



5
2 y

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLAN

PROBLEMAS Y ALCANCES DE LA TECNICA
ESTIMULO - RESPUESTA EN UN
ESTERILIZADOR

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERA EN ALIMENTOS
P R E S E N T A :
MARTHA ELVA CORTES ALTAMIRANO



DIRECTORES DE TESIS:
DR. SANTIAGO FLORES Y DE HOYOS
M. EN C. LUIS CEDEÑO CAERO

CUAUTITLAN IZCALLI, EDO. DE MEX.

1991



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INDICE

	Página
RESUMEN	1
INTRODUCCION	1
OBJETIVOS	6
CAPITULO 1. GENERALIDADES	
1.1. Fundamentos de la técnica estímulo-respuesta	7
1.1.1. Conceptos básicos	7
1.1.2. Patrones de flujo	9
1.1.3. Funciones de distribución de tiempos de residencia	11
1.1.4. Determinación experimental de la RTD	11
1.1.5. RTD para modelos de flujo ideal ..	13
1.1.6. Modelos de flujo no ideal	15
1.2. Papel de la RTD en esterilización	23
1.2.1. Principios de la destrucción térmica de microorganismos	23
1.2.2. El valor F	24
1.2.3. Efecto de la RTD sobre la destrucción isotérmica de microorganismos	25
1.2.4. Efecto de la RTD sobre la destrucción no isotérmica de microorganismos .	26
1.3. Usos de la técnica Estímulo-Respuesta en algu- nos procesos de la industria alimentaria .	27
CAPITULO 2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL	
2.1. Investigación de métodos analíticos	36
2.2. Materiales	38
2.2.1. Selección del trazador	38
2.2.2. Fluido de trabajo	49

2.2.3. Material diverso	49
2.3. Métodos	49
2.4. Instrumentación	50
2.5. Equipo de esterilización	50
2.5.1. Descripción del equipo	51
2.6. Diseño experimental	54
CAPITULO 3. RESULTADOS Y DISCUSION	
3.1. Condiciones de operación	58
3.1.1. Inyección del trazador	60
3.2. Análisis de resultados	61
3.2.1. Modelo de dispersión	67
3.2.2. Modelo de tanques en serie	69
3.2.3. Cálculo de eficiencias	83
CONCLUSIONES	93
APENDICE	95
BIBLIOGRAFIA	111

INDICE DE FIGURAS

	Página
1.1-1 Tipos de reactores ideales	7
1.1-2 Flujo en pistón	9
1.1-3 Tipos de flujo no ideal que pueden presentarse en aparatos de proceso	10
1.1-4 Respuesta a un impulso	12
1.1-5 Respuesta a un cambio en escalón	12
1.1-6 Curvas $C(\theta)$ y $F(\theta)$ para flujo tapón	14
1.1-7 Curvas de respuesta para un mezclado perfecto .	15
1.1-8 Condiciones posibles de contorno para un recipiente con flujo	18
1.1-9 Curvas C para recipientes cerrados para distintas intensidades de retromezcla predichas por el modelo de dispersión	18
1.1-10 Curvas RTD para el modelo de tanques en serie .	21
2.5-1 Equipo de esterilización	52
2.5-2 Esterilizador Hisaka	53
2.6-1 Aplicación del método	56
3.1-1 Consideración para cálculo de volumen	59

INDICE DE TABLAS

Cuadro metodológico	35
2.2-1 Índices de refracción	39
2.6-1 Diseño de experimentos	55
3.2-1 Resultados experimentales	71
3.2.3-1 Eficiencias obtenidas	89

INDICE DE GRAFICAS

	Página
2.2-1 Curva espectral del anaranjado de metilo (5 ppm)	44
2.2-2 Curva espectral de la rhodamina B (5 ppm)	45
2.2-3 Curva espectral de la rhodamina B para diferentes concentraciones	47
2.2-4 Curva de calibración de la rhodamina B	48
3.1-1 Respuestas C en función de t	62
3.2-1 Distribución de tiempos de residencia para una corrida típica $E(t)$ vs. t	65
3.2-2 Distribución de tiempos de residencia para una corrida típica $E(\theta)$ vs. θ	66
3.2-3 Distribución de tiempos de residencia para la corrida I	72
3.2-4 Distribución de tiempos de residencia para la corrida III	73
3.2-5 Distribución de tiempos de residencia para la corrida IV	74
3.2-6 Distribución de tiempos de residencia para la corrida V	75
3.2-7 Distribución de tiempos de residencia para la corrida VI	76
3.2-8 Distribución de tiempos de residencia para la corrida VII	77
3.2-9 Distribución de tiempos de residencia para la corrida VIII	78
3.2-10 Distribución de tiempos de residencia para la corrida IX	79
3.2-11 Distribución de tiempos de residencia para la corrida X	80
3.4-1 Curva de penetración de calor	86

RESUMEN

Existen diversos métodos para evaluar el funcionamiento de los equipos de proceso, uno de ellos es el método experimental estímulo respuesta, ampliamente usado en reactores químicos, pero prácticamente desconocido en la industria mexicana de los alimentos.

Se evaluó un esterilizador por lotes, computarizado y de uso múltiple, utilizado en diversos estudios de penetración de calor en alimentos. Se usaron técnicas estímulo-respuesta para evaluar el comportamiento del esterilizador. Se usó flujo continuo, lo que permitió emplear como estímulo un impulso de tinte rodamina B en modelo cerrado, donde la respuesta fue la distribución de concentraciones del trazador en función del tiempo, lo que se conoce como E o RTD (Residence Time Distribution). El comportamiento del flujo en el autoclave se determinó usando E y modelos de flujo no ideal (tanques en serie y dispersión). El esterilizador se aproximó al modelo de dos tanques de mezcla perfecta en serie, cuantificándose las desviaciones con respecto a la idealidad.

La eficiencia obtenida en términos de muerte térmica usando la integral: $C/C_0 = \text{Int}(E(t)\exp(-kt))dt$ y la historia térmica de músculo de pescado envasado en vidrio para tres distintas formulaciones osciló de 86 a 92%. La función anterior también fue evaluada para modelos ideales (flujo pistón y tanque de mezcla ideal), en forma isotérmica y no isotérmica.

Esta metodología puede aplicarse a otros tipos de problemas, p.e. para garantizar la preservación de propiedades nutritivas y organolépticas de un producto.

INTRODUCCION

En el procesamiento de los alimentos se han creado diversos métodos para su conservación, los cuales requieren de equipos que van de los más sencillos a los más sofisticados. Estos deben diseñarse de la manera más adecuada, considerando la economía global del proceso para que funcionen óptimamente y, de esta manera, obtener productos de alta calidad. Un diseño deficiente, por lo tanto, acarreará una baja eficiencia de los equipos, lo que originará un elevado costo del producto final, independientemente de la calidad del mismo.

Por consiguiente, es importante conocer el funcionamiento de los equipos en los cuales se lleva a cabo el proceso. Uno de los métodos para evaluar el funcionamiento de los equipos es el método experimental estímulo-respuesta, ampliamente usado en el análisis de reactores y tanques de proceso, prácticamente desconocido en la industria mexicana de los alimentos, ya sea por poca información referente al tema en este campo o por desconocimiento del método experimental.

El método experimental estímulo-respuesta es empleado en sistemas continuos, y está basado en la medición de la distribución de tiempos de residencia (RTD) de la corriente de un fluido a la salida de un recipiente. Esta medición se determina mediante la introducción de un compuesto trazador (estímulo) a la entrada del fluido; este compuesto deberá permitir rastrear el proceso que se investiga y la respuesta se mide a la salida. La información obtenida por esta experimentación conduce a conocer el comportamiento del flujo (patrón de flujo) dentro de un recipiente. Estos patrones

de flujo están determinados por las características geométricas del recipiente. La literatura (1) nos reporta que los patrones de flujo en recipientes reales, pueden aproximarse en algunos casos a los modelos de flujo ideal como son flujo pistón y mezclado perfecto. Pero sabemos que el comportamiento real de los recipientes nunca se ajusta exactamente al comportamiento ideal, aunque en muchos casos se asemeja bastante a estas condiciones, de manera que, se puede suponer que su comportamiento es ideal sin incurrir en error apreciable. Sin embargo, en otros casos las desviaciones pueden ser muy grandes y ser originadas, posiblemente, por formación de canalizaciones del flujo, por recirculación de fluido, o por formación de zonas estancadas o muertas en el recipiente. Por esta razón, en todos los elementos del equipo de proceso tales como intercambiadores de calor (placa, autoclaves, superficie raspada, entre otros), columnas de relleno, tanques y reactores, deben evitarse estas desviaciones, que siempre originan una disminución en la eficiencia del equipo.

Por otro lado, los equipos instalados en planta generalmente se evalúan mediante técnicas bien específicas y bien conocidas, dependiendo del proceso que se lleve a cabo, y del problema que se pretenda resolver.

Por lo tanto, este trabajo fue realizado con el propósito de proporcionar al ingeniero en alimentos o personal relacionado con la rama, una herramienta útil sobre una base teórica, para evaluar el funcionamiento de los equipos en los cuales toman lugar los procesos, puesto que éstos determinan tanto las características de calidad del producto como los costos de operación, que son factores importantes en la inversión de la instalación.

En este trabajo se reporta la investigación bibliográfica realizada respecto a la aplicación de la técnica estímulo-respuesta en algunos procesos de la industria alimentaria. Debido a su naturaleza compleja, hasta la fecha, pocos estudios experimentales se han publicado acerca de la RTD (Distribución de Tiempos de Residencia).

Algunos de los trabajos publicados refieren el empleo de la técnica en tubos de retención de pasteurizadores (2,3), esterilizadores de superficie barrida (4), en procesamiento aséptico (5), extrusores de un tornillo (6) y doble tornillo (7,8,9), además en tanques de mezclado (10,11,12). Otro reporta el empleo de la RTD en la cadena de frío utilizada para alimentos refrigerados y congelados (13).

Por lo anterior, el empleo de la RTD tiene múltiples aplicaciones y puede extenderse en el campo de la industria alimentaria, pues esta técnica es aplicable no solamente en procesos en los cuales toman lugar reacciones químicas, sino también en procesos en los cuales se lleva a cabo transferencia de calor o simplemente mezclado (14).

Este trabajo está enfocado específicamente a la aplicación del método experimental estímulo-respuesta en un esterilizador. La esterilización es uno de los métodos para la conservación de alimentos y se define como un tratamiento térmico severo, destinado a destruir todos los microorganismos, tanto en su forma vegetativa como esporulada (15). En la industria de los alimentos se acepta la "esterilidad comercial" que es el proceso por el cual se destruye a todas las esporas de Cl. Botulinum, así como a cualquier otro patógeno o a cualquier otro microorganismo que cause la descomposición en alimentos, bajo condiciones normales de almacenamiento, transporte o manejo, sin considerar refrigera-

ción (16).

El proceso de esterilización de alimentos se lleva a cabo en esterilizadores continuos o por lotes; estos últimos son cerrados, pueden ser verticales u horizontales y se les denomina autoclaves. También el proceso de esterilización se puede realizar en intercambiadores de calor que permiten esterilizar previamente a su envase (proceso aséptico). En este caso se evaluó, mediante técnicas estímulo-respuesta, un esterilizador por lotes (autoclave); este equipo se utiliza para la esterilización de alimentos envasados en recipientes de vidrio, metálicos, envases flexibles y semirígidos esterilizables.

El método experimental estímulo-respuesta es empleado en sistemas continuos, pero puede también aplicarse en sistemas por lotes; en este caso, debido a que el esterilizador es totalmente hermético, es imposible evaluarlo de manera discontinua, por lo que para caracterizarlo experimentalmente y obtener su patrón de flujo se procedió a evaluarlo en forma continua. Esto es válido siempre y cuando el modelo de flujo en estas dos disposiciones no sea demasiado diferente; así pues, puede emplearse la experiencia con trazadores en cualquiera de ellas para obtener la información necesaria e idear un modelo de flujo (1).

Por lo tanto, se supuso que el modelo de flujo en el esterilizador por lotes no es muy diferente de un continuo; pues el proceso de transferencia de calor en la esterilización discontinua se debe llevar a cabo con una distribución uniforme de temperatura dentro del recipiente, para asegurar una esterilización adecuada; asemejándose de esta manera, al modelo de mezcla perfecta.

Los datos obtenidos de la técnica estímulo-respuesta aplicada al esterilizador, fueron empleados para evaluar la eficiencia de la esterilización, en función de muerte térmica de microorganismos, usándose también los datos de penetración de calor (procesamiento térmico) de atún envasado en vidrio con tres diferentes formulaciones. Estos procesamientos fueron realizados por el personal de los Laboratorios Nacionales de Fomento Industrial (LANFI), lugar en el que se realizó todo el trabajo experimental. Asimismo se calculó la eficiencia empleando los modelos ideales (flujo tapón y mezcla perfecta) tanto en forma isotérmica como no-isotérmica para evaluar la desviación de la idealidad.

OBJETIVOS

- Caracterizar mediante el método experimental estímulo-respuesta la eficiencia del esterilizador (por lotes) marca Hisaka Works, modelo RCS-40RTG, instalado en los Laboratorios Nacionales de Fomento Industrial (LANFI).

- Seleccionar un trazador adecuado, así como una técnica analítica idónea en la cuantificación de dicho trazador, para emplear satisfactoriamente el método estímulo-respuesta.

CAPITULO 1. GENERALIDADES

1.1. FUNDAMENTOS DE LA TECNICA ESTIMULO-RESPUESTA

1.1.1. Conceptos básicos (1).

Se definirán algunos conceptos que se emplean ampliamente en ingeniería de reactores y que son útiles para una mejor comprensión del estudio.

Reactor.- Es un recipiente en el cual se lleva a cabo una reacción química, cuyas características geométricas determinan la trayectoria del fluido a través del mismo, y fijan las condiciones de mezclado que contribuyen a diluir la alimentación y redistribuir la materia y el calor.

Podemos hablar de tres tipos de reactores ideales y clasificar los patrones de flujo ideal en dos tipos. Los tres tipos de reactores ideales se muestran en la figura:

1.1-1.

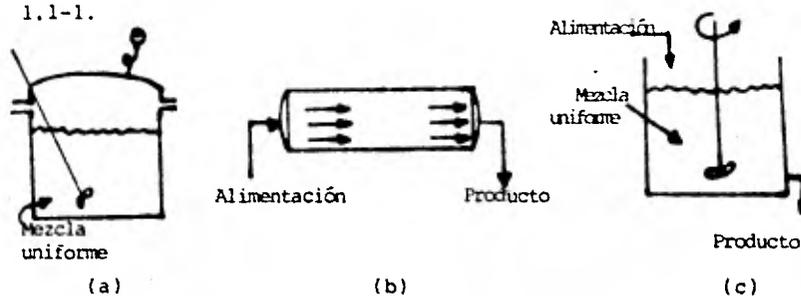


Fig. 1.1-1. Tipos de reactores ideales.

- a). Reactor discontinuo
- b). Reactor de flujo en pistón
- c). Reactor de mezcla completa

A continuación se dan las características de cada uno de estos modelos ideales:

a). Modelo de flujo de mezcla completa:

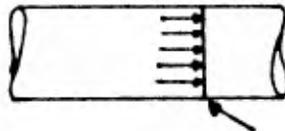
En el mezclado perfecto todos los elementos del flujo están completa y uniformemente mezclados; por lo que la composición en cada instante es la misma en todos los puntos. Los recipientes en los cuales existe este patrón de flujo son los reactores discontinuo y continuo. El reactor discontinuo o por lotes es un recipiente en el que están contenidas las sustancias mientras reaccionan, y finalmente se descarga la mezcla resultante. La composición varía con el tiempo, aunque a cada instante es uniforme en todos los puntos del reactor. El reactor continuo es conocido también como reactor de retromezcla, reactor ideal de tanque con agitación o reactor CFSTR "Constant Flow Stirred Tank Reactor"; este es un recipiente en el que su contenido está perfectamente agitado, y su composición es la misma. Por lo que la corriente de salida del reactor tiene la misma composición que la del fluido contenido en el mismo.

b). Modelo de flujo en pistón:

En este modelo de flujo, el flujo del fluido a través del recipiente es ordenado y uniforme, sin que ningún elemento* del mismo se mezcle con cualquier otro elemento situado antes o después de aquél; puede haber mezclado lateral de fluido, pero no existe mezclado o difusión a lo largo de la trayectoria del flujo; es decir, tiene perfil

* "elemento" puede considerarse formado por moléculas uniformemente distribuidas dentro de límites cerrados.

plano de velocidad. Esta definición implica que, todos los elementos tienen el mismo tiempo de residencia o permanencia en el reactor. Por lo tanto, la composición en cualquier punto no varía con el tiempo. En la figura 1.1-2 se muestra el perfil.



Perfil plano de
velocidad

Fig. 1.1-2. Flujo en pistón.

1.1.2. Patrones de flujo.

Para predecir el comportamiento de un reactor real es necesario conocer los patrones de flujo del fluido a través del recipiente, los cuales pueden predecirse teóricamente. La información necesaria para conocer el comportamiento del flujo es proporcionada por el tiempo que permanece cada elemento en el recipiente, o más exactamente por la distribución de tiempos de residencia de la corriente de fluido; ésta puede determinarse mediante el método experimental estímulo-respuesta.

Por otro lado, cuando un fluido fluye a través de un recipiente que puede ser una tubería o un tanque, en el cual toma parte algún proceso tal como una reacción química, transferencia de masa, calor o simplemente mezclado, es usual hacer la siguiente suposición para propósitos de

cálculo (14): el fluido se comporta idealmente como flujo en pistón o como flujo en mezcla perfecta. Pero muchas veces el comportamiento real de los recipientes no se ajusta a estas condiciones de flujo idealizadas, por ejemplo; fluido en flujo laminar en una tubería, un reactor fluidizado o en un alto horno. Por lo que es importante investigar la magnitud de las desviaciones entre el comportamiento supuesto (ideal) y el real de tales sistemas, estas discrepancias pueden ser muy grandes y originarse posiblemente por la presencia de regiones muertas o estancadas alrededor de los baffles, por formación de canalizaciones del flujo, o por recirculación del fluido. Algunas de estas situaciones están representadas en la figura 1.1-3.

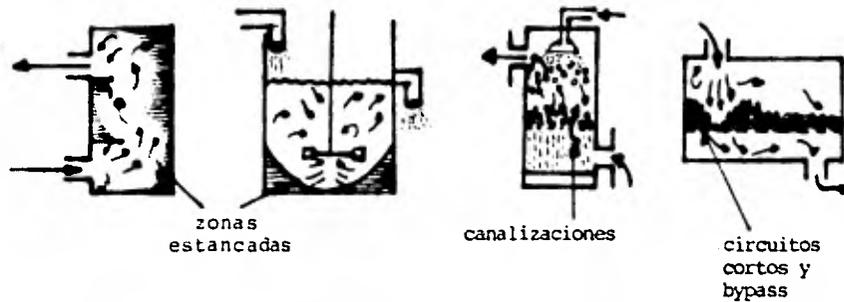


Fig. 1.1-3. Tipos de flujo no ideal que pueden presentarse en aparatos de proceso.

Estas situaciones generalmente causan rendimientos indeseables y por lo tanto es importante reconocerlas. Estas pueden verificarse mediante la distribución de edades del fluido que sale del recipiente. Más adelante se explica cómo

mo puede determinarse experimentalmente esta distribución.

1.1.3. Funciones de distribución del tiempo de residencia.

El primero en introducir el concepto de las funciones de la distribución de edad fue Dankwerts (14). En su estudio refiere la distribución del tiempo de residencia aplicado a un sistema de flujo continuo sin reacción química y sin variación en la velocidad de flujo. Se considera que este sistema ocupa un volumen constante (V), a través del cual fluye una corriente de fluido a velocidad volumétrica constante (q), cuyos elementos al seguir diferentes trayectorias a lo largo del reactor tardarán tiempos diferentes al pasar. La distribución de estos tiempos en la corriente del fluido que sale del recipiente se denomina distribución de edades $E(t)$, o distribución del tiempo de residencia (RTD) del fluido. Esta distribución debe tenerse en cuenta en el flujo no ideal.

1.1.4. Determinación experimental de la Distribución de Tiempos de Residencia (RTD) o $E(t)$.

La función de distribución mencionada anteriormente se puede conocer por el empleo de un material trazador adecuado. Para caracterizar el grado de flujo no ideal, mediante la función de distribución de salida, se requiere determinar $E(t)$ experimentalmente para cualquier flujo.

En este tipo de experimentación se estimula al sistema mediante una perturbación y se observa cómo responde a este estímulo; el análisis de la respuesta da la información sobre el sistema. El estímulo es una inyección de trazador en el fluido que entra al recipiente, mientras que la respuesta

es una representación del trazador a la salida del recipiente frente al tiempo.

