PLANTA DE PRODUCCIÓN DE ÁCIDO LÁCTICO ALIMENTARIO. DESARROLLO DE LA INGENIERÍA DEL PROCESO Y DEL PROYECTO INDUSTRIAL

Moure Fernández[1], F.; Rendueles de la Vega[2P], M..,
1- Intersuero S.A., Polígono Industrial de Venta de Baños, Palencia
2-Área de Proyectos de Ingeniería. Departamento de Explotación y Prospección de Minas. Universidad de Oviedo. C/ Independencia 13, 33004 Oviedo

RESUMEN

El ácido láctico tiene múltiples aplicaciones en la industria alimentaria como aditivo y conservante en productos cárnicos y lácteos, en industria derivada de cereales y en numerosas industrias de bebidas. Su obtención se puede realizar a partir de la fermentación de la lactosa contenida en el suero lácteo una vez desproteineizado o de la melaza del azúcar. El mayor problema una vez llevado a cabo el proceso fermentativo es la purificación del producto final para obtener las especificaciones de mercado requeridas. Se ha llevado a cabo el diseño de un proceso de purificación del ácido láctico en columna utilizando la operación básica de intercambio iónico. Inicialmente se estudió el proceso a escala de laboratorio diseñando la forma más adecuada de operación. Posteriormente se ensayó a escala de planta piloto el funcionamiento mecánico para finalmente desarrollar la ingeniería básica del sistema a escala industrial, mediante la transferencia de tecnología a una empresa para su explotación directa, utilizándose dos líneas paralelas para la producción, cada línea dispone de tres columnas con resina catiónica y otras tres cargadas con resina aniónica de 12 m^3 de volumen cada una. Actualmente esta etapa de separación por intercambio iónico está funcionando con elevado rendimiento. En este proyecto se ha llevado a cabo la transferencia de tecnología desde la Universidad a la empresa siguiendo todas las etapas desde la concepción de la operación en el laboratorio y planta piloto hasta la planificación, construcción y puesta en marcha de las instalaciones industriales.

ABSTRACT

The lactic acid has many application in the food industry as additive and preservative compound in meat and dairy industry, also in cereals and many drinking industries. It may be obtained from lactose fermented from the deproteneized whey or from the sugar wastes. The main problem to obtain a commercial product is the purification of the fermented product. In this work, it has been carried out the design of an ion exchange operation for the demineralisation of the lactic acid produced. Initially, the process was developed at laboratory scale; then a pilot plant was designed and constructed in order to test the mechanical behavior and the operative mode of the system. Finally the industrial plant was designed and the technology transferred to an industry for its exploitation. In the plant two lines are used, each line has three column with cationic resins and other three with anionic resin. Each column has 12 m^3 resin volume. At this moment the industrial process is working adequately with good performance. In this project it was carried out the technology transfer between the University and a company

from the laboratory scale to the planning, construction and supervision of the industrial plant.

1. ANTECEDENTES

Los sistemas productivos actuales tienden a un aprovechamiento lo más completo posible de las materias primas, ya que se considera que la generación de subproductos no aprovechables supone una pérdida económica que puede llegar a ser muy importante cuando se trabaja en sectores como la industria alimentaria donde los márgenes comerciales son muy pequeños. En este contexto se sitúa el proyecto que aquí se presenta, está relacionado con la industria láctea y en particular con el aprovechamiento de su principal subproducto el lactosuero. Se debe tener en cuenta, para hacerse una idea de la magnitud que supone este subproducto en una industria dedicada a la fabricación de quesos que aproximadamente el 80 % de un litro de leche es lactosuero de difícil uso y revalorización. Actualmente el reciclaje de sueros lácteos se realiza, principalmente, a través de métodos de evaporación y secado por pulverización. Ambos métodos conllevan un gasto energético y unos costes de mantenimiento elevados, requiriendo un funcionamiento a pleno rendimiento, por lo que en épocas de baja producción no resultan rentables.

Con los sistemas tradicionales, si bien se resuelve el problema de la contaminación, se obtiene un polvo, cuya proporción de lactosa hace que la pureza de la proteína sea baja y por tanto con un valor de mercado muy bajo, siendo su principal mercado el de la alimentación animal (lactantes).

Una posible alternativa en el aprovechamiento del suero lácteo es un proceso que engloba por un lado la separación del contenido proteico y por otro la transformación por vía fermentativa de la lactosa en ácido láctico, producto de gran interés y aplicabilidad industrial. El ácido láctico es un producto que encuentra aplicación en una gran variedad de campos, puede adicionarse a productos alimenticios, por ejemplo, o utilizarse en el campo químico o farmacéutico. En particular, una aplicación interesante en aumento es el empleo de ácido láctico como monómero para la síntesis de homopolímeros y copolímeros biodegradables.

