01	1.95

Tabla 10. Datos de las repeticiones del método gravimétrico a 40°C

40°C			
Molaridad (M)	Masa total (g)	Masa caseína (g)	% caseína
1	42.97	4.36	4.23
1,5	43.44	4.83	4.68
2	42.90	4.29	4.16

Tabla 11. Datos de las repeticiones del método gravimétrico a 55°C

55°C			
Molaridad (M)	Masa total (g)	Masa caseína (g)	% caseína
1	42.99	4.38	4.25
1,5	43.45	4.84	4.69
2	43.95	5.34	5.18

La masa total se corresponde al peso de la caseína seca y del vidrio del reloj. A cada muestra se le restó el peso de su vidrio de reloj correspondiente para obtener la masa de caseína presente en cada muestra.

Para obtener el porcentaje de caseína primero se ha buscado el dato de la densidad de la leche, y sabiendo que el volumen que cogíamos eran 100 mL, se obtiene la masa de leche descremada.

$$\begin{cases} V_{\text{leche descremada}} = 100 \text{ mL} = 0,1 \text{ L} \\ \rho_{\text{leche descremada}} = 1,031 \text{ kg/L} \end{cases} \longrightarrow m = \rho \cdot V = 103,1 \text{ g leche}$$

Con el dato de la masa de leche descremada se obtiene la cantidad de caseína (en porcentaje) que habría en 100 gramos de leche.

Ejemplo para T=25°C y 1 Molar:

103,1 g leche \longrightarrow 2,16 g caseína

100 g leche \longrightarrow X g caseína

$$X = \frac{100 \cdot 2.16}{103.1} = 2.10\%$$

Este mismo procedimiento de cálculo se repetirá para las otras 8 experiencias restantes.

8.1. Variación de la DQO, la conductividad y el pH

A lo largo del proceso experimental, tanto la DQO, como el PH y la conductividad, sufren alteraciones debido a las diferentes etapas que se le aplican al alimento.

Los cambios en la DQO, conductividad y pH producidos se presentan en la siguiente tabla:

Tabla 12. Variaciones de la DQO, la conductividad y el pH

	Leche	Punto isoeléctrico	Lactosuero
DQO (mg/L)	83500	73600	70500
Conductividad (mS/cm)	6.11	8.92	10.63
pH	6.7	4.52	4.85

9. RECUPERACIÓN SEROPROTEÍNAS

En este apartado se exponen los resultados obtenidos al precipitar las seroproteínas del lactosuero a 70°C y posterior centrifugación.

Los datos obtenidos en las 9 repeticiones (3 repeticiones por ensayo) realizadas son los siguientes:

Tabla 13. Datos de las repeticiones de la recuperación de seroproteínas a 25°C

25°C		
Molaridad (M)	Tubos de seroproteína seca (g)	Seroproteína (g)
1	17.415	0.085
1,5	17.553	0.093
2	17.484	0.194

Tabla 14. Datos de las repeticiones de la recuperación de seroproteínas a 40°C

40°C		
Molaridad (M)	Tubos de seroproteína seca (g)	Seroproteína (g)
1	16.629	0.099
1,5	17.525	0.135
2	17.615	0.145

Tabla 15. Datos de las repeticiones de la recuperación de seroproteínas a 40°C

55°C		
Molaridad (M)	Tubos de seroproteína seca (g)	Seroproteína (g)
1	17.399	0.039
1,5	17.490	0.080
2	17.631	0.111

La masa de los tubos de seroproteína seca se corresponde con la masa de los tubos de ensayo y de las seroproteínas secas. La masa de seroproteínas se obtiene al restar en cada repetición el peso de su tubo de ensayo correspondiente.

10. ENSAYOS DE ULTRAFILTRACIÓN EN PLANTA PILOTO

A continuación, se presentan los resultados obtenidos durante la realización de los ensayos en la planta piloto de ultrafiltración. Primero se expondrán los datos obtenidos en los ensayos de permeabilidad de la membrana para hallar su coeficiente de permeabilidad, A ($L/m^2 \cdot h \cdot bar$), y de el mismo, la resistencia intrínseca de la membrana, R_m (m^{-1}). Finalmente se presentan los datos obtenidos al realizar los ensayos con lactosuero y la obtención del índice de rechazo de la membrana.

10.1. Ensayos de permeabilidad de la membrana

Para poder determinar la densidad de flujo permeado a través de la membrana (J_w), lo primero que se necesita es calcular el área de la membrana inorgánica mono tubular de 15 kDa a partir del diámetro interno (0.6 cm) y de la longitud de la membrana (20 cm):

$$\text{Área}_{\text{membrana}} = \pi \cdot \phi_{\text{interior}} \cdot L \quad \text{Ecuación 3}$$

$$\text{Área}_{\text{membrana}} = \pi \cdot 0.6 \cdot 20 = 37.69 \text{ cm}^2 = 0.003769 \text{ m}^2$$

Posteriormente, se presentan los datos obtenidos para los 3 ensayos realizados a distintas presiones utilizando agua de red. En las tablas siguientes se muestran las 3 repeticiones realizadas por ensayo y el promedio de estas repeticiones:

Tabla 16. Repeticiones y promedio del ensayo de permeabilidad a $\Delta P = 0.8$ bar

$\Delta P = 0.8$ bar	Repetición 1	Repetición 2	Repetición 3	Promedio
V (ml)	4	4	4	4
V (L)	0.004	0.004	0.004	0.004
Tiempo (min)	0.75	0.72	0.85	0.77
Tiempo (h)	0.013	0.012	0.014	0.013
Q (L/h)	0.32	0.33	0.28	0.31
J_w ($L/m^2 \cdot h$)	849.03	888.52	749.15	828.90

Tabla 17. Repeticiones y promedio del ensayo de permeabilidad a $\Delta P = 1.6$ bar

$\Delta P = 1.6$ bar	Repetición 1	Repetición 2	Repetición 3	Promedio
V (ml)	4	4	4	4
V (L)	0.004	0.004	0.004	0.004
Tiempo (min)	0.40	0.42	0.42	0.41
Tiempo (h)	0.007	0.007	0.007	0.007
Q (L/h)	0.60	0.58	0.58	0.58
Jw (L/m ² ·h)	1591.93	1528.26	1528.26	1549.48

Tabla 18. Repeticiones y promedio del ensayo de permeabilidad a $\Delta P = 2.4$ bar

$\Delta P = 2.4$ bar	Repetición 1	Repetición 2	Repetición 3	Promedio
V (ml)	4	4	4	4
V (L)	0.004	0.004	0.004	0.004
Tiempo (min)	0.25	0.25	0.25	0.25
Tiempo (h)	0.004	0.004	0.004	0.004
Q (L/h)	0.96	0.96	0.96	0.96
Jw (L/m ² ·h)	2547.09	2547.09	2547.09	2547.09

Con los datos de volumen y tiempo se calcula el caudal y la densidad de flujo permeado utilizando las siguientes ecuaciones:

$$Q \left(\frac{L}{h} \right) = \frac{V(L)}{t(h)} \quad \text{Ecuación 4}$$

$$J_w \left(\frac{L}{m^2 \cdot h} \right) = \frac{Q \left(\frac{L}{h} \right)}{\text{Área}_{\text{membrana}} (m^2)} \quad \text{Ecuación 5}$$

Recopilando los datos promedio de la densidad de flujo promedio y la presión de trabajo se elabora la siguiente tabla:

Tabla 19. Resultados promedio para cada presión de trabajo

ΔP (bar)	Jw (L/m ² ·h)
0	0
0.8	828.90
1.6	1549.48
2.4	2547.09

Con los datos de la tabla 19 se procede a la representación de Jw vs. ΔP y se obtiene el siguiente gráfico:

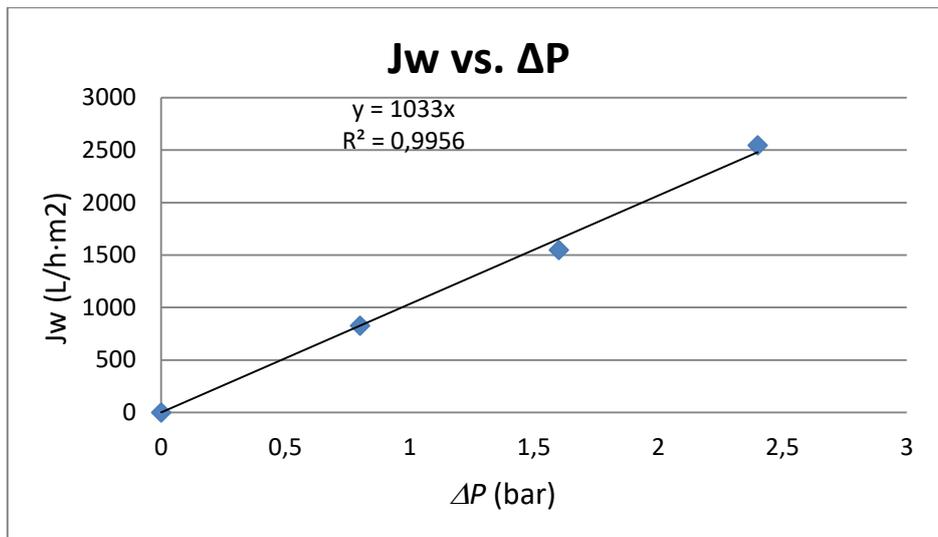


Gráfico 3. Representación de Jw vs. ΔP

Para finalizar, se exponen los cálculos realizados para obtener el coeficiente de permeabilidad de la membrana, A (L/m²·h·bar), y de el mismo, la resistencia intrínseca de la membrana, R_m (m⁻¹). La ecuación 6 nos relaciona la pendiente de la gráfica 3 con la viscosidad del agua y el coeficiente de permeabilidad de la membrana:

$$A = \frac{1}{\mu \cdot R_m} \longrightarrow R_m = \frac{1}{A \cdot \mu} \quad \text{Ecuación 6}$$

$$\text{Dónde : } A = 1033 \frac{\text{L}}{\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar}}$$

$$\text{y } \mu = 0.89 \cdot 10^{-3} \frac{\text{Ns}}{\text{m}^2}$$

A continuación, se realizan los cambios de conversión de unidades pertinentes para obtener el coeficiente de permeabilidad de la membrana en m^{-1} :

$$\text{pendiente} = 1033 \frac{\text{L}}{\text{m}^2 \text{ h bar}} \cdot \frac{0.001 \text{m}^3}{1 \text{ L}} = 1.033 \frac{\text{m}}{\text{h bar}}$$

$$1 \text{ bar} = 100 \frac{\text{kN}}{\text{m}^2}$$

$$\text{pendiente} = 1.033 \frac{\text{m}}{\text{h bar}} \cdot \frac{1 \text{ bar}}{100 \frac{\text{kN}}{\text{m}^2}} = 0.01033 \frac{\text{m}^3}{\text{h} \cdot \text{kN}}$$

$$\text{pendiente} = 0.01033 \frac{\text{m}^3}{\text{h} \cdot \text{kN}} \cdot \frac{1 \text{ kN}}{1000 \text{ N}} \cdot \frac{1 \text{ h}}{3600 \text{ s}} = 2.869 \cdot 10^{-9} \frac{\text{m}^3}{\text{s} \cdot \text{N}}$$

$$\mu \cdot \text{pendiente} = 0.89 \cdot 10^{-3} \frac{\text{N} \cdot \text{s}}{\text{m}^2} \cdot 2.869 \cdot 10^{-9} \frac{\text{m}^3}{\text{s} \cdot \text{N}} = 2.553 \cdot 10^{-12} \text{ m}$$

Por lo tanto, se obtiene que el coeficiente de permeabilidad de la membrana es:

$$R_m = \frac{1}{2.553 \cdot 10^{-12} \text{ m}} = 3.916 \cdot 10^{11} \text{ m}^{-1}$$

10.2. Ensayos de recuperación del lactosuero

Para la realización de los ensayos de ultrafiltración con lactosuero, se tuvo que preparar la disolución con lactosuero en polvo para introducirla en el tanque de alimento de 10 L de volumen.

Si la concentración requerida era de 5 g/L, la masa de lactosuero que se debía tomar era:

$$m_{\text{lactosuero}} = 5 \frac{\text{g}}{\text{L}} \cdot 10 \text{ L} = 50 \text{ g de lactosuero}$$

A continuación se presentan los 3 ensayos realizados en la planta piloto de ultrafiltración al trabajar con 3 presiones distintas: 0.8 bar, 1.6 bar y 2.4 bar.

Tabla 20. Repeticiones y promedio del ensayo con lactosuero a $\Delta P = 0.8$ bar

$\Delta P = 0.8$ bar	Repetición 1	Repetición 2	Repetición 3	Promedio
Vp (ml)	4	4	4	4
Vp (L)	0.004	0.004	0.004	0.004
Tiempo (min)	5.38	5.17	5.28	5.28
Tiempo (h)	0.090	0.086	0.088	0.088
Qp (L/h)	0.04	0.05	0.05	0.05
Jp (L/m ² ·h)	118.29	123.25	120.52	120.69

Tabla 21. Repeticiones y promedio del ensayo con lactosuero a $\Delta P = 1.6$ bar

$\Delta P = 1.6$ bar	Repetición 1	Repetición 2	Repetición 3	Promedio
Vp (ml)	4	4	4	4
Vp (L)	0.004	0.004	0.004	0.004
Tiempo (min)	3.58	4.50	3.58	3.89
Tiempo (h)	0.060	0.075	0.060	0.088
Qp (L/h)	0.07	0.05	0.07	0.06
Jp (L/m ² ·h)	177.70	141.51	177.70	165.64

Tabla 22. Repeticiones y promedio del ensayo con lactosuero a $\Delta P = 2.4$ bar

$\Delta P = 2.4$ bar	Repetición 1	Repetición 2	Repetición 3	Promedio
Vp (ml)	9.0	8.0	8.4	4
Vp (L)	0.0090	0.0080	0.0084	0.004
Tiempo (min)	6.25	5.58	6.08	5.97
Tiempo (h)	0.104	0.093	0.101	0.100
Qp (L/h)	0.09	0.09	0.08	0.09
Jp (L/m ² ·h)	229.24	228.10	219.82	225.72

Con los datos de volumen de permeado y tiempo se calcula el caudal y la densidad de flujo de permeado mediante las siguientes ecuaciones:

$$Q_p \left(\frac{L}{h} \right) = \frac{V(L)}{t(h)} \quad \text{Ecuación 7}$$

$$J_p \left(\frac{L}{m^2 \cdot h} \right) = \frac{Q_p \left(\frac{L}{h} \right)}{\text{Área}_{\text{membrana}} (m^2)} \quad \text{Ecuación 8}$$

Recopilando los datos promedio de la densidad de flujo promedio y la presión de trabajo se elabora la siguiente tabla:

Tabla 23. Resultados promedio para cada presión de trabajo de los ensayos con lactosuero

ΔP (bar)	J_p (L/m ² ·h)
0	0
0.8	120.69
1.6	165.64
2.4	225.72

A partir de estos datos, se elabora la gráfica 4 representando J_p vs. ΔP . También se han representado los datos obtenidos en los ensayos de permeabilidad anteriores para así facilitar su comparación.

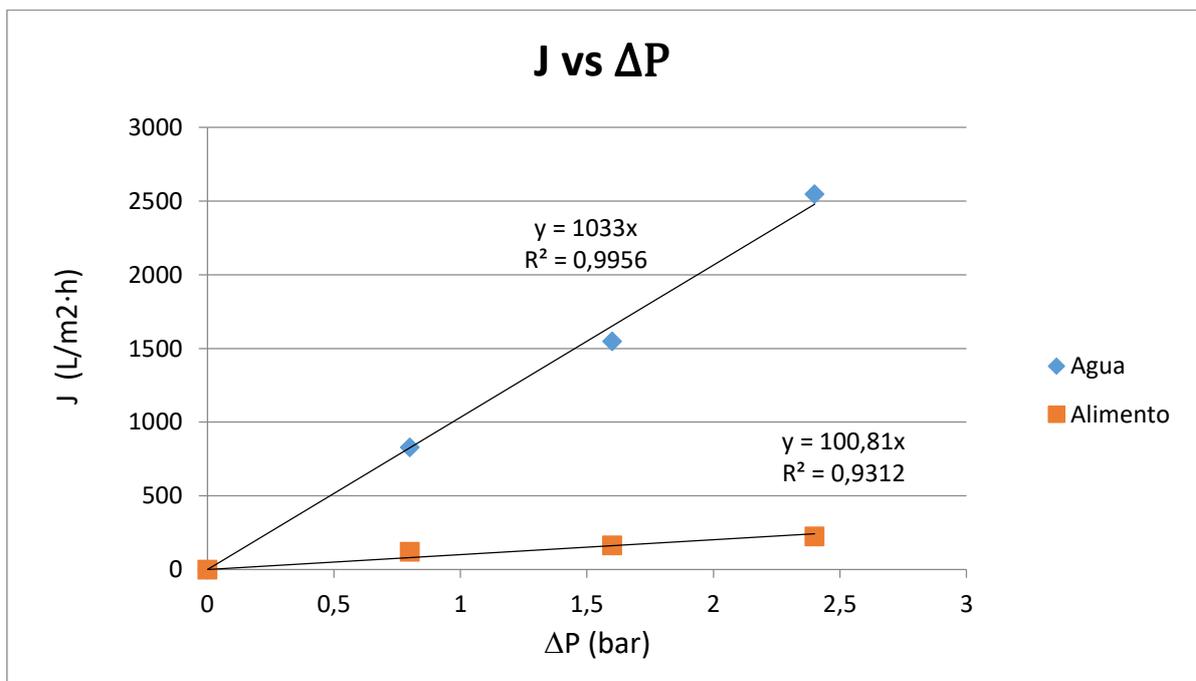


Gráfico 4. Representación de J_p vs. ΔP y de J_w vs. ΔP

Para calcular el índice de rechazo se debe realizar primero una recta de calibrado con los datos obtenidos mediante el espectrofotómetro. La recta de calibrado nos permitirá obtener las concentraciones de proteína en el alimento y en el permeado a partir de los valores de las absorbancias. Los datos para la realización de la recta de calibrado son los siguientes:

Tabla 24. Datos de la recta de calibrado

Co (g/L)	Absorbancia (645 nm)
0	0
0.75	0.361
1	0.517
1.75	0.820
2	1.027

Con los datos de la Tabla 24, se representa la absorbancia frente a la concentración, obteniendo la siguiente recta de calibrado:

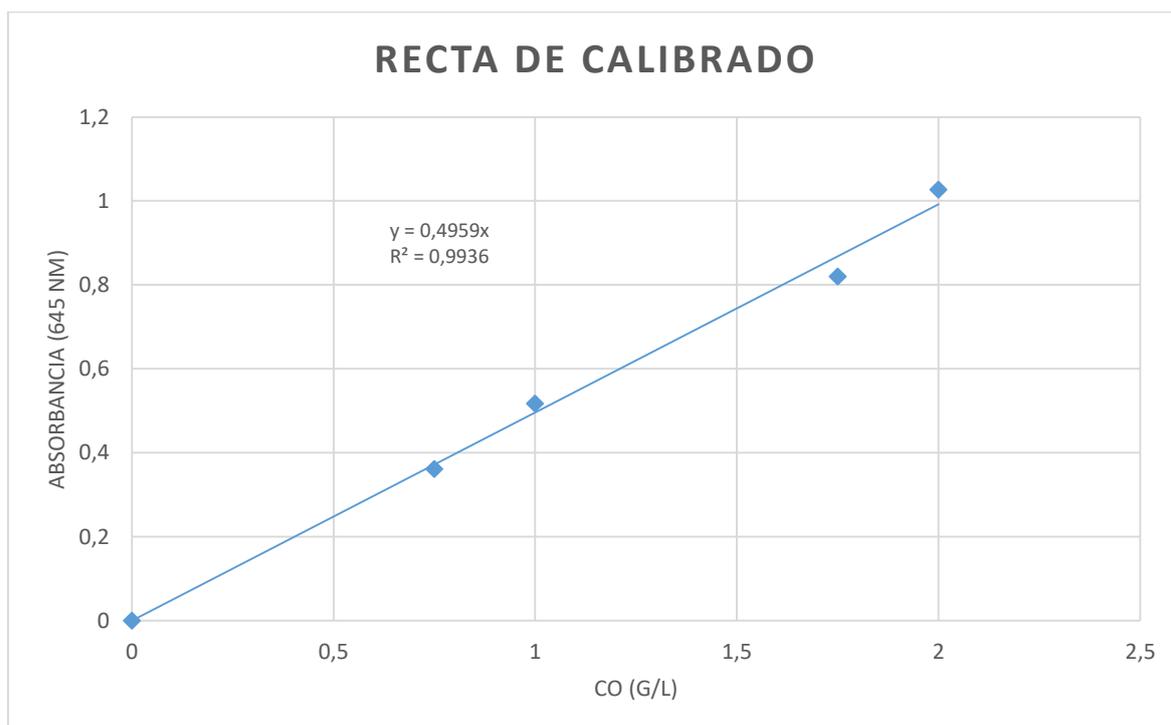


Gráfico 5. Recta de calibrado

Los valores de concentración en proteína del alimento y del permeado se han obtenido utilizando la ecuación de la recta de calibrado anterior:

$$\text{Absorbancia} = 0.4959 \cdot C_0 \longrightarrow C_0 = \frac{\text{Absorbancia}}{0.4959} \quad \text{Ecuacion 9}$$

Con esta ecuación, se obtienen las concentraciones de proteína tanto en el alimento como en el permeado. Estos datos se exponen en las siguientes dos tablas:

Tabla 24. Concentración de proteínas en el alimento

Presión (bar)	Absorbancia (645 nm)	Ca (g/L)
0.8	0.698	1.408
1.6	0.461	0.930
2.4	0.590	1.191
	Promedio Ca (g/L)	1.176

Tabla 25. Concentración de proteínas en el permeado

Presión (bar)	Absorbancia (645 nm)	Cp (g/L)
0.8	0.115	0.232
1.6	0.062	0.125
2.4	0.110	0.222

Con las concentraciones de proteínas en el alimento y en el permeado y aplicando la Ecuación 1, se obtiene la selectividad de la membrana expresado como un índice de rechazo.

Habiendo cogido un valor promedio para la concentración de proteínas en el alimento (indicado en la Tabla 24) y el valor correspondiente a cada presión de trabajo, se obtienen los índices de rechazo de la membrana para cada presión. Los índices de rechazo se presentan en la siguiente tabla:

Tabla 26. Índices de rechazo para cada presión de trabajo.

Presión (bar)	IR	IR (%)
0.8	0.802	80.25
1.6	0.893	89.32
2.4	0.810	81.07

11. DISEÑO DE EXPERIMENTOS

En este apartado se expondrán los resultados obtenidos con la herramienta Statgraphics Centurion. Con la ayuda de las tablas y graficas obtenidas con este programa, se podrá observar que combinación de temperatura y molaridad de ácido son las más convenientes para extraer la mayor cantidad de caseína de la leche en el método gravimétrico.

La tabla 27 nos muestra las estimaciones para cada uno de los efectos estimados (temperatura y molaridad) y las interacciones además del error estándar de cada efecto así como el factor de inflación de varianza más grande (1,0).

Tabla 27. Efecto estimado para el % de caseína extraído

Analyze Experiment - %caseína
File name: <Untitled>

Estimated effects for %caseína

Effect	Estimate	Std. Error	V.I.F.
average	4,01778	0,657968	
A:Temperatura	3,34333	0,720768	1,0
B:Molaridad	0,236667	0,720768	1,0
AA	-2,64333	1,24841	1,0
AB	0,54	0,882757	1,0
BB	1,01667	1,24841	1,0

Standard errors are based on total error with 3 d.f.

Para poder graficar las estimaciones en orden decreciente de importancia, se hace uso de la herramienta “Diagrama de Pareto” que se muestra a continuación:

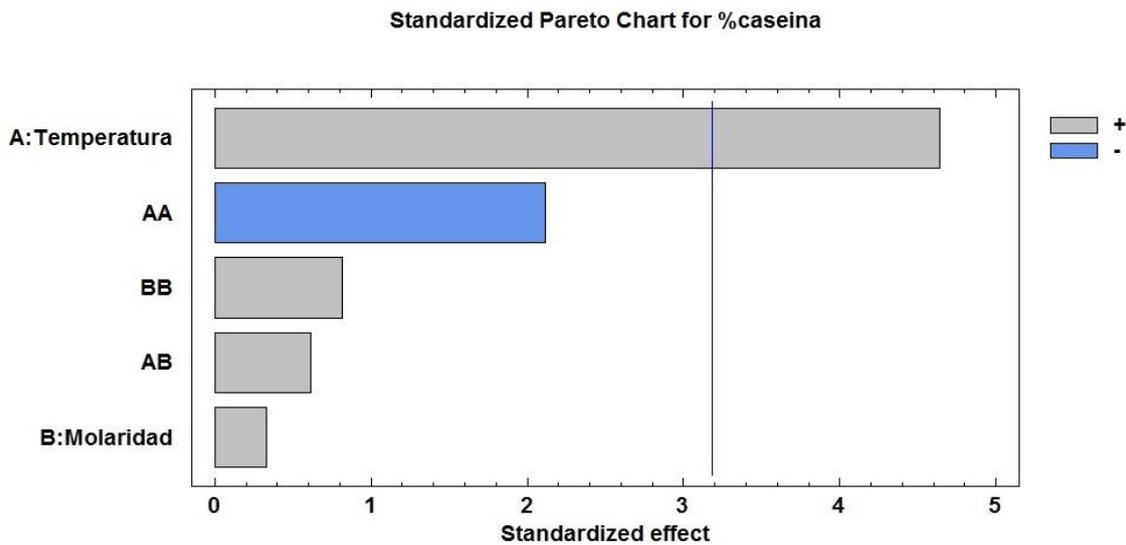


Gráfico 6. Diagrama de Pareto estandarizado para el % de caseína

Con este gráfico Pareto observamos dos tipos de variables: la temperatura (A) y la molaridad del ácido (B). También se observan las 3 posibles combinaciones posibles de estas variables así como su influencia en el porcentaje de caseína extraído.

La tabla Anova fue la siguiente obtenida con el programa Statgraphics Centurion. En ella se muestran los efectos estimados para la extracción del porcentaje de caseína.

Tabla 28. Tabla Anova de los efectos estimados para la extracción del % de caseína

Analysis of Variance for %caseína

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A: Temperatura	16,7668	1	16,7668	21,52	0,0189
B: Molaridad	0,0840167	1	0,0840167	0,11	0,7642
AA	3,49361	1	3,49361	4,48	0,1245
AB	0,2916	1	0,2916	0,37	0,5840
BB	0,516806	1	0,516806	0,66	0,4751
Total error	2,33778	3	0,779259		
Total (corr.)	23,4906	8			

R-squared = 90,048 percent
 R-squared (adjusted for d.f.) = 73,4614 percent
 Standard Error of Est. = 0,882757
 Mean absolute error = 0,437531
 Durbin-Watson statistic = 1,71846 (P=0,3213)
 Lag 1 residual autocorrelation = 0,121918

La tabla ANOVA se encarga de separar la variabilidad de porcentaje de PL extraída en piezas separadas para cada efecto. Prueba el significado estadístico de cada efecto comparando su cuadro medio con el error experimental estimado.

A continuación, se obtuvo el gráfico de efectos principales para el porcentaje de caseína extraída:

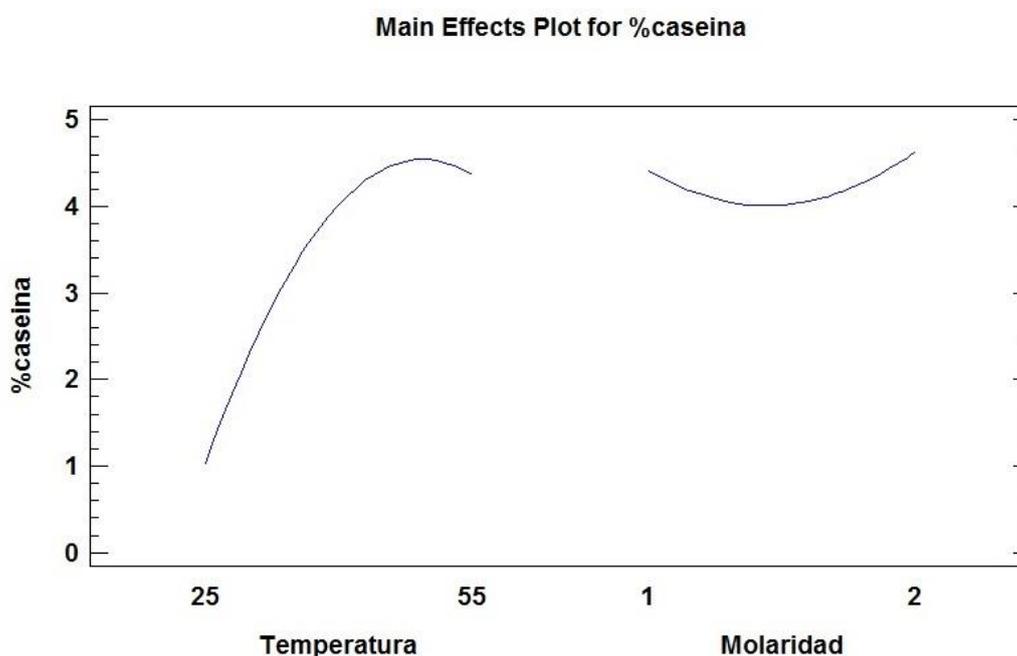


Gráfico 7. Gráfica de efectos principales para el % caseína extraída

Con este gráfico, se aprecian los dos efectos principales, cada uno con su propio rango de valores, y su efecto en el porcentaje de caseína extraída.