Los tipos de señales de entrada reportadas (1) son:

- señal al azar
- señal periódica
- señal en escalón
- señal en impulso

Dependiendo de la señal de entrada será la señal de respuesta. Así para una señal trazadora en impulso ideal (señal que se inyecta de modo virtualmente instantáneo), la respuesta a la salida del recipiente es la curva $C(t)$, y bajo condiciones experimentales es equivalente a la RTD o $E(t)$. Para una señal trazadora en escalón la respuesta a la salida del recipiente se denomina curva $F(t)$.

Las curvas $C(t)$ y $F(t)$ para estas señales se ilustran en las figuras 1.1-4 y 1.1-5. Estas funciones son expresadas usualmente en forma adimensional $C(\theta)$ y $F(\theta)$ debido al uso del tiempo adimensional: $\theta = t/\bar{t}$; $C(\theta) = \bar{t}C(t)$, $F(\theta) = \bar{t}F(t)$.

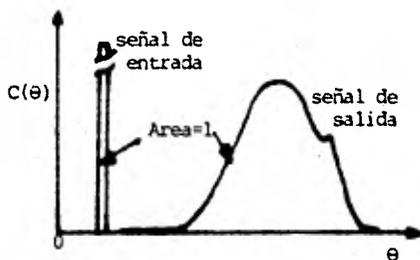


Fig. 1.1-4. Respuesta a un impulso.

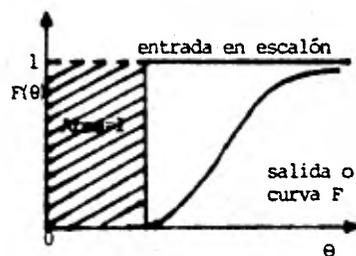


Fig. 1.1-5. Respuesta a un cambio en escalón.

Puede emplearse como trazador cualquier sustancia que se pueda detectar y que no altere el tipo de flujo en el recipiente. Los requerimientos básicos para un experimento satisfactorio con trazador, reportados por Wen y Fan (17) son:

- a). El trazador deberá ser miscible y tener propiedades físicas similares a la corriente de fluido principal cuyo comportamiento está bajo estudio.
- b). El trazador deberá detectarse en pequeñas concentraciones de tal manera que su introducción no afecte al patrón de flujo de la corriente de fluido principal.
- c). La concentración del trazador deberá registrarse fácilmente y la calibración del instrumento de medida deberá ser sencilla.
- d). Cuando en el recipiente está presente algún catalizador no deberá ocurrir adsorción o desorción del material trazador, excepto en algunos casos especiales.

1.1.5. RTD para modelos de flujo ideal.

Se considerarán las curvas RTD para dos modelos de flujo ideal: flujo tapón y mezclado perfecto. Se hará referencia a ellos puesto que se puede derivar la RTD para estos modelos sin necesidad de experimentación. Además, son los dos extremos ideales entre los cuales puede aproximarse el comportamiento de muchos sistemas reales.

Modelo de flujo tapón.

En el flujo tapón todos los elementos del fluido que entran a un cierto tiempo (t) con un flujo volumétrico (q),

pasan a través del tanque de volumen (V) sin intermezclarse y salen exactamente a un tiempo medio de retención $\bar{t}=V/q$, es decir, la edad de todo el fluido en la corriente de salida es la misma, puesto que la velocidad de todas las partículas es constante. Las curvas $C(\theta)$ y $F(\theta)$ para flujo tapón están mostradas en la figura 1.1-6.

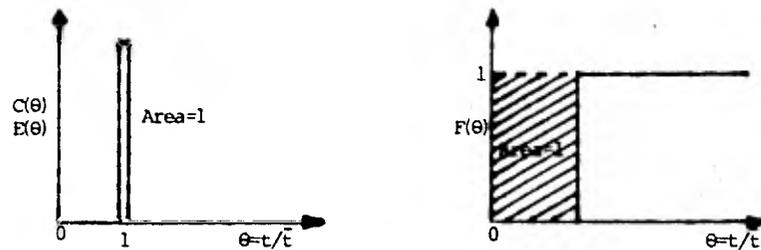


Fig. 1.1-6. Curvas $C(\theta)$ y $F(\theta)$ para flujo tapón.

Modelo de mezclado perfecto.

En el mezclado perfecto, como se mencionó anteriormente, los elementos del fluido están uniformemente mezclados. Es decir, todos los elementos del fluido en el tanque tienen la misma concentración. Para un cambio en escalón (de subida) a la entrada de un mezclador perfecto, puede mostrarse un balance de materia total como:

$$\frac{V}{dt} dC + qC = qC_0 \quad 1.1.5-1$$

Cuando la concentración inicial es cero ($C_0=0$), la forma integrada de la ecuación 1.1.5-1 es:

$$\frac{C}{C_0} = 1 - e^{-t/\bar{t}} \quad 1.1.5-2$$

Por definición:

$$F(\theta) = \frac{C}{C_0} = 1 - e^{-\theta} \quad 1.1.5-3$$

Las curvas de respuesta $F(\theta)$ y $E(\theta)$ para un mezclador perfecto individual se muestran en la figura 1.1-7.

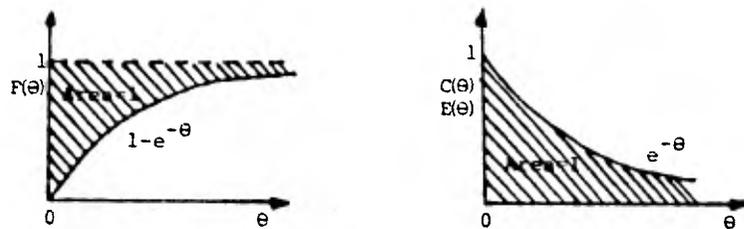


Fig. 1.1-7. Curvas de respuesta para un mezclador perfecto.

1.1.6. Modelos de flujo no ideal.

Generalmente en tanques de proceso no es práctico obtener e interpretar el patrón de flujo real; por lo que éste debe ser aproximado a un modelo matemático. El modelo de flujo deberá describir los patrones de flujo real lo más cercanamente posible. Si las curvas de respuesta predicha y experimental son semejantes, entonces se supone que el modelo refleja los patrones de flujo real. Los modelos que se

usan para describir las desviaciones de los sistemas de flujo ideal son:

1). Modelo de dispersión (modelo de un parámetro).

En este modelo se hace analogía entre mezcla en un proceso real y mezcla en un proceso difusional. La ecuación diferencial básica (adimensional), que se deriva de la ley de Fick, y que representa este modelo es:

$$\frac{\partial C}{\partial \theta} = (Md) \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - \frac{\partial C}{\partial z} \quad 1.1.6-1$$

en la que:

$Md = (D/uL) =$ Módulo de dispersión del recipiente. (Parámetro que mide grado de dispersión axial).

$D =$ Dispersión axial.

$u =$ Velocidad axial.

$L =$ Longitud de un tubo, reactor.

Por lo tanto si:

$Md \longrightarrow 0$ (Dispersión despreciable),
se tiende a flujo pistón.

$Md \longrightarrow \infty$ (Dispersión grande), se
tiende a flujo en mezcla perfecta.

Grado de dispersión pequeño:

La solución de la ecuación 1.1.6-1 da la curva $C(\theta)$ simétrica:

$$C(\theta) = \frac{1}{2 (\pi (Md))^{1/2}} \exp(-(1-\theta)^2/4Md) \quad 1.1.6-2$$

Esta ecuación presenta una familia de curvas de distribución normal de error de Gauss, para la cual la media y la varianza son:

$$e_c = \bar{t}_c / \bar{t} = 1 \quad 1.1.6-3$$

$$\sigma_{\bar{t}}^2 = \sigma^2 / (\bar{t})^2 = 2(Md) \quad 1.1.6-4$$

o bien: $\sigma^2 = 2(DL/u^3)$

Y los modos de evaluar Md a partir de una curva experimental son:

- Calculando la varianza
- Midiendo la altura máxima
- Midiendo el ancho entre los puntos de inflexión
- Determinando el ancho correspondiente al 68% del área

Grado de dispersión grande:

La curva obtenida es asimétrica y presenta una ligera cola, pues depende de las características del flujo en el punto de inyección y en el de media (llamadas condiciones de contorno). Pueden presentarse dos de los muchos casos posibles: el recipiente cerrado y el recipiente abierto.

Recipiente cerrado.- Es aquel en el que varía el tipo de flujo en el contorno.

Recipiente abierto.- Se considera aquel recipiente en el cual el tipo de flujo no varía en el contorno.

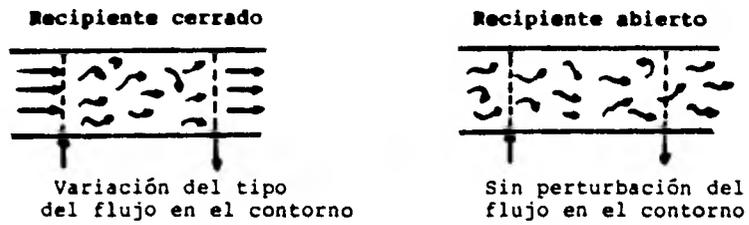


Fig. 1.1-8. Condiciones posibles de contorno para un recipiente con flujo.

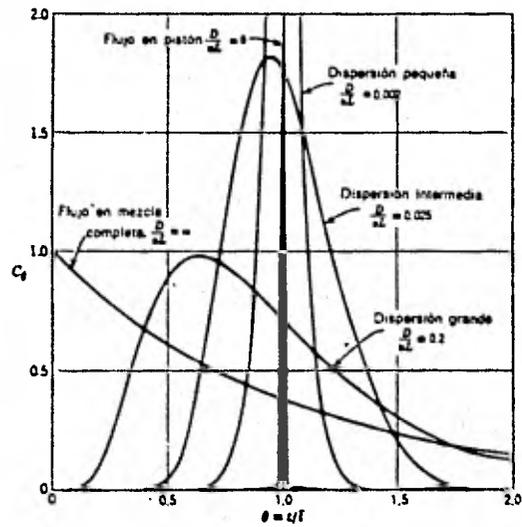


Fig. 1.1-9. Curvas C_t en recipientes cerrados para distintas intensidades de retromezcla predichas por el modelo de dispersión.

La media y la varianza de esta familia de curvas son, respectivamente:

$$\theta_c = \bar{\epsilon}_c / \bar{\epsilon} = 1$$

$$\sigma_{\theta}^2 = \sigma^2 / (\bar{\epsilon})^2 = 2(Md) - 2(Md)^2 (1 - e^{-1/Md}) \quad 1.1.6-5$$

Recipientes abiertos:

En este caso puede deducirse analíticamente la curva C y existen dos métodos para medirla, que son el método de flujo y el método de muestras múltiples. En el primer método se mide el trazador a su paso por el punto de medida, en el segundo método se recoge el trazador en una serie de pequeños vasos y se determina la cantidad existente de cada uno de ellos. Con estos dos métodos se obtienen curvas C diferentes. El método de muestras múltiples se aproxima a las condiciones de contorno de un recipiente cerrado, mientras que el método de flujo está más de acuerdo con el comportamiento del recipiente abierto en el que el flujo no está perturbado a su paso por el punto de medida (1).

Para recipientes abiertos se consideran solamente las ecuaciones correspondientes a las medidas efectuadas por el método de flujo. Estas curvas C vienen dadas por:

$$C_{\theta} = \frac{1}{2 (\pi \theta (Md))^{1/2}} \exp(-(1-\theta)^2 / 4\theta (Md)) \quad 1.1.6-6$$

con media y varianza:

$$\theta_c = \bar{\epsilon}_c / \bar{\epsilon} = 1 + 2(Md) \quad 1.1.6-7$$

$$\sigma_{\theta}^2 = \sigma^2 / (\bar{t})^2 = 2(Md) + 8(Md)^2 \quad 1.1.6-8$$

La deducción de estas expresiones y la forma de estas curvas están dadas por Levenspiel y Smith (18).

2). Modelo de tanques en serie (modelo de un parámetro).

En este modelo se supone que el reactor puede representarse por varios tanques de mezcla perfecta ideal del mismo tamaño conectados en serie (N-CSTR's), y el único parámetro es el número de tanques. La curva $C(\theta)$ o $E(\theta)$ obtenida está representada en la figura 1.1-10. De la curva $E(\theta)$ pueden obtenerse fácilmente su primer momento (media) y su segundo momento (varianza). De esta manera, para un solo tanque tenemos:

$$E = \frac{1}{\bar{t}_i} e^{-t/\bar{t}_i} \quad N=1 \quad 1.1.6-9$$

Para N tanques en serie resulta:

$$E(t) = \left(\frac{t}{\bar{t}_i}\right)^{N-1} \frac{1}{(N-1)! \bar{t}_i} e^{-t/\bar{t}_i} \quad 1.1.6-10$$

$$E(\theta_i) = \bar{t}_i E = \frac{\theta_i^{N-1}}{(N-1)!} e^{-\theta_i} \quad 1.1.6-11$$

$$E(\theta) = (N\bar{t}_i) E = \frac{N(N\theta)^{N-1}}{(N-1)!} e^{-N\theta} \quad 1.1.6-12$$

Su media y su varianza vienen dadas por:

$$\bar{\epsilon} = N\bar{\epsilon}_i, \quad \sigma^2 = N(\bar{\epsilon}_i)^2 = (\bar{\epsilon})^2/N \quad 1.1.6-13$$

$$\bar{\epsilon}_{\theta i} = N, \quad \sigma_{\theta i}^2 = N \quad 1.1.6-14$$

$$\bar{\epsilon}_{\theta} = 1, \quad \sigma_{\theta}^2 = 1/N \quad 1.1.6-15$$

siendo:

$\bar{\epsilon}_i$ = tiempo medio de residencia por cada tanque

$\bar{\epsilon} = N t_i$, tiempo medio de residencia en el conjunto de N tanques

$\theta_i = t/\bar{\epsilon}_i = N t/\bar{\epsilon}$

$\theta = t/\bar{\epsilon} = t/N\bar{\epsilon}_i$

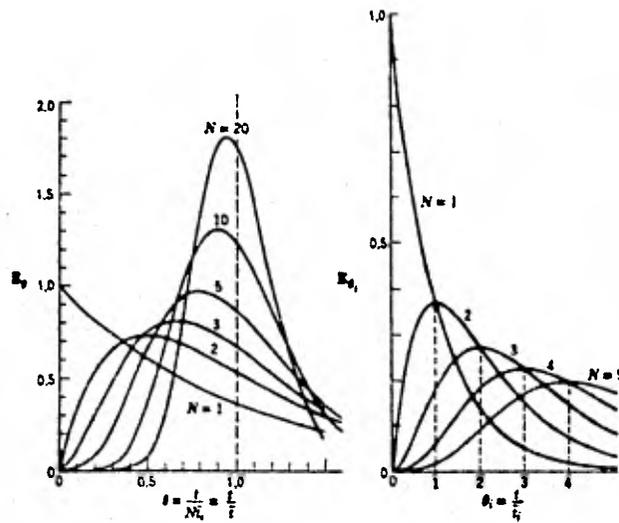


Fig. 1.1-10. Curvas RTD para el modelo de tanques en serie.

En la que N puede calcularse a partir de:

- el máximo de la curva
- la distancia entre los puntos de inflexión
- la varianza de la curva $C(\theta)$

Cuando:

$N = 1$, representa mezclado perfecto

$N = \infty$, representa flujo tapón

Por lo tanto este modelo puede usarse para caracterizar grados intermedios de mezclado ($1 < N < \infty$).

Para caracterizar el flujo no ideal en un esterilizador, es necesario obtener datos de respuesta en el esterilizador. Los datos de respuesta son comparados con la pertinente ecuación de respuesta.

El modelo de tanques en serie es equivalente a representar un PFR (Plug Flow Reactor) con recirculación, donde el único parámetro es la relación de recirculación.

3). Modelos combinados (Modelos multiparámetro).

Cuando un sólo parámetro no es suficiente para describir adecuadamente el flujo en un tanque de proceso, entonces pueden usarse los modelos multiparámetros. En estos modelos se supone que el recipiente real está constituido por una serie de regiones (de flujo en pistón, de flujo disperso en pistón, de flujo en mezcla completa, de aguas muertas) interconectadas entre sí de distintas formas (flujo de bypass, flujo de recirculación, o flujo cruzado).

1.2. PAPEL DE LA RTD EN ESTERILIZACION

1.2.1. Principios de la destrucción térmica de microorganismos.

La muerte de microorganismos a temperatura constante es similar a una reacción química de primer orden (19); por consiguiente se supone que la velocidad de exterminio (número de microorganismos que mueren por unidad de tiempo) es proporcional a la concentración de células vivientes; por lo tanto, puede expresarse por la ecuación diferencial de primer orden:

$$dC/dt = -kC \quad 1.2-1$$

La solución es:

$$\ln (C_0/C) = kt \quad 1.2-2$$

o

$$t = D(T) \log (C_0/C) \quad 1.2-3$$

donde:

C_0 = Concentración inicial de microorganismos antes de la esterilización.

C = Concentración después de un intervalo de tiempo.

$D(T)$ = Tiempo necesario para reducir la población microbiana a la décima parte del número inicial. $D(T) = 2.303/k$

t = Intervalo de tiempo.

Asimismo, la variación de $D(T)$ con la temperatura puede expresarse por la ecuación diferencial de primer orden:

$$dD(T)/dT = -k' D(T) \quad 1.2-4$$

la solución de esta ecuación es:

$$\log D(T) - \log D(T_0) = (1/Z) (T_0 - T) \quad 1.2-5$$

T_0 = temperatura de referencia

$$Z = 2.303/k'$$

Otras ecuaciones que se derivan de las ecs. 1.2-3 y 1.2-5 son:

$$D(T) = D(250) 10^{(250-T)/Z} \quad 1.2-6$$

$$\log (C_0/C) = (1/D(250)) (t 10^{(T-250)/Z}) \quad 1.2-7$$

1.2.2. El valor F.

El valor F de un proceso está definido como el tiempo requerido para destruir a los microorganismos dañinos a un nivel aceptable. El valor de F a 250°F está referido como el valor F_0 . De la ecuación 1.2-3, y sustituyendo t por F_0 , se obtiene:

$$F_0 = D(250) \log (C_0/C) \quad 1.2-8$$

Para un proceso isotérmico y un tiempo t, el valor F_0 se obtiene combinando las ecuaciones 1.2-7 y 1.2-8:

$$F_0 = t 10^{(T-250)/Z} \quad 1.2-9$$

Para un proceso no isotérmico con una variación continua y conocida de temperatura T(t) con el tiempo, el F_0 puede definirse como:

$$F_0 = \int_{t_1}^{t_2} 10^{(T(t)-250)/Z} dt \quad 1.2-10$$

1.2.3. Efecto de la RTD sobre la destrucción isotérmica de microorganismos.

Para predecir la concentración de microorganismos a la salida de un esterilizador continuo (20), se emplea la ecuación:

$$C = \int_0^{\infty} \exp(-2.303t/D(T)) E(t) dt \quad 1.2-11$$

A continuación se consideran varias formas de $E(t)$ de algunos modelos que se pueden usar en la ecuación 1.2-11.

Un mezclador perfecto.- La RTD para un mezclador perfecto es:

$$E(t) = \frac{1}{\bar{t}} e^{-t/\bar{t}} \quad 1.2-12$$

Sustituyendo la ecuación 1.2-12 en la ecuación 1.2-11, la solución calculada mediante valores tabulados:

$$\frac{C}{C_0} = \frac{D(T)}{D(T) + 2.303 \bar{t}} \quad 1.2-13$$

Modelo de N-reactores de mezcla completa en serie (CSTR's).- La función $E(t)$ para este modelo puede obtenerse por las ecuaciones reportadas (21).

$$E(t) = \frac{1}{(N-1)!} \left(\frac{t}{\bar{t}_i}\right)^{N-1} \frac{e^{-t/\bar{t}_i}}{\bar{t}_i} \quad 1.2-14$$

Sustituyendo la ecuación 1.2-14 en 1.2-11 y resolviendo la integral se obtiene:

$$\frac{C_N}{C} = \frac{1}{(1 + k\bar{t}_i)^N} \quad 1.2-15$$

donde:

$$k = 2.303/D(T)$$

\bar{t}_i = tiempo de residencia promedio de un tanque

Modelo de flujo tapón (o mezcladores perfectos infinitos).- Cuando hay un número infinito de mezcladores perfectos conectados en serie, el flujo se aproxima al flujo tapón puesto que en éste no hay mezclado entre los elementos del fluido, la concentración a la salida se predice de la ecuación 1.2-2:

$$\frac{C}{C_0} = \exp(-k\bar{t}) \quad 1.2-16$$

Modelo de dispersión.- Para flujo en estado estacionario, la concentración de microorganismos a la salida del reactor se calcula mediante la ecuación según Wehener y Wilhelm (22):

$$\frac{C}{C_0} = \frac{4a \exp(1/2Md)}{(1+a)^2 \exp(a/2Md) - (1-a)^2 \exp(-a/2Md)} \quad 1.2-17$$

donde:

$$a = (1 + (9)(2)\bar{t} Md)^{1/2}$$

1.2.4. Efecto de la RTD sobre la destrucción no-isotérmica de microorganismos.

La ecuación general para la destrucción no isotérmica de microorganismos fue obtenida con el mayor número de supo-

siciones y despreciando sus edades; las suposiciones son:

- todas las partículas tienen curvas de tiempo-temperatura similares, y
- dentro de una partícula no existen gradientes térmicos.