La utilización de procesos de filtración mediante membranas, en concreto la ultrafiltración permite separar todo el contenido proteico en el concentrado, mientras en el permeado se obtiene la lactosa con el resto de componentes del suero que servirán de nutrientes en la etapa de fermentación. Así pues, se logra una proteína cuya principal característica diferenciadora, es que incorpora muy bajo contenido en lactosa, lo que le proporciona un mayor valor añadido. Por otro lado, el ácido láctico procedente de procesos biológicos tiene escasos antecedentes a escala mundial y más concretamente, en el sector del tratamiento de sueros lácteos no existe ningún antecedente, siendo un producto totalmente innovador. Hasta ahora, el ácido láctico utilizado se obtiene por métodos sintéticos, con un coste muy superior y que presenta, en determinados casos, problemas de rechazo y asimilación.

El desarrollo de una planta de procesos debe llevar un estudio y desarrollo tecnológico importante cuando se trabaja con sistemas y procesos novedosos. En este caso la

producción de ácido L-láctico por fermentación del suero lácteo desproteinizado ha pasado por su estudio previo de obtención de la cepa microbiana capaz de llevar a cabo la fermentación en condiciones tales que se produzca ácido láctico levógiro (L) en vez de la mezcla racémica. La razón por la cual se prefiere el ácido láctico L, en vez del dextrógiro (D-láctico) es que éste último no es absorbido por el organismo humano cuando se ingiere, por lo que se elimina directamente, no siendo por tanto apreciado como aditivo en productos alimentarios.

Con estos antecedentes, por un lado el disponer de lactosuero en grandes cantidades, ya que es subproducto de casi todas las industrias lácteas, con lo que la disposición de materia prima para el desarrollo del proceso es sencilla y por otro lado la posibilidad de cubrir una necesidad como es el ácido láctico, en especial el L-láctico como se comentó, hasta el momento obtenido sintéticamente o a partir de la melaza del azúcar, llevó al desarrollo inicial del proyecto de obtención del ácido láctico por fermentación. En este trabajo se presenta la parte de desmineralización del producto de la fermentación para purificar el ácido láctico eliminando las sales que le acompañan.

2. CONDICIONES DEL PRODUCTO

En los estudios y experiencias llevados a cabo para el desarrollo del procedimiento se ha encontrado que el Lactobacillus Casei, produce, a partir de la fermentación de la lactosa un ácido L-láctico en proporciones superiores al 97,5 %, dependiendo la velocidad de producción del mismo de condiciones experimentales variables entre las que hay que señalar la concentración del substrato, la temperatura, la concentración del inóculo y el pH del sistema. Con estos condicionantes iniciales se comenzó a trabajar en el proyecto, desarrollando la ingeniería del proceso desde el nivel de laboratorio hasta el industrial pasando por la planta piloto.

Como punto de partida y una vez realizada la fermentación se deben conocer las condiciones de mercado del ácido láctico en sus diferentes presentaciones, de modo que se determine exactamente el nivel requerido de purificación y desmineralización del ácido láctico obtenido. La Tabla 1 muestra las especificaciones de mercado que actualmente se requieren para este producto, de la que se deduce que la cantidad máxima de sales inorgánicas en el producto no debe superar el 2 % en peso.

Componente	Límite legal
Nitritos	No se detectan
Cloruros	2,5 mg/l
Fosfatos	3,8 "
Sales de Calcio	2,5 "
Sales de Magnesio	0,65 "
Metales Tóxicos	No se detectan
Acido L-láctico	30,88 g/l
Acido D-láctico	2,11 "
Lactosa	12,1 "
Proteínas	3,01 "

Tabla 1- Análisis toxicológico del ácido L-láctico

3. BASES DE DISEÑO

Se partió de una serie de condicionantes que se citan a continuación:

a) El grado de pureza de la disolución acuosa de ácido láctico es un factor para determinar su posible empleo y, consiguientemente su precio de mercado. Además, para empleo industrial es también necesario que la purificación, y opcionalmente el proceso de concentración de la disolución acuosa ácido láctico sea tan simple y tan económica como sea posible.

b) Es también preferible que el proceso permita operar de modo continuo, reciclar las células fermentativas y el caldo de fermentación después que el ácido láctico se ha recuperado, minimizando así problemas ambientales.

c) El proceso fermentativo desarrollado en condiciones de alto pH produce un producto con un elevado contenido en sodio, sobre 18 g/l debido a que la producción del ácido L-láctico está comprendida entre el 93 y el 96 % cuando se utiliza NaOH en el medio de fermentación. Existen a su vez cantidades menores de otros cationes como calcio, o magnesio y aniones como cloruro y nitrato. Con lo cual se debe diseñar el sistema para eliminar estos elementos en particular de forma que la cantidad final de sales inorgánicas en el producto comercial no supere el 2 % en peso.