Con ayuda de la siguiente tabla, se podrá obtener la ecuación de regresión para el porcentaje de caseína extraída ajustada a nuestros datos:

Tabla 29. Coeficiente de regresión del % caseína extraído

Regression coeffs. for %caseína

Coefficient	Estimate
constant	-3,45852
A:Temperatura	0,52737
B:Molaridad	-7,30333
AA	-0,00587407
AB	0,036
BB	2,03333

The StatAdvisor

This pane displays the regression equation which has been fitted to the data. The equation of the fitted model is

$$\%caseína = -3,45852 + 0,52737 \cdot Temperatura - 7,30333 \cdot Molaridad - 0,00587407 \cdot Temperatura^2 + 0,036 \cdot Temperatura \cdot Molaridad + 2,03333 \cdot Molaridad^2$$

La ecuación de regresión para el porcentaje de caseína extraída sería:

$$\%caseína = -3,45852 + 0,52737 \cdot Temp - 7,30333 \cdot Mol - 0,00587407 \cdot Temp^2 + 0,036 \cdot Temp \cdot Mol + 2,03333 \cdot Mol$$

Ecuación 9

Con el gráfico siguiente, se podrá apreciar la interacción de las variables con el porcentaje de caseína extraída:

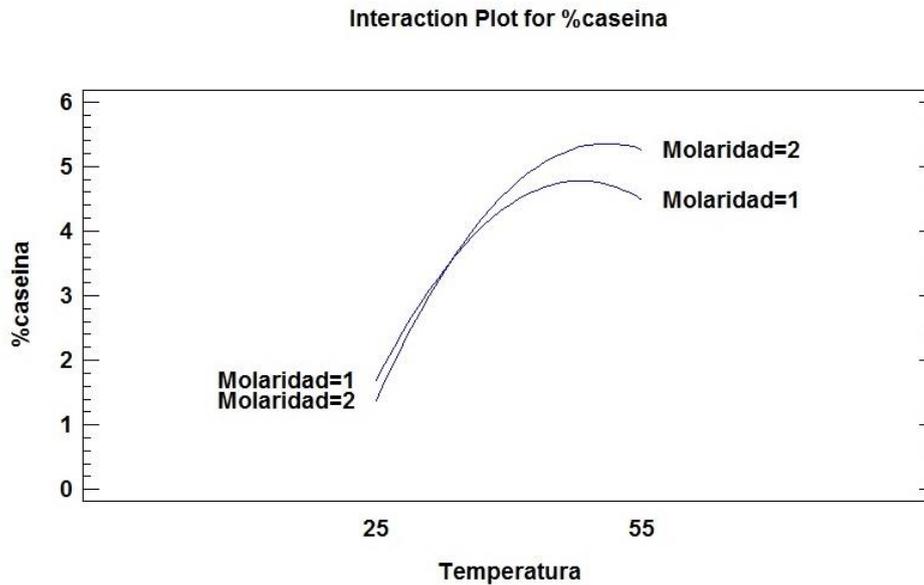


Gráfico 8. Interacción de las variables con el % de caseína

Por último, se obtiene la gráfica con la superficie de respuesta estimada:

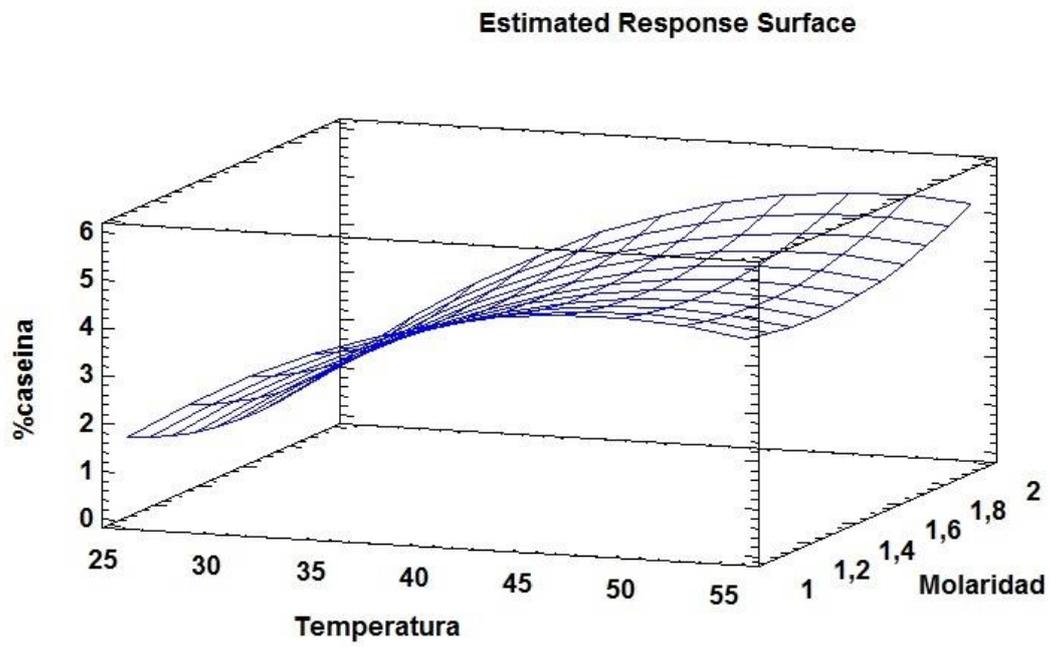


Gráfico 9. Superficie de respuesta estimada

12. CONCLUSIONES

En este último apartado del capítulo III, se presentan las conclusiones extraídas de los resultados experimentales.

De las experiencias realizadas con respecto a la precipitación de la caseína presente en la leche, se observa mediante las tablas 9, 10 y 11 que a mayor temperatura se obtiene un mayor porcentaje de caseína precipitada, no afectando de manera tan clara a la variable molaridad en las experiencias.

A partir del diseño de experimentos se ha reafirmado que la variable temperatura tiene un efecto positivo y mucho más influyente que la molaridad, la cual tiene un efecto negativo tal y como se observa en el diagrama de Pareto en el gráfico 6. Con el gráfico 8 además, se ve que la molaridad tiene un mínimo en 1.5M, mientras que la temperatura tiene su máximo en 53°C (aproximadamente) y por lo tanto se concluye que el óptimo es trabajar a esa temperatura y con una molaridad de ácido acético de 2.

Como se aprecia en la tabla 12, la variación de DQO no fue muy sustancial pero si relevante para comprobar que aún quedan determinados compuestos para ser extraídos y también su poder contaminante. Por otra parte y como se preveía, los valores de conductividad aumentaron a medida que se iba adicionando el ácido acético. Finalmente, el pH fue disminuyendo a medida que se adicionaba el ácido acético hasta permanecer alrededor de su punto isoeléctrico.

De las experiencias realizadas en la planta piloto de ultrafiltración se ve que la densidad de flujo aumenta con la presión de trabajo mediante las tablas 19 y 23 y a su vez que la densidad de flujo del agua siempre es mucho mayor que la densidad de flujo del permeado. En cambio, cuando se hizo la experiencia con el lactosuero disuelto como corriente de alimento, al ir pasando por la membrana tubular, ésta se iba ensuciando y en cada ensayo se acumulaban las sales y proteínas retenidas. Por lo tanto la relación de ΔP y densidad de flujo de permeado no es lineal tal y como se observa en el gráfico 4.

En cuanto a los índices de rechazo de la tabla 26, son bastante elevados ya que rondan el 80%, lo cual significa que la membrana ha sido capaz de retener el 80% de las proteínas de la corriente de alimento, y por eso las concentraciones de las proteínas en el permeado son bastante pequeñas conforme se indica en la tabla 25.