Con estas suposiciones, la ecuación general para una RTD arbitraria y una relación tiempo-temperatura es:

$$\frac{c}{c_0} = \int_0^{\infty} E(t) \exp(-2.303t/D(T)) dt \quad 1.2-18$$

1.3. USDS DE LA TECNICA ESTIMULO-RESPUESTA EN ALGUNOS PROCESOS DE LA INDUSTRIA ALIMENTARIA.

Dentro de la revisión bibliográfica realizada para apoyar este trabajo, se encontraron publicaciones en las que se reporta el empleo de la técnica experimental estímulo respuesta en algunos procesos de la industria alimentaria, de los cuales se hará un breve comentario.

Scalzo y colaboradores (2) realizaron un estudio referente a los productos de huevo pasteurizado (huevo entero líquido, huevo blanco estabilizado, yema pura y yema salada al 10%) ya que se ha reportado que aún después del tratamiento térmico, estos productos se encuentran contaminados con Salmonella, surgiendo de esta manera, la necesidad de un mejor examen del proceso de pasteurización, para eliminar este patógeno.

Las longitudes de los tubos de retención de pasteurizadores continuos para huevo están basadas en el tiempo de residencia promedio de las partículas de huevo; sin embargo,

a causa de la alta viscosidad del huevo, las partículas más rápidas pueden moverse considerablemente más rápido (pudiendo ser esta partícula una Salmonella) que la partícula promedio, resultando tiempos de retención inadecuados para la pasteurización. Debido a esto, algunos microorganismos pueden escapar a la destrucción térmica.

Emplearon Iodo radiactivo como trazador, y los resultados mostraron que la partícula más rápida viaja significativamente más rápido que la partícula promedio. Por consiguiente, para una adecuada pasteurización, las longitudes del tubo de retención deberían estar basadas en el tiempo requerido para la partícula más rápida, en lugar de la partícula promedio.

Rao y Loncin (3) reportan que en la pasteurización continua, el grado de pasteurización depende del tiempo de residencia o retención del producto dentro del pasteurizador. Con algunas excepciones, el grado de pasteurización es raramente uniforme para todas las porciones del producto que pasa a través de un pasteurizador.

De manera que, el propósito de su trabajo fue señalar los métodos para determinar la RTD en un pasteurizador, e interpretar los datos de la distribución para caracterizar el flujo en el pasteurizador y emplear los datos para evaluar el grado de pasteurización. Además estudiaron el comportamiento de la RTD en pasteurización continua y revisaron la interacción de la RTD con la destrucción térmica de microorganismos.

Anotan también que el concepto de RTD es comúnmente usado en el análisis de reactores químicos, y sugieren que un pasteurizador es, por así decirlo, un tipo de reactor

químico. Muestran la literatura sobre reactores químicos para explicar la importancia de la RTD y la interpretación de sus datos.

Taeymans y colaboradores (4) evaluaron el proceso térmico efectivo de la esterilización UHT (Ultra-High Temperature) en un SSHE (Scraped-Surface Heat Exchanger).

Usaron un líquido que contenía partículas sólidas y evaluaron la distribución de tiempo de residencia en ambas fases, para determinar la efectividad del proceso térmico sobre los sólidos suspendidos. Los trazadores empleados fueron un tinte y una bacteria.

El producto que procesaron en el SSHE fue confeccionado de esferas de alginato de calcio en suspensión acuosa. Los trazadores fueron atrapados en las esferas.

Los estudios hidrodinámicos en el SSHE se lograron mediante la evaluación de la RTD de la fase dispersa; estudiando la influencia de la velocidad de flujo de alimentación, velocidad rotacional y características físicas de la alimentación.

Los resultados indicaron que el patrón de flujo difiere del flujo pistón ideal, derivando de esta manera un modelo.

Bateson (5) hace un estudio en el que considera el efecto de la RTD sobre el valor F_0 (letalidad) de un proceso aséptico, en el que mezcla dos muestras que tienen fracciones de peso diferentes. Determinó el efecto de la distribución de edad sobre el valor F_0 para intercambiadores de calor de superficie raspada y para flujo laminar en tuberías.

Davidson y colaboradores (6) midieron las distribuciones del tiempo de residencia para almidón de trigo en un extrusor de un tornillo. Estas distribuciones fueron medidas a diferentes condiciones de operación (usando como trazador Dióxido de Manganeso) para determinar el efecto de estas condiciones sobre el patrón de flujo.

Para representar el comportamiento del flujo en el extrusor, emplearon dos modelos de flujo que se diferencian en la definición de espacio muerto. Los resultados mostraron que la velocidad del tornillo y el nivel de humedad, tienen fuertes efectos sobre el tiempo de residencia promedio.

Bounie (7), presenta un método de optimización multivariable para modelar el flujo en un extrusor de doble tornillo. Para lo cual requiere de los datos de la distribución de tiempos de residencia obtenidos experimentalmente y de otros parámetros. El método es comparado con otros métodos de análisis de resultados de respuesta. Entre los modelos de flujo probados, el método GAMMA, p.e.: PFR (Reactor de Flujo Pistón) + CSTR (Reactor de Flujo de Tanque Agitado) parece representar la mayor parte de la curva RTD y es una aproximación más real para el comportamiento del flujo en el extrusor de doble tornillo para alimentos.

Olkku y colaboradores (8) determinaron la Distribución del Tiempo de Residencia de la masa alimentada a un extrusor de doble tornillo. Emplean un trazador radiactivo. Las variables manejadas fueron: velocidad de alimentación, velocidad rotacional del tornillo, composición en el tornillo, temperatura del tonel y contenido de humedad.

Van Zulichem y colaboradores (9) presentan un método perfeccionado para medir la RTD en extrusores para alimentos.

Este método está basado en técnicas de radiotrazador, que perfeccionaron mediante la introducción de un sistema de detección coincidente, el cual reemplaza al sistema de detector sencillo con su ángulo visual de detección asimétrica.

El nuevo sistema tiene mejor resolución debido a la minimización del ángulo visual, ya que elimina la influencia de la radiación remanente. Un detector sencillo puede tener un ángulo visual comparable al detector coincidente, si el tamaño de la abertura del detector sencillo se reduce al 5%.

Los resultados mostraron que el uso de un detector sencillo con un ángulo visual comparable al detector coincidente, requiere seis veces la cantidad de trazador para la misma intensidad de señal.

Las mediciones de la RTD se vieron significativamente afectadas debido a la influencia del ángulo visual.

Con el empleo del sistema de detección coincidente, van Zullichem (9) y colaboradores, midieron las distribuciones de los tiempos de residencia de fécula de maíz y de hojuelas de soya desgrasada, en un extrusor de tornillo sencillo. Usaron ^{64}Cu como trazador y estudiaron cuatro variables: contenido de humedad, velocidad de alimentación, velocidad rotacional del tornillo y diámetro del troquel.

Los resultados mostraron que la velocidad rotacional y el diámetro del tanque son las variables más importantes que afectan el tiempo medio de residencia.

Las curvas de distribución fueron simuladas con un modelo (PFR + CSTR's). El modelo ajustó mejor para soya que

para maíz.

Van Zuilichem y colaboradores (9) desarrollaron un modelo matemático para simular el mezclado axial en un extrusor de doble tornillo, cónico y contrarrotatorio para procesamiento de fécula de maíz. El modelo contiene una serie infinita de CSTR's, cada uno representando cuatro cámaras con tornillo. La pérdida de flujos entre las cámaras del tornillo están descritas en el modelo, como flujos remezclados. Con este modelo, puede hacerse una simulación bastante cercana de la RTD.

Jager, T. y colaboradores (9) midieron las distribuciones del tiempo de residencia en la zona de alimentación de un extrusor de doble tornillo cónico y contrarrotatorio para procesamiento de fécula de maíz.

Midieron la RTD usando ^{64}Cu . El sistema de detección fue montado encima de la zona de transporte del extrusor. Investigaron tres pares diferentes de tornillos; las mediciones de la RTD fueron analizadas mediante el modelo de mezclado axial, desarrollado para un extrusor de doble tornillo. La velocidad del tornillo fue la variable más importante que afectó el tiempo de residencia promedio. El tiempo de residencia promedio fue inversamente proporcional a la velocidad del tornillo.

Cholette y Cloutier (10) presentan un tratamiento matemático cuantitativo de varios factores (corto circuito, tiempo de retención del sistema, desplazamiento parcial, flujo pistón) que pudieran presentarse en un mezclado real.

Describen un método para determinar eficiencias a diferentes condiciones de mezclado en sistemas de flujo

continuo, aunque también puede aplicarse a sistemas por lotes. Exponen un procedimiento de diseño para flujo en tanques (reactores) cuando se presenta mezclado parcial.

Hubbard y Patel (11) presentan algunos aspectos generales de la influencia que tienen las variables geométricas y de proceso, sobre la curva F (RTD) y sobre las constantes de un modelo de zona. Muestran datos experimentales para ilustrar la importancia de algunas variables en la operación de un sistema de tanque mezclado de flujo continuo, cuya geometría es similar a la que regularmente se usa en aplicaciones industriales.

Wolf y Resnick (12) realizaron un estudio experimental en el que muestran que las suposiciones usuales (flujo pistón y mezclado perfecto) no corresponden a las situaciones existentes en sistemas reales. De manera que hacen una aproximación para caracterizar la RTD en sistemas reales, empleando la ecuación general de la función F. Esta ecuación puede resolverse para diferentes modelos que representen el flujo físico y que incluya las posibilidades de espacio muerto, corto circuito, error en la determinación del tiempo de residencia promedio y retraso en la respuesta, tanto para sistemas de una sola etapa como para multietapa.

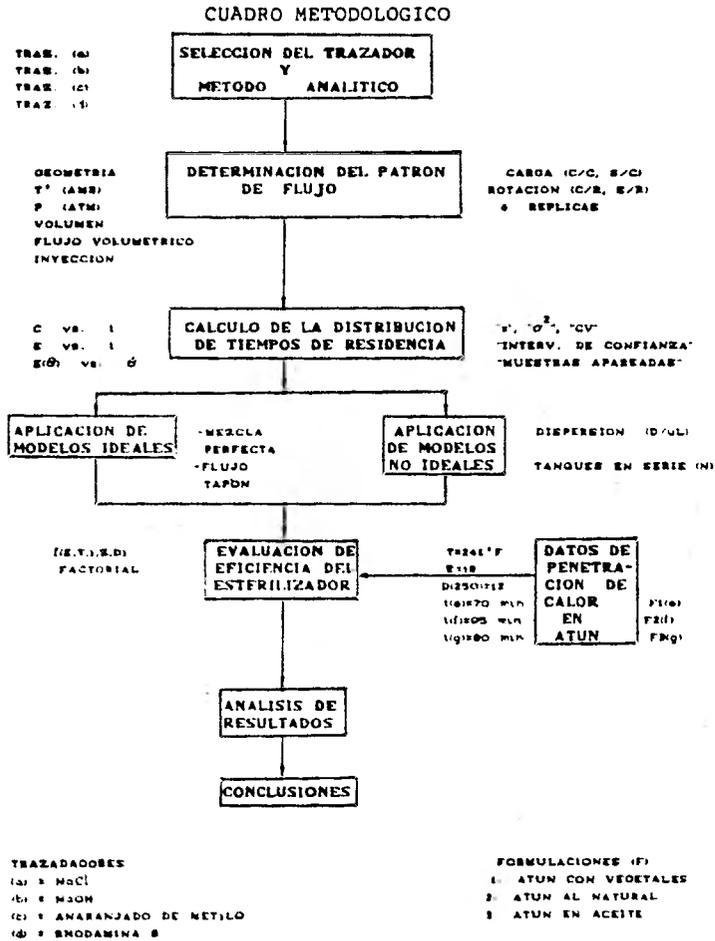
Spiess y colaboradores (13) hacen un estudio sobre el comportamiento del tiempo de residencia de alimentos congelados a bajas temperaturas en la cadena del frío, para lo cual determinan las distribuciones del tiempo de residencia en algunos puntos de la cadena, con el fin de obtener información sobre los cambios en la calidad de los alimentos congelados.

El comportamiento de estas distribuciones son predichas

por el proceso de almacenamiento en la cadena del frío de alimentos congelados, y pueden describirse analíticamente mediante convoluciones, cuyos métodos matemáticos están descritos en la literatura (1).

CAPITULO 2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

A continuación se describe la metodología experimental planteada para evaluar la eficiencia del esterilizador, mediante la técnica del trazador. Las actividades realizadas se presentan en el siguiente cuadro metodológico.



2.1. INVESTIGACION DE METODOS ANALITICOS

Para seleccionar el trazador y el método analítico que detectara bajas concentraciones del mismo y así emplear satisfactoriamente la técnica estímulo-respuesta, se realizó una experimentación preliminar con algunos trazadores y métodos analíticos reportados por Wen y Fan (17); éstos se enlistan a continuación y los fundamentos de cada uno se mencionan abajo:

MATERIAL TRAZADOR	METODO ANALITICO
	-Refractométrico
	-Titulación con nitrato de mercurio
Cloruro de sodio	-Titulación potenciométrica con nitrato de plata
Hidróxido de sodio	-Titulación potenciométrica con ác. clorhídrico y ác. sulfúrico
Anaranjado de metilo y rhodamina B.	-Espectrofotométrico

a). Método refractométrico (23)

Basado en la refracción de la luz, que es el cambio de velocidad que sufre un rayo luminoso cuando pasa en forma oblicua de un medio a otro de densidad diferente. Esta refracción se mide con refractómetros.

El índice de refracción es una constante específica pa-

ra cada sustancia. Entre el índice de refracción y la concentración existe, en general, una relación lineal y así el índice de refracción puede aplicarse para determinar concentraciones.

b). Métodos volumétricos (24)

La cantidad de sustancia se determina en forma indirecta midiendo el volumen de una disolución de concentración conocida, que se necesita para que reaccione con el constituyente buscado; a este procedimiento se le denomina valoración. El punto final de la valoración se aprecia por un cambio brusco de alguna propiedad del sistema reaccionante; este cambio deberá presentarse idealmente en el momento en que se haya añadido una cantidad de reactivo equivalente a la sustancia buscada, es decir, en el punto estequiométrico de la reacción.

En el caso de cloruros e hidróxido, la valoración del punto final se realizó de dos maneras, (24):

1. Mediante métodos visuales: basados fundamentalmente en la observación visual de los cambios de alguna propiedad del sistema, como cambios de color debidos a indicadores añadidos o por la formación de precipitados.

2. Mediante métodos eléctricos: basados principalmente en la observación de los cambios en las propiedades eléctricas de la muestra. El método empleado fue el potenciométrico, el cual se fundamenta en la medición del voltaje de una celda formada por dos semiceldas, de las cuales una tiene la solución por titular. Este voltaje de

celda se mide sin que pase una corriente apreciable a través de ella.

c). Método espectrofotométrico

Se basa en la absorción de energía por los átomos, iones o moléculas de una sustancia en disolución. La absorción de energía se verifica cuando un cuanto de energía radiante coincide con una transmisión permisible a un estado energético más alto, por parte del átomo o molécula que se está estudiando. De esta manera, cuando un haz de luz monocromática incide sobre una capa homogénea de una sustancia "transparente", parte de la energía es absorbida y el resto transmitida. Si la energía radiante incidente tiene longitudes de onda de la región visible del espectro y el medio a través del cual tiene que pasar, absorbe selectivamente ciertas longitudes de onda, el color observado corresponderá a las longitudes de onda de la energía transmitida; ésto tiene su base cuantitativa en las leyes de la espectrofotometría, las cuales se obtienen por la combinación de la ley de Bouger con la ley de Beer (24).

2.2. MATERIALES

2.2.1. Selección del trazador.

Para la selección del trazador se realizaron pruebas experimentales con algunos trazadores y métodos analíticos, esto para conocer cuál de ellos era el idóneo para emplearlo en el método estímulo-respuesta. Los trazadores usados en esta experimentación preliminar fueron:

NaCl.- El primer trazador probado fue el NaCl y los métodos analíticos empleados para detectarlo fueron el refractomé-

trico y los volumétricos.

- Método refractométrico:

Material: Refractómetro Abbé, bausch and Lomb, y material de vidrio.

Reactivos: Cloruro de sodio Q.P.

Se prepararon 10 ml de una solución saturada de cloruro de sodio y se midió su índice de refracción (I.R.), de esta solución se prepararon subsecuentes diluciones a las cuales también se les midió su I.R. Los resultados se muestran en la tabla 2.2-1.

Tabla 2.2-1. Índices de refracción.

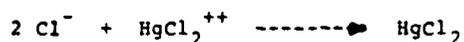
I.R.	() %	g/100 ml
1.3805	29.8	35.71
1.3610	18.3	17.86
1.3620	12.7	11.90
1.3475	9.9	8.93
1.3445	7.9	7.14
1.3387	4.0	3.57
1.3365	2.5	2.38
1.3355	1.8	1.79
1.3350	1.4	1.37
1.3348	1.25	1.19
1.3345	1.0	1.11
1.3345	1.0	1.05
1.3345	1.0	0.99

Los resultados muestran que en el refractómetro se leen sin problema los I.R. de las diluciones que están por arriba de 1.79 g/100 ml, pues por debajo de ésta, los índices de refracción se tornan inexactos; razón por la cual el método

analítico empleando el refractómetro no es adecuado para la detección del cloruro de sodio. Otra de las causas por las cuales el NaCl no es adecuado como trazador es la solubilidad, ya que 1 g de NaCl se disuelve en 2.8 ml de agua, en este caso el volumen del tanque a evaluar es de aproximadamente 73 litros, considerando que la mínima cantidad de NaCl detectable es de 1.79 g/100 ml, un cálculo aproximado de la cantidad de cloruro de sodio a inyectar sería de 1 306.7 g, cantidad que se necesita diluir en - 3 658.76 ml de agua; este volumen a manejar provocaría problemas en la aplicación de la técnica estímulo-respuesta debido a la manipulación de la inyección.

- Valoración mercurimétrica de cloruros:

Se empleó el método de Shales y Shales (25). En la valoración mercurimétrica de cloruros, los iones cloro presentes forman con los iones mercurio (II) de la solución valorante cloruro de mercurio (II) no disociado. Iones mercurio (II) libres aparecen solo después de ligados todos los iones cloro. Como indicador se usa la difenilcarbazona que con los iones mercurio (II) sobrantes dan una coloración violeta.



Material: Bureta graduada en centésimas de ml, tubos de ensaye cortos.

Reactivos: Solución de nitrato de mercurio (II) 0.01N
 Solución de indicador (difenilcarbazona 0.02 moles/l) en etanol.
 Solución patrón de cloruro (HCl 0.01N).
 Agua bidestilada.

Esta técnica fue descartada por su alto costo, elevada toxicidad, lo que hace difícil su manejo, además del gran consumo de tiempo ya que las pruebas previas realizadas en el laboratorio mostraron que el agua con la que trabaja el esterilizador no está libre de otros iones, los cuales causan interferencia en la reacción, alargando de esta manera el tiempo, pues se requiere eliminar el ruido que éstos provocan.

- Valoración potenciométrica de cloruros con AgNO_3 :



Para emplear este método se requiere de dos semiceldas, una de referencia (electrodo de calomel) y una indicadora (electrodo metálico de plata), esta última requiere de un tratamiento especial antes de usarse, que consiste en platear el electrodo con la sal del haluro a determinar, en este caso se plateó con cloruro de plata; el procedimiento de plateado se logra mediante electrólisis (23).

Aunque este método tiene excelente precisión, se descartó debido a que el nitrato de plata es muy costoso. Pues al evaluar el esterilizador mediante el método estímulo-respuesta, se obtienen una gran cantidad de muestras a las cuales se les debe determinar la cantidad de cloruros, que valorados mediante esta técnica analítica se requeriría de una gran cantidad de reactivo, lo cual resultaría impracticable debido al alto costo del reactivo; además en este tipo de valoraciones se consume una gran cantidad de tiempo, según experiencias previas.

NaOH.-

- Valoración potenciométrica de NaOH con HCl y ácido sulfúrico:

El curso de la valoración se siguió con un potenciómetro, requiriéndose de dos semiceldas, una indicadora (electrodo de plata/plata) y una de referencia (electrodo de calomel).

Bibliográficamente (24) la concentración mínima de ácido o de base fuerte para que sea realizable la valoración es 0.001N.