3.1 Técnicas disponibles

Para llevar a cabo la desmineralización del ácido láctico producido en la fermentación, y una vez eliminada por microfiltración la biomasa que realizó la fermentación existen tres técnicas principalmente: la electrodiálisis, el intercambio iónico, mediante resinas intercambiadoras catiónicas para eliminar sodio, calcio y magnesio principalmente y aniónicas para la eliminación de cloruro y sulfato, y las membranas de ultrafiltración y ósmosis inversa. Se trató inicialmente de valorar la viabilidad técnica de cada técnica, o el acoplamiento de varias técnicas. La electrodiálisis es una técnica con muy buenos rendimientos cuando la cantidad de sales a eliminar es elevada, por otro lado el coste de los equipos es muy alto y son tecnológicamente sofisticados. El intercambio iónico es poco adecuado para altas concentraciones, si bien los equipos son sencillos y baratos. El coste de las resinas no es elevado. Por último las técnicas de desmineralización por membranas, son muy eficaces a concentraciones intermedias, los equipos tienen costes elevados ya que requieren el uso de presiones elevadas para conseguir la filtración a través de la membrana. Con estas premisas se valoraron experimentalmente las dos primeras técnicas, ya que la para la tercera no se dispone todavía de membranas comerciales que puedan dar buen resultado, aunque en el futuro si será una técnica competitiva.

4. VIABILIDAD TÉCNICA

El diseño del proceso se llevó a cabo inicialmente a nivel de laboratorio con el fin de determinar la forma de operación más adecuada al problema planteado.

4.1 Ensayos en laboratorio

Los ensayos se llevaron a cabo en dos laboratorios separados, en uno se estudió la electrodiálisis y en otro el intercambio iónico. En este trabajo se presentan los resultados de este segundo laboratorio. Las resinas de intercambio catiónicas y aniónicas utilizadas se eligieron entre resinas comerciales conocidas, especialmente las de la firma Bayer, por su bajo precio y buenas condiciones operativas. En general dichas resinas se obtienen a partir de matrices de polímero parcialmente reticuladas preparadas por medio de polimerización de monómeros de estireno; o a partir de monómeros de etileno tal como ésteres de ácido acrílico y metacrílico, acril y metacrilamidas, y a partir de monómeros reticulables tal como divinilbenceno y diviniltolueno. Las matrices poliméricas antes citadas se funcionalizan luego generalmente por medio de reacciones que sean capaces de insertar grupos amino o cicloamina sobre las cadenas poliméricas, dándole así finalmente al producto propiedades para intercambiar iones.

Para llevar a cabo los experimentos se han utilizado dos columnas de diferente tamaño, una de 16 mm de diámetro por 250 mm de altura y otra de 32 mm de diámetro por 250 mm de altura. En estas columnas se determinó la capacidad de retención de las resinas, o sea que cantidad de aniones y cationes son capaces de retener por ml de resina; de esta forma se obtiene la cantidad de resina necesaria para desmineralizar una cantidad determinada de producto. Además se estudió cuales eran los eluyentes más efectivos una vez cargadas las resina, siendo escogidos finalmente el ácido clorhídrico para la elución en la resina catiónica y el hidróxido sódico para la elución de la resina aniónica. El flujo más efectivo a través de la columna fue ascendente para la carga y descendente para la elución. Los datos obtenidos en los experimentos de laboratorio indicaron que técnicamente el proceso era viable. El problema técnico que puede plantearse es que para el tratamiento de grandes volúmenes, más de 100 m^3/dia, son necesarias instalaciones de gran volumen de resina, con los problemas de espacio que eso puede suponer.