CAPÍTULO IV: DISEÑO PLANTA PILOTO

13. DISEÑO DE LA INSTALACIÓN

Tras el análisis de los resultados y de las conclusiones obtenidas, se procede a explicar el diseño de la instalación. Antes de proceder a la explicación de dicho diseño, es conveniente estudiar el diagrama de bloques de la figura siguiente con el fin de entender, de una forma simplificada, el proceso que se ha llevado a cabo:

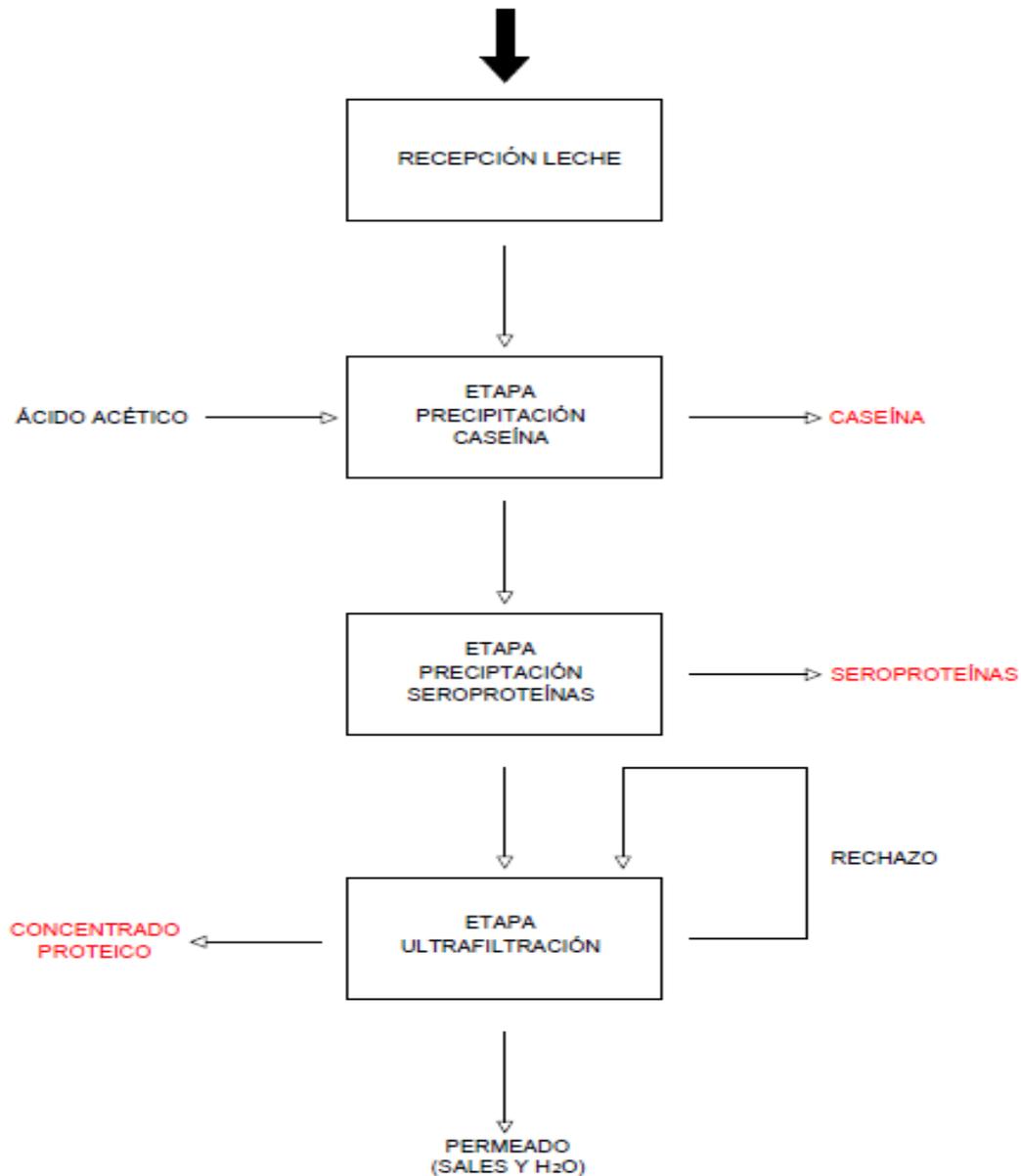


Figura 12. Diagrama de bloques del proceso

El diseño de la instalación industrial se ha basado en los ensayos realizados en el laboratorio y en la optimización de los resultados obtenidos. Este diseño dispone de todos los elementos necesarios para aplicar, tanto el proceso gravimétrico como el proceso en planta piloto de ultrafiltración, a un nivel industrial.

El diseño de la instalación está dividido en los 2 procesos llevados a cabo:

- a. El proceso gravimétrico, que a su vez se halla dividido en 2 etapas: la etapa de la precipitación de la caseína y la etapa de la precipitación de las seroproteínas.
- b. El proceso en planta piloto de ultrafiltración, que solo consta de la etapa de ultrafiltración.

Así mismo, el diseño de la instalación consta de dos circuitos de limpieza que se explicarán una vez detallados los 2 procesos principales.

13.1. Proceso gravimétrico

Este proceso consta de 2 etapas: la etapa de la precipitación de la caseína y la etapa de la precipitación de las seroproteínas.

El proceso comienza con el tanque de alimentación de la leche de vaca (T2). Este tanque de 1500 L de capacidad y fondo cónico, dispone de agitador magnético para mover la leche, una unidad de enfriamiento (UE1) para mantener la leche refrigerada y un termómetro (MT1) para comprobar la temperatura de la leche dentro del tanque. Este tanque dispone también de sensores de nivel superior e inferior, toma de tierra (TT2), un cubeto de contención para retener líquidos en caso de un derrame y de una válvula (V5), por debajo del tanque, para facilitar la evacuación de la leche en caso de avería o limpieza.

A la salida del tanque, se dispone de una bomba (B1) encargada de impulsar la leche al tanque de la etapa de la precipitación de la caseína (T3). En el caso de que la bomba falle, se dispone de una válvula de seguridad (V7) que permitiría la recirculación de la leche al tanque (T1). Antes de llegar al tanque donde precipitará la caseína, se comprueba tanto la presión a la salida de la bomba mediante un manómetro (M1), como el caudal impulsado por la bomba mediante un caudalímetro (Q1). El caudal puede ser regulado antes de la entrada del tanque con la ayuda de la válvula de regulación (V8).

La etapa de la precipitación de la caseína comienza cuando se introduce tanto la leche proveniente del tanque de alimentación (T2) como el ácido acético dosificado con la ayuda de la válvula (V9). Este tanque de 500 L de capacidad y fondo cónico, cuenta con un agitador magnético para homogeneizar la disolución, intercambiador de calor para calentar la muestra y tanto termómetro (MT2) como sensor de pH (MP1). Dicho tanque, dispone también de sensores de nivel superior e inferior, toma de tierra (TT3), un cubeto de contención capaz de retener la disolución en caso de vertido y de una válvula (V11), por debajo del tanque, para facilitar la evacuación de la disolución en caso de avería o limpieza.

Este tanque cuenta con dos salidas principales. La caseína húmeda precipitada se evacuará por el fondo del tanque con la ayuda de una válvula (V12). El lactosuero restante se bombeará con la ayuda de una bomba (B2) al tanque de la etapa de la precipitación de las seroproteínas (T4).

En el caso de que la bomba falle, se dispone de una válvula de seguridad (V14) que permitiría la recirculación del lactosuero al tanque (T3). Antes de llegar al tanque donde precipitarán las seroproteínas (T4), se comprueba tanto la presión a la salida de la bomba mediante un manómetro (M2), como el caudal impulsado por la bomba mediante un caudalímetro (Q2). El caudal puede ser regulado antes de la entrada del tanque con la ayuda de la válvula de regulación (V15).

En la parte inferior de este tanque (T3), se dispone de un filtro (F1) del que se obtendrán dos corrientes: una corriente de caseína húmeda y una corriente de lactosuero que se llevará a la etapa de ultrafiltración. La corriente de caseína húmeda se introduce en un horno (H1) de donde, posteriormente, se obtendrán las masas de caseína seca.

La etapa de la precipitación de las seroproteínas se pone en marcha una vez recibido el lactosuero proveniente de la etapa anterior. Este tanque (T4) de 500 L de capacidad y fondo cónico, cuenta con un agitador magnético para homogeneizar la disolución, intercambiador de calor para calentar la muestra y termómetro (MT3) para controlar la temperatura del lactosuero. Este tanque dispone también de sensores de nivel superior e inferior, toma de tierra (TT4), un cubeto de contención capaz de retener el lactosuero en caso de vertido y de una válvula (V17), por debajo del tanque, para facilitar la evacuación del lactosuero en caso de avería o limpieza.

Al igual que el tanque anterior (T3), este tanque (T4) dispone también de dos salidas principales. Las seroproteínas húmedas precipitadas se evacuarán por el fondo del tanque con la ayuda de una válvula (V18). El lactosuero restante, se bombeará con la ayuda de una bomba (B3) a la etapa de ultrafiltración. En el caso de que la bomba falle, se dispone de una válvula de seguridad (V21) que permitiría la recirculación del lactosuero al tanque (T4). Antes de llegar a la etapa de ultrafiltración, se comprueba tanto la presión a la salida de la bomba mediante un manómetro (M3), como el caudal impulsado por la bomba mediante un caudalímetro (Q3). El caudal puede ser regulado antes de la entrada del tanque con la ayuda de la válvula de regulación (V22).

En la parte inferior de este tanque (T4), se dispone de un filtro (F2) del que se obtendrán dos corrientes: una corriente de seroproteínas húmedas y una corriente de lactosuero que se llevará a la etapa de ultrafiltración. La corriente de seroproteínas húmedas se introduce en una centrifugadora (C1) de donde también se obtendrá una pequeña corriente de lactosuero que será llevada a la etapa de ultrafiltración. Finalmente, se introducen las seroproteínas en el horno (H2) de donde, posteriormente, se obtendrán las masas de las seroproteínas.

Estos 3 tanques disponen además de una entrada, por la parte superior del tanque, por donde entrará el agua para las labores de limpieza de estos tanques. La limpieza de los tanques del proceso gravimétrico se explicará en el apartado de limpieza de la instalación.

13.2. Proceso en planta piloto de ultrafiltración

Este proceso consta únicamente de la etapa de ultrafiltración. La etapa de ultrafiltración empieza cuando el tanque de alimentación del lactosuero (T5) recibe todo el lactosuero generado en el proceso gravimétrico.

Este tanque (T5) de 1000 L de capacidad y fondo cónico, cuenta con un agitador magnético, sensores de nivel superior e inferior y toma de tierra (TT5). El tanque de alimentación del lactosuero cuenta también con un cubeto de contención capaz de retener el lactosuero en caso de vertido y de una válvula (V24), por debajo del tanque, para facilitar la evacuación del lactosuero en caso de avería o limpieza. Finalmente, este tanque cuenta con una entrada en la parte superior para permitir el paso al rechazo recirculado proveniente del módulo de membranas (MM1).