De la experimentación preliminar se llegó a las siguientes conclusiones: aunque la técnica es buena no es muy adecuada para este propósito, pues se requiere de bastante tiempo por cada determinación, además de la dificultad que presenta la sosa para manejarse a altas concentraciones, ya que es corrosiva y en algún momento del experimento puede dañar el equipo, decidiéndose, por lo tanto, no emplearlo como trazador.

Los ácidos utilizados para llevar a cabo la neutralización fueron el ácido sulfúrico y el ácido clorhídrico, encontrándose que el primero de estos ácidos no es adecuado para valorar NaOH, ya que se disocia en $H^+ + HSO_4^-$, los cuales compiten con OH^- ; $HSO_4^- + OH^- \rightarrow SO_4^{2-} + H_2O$. En cambio, el ácido clorhídrico se disocia en: $H^+ + Cl^-$, $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$.

De acuerdo a la experimentación previa, se concluye que el HCl es mejor para realizar la neutralización y seguirla potenciométricamente, y otra alternativa es el uso de indicadores.

Tintes (Anaranjado de metilo y rhodamina B).-

- Metodo espectrofotométrico:

Se realizaron algunas pruebas con anaranjado de metilo y rhodamina B para conocer cuál de ellos era más fácilmente detectable por el espectrofotómetro Bausch and Lomb, Spectronic 20, para lo cual se hizo un barrido desde 340 nm hasta 590 nm (que comprende la región visible del espectro), para cada uno de los tintes y encontrar su longitud de onda óptima, es decir, en la cual presentaba mayor absorción y permitiera la medida cuantitativa de las muestras problema.

Se descartó el empleo de anaranjado de metilo ya que al analizar su curva espectral, se observó que la longitud de onda en la cual hay mayor absorbancia se localiza en el intervalo de 460 a 470 nm, siendo muy baja la absorbancia (0.47) como se muestra en la curva 2.2-1, lo que podría ocasionar poca confiabilidad en la lectura de las muestras problema. Contrariamente a lo que se observó con la rhodamina B, pues la longitud de onda en la cual se absorbe más luz está localizada a 555 nm y presenta un máximo de absorbancia de 1.0, con una concentración de 5 ppm como se muestra en la gráfica 2.2-2. Esto dio pauta para emplear el tinte rhodamina B como trazador.

Para obtener la curva espectral de la rhodamina B se preparó una solución que contenía 0.10 g del tinte (polvo) aforados a 100 ml de agua destilada, aquella contenía 100 ppm de tinte. De esta solución se prepararon diluciones en las que cada una contenía 0.25, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0, 10.0, 20.0, 30.0, 40.0 y 50.0 ppm de rhodamina B aforados a 100 ml de agua destilada. Estas soluciones se llevaron al es-

ABSORBANCIA

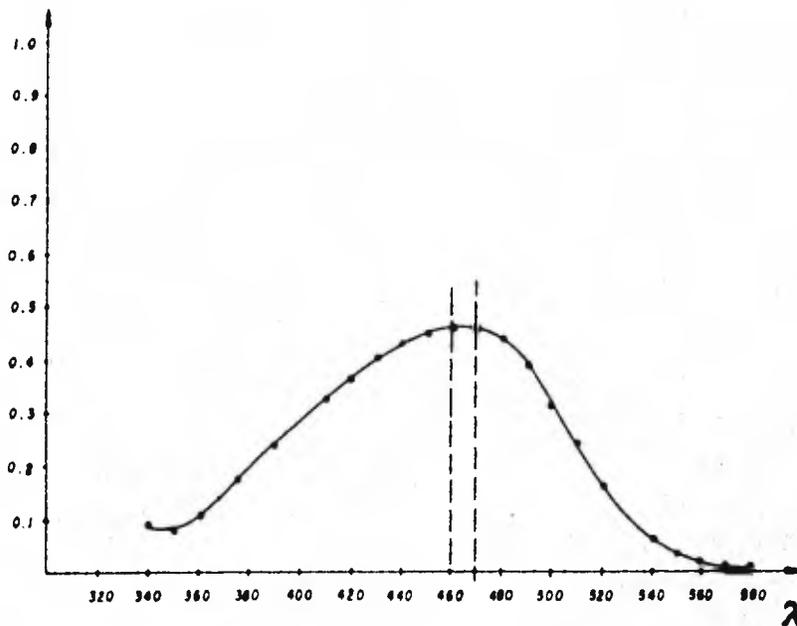
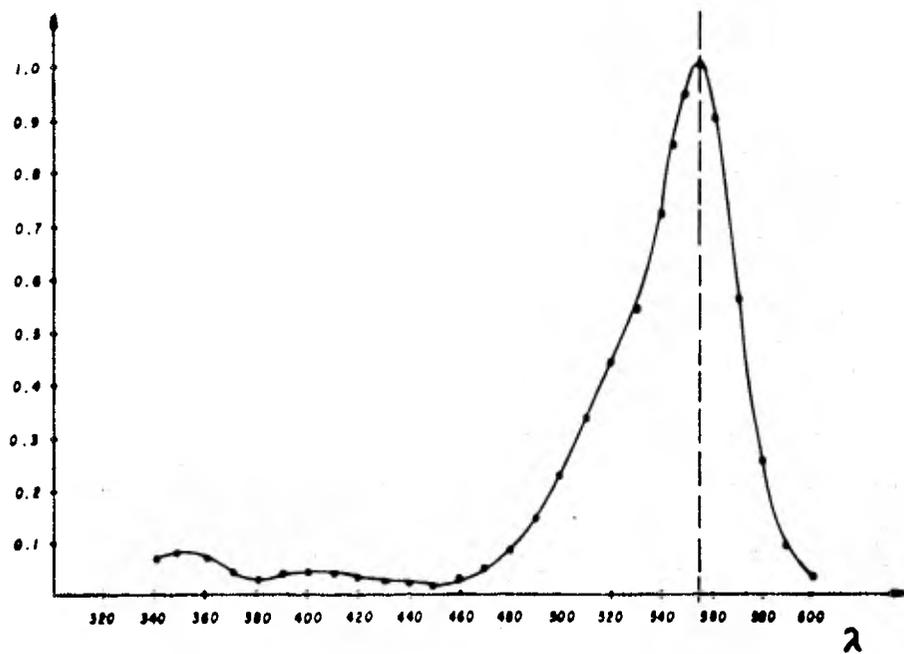


FIG. 2.2-1 CURVA ESPECTRAL DEL ANARANJADO DE METILO (5 ppm).

ABSORBANCIA



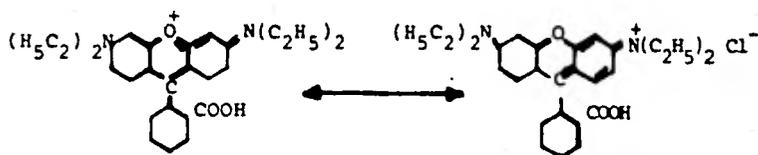
GRAF. 2.2-2 CURVA ESPECTRAL DE LA RHODAMINA (5 ppm).

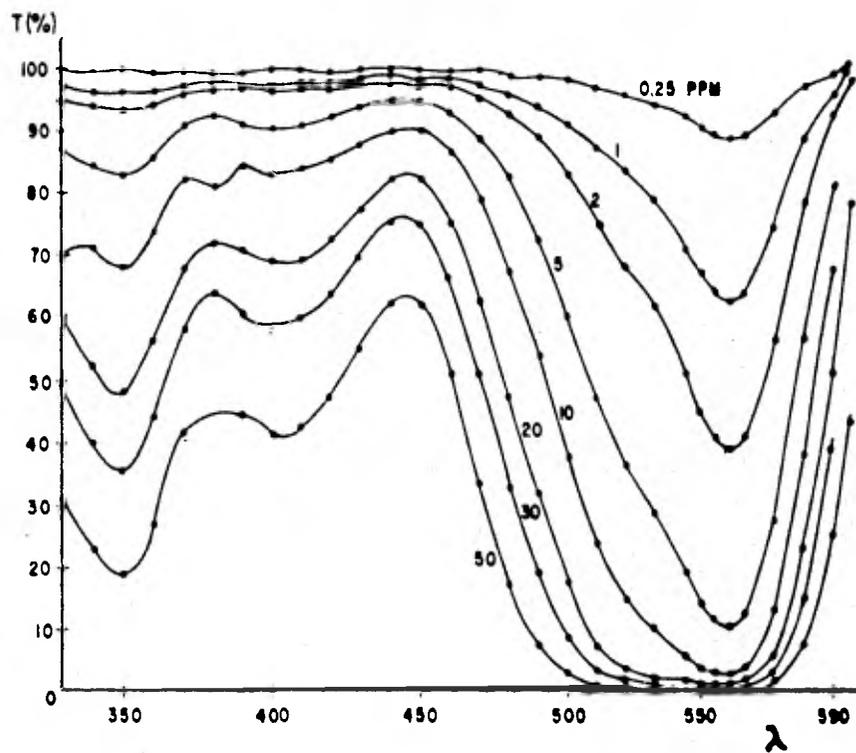
pectrofotómetro, leyéndose sus transmitancias o absorbancias a distintas longitudes de onda, que fueron desde 340 hasta 590 nm. La curva espectral a diferentes concentraciones se muestra en la gráfica 2.2-3; en dicha curva se observa que efectivamente la mayor absorción se presenta a los 555 nm.

Una vez conocida la longitud de onda de mayor absorción, se realizó la curva de calibración en la cual se emplearon soluciones patrón con concentraciones de tinte de 0.25, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5, 4.0, 4.5 y 5.0 ppm aforados a 100 ml de agua destilada.

Las medidas de transmitancia (o absorbancia) se realizaron ajustando la escala de medida del instrumento al 100% de transmitancia (absorbancia cero), usándose como blanco agua destilada. Con estas distintas concentraciones de las soluciones patrón se construyó la curva de calibración en la que se determinaron posteriormente las concentraciones de las muestras desconocidas en cada una de las pruebas. Esto se muestra en la gráfica 2.2-4.

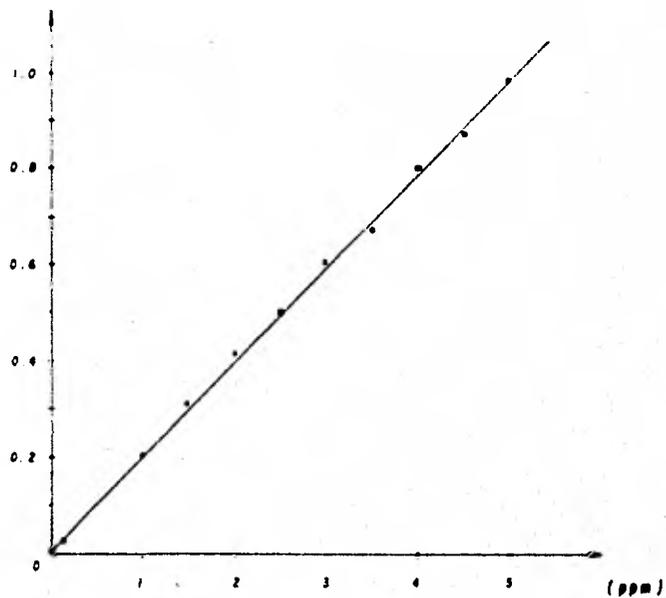
Las características del trazador son: tinte Rhodamina B (nombre clásico) $C_{28}H_{31}Cl N_2O$, p.m.=479; este tinte es un aminoxantano (derivado del xantano) cuyo cromóforo es la sustancia híbrida (26), mostrada en la siguiente figura:





GRAF. 2.2-3 CURVA ESPECTRAL DE LA RHODAMINA

ABSORBANCIA



GRAF. 2.2-4 CURVA DE CALIBRACION DE LA RHODAMINA
(REGRESION LINEAL).

Además de los requisitos que cumple como trazador, citados en la secc. 1.1.4, se enlistan otros a continuación:

- 1). Muy soluble en agua, con color rojo brillante intenso en altas concentraciones.
- 2). Fácilmente detectable en pequeñas concentraciones.
- 3). No tóxico, no corrosivo y sin riesgo de manejo.
- 4). Disponibilidad y bajo costo.

2.2.2. Fluido de trabajo

El fluido de trabajo empleado en las pruebas estímulo-respuesta fue agua proveniente de una cisterna. Pues el equipo de esterilización para alimentos envasados en vidrio utiliza agua en lugar de vapor como medio de calentamiento.

2.2.3. Material diverso

Para la experimentación estímulo-respuesta, se requirió de material de vidrio y de otros existentes en el laboratorio de investigación; además se necesitó un cronómetro. Se emplearon 20 latas con diámetro de 10 cm y longitud de 11.2 cm, éstas se llenaron con agua y una vez llenas se sellaron con sus respectivas tapas, estas latas sirvieron para simular la carga del esterilizador, para cuando la prueba lo requiera.

2.3. METODOS

El método empleado para determinar experimentalmente la distribución de tiempos de residencia fue la respuesta a una señal trazadora en impulso, conocida como respuesta en impulso. La señal en impulso consiste en inyectar "instantáneamente" un pequeño volumen de material concentrado.

La prueba en impulso se empleó por su fácil ejecución, además de que es un método recomendado para estudios de flujo hidráulico a través de una tubería o un reactor de proceso (27).

Como se mencionó en la sección 2.2-1 se empleó el método espectrofotométrico como método analítico para determinar la concentración del trazador.

2.4. INSTRUMENTACION

El instrumento empleado para medir la absorción de la energía radiante por parte del tinte rodamina B fue un espectrofotómetro Bausch and Lomb, Spectronic 20, único disponible en el laboratorio. Este modelo utiliza una red de difracción duplicada, un circuito eléctrico con código de colores y tubos de ensaye especiales para las cubetas de absorción (24). Este espectrofotómetro tiene lectura directa en transmitancias y absorbancias, es muy cómodo para medidas repetidas de un mismo constituyente, por lo que el análisis es muy rápido una vez establecida la curva de calibración.

2.5. EQUIPO DE ESTERILIZACION

El recipiente en el cual se lleva a cabo la esterilización discontinua de alimentos envasados, es conocido como autoclave. Esta autoclave debe estar equipado con diversos accesorios adicionales que son necesarios para el proceso.

El esterilizador evaluado mediante técnicas estímulo-respuesta, fue una autoclave horizontal marca Hisaka works, modelo RCS-40RTG, computarizado y de uso múltiple, con el arreglo mostrado en la figura 2.5-1. Este se emplea para la

esterilización de alimentos envasados en lata, recipientes de vidrio y bolsas flexibles esterilizables. El proceso se realiza de manera discontinua.

El diagrama de flujo se muestra en la figura 2.5-1; la descripción gráfica en la figura 2.5-2.

2.5.1. Descripción del equipo

Equipo principal:

- Tanque de tratamiento, cilíndrico y horizontal.

Parte principal del equipo, pues en él se realiza el procesamiento térmico. El tanque está construido de acero inoxidable y sus dimensiones son las siguientes:

Diámetro interno	400 mm
Longitud parte recta	800 mm
Capacidad	110 l
Líquido requerido (aprox.)	75 l

- Tanque de agua caliente, cilíndrico y horizontal.

Diámetro interno	400 mm
Longitud parte recta	880 mm
Capacidad	113 l
Líquido requerido	75 l

- Bomba de circulación.

Bomba centrífuga a prueba de presión	
Método de sellado	----- por sellado mecánico
Método de manejo	----- directo por acoplamiento
Motor requerido	----- 1.5 KW

- Equipo rotatorio.

Con una velocidad de 1-3 r.p.m.

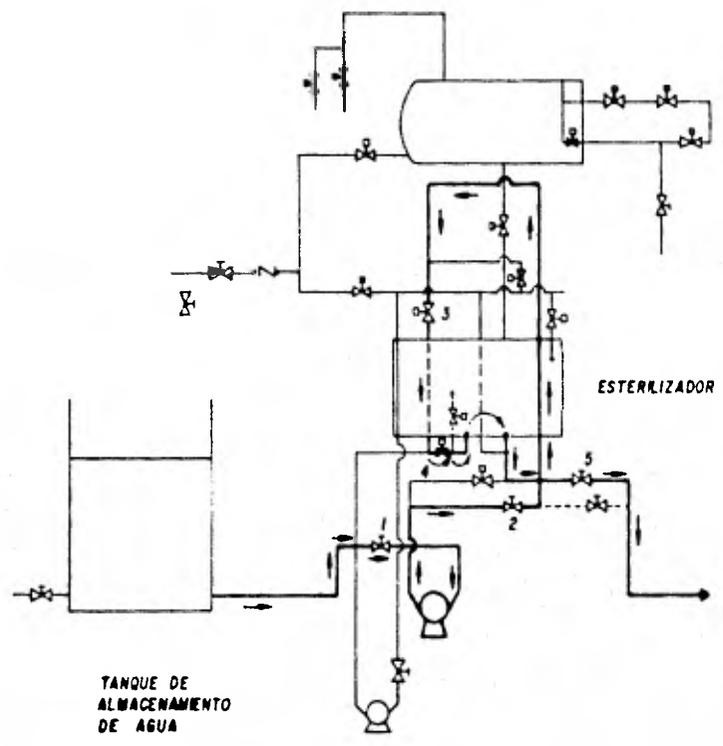


FIG. 2.5-1 EQUIPO DE ESTERILIZACION

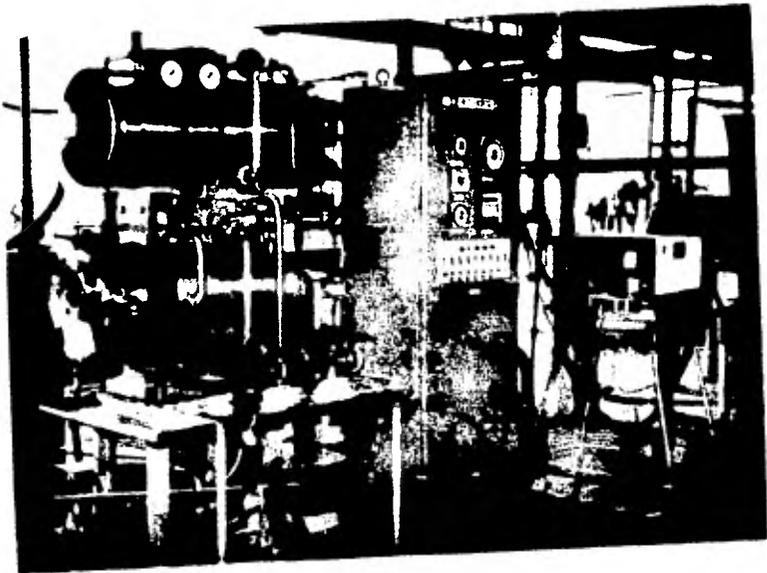


Fig. 2.5-2. Esterilizador Hisaka

- Varias válvulas.
- Dispositivo de calentamiento.

Componentes del tanque de calentamiento:

- Jaula
- Vasija enfriadora
- Carro
- Dispositivo de abrazaderas
- Dispositivo de expulsión

Equipo de control:

- Tablero principal de control
- Tablero de potencia eléctrica
- Unidad para operación de la válvula solenoide
- Varios dispositivos sensores: termómetro, interruptor de presión, dispositivo de control de líquido.

Equipo opcional:

- Caldera
- Tanque de aire
- Compresor, con switch de presión
- Tanque de almacenamiento de agua con capacidad de 500 l
- Equipo de alimentación de agua (bomba con motor)
- Equipo de entrada de energía

2.6 DISEÑO EXPERIMENTAL

El diseño de experimentos planteado para la evaluación del esterilizador, mediante la técnica del trazador, está ilustrado en el cuadro metodológico y en la tabla 2.6-1.

Antes de iniciar la prueba, el tanque de tratamiento del esterilizador se llenó con agua (proveniente de una cis-

Tabla 2.6-1

DISEÑO DE EXPERIMENTOS

VARIABLE INDEPEND.	VARIABLE DEPEND.	CONSTANTES	PARAMETROS	EVALUACION
<ul style="list-style-type: none"> - Agitación (rpm, 0) - Carga (0,total) 	<ul style="list-style-type: none"> - (D/uL) - Patrón de flujo 	<ul style="list-style-type: none"> - Temperatura (ambiente) - Presión (atmosferica) - Flujo volumétrico - Volumen - Inyección de trazador (500 mg/100 ml) 	<ul style="list-style-type: none"> - RTD - Media - Varianza 	<ul style="list-style-type: none"> - Modelo de DISPERSION - Modelo de TANQUES EN SERIE

terna) a un nivel conocido y se operó en forma continua, según el diagrama de flujo de la figura 2.5-1, a temperatura ambiente y presión atmosférica. En el esquema 2.6-1 se ilustra la aplicación del método experimental estímulo-respuesta en el tanque de tratamiento.