Respecto a la eliminación de aniones con las resinas aniónicas el mayor problema que se encontró en el tratamiento es la retención de lactato en la resina (con carga negativa y por tanto que puede ser retenido por la resina). Se comprobó una pérdida del orden del 10 % del láctico lo que impedía la viabilidad del proceso. Se planteó entonces la realización de pruebas cargando la resina aniónica con la corriente de salida de la carga de las resinas catiónicas, aprovechando su bajo pH, de forma que el ión lactato esté como láctico, y por tanto sin carga eléctrica, y de esta forma no se retuviese en la resina aniónica.

Valorando toda la experimentación realizada se llegó a la conclusión de que para llevar a cabo el proceso se deben acoplar las técnicas de electrodiálisis e intercambio iónico, de forma que por electrodiálisis se elimine la mayor parte de las sales, trabajando en los rangos de concentración válidos para esta operación. La corriente de salida de esta operación entraría en la columna catiónica y posteriormente en la aniónica, donde ya se conseguiría obtener un producto con una cantidad de sales dentro de los parámetros comerciales exigidos.

4.2 Pruebas de planta piloto

La viabilidad operacional del proceso diseñado en el laboratorio se probó con un equipo de piloto. En la figura 1 se muestra un esquema del equipo de planta piloto utilizado, la columna tiene unas dimensiones de 50 cm de diámetro por 150 cm de altura. Para el paso de escala desde laboratorio a planta piloto se debe señalar que el escalado de equipos en operaciones de intercambio iónico es sencillo de realizar pues manteniendo la velocidad superficial de flujo los resultados son completamente repetitivos.

El objeto de esta etapa fue diseñar la operatividad mecánica del proceso, distribución del flujos dentro de la columna, hinchamiento de las resinas en la columna, caídas de presión etc. Se verificó que mediante un flujo ascendente para la carga de la columna y descendente para la regeneración de las resinas pasando la disolución ácido láctico inicialmente por la columna rellena con la resina catiónica y seguidamente por la columna de resina aniónica se obtenían los mejores resultados.

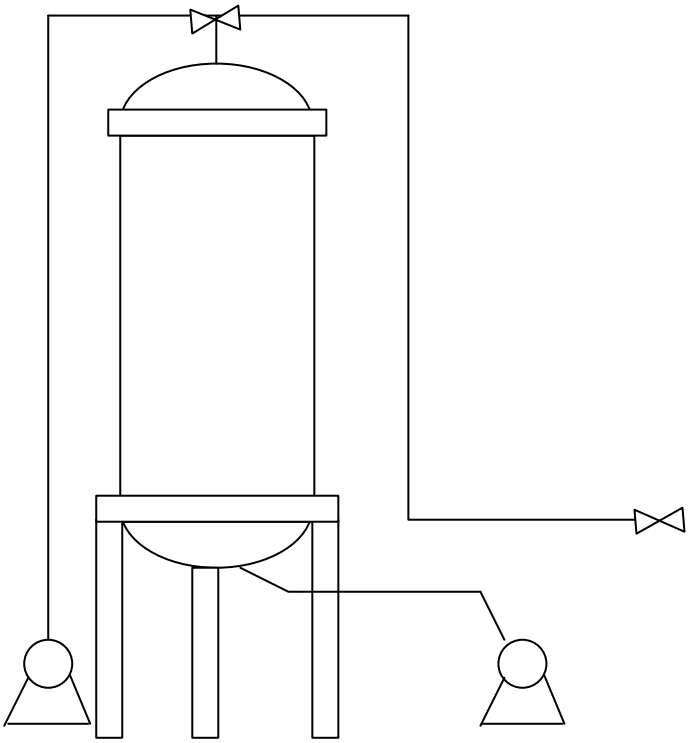

Figura 1- Equipo de planta piloto utilizado

Por consiguiente, con el fin de llevar a cabo el procedimiento de modo continuo deben llevarse a cabo las etapas de carga y elución/regeneración en por lo menos dos columnas intercambiables, alternando la columna en donde se lleva a cabo, respectivamente cada etapa.

En esta etapa del proyecto se determinaron los puntos de control necesarios para la regulación del sistema a nivel industrial, así como los sistemas de control más adecuados.

5. VIABILIDAD ECONÓMICA

La viabilidad económica del proceso reside en el coste del regenerante. Se ha comprobado la viabilidad técnica tanto del HCl como del H_2SO_4, por lo que se puede utilizar el que resulte más barato. Se escogió finalmente el HCl por su coste y disponibilidad.

El regenerante o eluyente utilizado para las resinas aniónicas es el hidróxido sódico que resulta económico y de fácil disponibilidad.