El lactosuero se bombeará por la parte de debajo del tanque con la ayuda de una bomba (B4). Previamente al paso del lactosuero por la bomba, existe una válvula de 3 vías (V26) que permite recoger una muestra para poder analizar el concentrado proteico. Posteriormente, se comprueba la presión del fluido, a la salida de la bomba, con la ayuda de un manómetro (M4). En el caso de que la bomba falle, se dispone de una válvula de seguridad (V27) que permitiría la recirculación del lactosuero al tanque (T5).

A continuación, existe una válvula de 3 vías (V28) que une el segundo circuito de limpieza de la instalación con la etapa de ultrafiltración. Esto permite que en caso de avería o limpieza, se pueda hacer circular la disolución de limpieza por la planta piloto de ultrafiltración.

El caudal de lactosuero será controlado por la válvula de regulación (V29) y medido a continuación con un caudalímetro (Q4) para poder controlar el caudal que atravesará el módulo de membranas (MM1). Es necesario introducir un filtro (F3) para eliminar posibles agregados moleculares que no se desee filtrar y de un manómetro (M5) para controlar la presión.

El módulo de membranas produce dos corrientes: la corriente de permeado que contiene sales y agua, y la corriente de rechazo. El rechazo recirculado, se controla con una válvula (V32) y se introduce por la parte superior del tanque de alimentación del lactosuero. La corriente de rechazo también está unida a una válvula de 3 vías (V31) conectada al segundo circuito de limpieza. Esto permite, que en caso de avería o limpieza, se pueda recircular el rechazo al segundo circuito de limpieza para su posterior purgado.

13.3. Circuitos de limpieza

Esta instalación cuenta con dos circuitos de limpieza: el primer circuito de limpieza es responsable de la limpieza del proceso gravimétrico y el segundo circuito de limpieza es responsable de la limpieza de la etapa de ultrafiltración.

El primer circuito de limpieza consta de un tanque de alimentación (T1) de agua. Este tanque de 75 L de capacidad y fondo cónico, cuenta con sensores de nivel superior e inferior y toma de tierra (TT1). El tanque de agua cuenta también con un cubeto de contención capaz de retener el

agua en caso de vertido y de una válvula (V1) por debajo del tanque para facilitar la evacuación del agua en caso de avería o limpieza.

La corriente de salida de este tanque se distribuye en 3 corrientes debido a la acción de 2 válvulas de 3 vías (V2 y V3) que son capaces de suministrar agua a los 3 tanques del proceso gravimétrico en caso de necesidad de limpieza.

La función principal del segundo circuito de limpieza es la limpieza del módulo de membranas. Este circuito está diseñado en función de las indicaciones ofrecidas por el fabricante del módulo de membranas:

- a. Enjuague con agua a una presión intermedia
- b. Circular una disolución de NaOH, con una concentración de 15 g/L y a 85°C, durante 30 minutos a través del módulo de membranas.
- c. Enjuagar por completo el módulo de membranas hasta eliminar el hidróxido sódico.
- d. Circular una disolución de HNO₃, con una concentración de 5 mg/L y a 50°C, durante 15 minutos a través del módulo de membranas.

Como el agua, la sosa (NaOH) y el ácido nítrico (HNO₃) deben estar en tanques separados, se dispone de 3 tanques para cada uno de los fluidos. El tanque del ácido nítrico (T8) y el tanque de sosa, disponen de 100 L de capacidad mientras que el tanque de agua dispone de 75 L de capacidad. A la salida de cada tanque, se dispone de una válvula que impide o permite el paso de cada fluido de los tanques. Después de las válvulas se dispone de un filtro (F4) que tiene como objetivo retener sustancias que podrían dañar a la bomba (B5) que impulsa a los fluidos del segundo tanque de limpieza. También se dispone de una válvula de seguridad (V33) tras la bomba.

A continuación, el fluido pasa al módulo de membranas para las etapas de limpieza. Finalmente, se dispone de una válvula de 3 vías (V31) para recircular el fluido.

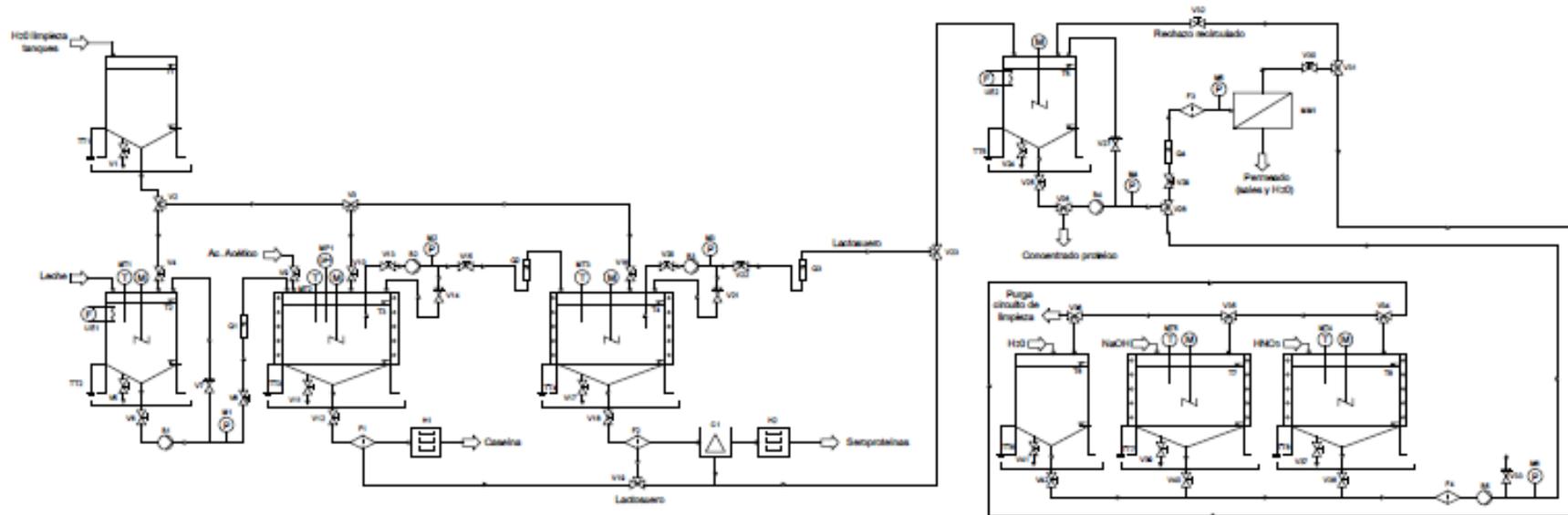
13.4. Diagrama de tiempos de la instalación

En este apartado, se presenta un diagrama de tiempos donde se podrá observar el tiempo que permanece activo cada etapa del proceso. El diagrama de tiempos de la instalación es el siguiente:

Tabla 30. Diagrama de tiempos de la instalación

Minutos	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	60
Recepción Leche	X																	
Etapa precipitación caseína		X	X	X	X	X	X											
Etapa Precipitación seroproteínas				X	X	X	X	X	X									
Recepción lactosuero						X	X	X	X	X	X							
Etapa ultrafiltración												X	X	X	X	X	X	
Primer circuito de limpieza								X	X									
Segundo circuito de limpieza																		X