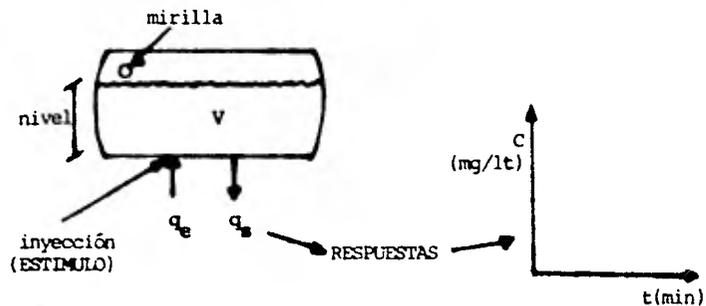


Fig. 2.6-1. Aplicación del método

A continuación se describe el procedimiento seguido para la obtención de resultados:

- (1). Se introdujeron "instantáneamente" (inyección en impulso) 500 mg de tinte rodamina B, previamente diluidos en aproximadamente 100 ml de agua, en el fluido que entra al tanque de tratamiento.
- (2). Se tomaron muestras del fluido que contenía trazador a la salida del esterilizador, a intervalos de tiempo conocidos y regulares. Durante los tres primeros minutos se tomaron muestras cada 15 segundos, pues se esperaba que en este intervalo de tiempo saliera la mayor cantidad de trazador, después, cada 30 segundos y así sucesivamente hasta los 11 minutos.
- (3). Se analizaron las muestras espectrofotométricamente. Para conocer la concentración del trazador, se empleó la curva de calibración previamente trazada; con esta

curva y las absorbancias de las muestras problema, se determinaron las concentraciones del trazador a los diferentes tiempos. Cada determinación se realizó tres veces.

- (4). Con estos datos de concentración y tiempo, se procedió a graficarlos, obteniéndose la curva C o respuesta a un impulso.
- (5). Se evaluó el área bajo la curva C , empleando el método de los trapecios, asimismo se evaluó la media de la curva.
- (6). A partir de la curva experimental, se obtuvo la curva $E(t)$ o RTD en forma normalizada, de modo que el área bajo la curva fuera la unidad. Para lo cual, las lecturas de concentración se dividieron por el área total de la curva $C(\theta)$.
- (7). La curva $E(\theta)$ o RTD adimensional se obtuvo cambiando las dos escalas; la de concentración, cambiada por la concentración dividida por el área y multiplicada por el tiempo medio de residencia experimental, y la escala de tiempo, que se cambió por el tiempo dividido por el tiempo medio de residencia (media calculada con datos experimentales), teniendo de esta manera, las dos escalas en forma adimensional.
- (8). Con la curva $E(\theta)$ y los parámetros de un modelo, se determina el comportamiento del tanque de tratamiento.
- (9). Los datos de $E(t)$ o RTD se emplearon para evaluar el grado de esterilización.
- (10). Se comparó el grado de esterilización calculado para varios modelos de RTD, y el calculado por el método general a partir de pruebas de penetración de calor (28).

CAPITULO 3. RESULTADOS Y DISCUSION

Se realizaron pruebas experimentales (corridas) en el esterilizador mencionado, manejando las variables propuestas en la tabla 2.6-1, a excepción de la combinación de variables con carga/sin rotación, debido que al analizar los resultados de las otras corridas (sin carga/sin rotación, con carga/con rotación, y sin carga/con rotación) se encontró que su comportamiento era muy similar; por lo tanto resultaba poco útil la realización de dichas pruebas, además de que por cada corrida se hacía un gran consumo de agua.

3.1. CONDICIONES DE OPERACION

Antes de realizar las corridas experimentales fue necesario conocer el volumen que se iba a manejar, pues no se trabajó con la capacidad total del tanque de tratamiento, ya que éste es parte de un sistema que opera herméticamente, y para evaluar este esterilizador mediante técnicas de tiempos de residencia, se tenía que inyectar el trazador por alguna parte, preferentemente lo más cercano a la alimentación del tanque, para lo cual se retiró de éste una mirilla localizada en su parte lateral. Por tal motivo, no pudo manejarse a su capacidad máxima, ya que de ser así, el fluido contenido en él se derramaría. Además, en las pruebas de tratamiento térmico para alimentos envasados en vidrio, no requiere de su capacidad total.

Por lo tanto, el volumen que se manejó fue calculado considerando la altura a la cual se encontraba este orificio (nivel del líquido). En la figura 3.1-1 se ilustra esta consideración.

Para el cálculo del volumen manejado en el tanque de tratamiento se hizo uso de las siguientes fórmulas:

$$V_m = V_t - V_1$$

donde: V_m =volumen manejado; V_t =vol. total; V_1 =vol. libre

$$\text{si: } V_t = \pi r^2 l; \quad l = 80 \text{ cm, } r = 20 \text{ cm.}$$

en la que: r =radio del cilindro; l =longitud del cilindro

$$\text{y: } V_1 = A_1 \cdot (l)$$

donde A_1 = área libre = $\frac{1}{2}(r(\text{long. de arco AB}) - 2a(r-d))$, y

$$\text{long. de arco AB} = \frac{r \pi 2\beta}{180}$$

De esta manera, el volumen calculado fue: $V_m = 76.04$ litros

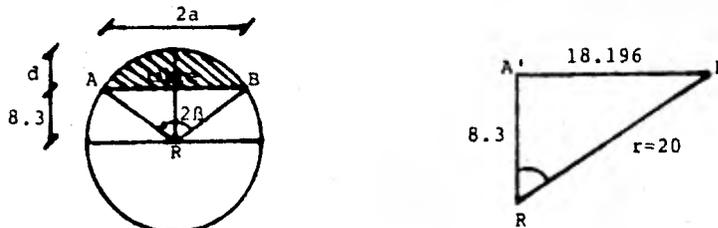


Figura 3.1-1

Aunque este volumen fue calculado a una determinada altura previamente marcada, cabe mencionar que no siempre se lograba mantener a este nivel de líquido, pues algunas veces sobrepasaba esta marca y otras no la alcanzaba, por lo que se midió el volumen alcanzado en cada una de las pruebas.

Para iniciar las pruebas (corridas), primero se introdujo agua al tanque de tratamiento, encendiendo la bomba y abriendo las válvulas 1, 2, 3 y 4, mostradas en la figura 2.5-1, hasta alcanzar la altura o nivel del líquido (debajo de la mirilla), y una vez alcanzado el nivel se abrió la válvula número 5, ilustrada en la misma figura; esto se realizó con el fin de mantener el flujo de agua en forma continua.

El volumen calculado para una corrida ejemplo fue de: 77.49 litros, pues el nivel del líquido sobrepasó por 5 mm el nivel establecido.

Manteniendo el flujo de agua en forma continua, se procedió a medir el flujo volumétrico (q) manejado, para lo cual se colocó un recipiente a la salida del fluido, y se midió la cantidad de agua recolectada en aproximadamente 5.5 segundos, ésto se repitió varias veces, obteniéndose un valor de (q) promedio de 22.13 lt/min.

3.1.1. Inyección del trazador.

Medido el (q) y teniendo el líquido fluyendo continuamente a través del tanque de tratamiento, se introdujeron por el orificio de la mirilla 500 mg de tinte rhodamina B (TRAZADOR) diluidos en 100 ml de agua. En el momento que se inyectaba el trazador (ESTIMULO), se iniciaba el conteo del tiempo, es decir, el minuto cero fue el momento en que se inyectó el trazador y se tomó la primera muestra a la salida del fluido; al transcurrir quince segundos, la segunda muestra, a los treinta segundos se tomó la tercera muestra, y así sucesivamente hasta los tres minutos, después de los tres minutos se muestreó cada treinta segundos, pues se esperaba que la mayor cantidad de trazador se desalojara du-

rante los tres primeros minutos aproximadamente, pues teóricamente sabemos que: $t = V/q$.

El trazador (ESTIMULO) se inyectaba con una manguera que entraba por el orificio de la mirilla y llegaba hasta el dispersor de alimentación del tanque. A la salida del esterilizador, se tomaban muestras (RESPUESTAS) a diferentes tiempos, éstas se analizaron en el espectrofotómetro, y para conocer la concentración de las muestras, se hacía uso de la curva de calibración mostrada en la gráfica 2.2-4. La gráfica 3.1-1 presenta los resultados de esta corrida; los datos se presentan en la tabla A-1 del apéndice.

3.2. ANALISIS DE RESULTADOS

Para obtener la distribución de tiempos de residencia (RTD) de tal manera que el área bajo la curva sea la unidad, es necesario efectuar una normalización, para lo cual dividimos la concentración por Q (el área bajo la curva de concentración-tiempo). Por consiguiente tenemos en forma normalizada:

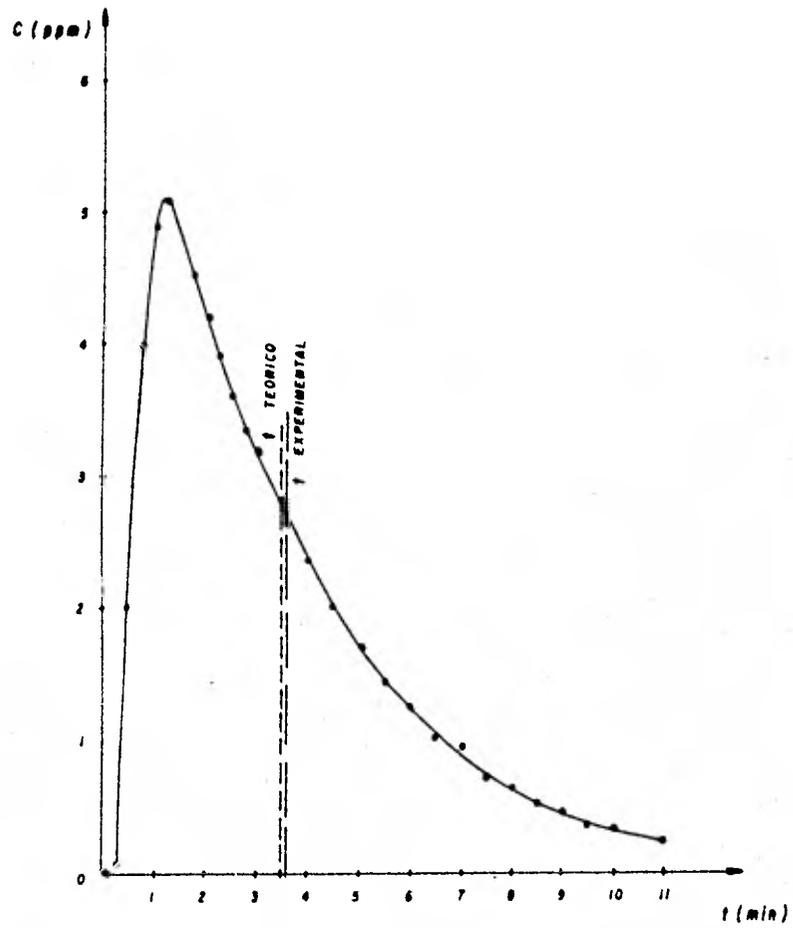
$$\int_0^{\infty} C dt = \int_0^{\infty} (C/Q) dt = 1; \quad \text{siendo } Q = \int_0^{\infty} C dt$$

Se calculó el área bajo la curva de concentración-tiempo, empleando la fórmula del método de los trapecios:

$$A = ((B + b)/2)h \quad \text{un trapecio.}$$

$$A = (\frac{1}{2}Y_0 + Y_1 + \dots + Y_{n-1} + \frac{1}{2}Y_n) \Delta x$$

Puesto que el intervalo de tiempo manejado durante la prueba no fue constante, se calculó el área bajo la curva



GRAF. 3.1-1 RESPUESTAS. C EN FUNCION DE t.

por partes. Primero se calculó el área de cero a tres minutos, con un intervalo de 0.25 min.

$$A_1 = (\frac{1}{2}(0) + 0.08 + 2.04 + 3.99 + 4.89 + 5.1 + 4.52 + 4.52 + 4.2 + 3.92 + 3.61 + 3.34 + \frac{1}{2}(3.20)) =$$

$$A_1 = 41.81 \text{ mg/l (0.25 min)} = 10.4525 \text{ mg.min/lt}$$

De la misma manera, se calculó el área de los tres a los diez minutos, con un intervalo de tiempo de 0.5 minutos, obteniendo:

$$A_2 = 9.04 \text{ mg.min/lt}$$

Finalmente se calculó el área de los diez a los catorce minutos, con incrementos de tiempo de 1 minuto, y se obtuvo:

$$A_3 = 0.65 \text{ mg.min/lt}$$

Que sumándolas, se obtuvo el área total:

$$Q = A_t = 20.1425 \text{ mg.min/lt}$$

El volumen desalojado fue:

$$V_d = \bar{q} (\Delta t) = 22.13 \text{ lt/min (14-0.25)min} = 304.29 \text{ lt}$$

El cálculo de la concentración promedio fue:

$$C = A_t / \Delta t = Q / \Delta t = \frac{20.14 \text{ mg.min/lt}}{(14-0.25)\text{min}} = 1.4649 \text{ mg/lt}$$

La masa de rhodamina que salió:

$$m = \bar{C} (V_d) = 1.4649 \text{ mg/lt (304.29 lt)} = 445.74 \text{ mg}$$

Esta cantidad de tinte se considera que ha salido, pues en la muestra de los quince minutos ya no se detectó tinte, posiblemente la concentración estaba infinitamente diluida. Por lo que se consideró que salieron 445.74 mg. Por lo tanto, si se introdujeron 500 mg de tinte, resulta que 54.26 mg (10.85%) de rhodamina B no fueron cuantificados.

Teniendo Q (área total), se procedió a graficar la curva E(t) o RTD en forma normalizada, de la siguiente manera: cada uno de los datos de concentración fue dividido por Q, de modo que E = C/Q. La gráfica 3.2-1 muestra estos resultados y los valores correspondientes aparecen en la tabla A-2 del apéndice.

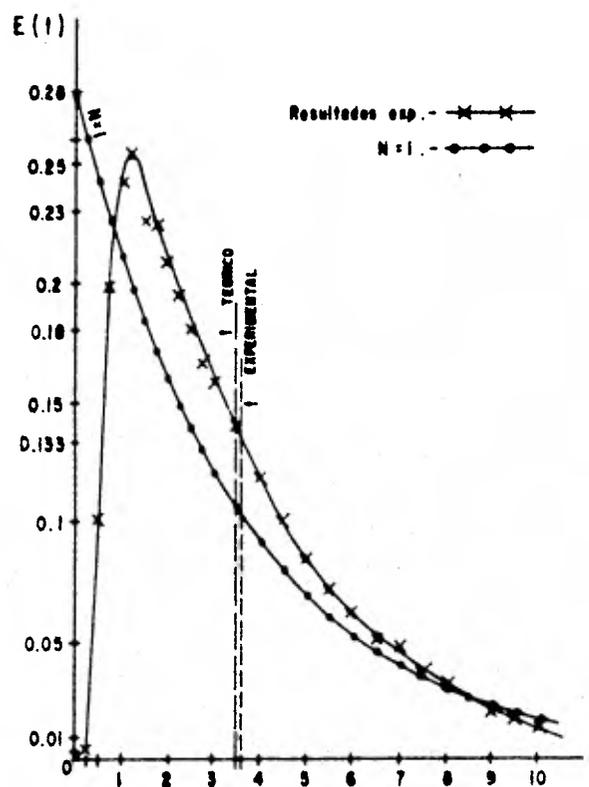
De la misma manera, la curva adimensional E(θ) se obtuvo multiplicando los datos de E por el tiempo medio de residencia experimental, este último se obtuvo aplicando la fórmula: $\bar{t} = \frac{\sum t_i C_i \Delta t_i}{\sum C_i \Delta t_i}$. Asimismo, para obtener la escala de tiempos en forma adimensional, los valores de tiempo t se dividieron por el tiempo medio de residencia experimental. De esta forma, se obtuvo la gráfica 3.2-2, sus datos aparecen en la tabla A-3.

El tiempo medio de residencia experimental obtenido fue:

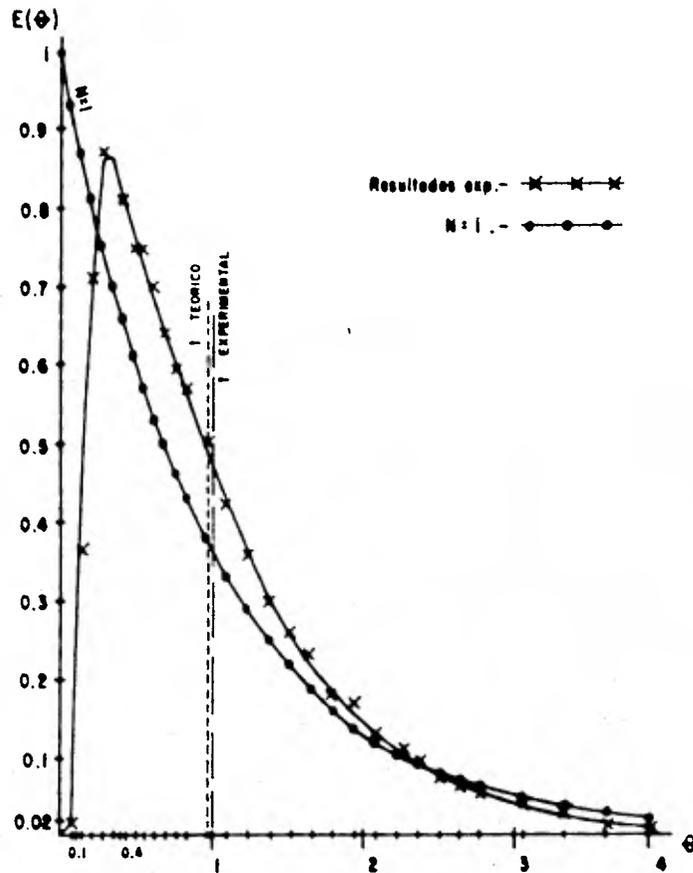
$$\bar{t} = \frac{(0.25)(0.08)(0.25-0) + \dots + (14.0)(0.04)(14-0)}{(0.08)(0.25-0) + \dots + (0.04)(14-13)} =$$

$$\bar{t} = 3.59 \text{ min}$$

Con esta curva E(θ) y los parámetros de un modelo se puede determinar el comportamiento del flujo dentro del esterilizador. Los modelos utilizados para conocer el com-



GRAF. 3.2-1 DISTRIBUCION DE TIEMPOS DE RESIDENCIA PARA UNA CORRIDA TIPICA.



GRAF. 3.2-2 DISTRIBUCION DE TIEMPOS DE RESIDENCIA
PARA UNA CORRIDA TIPICA.

portamiento fueron el modelo de dispersión y el modelo de tanques conectados en serie. A continuación se muestra el empleo de cada uno de ellos.

3.2.1. Modelo de dispersión.

Los principios de este modelo fueron planteados en la sección 1.1.6. Aplicando este modelo podemos conocer si la dispersión es pequeña o grande, para lo cual se empleó el módulo de dispersión (M_d), único parámetro en este modelo; que se calculó a partir de la curva experimental.

Cuando el grado de dispersión es pequeño:

La ecuación para calcular el módulo de dispersión fue la siguiente:

$$\sigma^2 = \frac{\sigma^2}{(\bar{t})^2} = 2(M_d)$$

En la que σ^2 es conocida como varianza, amplitud de la distribución, o segundo momento, y se puede calcular con la siguiente ecuación:

$$\sigma^2 = \frac{\sum (t_i - \bar{t})^2 C_i \Delta t_i}{\sum C_i \Delta t_i} = \frac{\sum (t_i)^2 C_i \Delta t_i}{\sum C_i \Delta t_i} - (\bar{t})^2$$

mientras que $(\bar{t})^2$ es el tiempo medio de residencia \bar{t} (media o centroide de la distribución o primer momento) elevado al cuadrado.

En esta prueba experimental, el valor de la varianza fue:

$$\sigma^2 = 6.91 \text{ min}^2 \quad \text{y} \quad (\bar{t})^2 = 12.88 \text{ min}^2$$

Por lo tanto: $\sigma_{\theta}^2 = 0.536402 = 2(Md)$

Despejando: $Md = 0.268201$

Este valor muestra que la dispersión es grande, por lo que fue necesario emplear el modelo de dispersión para cuando el grado de dispersión es grande (1).

Cuando el grado de dispersión es grande:

Para cuando el grado de dispersión es grande, se consideran dos casos posibles, que son recipiente cerrado y recipiente abierto, en los cuales la curva C varía dependiendo de las condiciones de contorno.