El coste de inmovilizado más importante lo constituyen las resinas que deben ser cambiadas cada año o dos años de operación. Para una planta que trate unos 180 m^3/dia se deben tener columnas de 12 m^3 de resina catiónica y la misma cantidad de aniónica. El coste de las resinas es variable, suele estar en 3 €/l de resina catiónica y 4 €/l para la resina aniónica.

El coste de inversión de los equipos es relativamente bajo comparado con otras técnicas, ya que el principal coste son las bombas de elevado caudal y los sistemas de control.

6- DESARROLLO INDUSTRIAL

La Figura 2 muestra un esquema del sistema desarrollado para la desmineralización final del producto en la etapa de intercambio iónico con las resinas aniónica. La alimentación de estas columnas proviene de la salida de las columnas rellenas de resina catiónica. Destaca el elevado número de electroválvulas necesarias para conseguir el funcionamiento del sistema en continuo. El modo de funcionamiento es tal que mientras una columna se encuentra en carga, en aproximadamente 4 horas de trabajo, la segunda columna se encuentra en regeneración y la tercera en lavado. Al finalizar el primer ciclo de carga, se cambian los flujos, de forma que la carga se introduce en la segunda columna, la tercera pasa a regeneración y la primera pasa a lavado; y así sucesivamente, constituyendo lo que se conoce como sistema en carrusel, de esta forma la operación se realiza en continuo pues siempre se está introduciendo la corriente a purificar en el sistema.

Las columnas industriales puestas en funcionamiento son 6, tres para el proceso catiónico y tres para el aniónico, fabricadas en poliéster reforzado y en las que la dispersión del flujo dentro de la columna, aspecto fundamental para conseguir un buen funcionamiento, se realizó mediante unos dispersores expresamente desarrollados para este tipo de columnas.