14. Representación de la instalación



LEYENDA DE LA INSTALACIÓN



Figura 13. Diagrama de flujo de la instalación

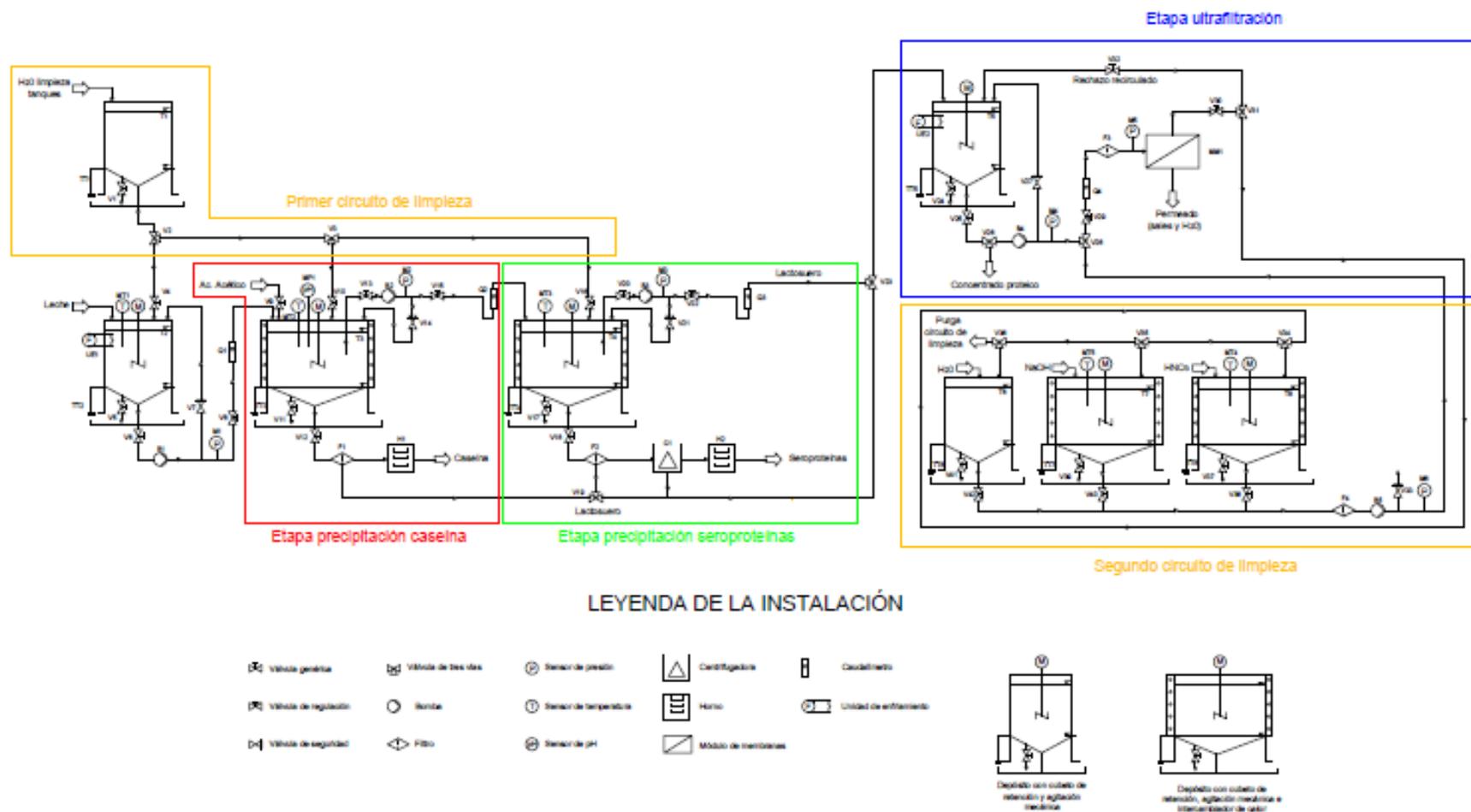
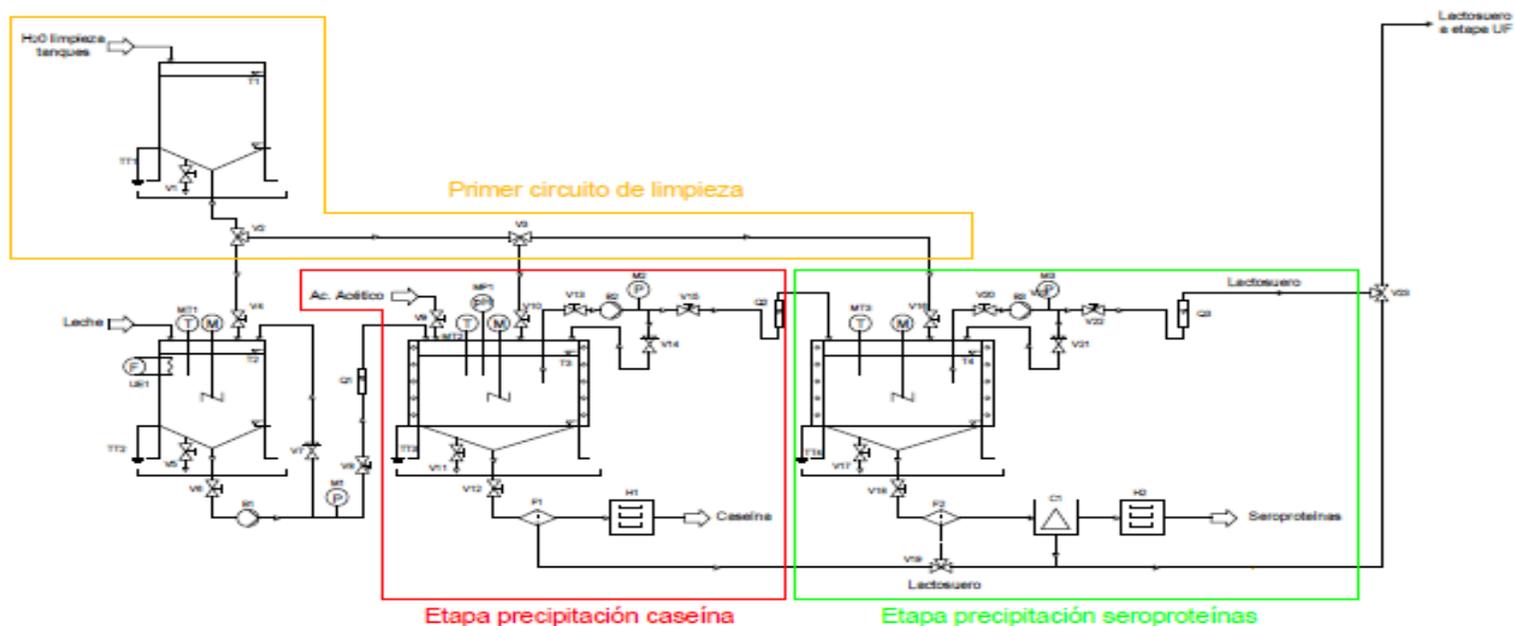


Figura 14. Diagrama de flujo de la instalación por etapas

Proceso gravimétrico



LEYENDA DE LA INSTALACIÓN

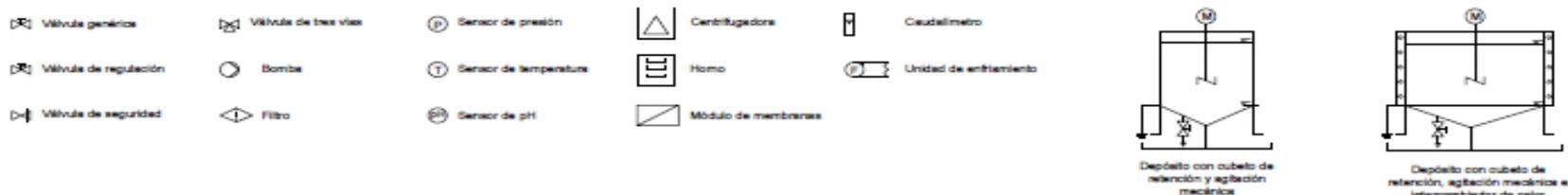


Figura 15. Diagrama de flujo del proceso gravimétrico

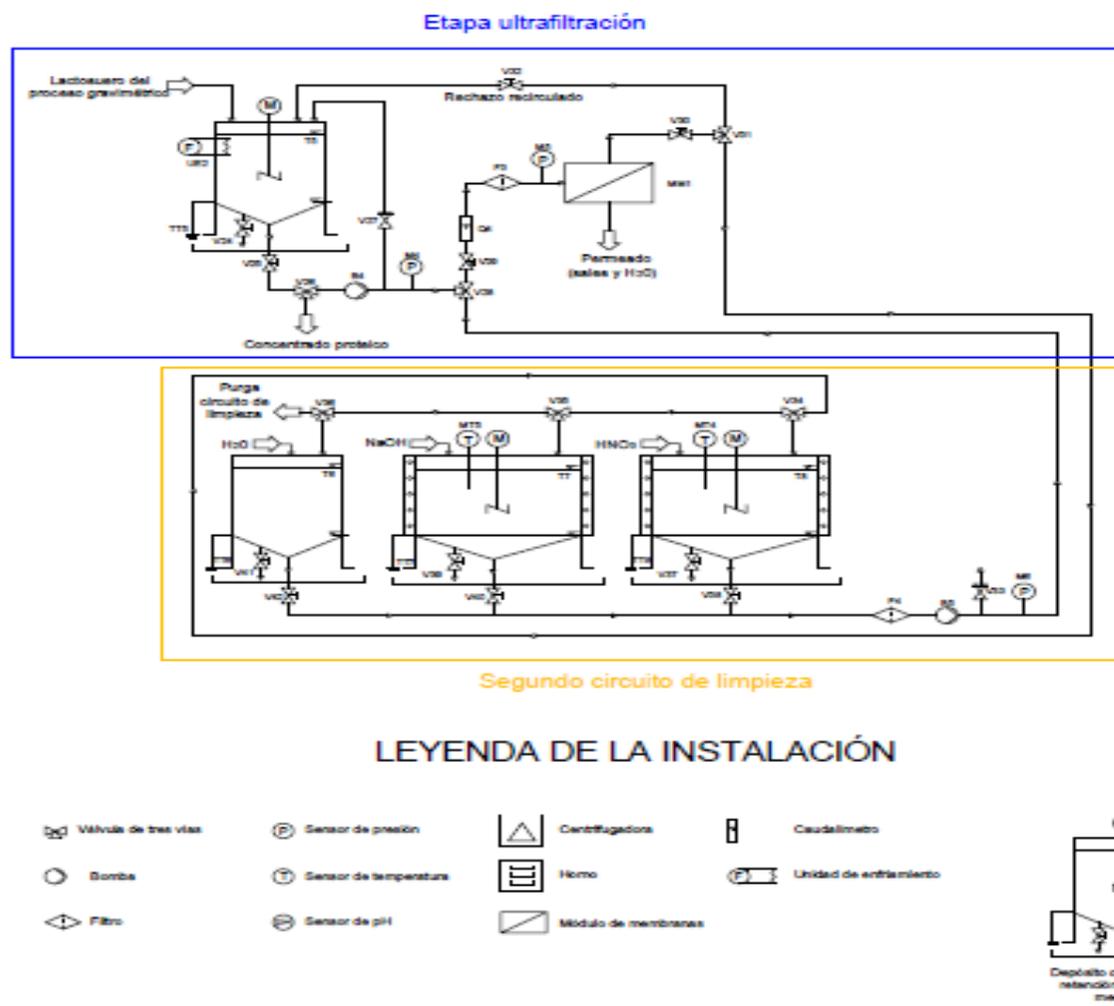


Figura 16. Diagrama de flujo del proceso en planta piloto de ultrafiltración

CAPÍTULO V: BIBLIOGRAFÍA

La bibliografía utilizada para la realización del presente TFG es la siguiente:

Alcaina, M. I. (2012). Procesos de Separación por Membranas Sintéticas, apuntes de la asignatura.

Mulder, M. (1997). Basic Principles of Membrane Technology (Second Edition).