Recipiente cerrado.-

La media y la varianza son:

$$\theta_c^2 = \bar{t}_c / \bar{t} = 1$$

$$\sigma_{\theta}^2 = \sigma^2 / \bar{t} = 2(Md) - (1 - e^{-1/Md})$$

Para esta corrida experimental, el valor obtenido de la varianza, en su versión adimensional fue:

$$\sigma_{\theta}^2 = \frac{6.9087 \text{ min}^2}{12.8797 \text{ min}^2} = 2(Md) - 2(Md)^2 (1 - e^{-1/Md}) = 0.536402$$

el valor de Md de la ecuación anterior se obtuvo iterando y fue: $Md = 0.445954$

Recipiente abierto.-

La media y la varianza son:

$$\theta_c^2 = \bar{\epsilon}_c / \bar{\epsilon} = 1 + 2(Md)$$

$$\sigma_\theta^2 = \sigma^2 / (\bar{\epsilon})^2 = 2(Md) + 8(Md)^2$$

Para obtener el valor de Md, se resolvió la ecuación anterior usando la ecuación de segundo grado, y para esta corrida experimental, el valor de Md fue : 0.16253.

3.2.2. Modelo de tanques en serie.

Es el otro modelo de un parámetro, de uso más extendido para representar el flujo no ideal. En este modelo se puede obtener fácilmente la curva C(t) o E(t) y sus momentos (media y varianza), puesto que no se presentan los problemas de fijar las condiciones de contorno, ni los del modo de inyectar y medir el trazador.

Para conocer el número de tanques (parámetro de este modelo) se aplicó la ecuación de la varianza:

$$\sigma_\theta^2 = \frac{1}{N} \qquad N = \frac{1}{\sigma_\theta^2}$$

El valor obtenido en esta prueba experimental fue:

$$N = \frac{1}{0.536402} = 1.86$$

Que representa de manera aproximada el valor para dos tan-

ques de mezcla perfecta conectados en serie. Esto se puede observar en la tabla de resultados 3.2-1 como en las gráficas 3.2-1 y 3.2-2; en éstas se puede ver también, las curvas para $N=1$, es decir, como si el esterilizador se comportara como un tanque de mezcla perfecta. Notándose de esta manera las desviaciones de la curva $E(t)$ o RTD del esterilizador ($N=2$, real) con respecto a la curva del modelo ideal $N=1$.

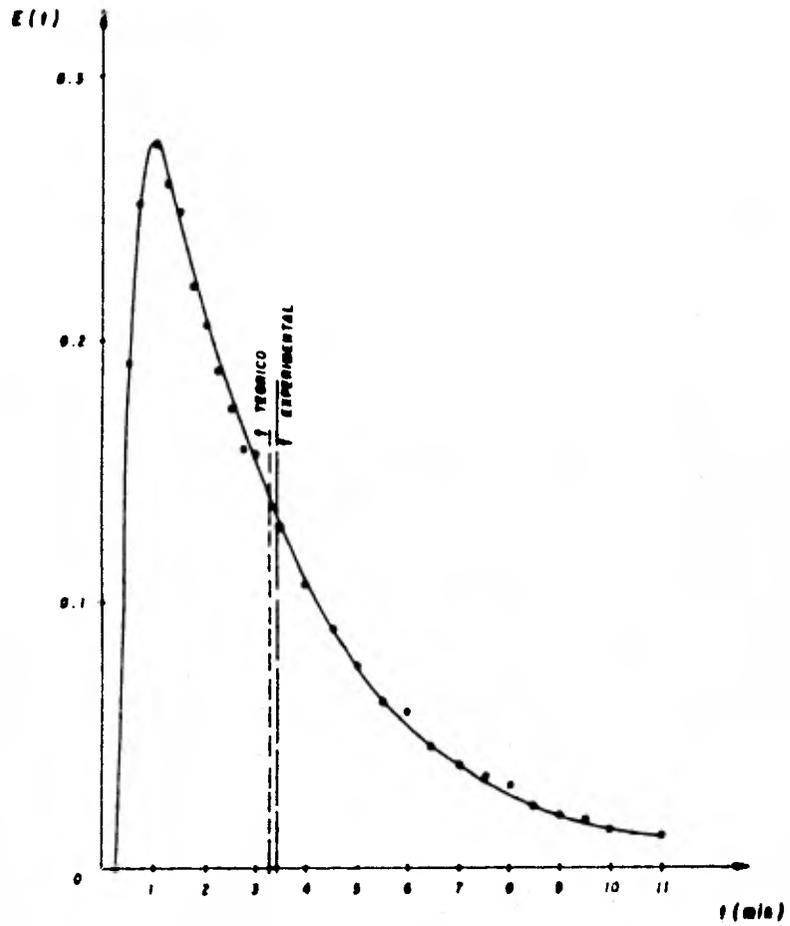
Una vez mostrada la secuencia matemática empleada y ejemplificada con una corrida experimental, se presenta en la tabla 3.2-1 los resultados de las pruebas restantes, planteadas en la tabla 2.6-1. Las gráficas obtenidas para estas corridas fueron las que se muestran en: 3.2-3, 3.2-4, 3.2-5, 3.2-6, 3.2-7, 3.2-8, 3.2-9, 3.2-10 y 3.2-11 que corresponden a los datos tabulados y contenidos en el apéndice como tablas A-4, A-5, A-6, A-7, A-8, A-9, A-10, A-11 y A-12 respectivamente.

Como lo muestra la tabla 3.2-1, se observa que el volumen manejado en todas las pruebas no fue el mismo. La razón por la que no se logró mantener constante fue que debido a las características de diseño del equipo, no fue posible controlar la entrada del fluido al esterilizador, a un flujo volumétrico determinado; no obstante, en cada una de las corridas y durante el tiempo que éstas duraron, sí se logró mantener el volumen y el flujo volumétrico constantes, puesto que previamente se marcó un nivel al que debería trabajarse, y éste se regulaba con las válvulas de entrada y salida del fluido, y una vez alcanzado el nivel, el sistema se mantenía en estas condiciones.

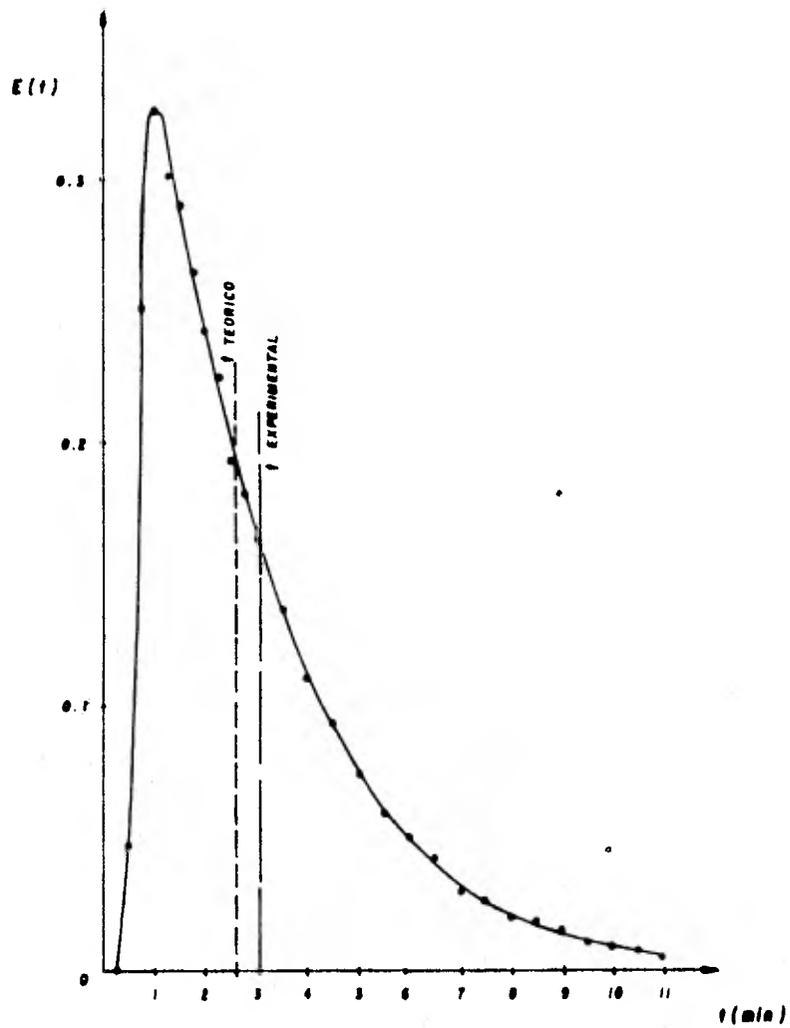
En estos flujos medios calculados, se tiene el 90% de confianza en que estos valores sean las medias (\bar{q}) verdade-

Tabla 3.2-1
Resultados Experimentales

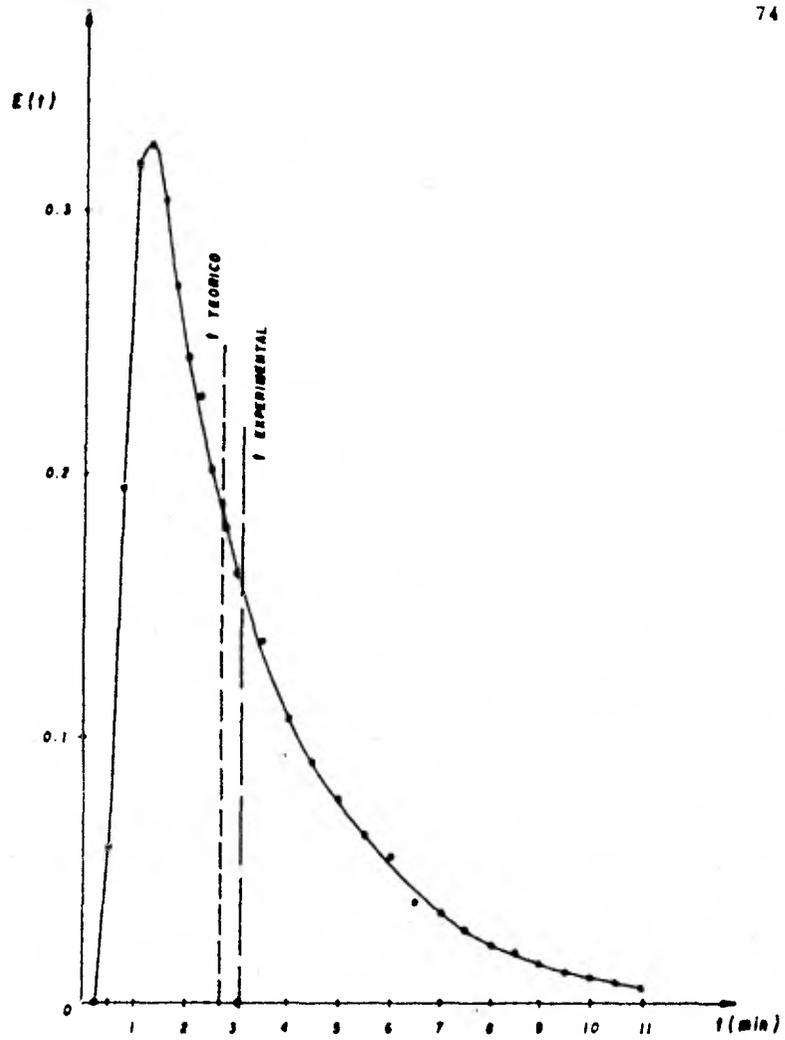
Parámetros	Pruebas s/carga y s/rotación				Pruebas c/c y c/r			Pruebas s/c y c/r		
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
q (l / min)	21.49	22.13	29.64	29.52	21.22	22.71	22.70	30.04	30.42	28.47
Fracción de tinte perdido (%)	8.74	10.8	7.16	4.83	9.85	13.65	7.88	9.37	8.12	6.70
\bar{t}_t (min) V/q	2.26	3.50	2.61	2.67	2.61	2.44	2.40	2.47	2.49	2.53
\bar{t}_{exp} (min)	3.38	3.59	3.08	3.11	2.89	3.05	2.84	3.3	2.76	2.85
σ^2 (adim)	0.605	0.536	0.523	0.520	0.557	0.523	0.488	0.493	0.547	0.49
Md	0.57	0.44	0.42	0.42	0.48	0.42	0.37	0.38	0.46	0.37
N	1.65	1.86	1.91	1.92	1.79	1.91	2.04	2.03	1.82	2.04



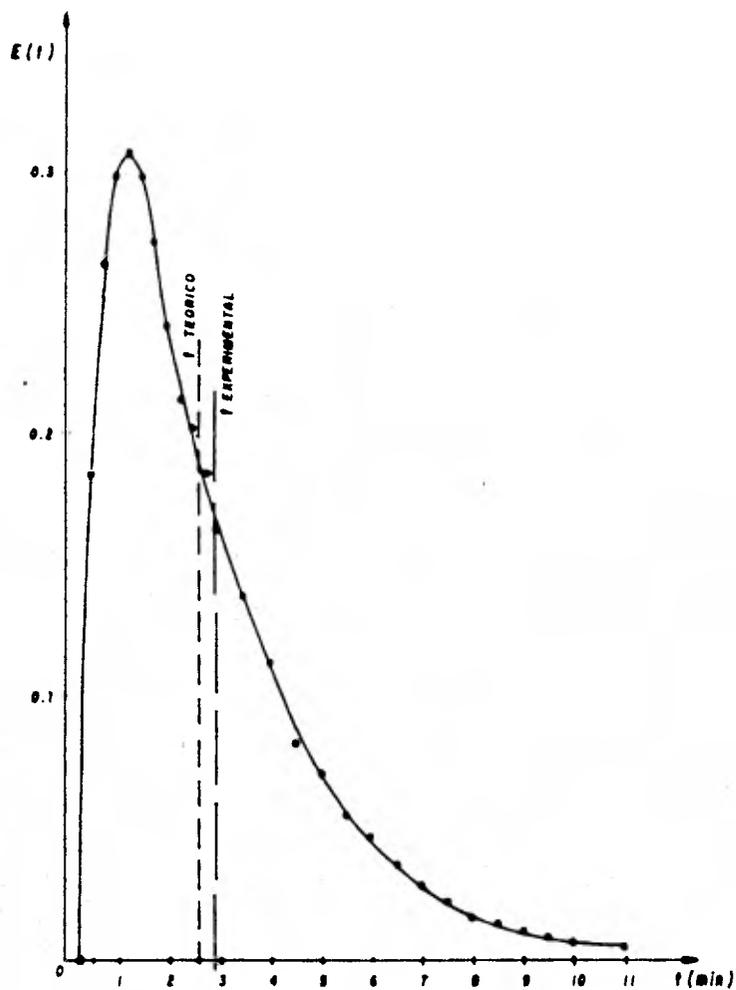
GRAF. 3.2-3 DISTRIBUCION DE TIEMPOS DE RESIDENCIA PARA LA CORRIDA 1



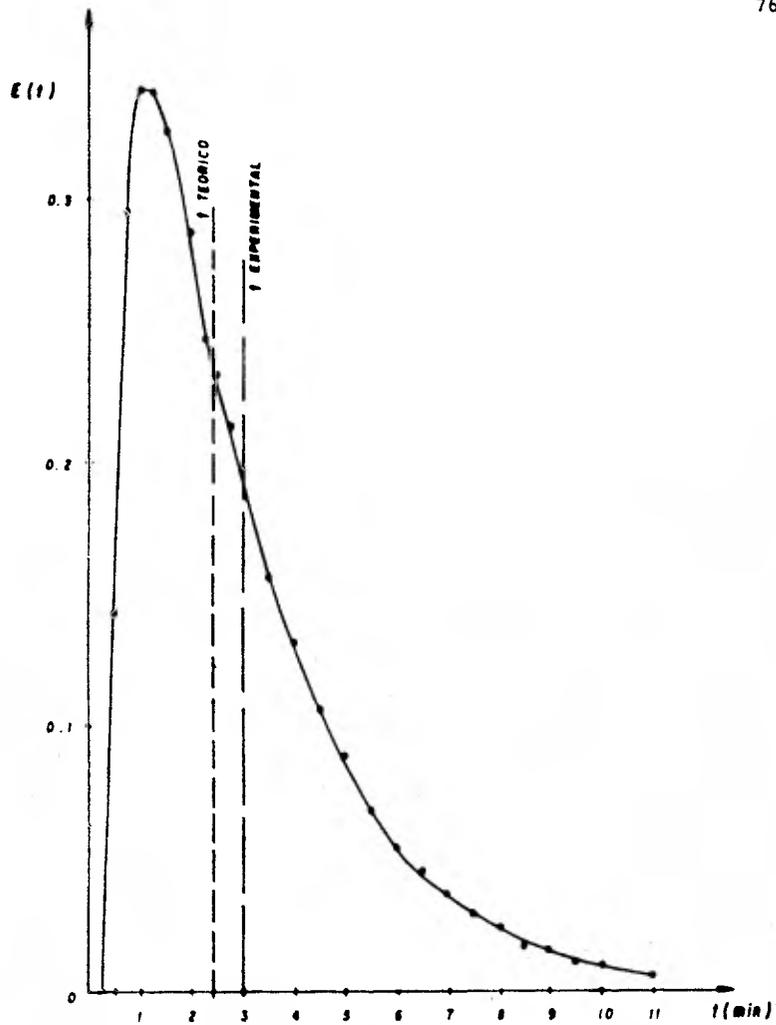
GRAF. 3.2-4. DISTRIBUCION DE TIEMPOS DE RESIDENCIA PARA LA CORRIDA III



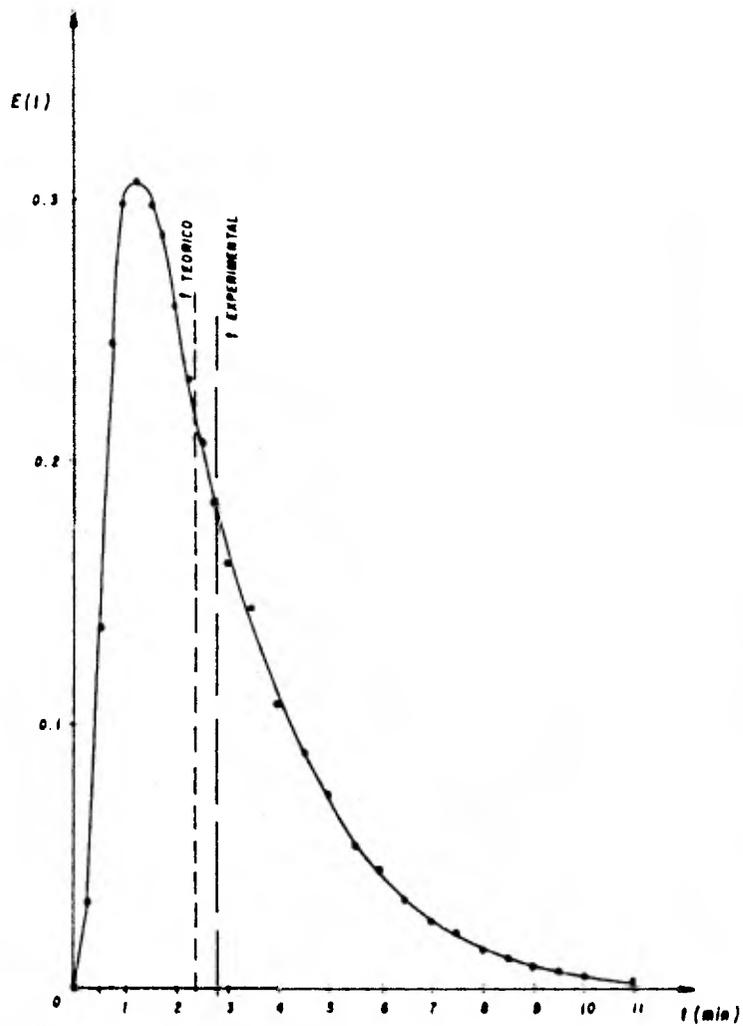
GRAF. 3.2-5. DISTRIBUCION DE TIEMPOS DE RESIDENCIA PARA LA CORRIDA IV



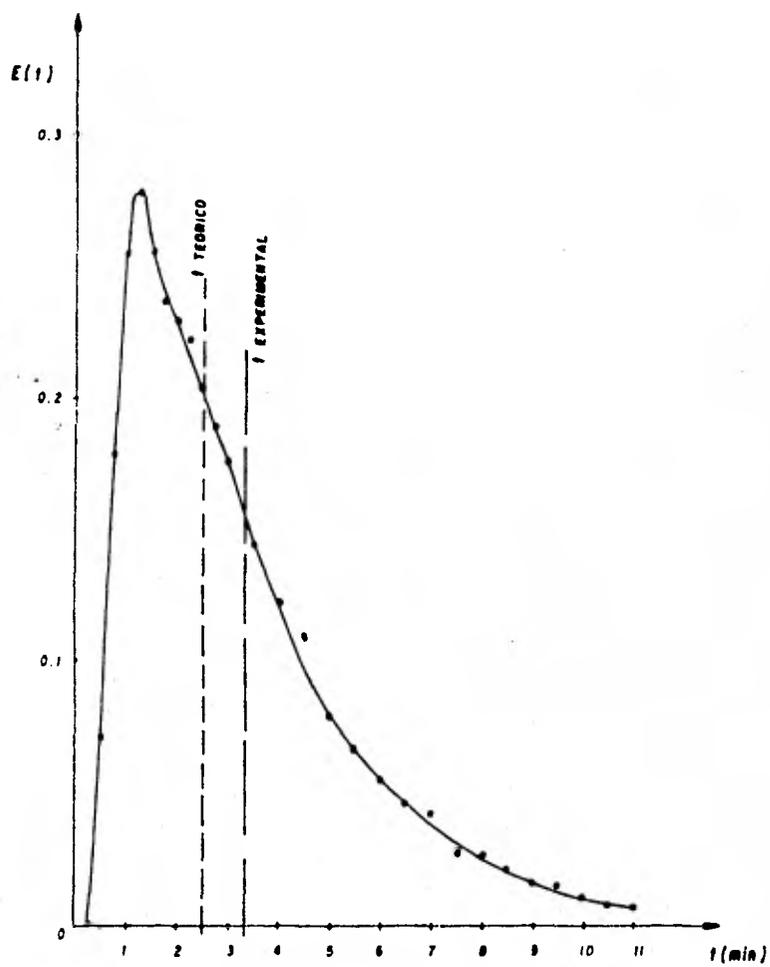
GRAF. 3.2-6 DISTRIBUCION DE TIEMPOS DE RESIDENCIA PARA LA CORRIDA V.