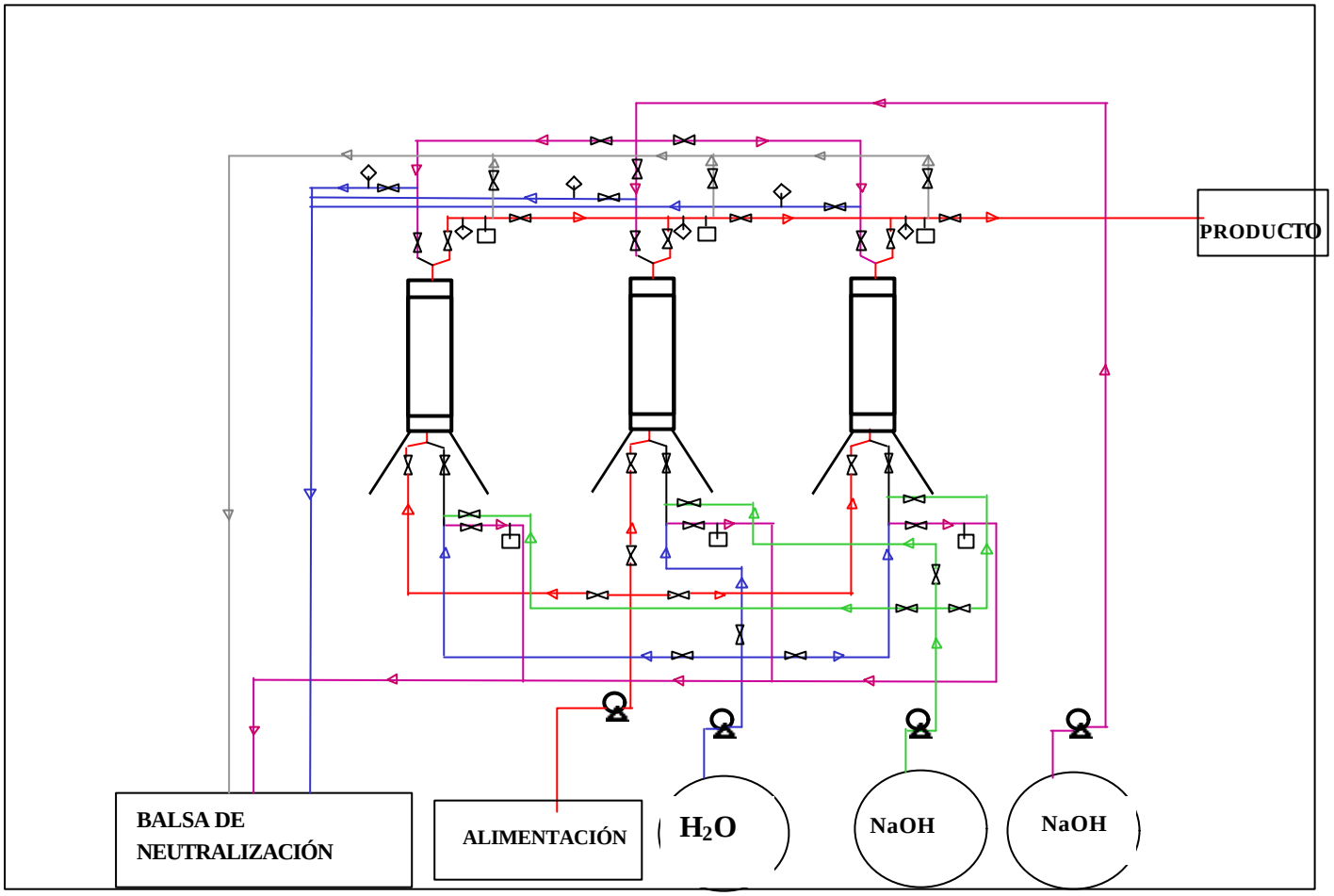

Figura 2- Esquema del equipo industrial

7-PUESTA EN MARCHA Y FUNCIONAMIENTO

La etapa final del proyecto consistió en la puesta en marcha de la instalación. La parte de separación referida en este trabajo se instaló una vez terminada la obra civil de la nave, la instalación y prueba de los depósitos de almacemaniento de los diferentes productos, la instalación de la fase inicial de desnatado y desproteneizado del suero por técnicas de membranas y la instalación de los fermentadores. En ese momento se comenzó la instalación del sistema de aprovechamiento de las proteínas séricas y por otro lado se comenzó la instalación de los equipos finales de purificación del lactosuero. Se comenzó por los equipos de filtración y posteriormente las columnas de intercambio iónico con su tuberías y valvulería, durante un periodo de aproximadamente 3 semanas desde la recepción de las columnas en la obra.

Las pruebas iniciales de estanqueidad de la instalación se realizó con agua durante 2 semanas, en la que se ajustaron todas las conducciones y se comprobó que no existía pérdida de resina, que es uno de los principales problemas de puesta en marcha de estas instalaciones. Finalmente la etapa más complicada de la puesta en marcha fue el acoplamiento de esta etapa con la etapa anterior de electrodiálisis y posterior de purificación de forma que no se produjesen cuellos de botella es esta operación. Resultó

crítico, así mismo el ajuste del sistema de control, pues es el que regula cuando una columna se encuentra cargada y por tanto se deben de modificar los flujos para cambiar de columna de carga y regenerar la que se encuentra cargada. Esta etapa se realizó en 1 mes hasta lograr el ajuste completo de todas las partes del sistema.

La puesta en marcha definitiva se desarrollo sin ningún problema y su funcionamiento continuado dentro de los parámetros definidos previamente se ha cumplido después de un año de operación. Lo cual demuestra la viabilidad del proyecto desarrollado.

BIBLIOGRAFÍA

Carrasco Santiago, A. V. *Microorganism of the species Lactobacillus casei strain LY6 and its uses.*, 2001, pp. 8.

Fuertes González J.; Moya Mora A.M. *Procedimiento para tratar los sueros residuales de la fabricación de queso, eliminando su poder contaminante y obteniendo ácido láctico*. Patente española 2 103 686,

Krischke, W.; Schroeder, M.; Troesch, W.. *Continuous production of L-lactic acid from whey permeate by immobilized Lactobacillus casei subsp. casei***.** Applied Microbiology and Biotechnology, 1991, 34(5), pp.573-578.

Lin, J.; Cen, P. *Continuous-flow plate model for ion-exchange process of lactic acid.* Lizi Jiaohuan Yu Xifu ,1998, 14(3), pp.215-222.

Mantovani, G.; Vaccari G.and Campi, A.L. *Procedimiento para la producción de soluciones acuosas de ácido láctico purificado a partir de caldos de fermentación*. Patente Española ES 2 095 983, 1995.

Rincon, J.; Fuertes, J.; Moya, A.; Monteagudo, J. M.; Rodriguez, L. *Optimization of the fermentation of whey by Lactobacillus casei.* Acta Biotechnologica 1993, 13(4), pp. 323-31.

CORRESPONDENCIA
Manuel Rendueles de la Vega
Área de Proyectos de Ingeniería. Departamento de Explotación y Prospección de Minas. Universidad de Oviedo. C/ Independencia 13, 33003 Oviedo. Tfn. 985.45.80.59. E-Mail mrenduel@correo.uniovi.es