AINIA. (2000). Mejores Técnicas Disponibles en la Industria Láctea. Obtenido de http://www.mapama.gob.es/es/alimentacion/temas/industria-agroalimentaria/Gu%C3%ADa_MTD_en_Espa%C3%B1a__Sector_L%C3%A1cteo_tcm7-8218.pdf

Baker, W. R. (2000). Membrane Technology and Applications (Second Edition)

Consumo Total de Leche Domestica– Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente (Marzo 2013). Obtenido de: http://www.mapama.gob.es/es/megustalaleche/estudios-e-informes/Ficha_de_Consumo_LECHE_TAM_Marzo_2013_tcm7-285250.pdf

Calvo, M. (2016). Proteínas del lactosuero. Obtenido de: <http://milksci.unizar.es/bioquimica/temas/proteins/lactosuero.html>

Parra Huertas, R. A. (2009). Lactosuero: importancia en la industria de alimentos. Obtenido de: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=179915377021>

Cuartas Uribe, E. B. (2005). Estudio del proceso de nanofiltración para la desmineralización de lactosuero dulce. Tesis Doctoral.

Araneda, M. (2015). Leche y derivados. Composición y propiedades. Obtenido de: <http://www.edualimentaria.com/leche-y-derivados-composicion-y-propiedades>

PRESUPUESTO

1. PRESUPUESTO

El presupuesto es el documento que muestra el coste total del proyecto, es decir, la inversión que se requiere para ejecutarlo. Para llevarlo a cabo, es necesario realizar las mediciones de las unidades de obra que lo constituyen y, por otro lado, el cálculo del precio unitario de cada una de ellas de manera que, aplicando los precios a las cantidades, se pueda obtener el coste total del proyecto (Gomez-Senent Martínez, E, et al., 2015).

1.1. Presupuestos parciales

1.1.1. Presupuesto de la mano de obra

Se prevé que la instalación de todo el conjunto de la planta piloto se realice en un mes (160 h laborales). El presupuesto de la mano de obra se recoge en la siguiente tabla:

Tabla 31. Presupuesto parcial de la mano de obra

Código	Ud.	Descripción	Medición	Precio (€)	Importe (€)
09.01	h	Peón ordinario	160	12.77	2043.20
09.02	h	Oficial de primera	160	15.98	2556.80
09.03	h	Técnico de montaje	160	18.20	2912.00
09.04	h	Ingeniero Químico	160	30.00	4800.00
				Total (€)	12312.00

1.1.2. Presupuesto de los equipos y de la instrumentación

En este apartado se desglosan todos los presupuestos parciales:

Tabla 32. Presupuesto parcial de los materiales

Código	Ud.	Descripción	Medición	Precio (€)	Importe (€)
01.01	L	Agente Bradford	1	127.72	12.78
01.02	Ud.	Kit DQO Merck	3.0	6.80	20.40
01.03	L	Solución de NaOH	20	3.35	67.00
01.04	L	Solución de HNO ₃	20	4.70	94.00
				Total (€)	194.18

Tabla 33. Presupuesto parcial de la materia prima

Código	Ud.	Descripción	Medición	Precio (€)	Importe (€)
02.01	L	Leche desnatada	22000	0.20	4400.00
				Total (€)	4400.00

Tabla 34. Presupuesto parcial de los tanques de almacenamiento

Código	Ud.	Descripción	Medición	Precio (€)	Importe (€)
03.01	Ud.	Deposito vertical INOX 1500L	1	3880.00	3880.00
03.02	Ud.	Deposito vertical INOX 1000L	1	1010.00	1010.00
03.03	Ud.	Deposito vertical INOX 500L	2	892.00	1784.00
03.04	Ud.	Deposito vertical PRFV 100L	2	345.00	690.00
03.05	Ud.	Deposito vertical PRFV 75L	2	286.00	572.00
				Total (€)	7936.00

Tabla 35. Presupuesto parcial de las válvulas

Código	Ud.	Descripción	Medición	Precio (€)	Importe (€)
04.01	Ud.	Válvula motorizada de 3 vías	10	150.65	1506.5
04.02	Ud.	Válvula de seguridad duco	5	110.00	550.00
04.03	Ud.	Válvula de esfera	22	100.06	2201.32
04.04	Ud.	Válvula de asiento con actuador	5	150.00	750.00
				Total (€)	5007.82

Tabla 36. Presupuesto parcial de los equipos de bombeo

Código	Ud.	Descripción	Medición	Precio (€)	Importe (€)
05.01	Ud.	Electrobomba multicelular horizontal HX25	3	380.00	1140.00
05.02	Ud.	Electrobomba multicelular horizontal VIP H-81T	2	335.00	670.00
				Total (€)	1810.00

Tabla 37. Presupuesto parcial de los equipos auxiliares e instrumentación

Código	Ud.	Descripción	Medición	Precio (€)	Importe (€)
06.01	Ud.	Filtro Cintropur NW25	4	116.60	466.4
06.02	Ud.	Sensor de presión Wika 10-12719342	6	83.40	500.4
06.03	Ud.	Sensor de temperatura RDT omega	5	79.00	395.00
06.04	Ud.	Sensor digital de pH	1	180.90	180.90
06.05	Ud.	Sondas de nivel	8	92.98	743.84
06.06	Ud.	Centrifugadora en acero inox U5-180/6T	1	523.22	523.22
06.07	Ud.	Caudalímetro de turbina omega	4	915.00	3660.00
06.08	Ud.	Unidad de enfriamiento	2	1674.00	3348.00
06.09	Ud.	Horno calefactor	2	1820.00	3640.00
				Total (€)	13457.76

Tabla 37. Presupuesto parcial de las conducciones

Código	Ud.	Descripción	Medición	Precio (€)	Importe (€)
07.01	Ud.	Tubería polipropileno D25, juntas y codos	1	3500.00	3500.00
				Total (€)	3500.00

Tabla 38. Presupuesto parcial del módulo de membranas

Código	Ud.	Descripción	Medición	Precio (€)	Importe (€)
08.01	Ud.	Membrana cerámica TAMI 15 kDa	7	250.00	1750.00
08.02	Ud.	Carter TAMI 7 membranas	1	2100.00	2100.00
				Total (€)	3850.00

En la siguiente tabla, se resumen los presupuestos parciales de los equipos y de la instrumentación:

Tabla 38. Tabla resumen de los presupuestos parciales de los equipos y de la instrumentación

Descripción	Importe (€)
Materiales	194.18
Materia prima	4400.00
Almacenamiento	7936.00
Válvulas	5007.82
Equipos de bombeo	1810.00
Equipos auxiliares e instrumentación	13457.76
Conducciones	3500.00
Módulo de membranas	3850.00
Total (€)	40155.76

1.2. Presupuesto de Ejecución Material (PEM)

Tabla 39. Resumen del PEM

Descripción	Importe (€)
Mano de obra	12312.00
Equipos e instrumentación	40155.76
Total (€)	52467.76

Asciende el presupuesto de Ejecución Material a la expresada cantidad de: **CINCUENTA Y DOS MIL CUATROCIENTOS SESENTA Y SIETE CON SETENTA Y SEIS CÉNTIMOS.**

1.3. Presupuesto de Ejecución por Contrata (PEC)

Tabla 40. Resumen del PEC

Descripción	Importe (€)
Presupuesto de Ejecución Material	52467.76
Gastos Generales (15%)	7870.17
Beneficio Industrial (6%)	3148.07
Total (€)	63486.00

Asciende el presupuesto de Ejecución por Contrata a la expresada cantidad de: **SESENTA Y TRES MIL CUATROCIENTOS OCHENTAS Y SEIS.**

1.4. Presupuesto Base de Licitación

Tabla 40. Resumen del Presupuesto Base de Licitación

Descripción	Importe (€)
Presupuesto de Ejecución por Contrata	63486.00
IVA (21%)	13332.06
Total (€)	76818.06

Asciende el presupuesto Base de Licitación a la expresada cantidad de: **SETENTA Y SEIS MIL OCHOCIENTOS DIECIOCHO CON SEIS CÉNTIMOS.**

ANEXOS

ANEXO I. DIMENSIONAMIENTO DEL MODULO DE MEMBRANAS

El objetivo de este anexo es explicar en mayor profundidad el dimensionamiento del módulo de membranas. Sabiendo que el tanque de recepción del lactosuero recibe un caudal de 900 L/h de lactosuero durante un periodo de tiempo de 3 horas:

$$Q_A = 300 \frac{\text{L}}{\text{h}} = 0.3 \frac{\text{m}^3}{\text{h}} \text{ con una } v \text{ (tangencial)} = 3 \text{ m/s}$$

La conversión, Y, se ha establecido en un 60%:

$$Y (\%) = \frac{Q_P}{Q_A} \cdot 100 \longrightarrow Q_P = \frac{Q_A \cdot Y (\%)}{100} = \frac{300 \cdot 60}{100} = 180 \text{ L/h}$$

Sabiendo que:

$$A_{Tmemb} = \frac{Q_P}{J_P}$$

Cogiendo las condiciones de operación óptimas para la densidad de flujo:

$$A_{Tmemb} = \frac{Q_P}{J_P} = \frac{180}{128.6} = 1.4 \text{ m}^2$$

Finalmente, para saber el número de membranas necesarias en el carter, dividimos las 2 áreas internas de dicho carter entre sí:

$$n (\text{membranas}) = \frac{1.4}{0.2} = 7 \text{ ud}$$

Por tanto, el módulo de membranas contará con 7 membranas de 15kda.

La membrana escogida se muestra en la siguiente figura:

External diameter (mm):

External diameter Ø 25 L=1178 mm*		
Number of channels:	07	08
Hydraulic diameter:	6	6
Area (sqm):	0.16	0.20
Available cut-offs**:	MFT/UF/ Fine UF	MFT/UF/ Fine UF

* Available lengths: 580, 850, 1020, 1178 mm.

Figura 17. Especificaciones técnicas de la membrana escogida

La membrana escogida fue la segunda ya que su área de 0.2 m² es la mas adecuada.