GRAF. 3.2-7 DISTRIBUCION DE TIEMPOS DE RESIDENCIA PARA LA CORRIDA VI.

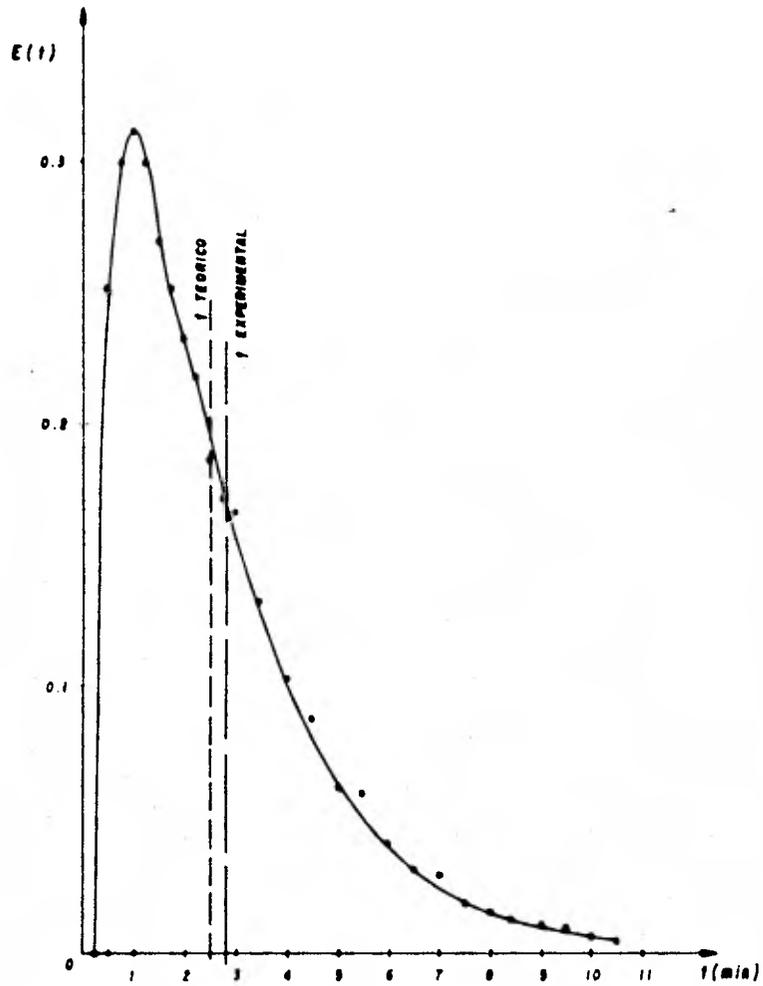


GRAF. 3.2-8. DISTRIBUCION DE TIEMPOS DE RESIDENCIA PARA LA CORRIDA VII.

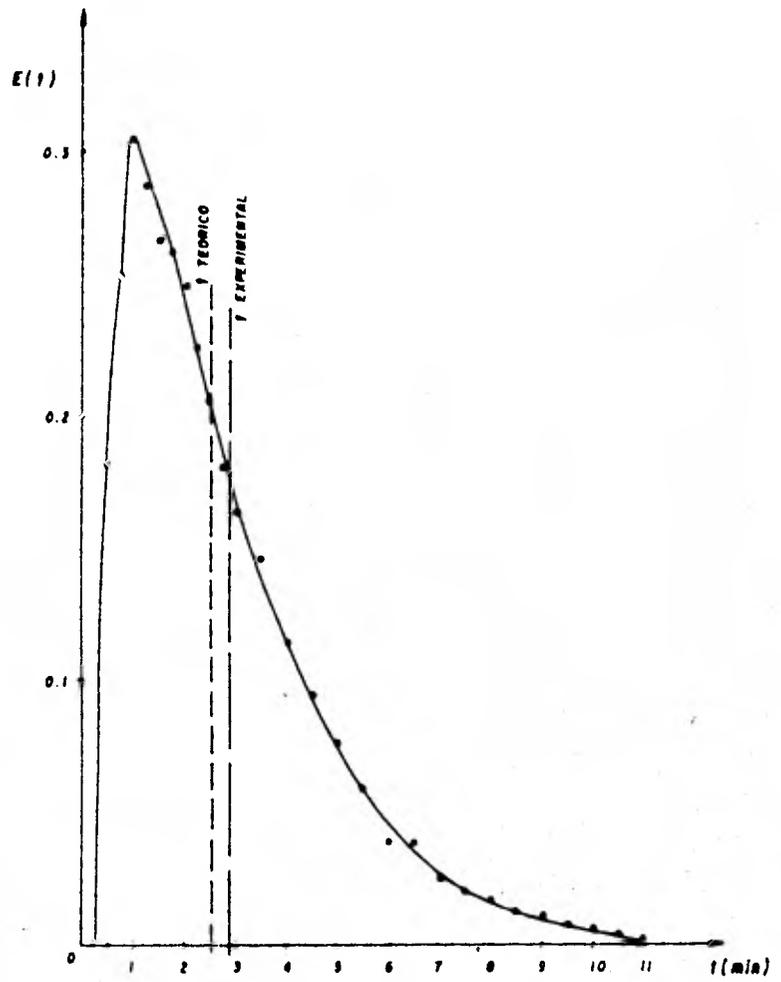


GRAF. 3.2-9. DISTRIBUCION DE TIEMPOS DE RESIDENCIA PARA LA CORRIDA VIII.

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA



GRAF. 3.2-10. DISTRIBUCION DE TIEMPOS DE
RESIDENCIA PARA LA CORRIDA IX.



GRAF. 3.2-11 DISTRIBUCION DE TIEMPOS DE RESIDENCIA PARA LA CORRIDA X.

ras (30) y que se reportan en la tabla 3.2-1.

La cantidad de trazador inyectada fue de 500 mg en todas las pruebas. La masa de tinte a la salida del esterilizador se obtuvo registrando la concentración del trazador en el fluido que sale del recipiente y con estos datos se realizó un balance de masa de rhodamina B sobre el tanque de tratamiento.

La tabla 3.2-1 muestra que en todas las pruebas hubo pérdida de tinte, esto pudo deberse a errores experimentales como son los del operador, baja sensibilidad de los instrumentos de medida, incluyendo los del tiempo. Además pudo haber pérdida durante los primeros 30 segundos y después de los 7 minutos, mientras transcurría la prueba experimental, ya que pudo existir dilución infinita.

El tiempo medio de residencia teórico se obtuvo de la relación V/q . Mientras que el tiempo medio de residencia experimental se obtuvo empleando los datos de respuesta del método estímulo-respuesta. En la tabla 3.2-1, se reportan los valores de tiempo medio de residencia teórico y experimental. Se realizó una prueba de hipótesis de muestras apareadas (30) para comprobar si había diferencia significativa entre los valores teóricos y los experimentales, encontrándose que no existía. A pesar de que el tiempo medio de residencia experimental es un poco mayor, estadísticamente se encontró que no hubo diferencia significativa. Esta discrepancia pudo deberse posiblemente a mediciones erróneas en el flujo volumétrico (q) o que no se haya considerado el volumen de la tubería que va hacia la salida del tanque de tratamiento, este último además pudo alterar las mediciones de la concentración del trazador.

Las curvas $E(t)$ obtenidas experimentalmente, son anchas y asimétricas, lo cual implica que se desvían del comportamiento de flujo pistón y se aproximan a mezclado perfecto, por lo tanto al aplicar el modelo de dispersión los valores de Md resultaron muy grandes y no se puede aplicar este modelo. En la tabla 3.2-1 se muestran los resultados del Módulo de dispersión (Md) para recipiente cerrado.

El otro modelo usado para representar el comportamiento de flujo en el esterilizador fue el modelo de tanques en serie, cuyo único parámetro a determinar es el número de tanques (N), éste se calculó mediante la amplitud de la distribución (varianza o segundo momento) de la curva RTD. En la tabla de resultados se reporta el número de tanques obtenido en cada prueba; en ella se puede observar que el esterilizador se aproxima al comportamiento de dos tanques de mezcla perfecta conectados en serie, pues la media de todas las corridas fue de 1.9 tanques; se aplicó un coeficiente de variación (30) para conocer la dispersión en los resultados de N , obteniéndose un C.V. de 6.56 %, que como es menor de 10 % se puede afirmar que los resultados son confiables.

El comportamiento de flujo en el esterilizador se ajusta bien a este modelo, lo cual se puede observar en la similitud (reproductibilidad) de las curvas obtenidas para las diez corridas experimentales.

Por lo tanto podemos concluir que el flujo en el esterilizador se comporta como DOS TANQUES DE MEZCLA PERFECTA CONECTADOS EN SERIE.

3.2.3. Cálculo de eficiencias

Conocido el tipo de flujo en el esterilizador, dado por la función $E(t)$, y habiéndose encontrado que se comporta como dos tanques de acuerdo al modelo de tanques conectados en serie, también conocido como CSTR's, cuya función $E(t)$ está dada por:

$$E(t) = \frac{1}{(N-1)!} \left(\frac{t}{\bar{t}_i}\right)^{N-1} \frac{e^{-t/\bar{t}_i}}{\bar{t}_i}$$

en la que $N=2$ (número de tanques), y sustituyendo a la ecuación anterior tenemos que:

$$E(t) = (t/\bar{t}_i) e^{-t/\bar{t}_i}$$

Los datos obtenidos de la técnica estímulo-respuesta aplicada al esterilizador, fueron empleados posteriormente para evaluar la eficiencia de la esterilización. Para evaluar la eficiencia de la esterilización en función de $E(t)$ y en términos de muerte térmica, se empleó la ecuación general para la destrucción no-isotérmica de microorganismos (ec. 1.2-18) de la sección 1.2.4. Donde $D(T)$ es una función de la temperatura y del tiempo, cuyo valor se obtiene de la ec. 1.2-6. Mientras que $E(t)$ es la función de tiempos de residencia, y puede tomar diferentes valores, por lo que la ecuación general 1.2-18 puede resolverse para cada modelo de RTD.

Y para $E(t)$ con $N=2$ (de resultados experimentales), y sustituyendo $D(T)$ en la ecuación general, se obtiene:

$$\frac{c}{c_0} = \int_0^{\infty} \frac{t}{\bar{t}_i} e^{-t/\bar{t}_i} \exp\left[\frac{-2.303t}{D(250) \cdot 10^{(250-T)/Z}}\right] dt$$

Esta ecuación fue empleada para conocer la eficiencia de la esterilización. Para resolverla se emplearon datos de penetración de calor (reales) en músculo de pescado envasado en vidrio (28), estas pruebas de penetración de calor se realizaron para tres distintas formulaciones de atún.

Para las pruebas de procesamiento se determinó el punto frío (zona de más lento calentamiento) para cada una de las formulaciones; atún con vegetales, atún al natural y atún en aceite. En cada uno de los procesamientos, se colocaron termistores en el punto frío.

Las condiciones de procesamiento térmico para cada una de las presentaciones de atún fueron las siguientes:

Atún con vegetales:

10 minutos de levante
70 minutos de proceso (115-116 °C)
20 minutos de enfriamiento

Atún al natural:

10 minutos de levante
95 minutos de proceso (115-116 °C)
20 minutos de enfriamiento

Atún en aceite:

10 minutos de levante
80 minutos de proceso (115-116 °C)
20 minutos de enfriamiento

La temperatura del autoclave empleada en cada una de las pruebas fue de 116.1 °C (241 °F) y el valor de $Z_{oF} = 18$ ($Z_{oC} = 10$) ya que se tomó como microorganismo de referencia al

Cl. botulinum (29).

La secuencia matemática seguida para el cálculo de la eficiencia de cada una de las corridas en sus tres presentaciones, se ejemplificará con una de ellas, y es la siguiente:

Corrida: Atún con vegetales

70 minutos de proceso (115-116 °C)

RT (Temperatura del autoclave) 116.1 °C (241 °F)

En el apéndice se presenta la tabla B-1 de la historia térmica para esta corrida, cuyas temperaturas fueron tomadas en el punto frío. Estos datos se muestran en la gráfica 3.4-1., que es la respectiva curva de penetración de calor.

Estos datos de tiempo y temperatura en el punto frío, se sustituyeron en la ecuación general para la destrucción no isotérmica de microorganismos (ec. 1.2-18), que se resolvió mediante integración gráfica. La ecuación general para datos experimentales es de la siguiente forma:

$$\frac{c}{c_0} = \sum \frac{t}{\bar{t}_i} e^{-t/\bar{t}_i} \exp \left[\frac{-2.303t}{D(250) 10^{(250-T)/Z}} \right] \Delta t \quad 3.2.3-1$$

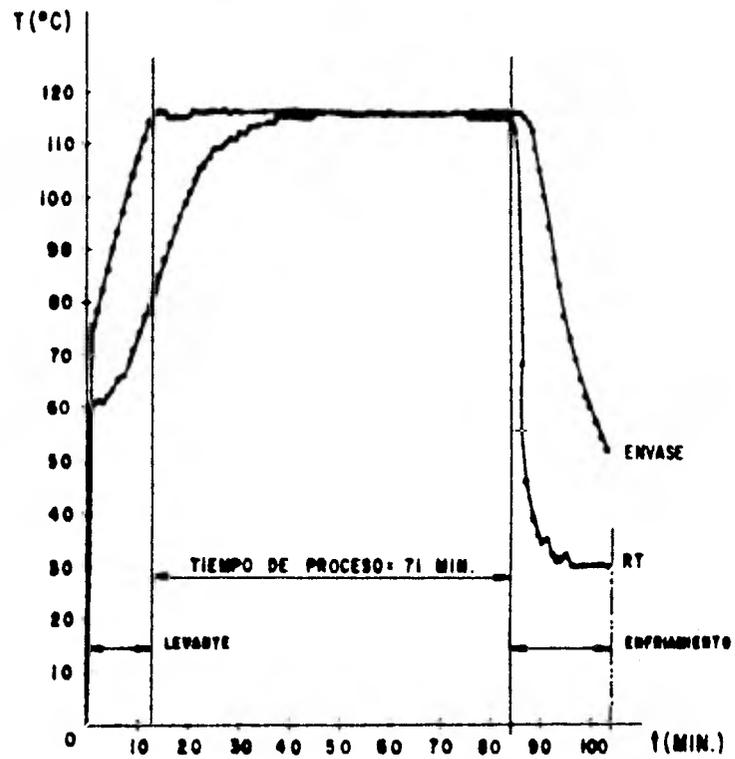
donde:

$\bar{t} = Nt_i$ = tiempo medio de residencia en el conjunto de N tanques, (70 minutos, en esta corrida).

\bar{t}_i = tiempo medio de residencia por cada tanque, (35 minutos).

t = varía minuto a minuto.

D(250) = 12 (reducción decimal).



GRAF. 3.4-1 CURVA DE PENETRACION DE CALOR.

$$z_{o_F} = 18; \quad z_{o_C} = 10$$

T = temperatura en el punto frío.

El tiempo medio de residencia en el conjunto de N tanques (N=2) se consideró de 70 minutos (tiempo de proceso), pues durante este tiempo, la temperatura del esterilizador se mantuvo constante, y según estudios realizados, se supone que la muerte de microorganismos a temperatura constante, tiene un comportamiento similar a una reacción química de primer orden. Este comportamiento sucede solamente durante el tiempo de proceso (70 minutos), sin considerar levante y enfriamiento.

En el tiempo de subida de la temperatura (levante) y en el tiempo de enfriamiento, no se tiene temperatura constante (RT), por lo tanto la cinética de muerte de los microorganismos es desconocida, y esto limita el empleo de la ecuación 3.2.3-1 en estas etapas. Aunque sabemos que parte de estas etapas suministran calor letal.

Por consiguiente, el cálculo de la eficiencia se realizó solamente durante el tiempo de proceso en el que la RT permanece constante, obteniéndose un valor de:

$$\frac{C}{C_0} = 0.0875$$

C = concentración de organismos vivos.

C₀ = concentración de organismos vivos al inicio.

En la que C/C₀ es la fracción de organismos vivos, y para calcular la fracción de organismos que murieron, empleamos la siguiente relación, que es en realidad la efi-

ciencia de la esterilización:

$$(\%) \text{ Eficiencia} = \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) \cdot 100$$

La eficiencia calculada para esta corrida fue de: **91.25 %**.

Esta fue la secuencia matemática empleada en cada una de las corridas para calcular la eficiencia. Esta secuencia fue planteada para calcular C/C_0 con la función $E(t)$ del modelo que se encontró representa al esterilizador (modelo de tanques en serie, $N=2$, para un proceso no isotérmico).

Pero como se quería evaluar las desviaciones de la idealidad, se realizó el cálculo para modelos ideales como son flujo pistón y tanque perfectamente mezclado, en operación isotérmica y no isotérmica. Los resultados se muestran en la tabla 3.2.3-1. En ésta también se incluyen los resultados en % de letalidad calculada mediante el método general, ecuación 1.2-8.

En la tabla de resultados se presentan las eficiencias obtenidas para los modelos ideales (mezclado perfecto y flujo ideal en pistón), también se presentan las eficiencias para el modelo (real) que representa el esterilizador. Se reportan además las eficiencias calculadas considerando operaciones isotérmicas y no-isotérmicas, tanto para los modelos ideales como para el real. En esta tabla están anotadas también las eficiencias en términos de letalidad obtenida empleando el método general (usando la ecuación 1.2-8). El cálculo de las eficiencias se realizó para las tres distintas formulaciones.

Tabla 3.2.3-1

Eficiencias Obtenidas (%)

	Atún con vegetales	Atún al natural	Atún en aceite
Mezclado perfecto:			
	76.33	83.48	72.60
No isotérmico:	78.80	77.33	70.42
	78.08	75.13	71.71
Isotérmico:	80.95	85.22	82.99
N = 2:			
	89.74	94.64	86.58
No isotérmico (real)	91.53	90.63	84.55
	91.25	88.83	85.74
Isotérmico:	89.75	93.37	91.49
Flujo ideal en pistón	98.57	99.69	99.22
	95.36	98.67	93.06
Letalidad (Método general)	95.78	97.80	91.59
(no isotérmico)	96.17	97.20	91.91

Se realizó un "análisis factorial" (30) para las eficiencias obtenidas con los tres modelos en operación no isotérmica (mezclado perfecto, dos tanques conectados en serie y método general) y con las tres formulaciones, para conocer el efecto que producían tanto en forma individual como su interacción.

Los resultados de este análisis estadístico mostraron que existen diferencias significativas en la eficiencia calculada con respecto a las tres formulaciones usadas. De la misma manera, se observaron diferencias significativas en las eficiencias calculadas con los tres modelos aplicados. En cuanto a la interacción de factores (formulaciones y modelos), se concluyó que no hubo influencia sobre la eficiencia ya que no existió diferencia significativa.

Los resultados de eficiencia (ver tabla 3.2.3-1) en la operación real ($N=2$, proceso no isotérmico) presentan un valor intermedio entre mezclado perfecto y flujo ideal en pistón, los cuales concuerdan con los modelos propuestos. Ya que si un PFR (reactor de flujo pistón) presenta eficiencias de 99 % y un tanque perfectamente mezclado en operación no-isotérmica presenta eficiencias del 70 al 83 % y si se considera una operación isotérmica, la eficiencia es mayor en un orden del 81 al 85 %.

Este aumento de eficiencia en la operación isotérmica respecto a la no-isotérmica, es debido a que para el cálculo de la eficiencia, no se hace uso de la historia térmica (curva de penetración de calor), solamente se emplea la temperatura que alcanza el esterilizador y que se mantiene constante durante el tiempo de proceso. Mientras que en la operación no-isotérmica se realiza el cálculo de la eficiencia empleando la temperatura en el punto frío del envase, pues éste no alcanza la temperatura del autoclave

inmediatamente, lo que ocasiona que la eficiencia se vea disminuída.

La eficiencia en la operación real ($N=2$, no isotérmico) fue del orden del 84 al 95 %, como lo muestra la tabla de eficiencias, lo cual es adecuado, pues teóricamente se sabe que una operación real siempre se encuentra entre un PFR y un CSTR (extremos ideales), ya que jamás una operación real se ajustará a estos modelos.

Para $N=1$ tanque, el tiempo de proceso es igual al tiempo de residencia total, por lo tanto para $N=2$ tanques en serie, el tiempo de residencia promedio para cada tanque es el tiempo de proceso dividido por 2.

También se observaron diferencias estadísticamente significativas en la eficiencia para $N=2$ tanques en operación no-isotérmica, ya que fue menor para atún en aceite, comparada con las otras formulaciones. Esta disminución es debida a que el aceite protege a los microorganismos, impidiendo la penetración de calor y por lo tanto los hace menos vulnerables (28). En este caso la muerte de microorganismos puede aumentarse prolongando el tiempo de proceso.

Comparando las eficiencias obtenidas usando la técnica estímulo-respuesta con las reportadas de letalidad obtenidas mediante el método general, se pudo observar que existe una correspondencia bastante aceptable, aunque estadísticamente se hayan encontrado diferencias. Estas diferencias pueden explicarse de la siguiente manera: la eficiencia para $N=2$ tanques operando no-isotérmicamente, podría elevarse hasta un 7 %, si se calculara la cantidad que aportan los períodos de levante y enfriamiento. Ya que como se mencionó anteriormente, la limitante de la ecuación 1.2-18, es que ésta

sólo se puede usar a temperatura constante, es decir, únicamente durante el tiempo de proceso, pues durante este tiempo la cinética de muerte térmica de microorganismos es similar a una reacción química de primer orden; mientras que en los períodos de levante y de enfriamiento la cinética es desconocida, pues no se realiza a temperatura constante. Sin embargo, aunque la eficiencia se incrementara considerando estas etapas, el aumento resultaría ser sólo un bajo porcentaje.

Por lo anterior se puede considerar que la eficiencia global del esterilizador en condiciones normales de operación es de aproximadamente 90 %. Esta eficiencia está directamente relacionada con las características físicas del equipo, tales como geometría, zonas muertas, canalizaciones, circuitos cortos, etc. y con la destrucción microbiana o letalidad alcanzada en el proceso, la cual depende de los factores tiempo de proceso, gradiente de temperatura entre el punto frío del envase y el autoclave, características físicas del producto, Z , D , tipo de envase y medio de transmisión de calor. Ya que para la deducción de la ecuación 3.2.3-1 se involucran dichos factores.

CONCLUSIONES

- De acuerdo a la experiencia preliminar se encontró que los compuestos: NaCl, Anaranjado de metilo y NaOH, no resultaron adecuados para usarse como trazadores.
- El trazador seleccionado fue Rhodamina B, ya que los resultados de la experimentación preliminar mostraron que es de fácil manejo, no tóxico y altamente detectable mediante espectrofotometría, pues se obtuvo una máxima absorbancia de 1.00 a una longitud de onda de 555 nm (para concentraciones de 0.25 hasta 50 ppm). Cumpliendo de esta manera, con los requerimientos básicos de un trazador para realizar un experimento satisfactorio.
- La curva de calibración obtenida a esta longitud de onda óptima obedeció la ley de Beer.
- La aplicación del método experimental Estímulo-Respuesta en el esterilizador, para conocer su patrón de flujo, fue ampliamente satisfactorio. Encontrándose que el comportamiento del flujo dentro del esterilizador no se ajustó al modelo de dispersión, pues los valores del M_d fueron muy grandes; contrariamente, el patrón de flujo dentro del esterilizador sí se ajustó bastante bien al modelo de tanques en serie, de manera que el esterilizador pudo ser representado por 2 tanques de mezcla completa conectados en serie.
- Este comportamiento como 2 tanques en serie se reafirma al calcular la eficiencia del esterilizador, ya que teóricamente se sabe que un tanque de mezcla perfecta tiene eficiencias bajas y un PFR tiene eficiencias mayores. Mientras que la eficiencia calculada para el esterilizador

empleado tuvo un valor intermedio.

- La eficiencia para la operación real del esterilizador (85-95 %) presenta un valor intermedio entre las eficiencias obtenidas usando modelos ideales, que son mezclado perfecto (70-83 %) y un flujo ideal en pistón (99 %), lo cual concuerda con los modelos propuestos, ya que una operación real nunca se ajusta exactamente a estos modelos ideales.
- No obstante el no haber considerado las etapas de levante y de enfriamiento en el método que involucra la técnica Estimulo-Respuesta, las eficiencias calculadas por este método mostraron una muy buena concordancia con respecto a las calculadas empleando el método general a partir de una historia térmica. De esta manera, la eficiencia real del esterilizador en condiciones normales de operación se puede considerar del orden del 90 %.
- La eficiencia para atún en aceite fue menor, tanto para $N=2$ en operación no-isotérmica como para la obtenida por el método general, debido a la acción protectora que ejerce el aceite sobre los microorganismos, lo cual impide una adecuada penetración de calor.
- De acuerdo a la revisión bibliográfica y a la experiencia realizada, la metodología descrita en este trabajo puede ser aplicada a otros tipos de problemas, por ejemplo, para garantizar la preservación de propiedades nutritivas y organolépticas de un producto.

APENDICE

CORRIDA II

Tabla A - 1

t(min)	T (%)	A	C(ppm)
0.00	100.00	0.000	0.00
0.25	97.00	0.013	0.08
0.50	39.50	0.403	2.04
0.75	16.50	0.783	3.99
1.00	11.00	0.959	4.89
1.25	10.00	1.000	5.10
1.50	13.00	0.886	4.52
1.75	13.00	0.886	4.52
2.00	15.00	0.824	4.20
2.25	17.00	0.770	3.92
2.50	19.50	0.710	3.61
2.75	22.00	0.658	3.34
3.00	23.50	0.629	3.20
3.50	28.00	0.553	2.81
4.00	34.00	0.469	2.37
4.50	40.00	0.398	2.01
5.00	46.00	0.337	1.70
5.50	51.50	0.288	1.45
6.00	56.00	0.252	1.26
6.50	62.50	0.204	1.02
7.00	64.00	0.194	0.97
7.50	71.00	0.194	0.73
8.00	74.00	0.131	0.64
8.50	78.00	0.108	0.52
9.00	80.50	0.094	0.45
9.50	83.50	0.078	0.37
10.00	85.50	0.068	0.32
11.00	89.00	0.051	0.23
12.00	92.00	0.036	0.16
13.00	95.00	0.022	0.09
14.00	97.00	0.013	0.04

T= Transmitancia (%)

A= Absorbancia

C= Concentración del trazador

CORRIDA II. E(t) vs. t

Tabla A - 2

t (min)	E=(C/Q) (min ⁻¹)
0.00	0.000
0.25	0.004
0.50	0.101
0.75	0.198
1.00	0.243
1.25	0.253
1.50	0.224
1.75	0.224
2.00	0.209
2.25	0.195
2.50	0.179
2.75	0.166
3.00	0.159
3.50	0.139
4.00	0.118
4.50	0.100
5.00	0.084
5.50	0.072
6.00	0.063
6.50	0.051
7.00	0.048
7.50	0.036
8.00	0.032
8.50	0.026
9.00	0.022
9.50	0.018
10.00	0.016
11.00	0.011
12.00	0.008
13.00	0.004
14.00	0.002

CORRIDA II. E(θ) vs. θ

Tabla A - 3

θ [-] [*]	E(θ) [-]
0.00	0.000
0.070	0.014
0.139	0.365
0.209	0.712
0.279	0.874
0.348	0.909
0.418	0.817
0.487	0.750
0.557	0.750
0.627	0.700
0.696	0.644
0.766	0.597
0.836	0.571
0.975	0.501
1.114	0.424
1.253	0.360
1.393	0.303
1.532	0.259
1.671	0.226
1.811	0.182
1.949	0.173
2.089	0.131
2.228	0.115
2.368	0.094
2.507	0.080
2.646	0.066
2.786	0.057
3.064	0.041
3.343	0.028
3.621	0.015
3.899	0.007

[-]^{*} adimensional

CORRIDA I

Tabla A - 4

t (min)	E (l/min)
0.00	0.000
0.25	0.000
0.50	0.191
0.75	0.252
1.00	0.274
1.25	0.259
1.50	0.248
1.75	0.220
2.00	0.205
2.25	0.188
2.50	1.173
2.75	0.158
3.00	0.156
3.50	0.129
4.00	0.107
4.50	0.090
5.00	0.076
5.50	0.062
6.00	0.059
6.50	0.045
7.00	0.039
7.50	0.034
8.00	0.031
8.50	0.023
9.00	0.020
9.50	0.018
10.00	0.014
11.00	0.012
12.00	0.008
13.00	0.005

CORRIDA III

Tabla A - 5

t (min)	E (1/min)
0.00	0.000
0.25	0.000
0.50	0.047
0.75	0.261
1.00	0.327
1.25	0.301
1.50	0.290
1.75	0.264
2.00	0.243
2.25	0.225
2.50	0.193
2.75	0.180
3.00	0.163
3.50	0.136
4.00	0.111
4.50	0.093
5.00	0.074
5.50	0.060
6.00	0.050
6.50	0.042
7.00	0.030
7.50	0.026
8.00	0.020
8.50	0.018
9.00	0.015
9.50	0.010
10.00	0.009
10.50	0.007
11.00	0.005
12.00	0.002
13.00	0.001
14.00	0.001
15.00	0.000
16.00	0.000

CORRIDA IV

Tabla A - 6

t (min)	E (l/min)
0.00	0.000
0.25	0.000
0.50	0.058
0.75	0.195
1.00	0.316
1.25	0.324
1.50	0.303
1.75	0.270
2.00	0.243
2.25	0.228
2.50	0.201
2.75	0.179
3.00	0.162
3.50	0.135
4.00	0.107
4.50	0.090
5.00	0.076
5.50	0.062
6.00	0.054
6.50	0.037
7.00	0.033
7.50	0.027
8.00	0.021
8.50	0.018
9.00	0.014
9.50	0.010
10.00	0.009
10.50	0.007
11.00	0.005
12.00	0.004
13.00	0.001
14.00	0.001
15.00	0.000
16.00	0.000

CORRIDA V

Tabla A - 7

t (min)	E (l/min)
0.00	0.000
0.25	0.000
0.50	0.185
0.75	0.265
1.00	0.298
1.25	0.307
1.50	0.298
1.75	0.273
2.00	0.241
2.25	0.213
2.50	0.202
2.75	0.185
3.00	0.163
3.50	0.138
4.00	0.112
4.50	0.082
5.00	0.070
5.50	0.054
6.00	0.046
6.50	0.036
7.00	0.028
7.50	0.022
8.00	0.016
8.50	0.014
9.00	0.010
9.50	0.009
10.00	0.007
11.00	0.005
12.00	0.003
13.00	0.002
14.00	0.001
15.00	0.000

CORRIDA VI

Tabla A - 8

t (min)	E (l/min)
0.00	0.000
0.25	0.000
0.50	0.143
0.75	0.295
1.00	0.341
1.25	0.341
1.50	0.326
2.00	0.287
2.25	0.246
2.50	0.233
2.75	0.213
3.00	0.196
3.50	0.156
4.00	0.132
4.50	0.106
5.00	0.089
5.50	0.068
6.00	0.054
6.50	0.045
7.00	0.037
7.50	0.029
8.00	0.024
8.50	0.017
9.00	0.015
9.50	0.011
10.00	0.010
11.00	0.005
12.00	0.003
13.00	0.002
14.00	0.001
15.00	0.000

CORRIDA VII

Tabla A - 9

t (min)	E (1/min)
0.00	0.000
0.25	0.032
0.50	0.137
0.75	0.245
1.00	0.298
1.25	0.307
1.50	0.298
1.75	0.286
2.00	0.259
2.25	0.231
2.50	0.207
2.75	0.184
3.00	0.161
3.50	0.145
4.00	0.108
4.50	0.089
5.00	0.073
5.50	0.054
6.00	0.045
6.50	0.033
7.00	0.026
7.50	0.021
8.00	0.015
8.50	0.012
9.00	0.009
9.50	0.007
10.00	0.004
11.00	0.003
12.00	0.001
13.00	0.000
14.00	0.000

CORRIDA VIII

Tabla A - 10

t (min)	E (1/min)
0.00	0.000
0.25	0.000
0.50	0.097
0.75	0.178
1.00	0.254
1.25	0.277
1.50	0.254
1.75	0.235
2.00	0.288
2.25	0.221
2.50	0.202
2.75	0.188
3.00	0.175
3.50	0.142
4.00	0.122
4.50	0.109
5.00	0.078
5.50	0.066
6.00	0.054
6.50	0.045
7.00	0.041
7.50	0.027
8.00	0.026
8.50	0.021
9.00	0.015
9.50	0.015
10.00	0.010
10.50	0.007
11.00	0.006
12.00	0.003
13.00	0.002
14.00	0.001
15.00	0.000

CORRIDA IX

Tabla A - 11

t (min)	E (1/min)
0.00	0.000
0.25	0.000
0.50	0.252
0.75	0.300
1.00	0.312
1.25	0.300
15.0	0.269
1.75	0.252
2.00	0.233
2.25	0.216
2.50	0.187
2.75	0.172
3.00	0.167
3.50	0.132
4.00	0.104
4.50	0.089
5.00	0.062
5.50	0.060
6.00	0.041
6.50	0.031
7.00	0.030
7.50	0.018
8.00	0.014
8.50	0.012
9.00	0.010
9.50	0.009
10.00	0.006
10.50	0.004
11.00	0.004
12.00	0.001
13.00	0.000

CORRIDA X

Tabla A -12

t (min)	E (1/min)
0.00	0.000
0.25	0.000
0.50	0.182
0.75	0.263
1.00	0.306
1.25	0.288
1.50	0.267
1.75	0.262
2.00	0.249
2.25	0.225
2.50	0.205
2.75	0.182
3.00	0.163
3.50	0.146
4.00	0.114
4.50	0.094
5.00	0.076
5.50	0.059
6.00	0.039
6.50	0.039
7.00	0.025
7.50	0.020
8.00	0.017
8.50	0.012
9.00	0.010
9.50	0.007
10.00	0.005
10.50	0.004
11.00	0.002
12.00	0.001

HISTORIA TERMICA DE ATUN CON VEGETALES

Tabla B - 1

tiempo (min)	Temp. en el punto frío (°C)	RT (°C)
1	60.0	0.0
2	60.5	74.7
3	61.0	81.9
4	61.8	85.6
5	62.9	89.5
6	64.5	93.3
7	66.4	96.5
8	68.6	100.1
9	70.9	103.1
10	73.9	107.1
11	76.5	110.5
12	79.3	114.4
13	82.0	115.2
14	84.9	115.9
15	88.0	115.8
16	90.8	115.3
17	93.5	115.0
18	96.1	115.0
19	98.3	115.0
20	100.5	115.2
21	102.6	115.5
22	104.6	115.9
23	106.2	116.0
24	107.4	115.9
25	108.5	115.8
26	109.3	116.0
27	110.1	116.0
28	110.8	116.2
29	111.3	116.1
30	111.8	116.4
31	112.3	116.0
32	112.8	116.3
33	113.1	116.2
34	113.5	115.9
35	113.9	115.6
36	114.1	115.4
37	114.4	115.3
38	114.6	115.3
39	114.7	115.9
40	114.8	116.0
41	114.9	115.9

42	115.1	115.9
43	115.2	116.2
44	115.3	116.0
45	115.4	115.8
46	115.5	115.9
47	115.6	116.0
48	115.7	116.0
49	115.7	115.7
50	115.8	115.8
51	115.9	116.4
52	115.9	116.7
53	115.9	115.6
54	116.0	115.6
55	116.0	115.7
56	116.0	115.7
57	116.1	115.5
58	116.1	115.6
59	116.1	115.6
60	116.1	115.5
61	116.1	115.5
62	116.1	115.4
63	116.1	115.4
64	116.1	115.4
65	116.1	115.7
66	116.1	115.6
67	116.1	115.6
68	116.1	115.7
69	116.1	115.5
70	116.1	115.7
71	116.1	115.7
72	116.1	115.4
73	116.1	115.4
74	116.1	115.5
75	116.1	115.5
76	116.1	115.3
77	116.1	115.4
78	116.1	115.3
79	116.1	115.4
80	116.1	115.3
81	116.1	115.4
82	116.1	115.4
83	116.1	115.3
84	116.0	115.1
85	116.0	112.3
86	116.0	68.3
87	115.2	46.4
88	114.0	39.1

89	109.6	35.9
90	105.2	34.1
91	99.7	34.6
92	93.9	32.4
93	88.0	30.9
94	82.6	31.0
95	77.4	31.5
96	72.7	31.1
97	68.7	30.7
98	65.0	31.1
99	62.1	30.2
100	62.1	30.3
101	56.8	30.1

BIBLIOGRAFIA

1. Levenspiel, O. (1981) Ingeniería de las Reacciones Químicas. Cap. 9. p.p. 277-347. Ed. Reverté, Barcelona, España.
2. Scalzo, A.M., Dickerson, R.W. Jr., Read, R.B. Jr. and Parker, R.W. (1969). Residence Times of Egg Products in Holding Tubes of Egg Pasteurizers. Food Technology (23) p.p. 678-681.
3. Rao, M.A. and Loncin, M. (1974). Residence Time Distribution and its Role in Continuous Pasteurization. Part I and Part II. Lebensm.-Wiss. u. Technol. 7(1): 5-17.
4. Taeymans, D., Roelans, E. y Lenges, J. (1985). Influence of Residence Time Distribution on the Sterilization Effect in a Scraped-Surface Heat Exchanger Used for Processing Liquids Containing Solid Particles, en IUFOST, Symposium on Aseptic Processing and Packaging of Foods., September 9-12 1985. Tylosand Sweden. p.p. 100-107.
5. Bateson, R.N., (1971). The Effect of Age Distribution on Aseptic Processing, Chem. Eng. Progr. Symp. Ser., 108 (67) 44-52.
6. Davidson, V.J., Paton, D., Diosandy, L.L., and Spratt, W.A. (1983). Residence Time Distributions for Wheat Starch in a Single Screw Extruder. J. of Food Sci., (48):1157-1161.

7. Bounie, D. (1988). Modelling of the Flow Pattern in a Twin-Screw Extruder Through Residence Time Distribution Experiments. *J. of Food Eng.* (7):223-246.
8. Olkku, J., Antila, J., Heikkienenn, J. and Linko, P. (1980). Residence Time Distribution in a Twin-Screw Extruder. In. *Food Process Eng., Food Processing Systems*. Vol. 1. Ed. P. Linko, V. Malkki, J. Olkku and J. Larinkariels. Applied Sc. London. p.p. 791-794.
9. Van Zuilichem, D.J., Jager, T., Stolp, W., and Swart, J.G. (1988). Residence Time Distribution in Extrusion Cooking. Part I, II, III, IV. *J. of Food Eng.* (7); (145-158, 192-210); 8(109-127, 157-172).
10. Cholette, A. and Cloutier, L. (1959). Mixing Efficiency Determinations for Continuous Flow Systems. *The Canadian J. of Chem. Eng.* 105-112.
11. Hubbard, D.W. and Patel, H. (1971). Hydrodynamic Measurements for Imperfect Mixing Processer: Newtonian Fluids. *Aiche J.* 6(17): 1387-1393.
12. Wolf, D. and Resnick, W. (1963). Residence Time Distribution in Real Systems. *I&EC Fundamentals.* 4(2): 287-293.
13. Spies, W.E.L., Grünwald, Th. and Hefft, M. (1986). Residence-Time Behaviour of Depp-Frozen Food Chain. *Food Eingingering and Process Applications*. Vol.2. Cap. 5. p.p. 67-77. Ed. Elsevier Applied Science

Publishers, London and New York.

14. Dankwerts, P.V. (1953). Continuous Flow Systems, Distribution of Residence Times. Chem. Eng. Sci., 2,1.
15. Loncin, M. and Merson, R.I. (1971). Food Engineering. Cap.9. p.p. 271-308. Ed. Press.
16. Valle, V.P. (1986). Aspectos de Calidad en el Procesamiento Térmico de Alimentos. Curso de Procesamiento Térmico de Alimentos. Julio 7-11. Univ. Autónoma de Sn. Luis Potosí, S.L.P., México.
17. Wen, C.Y. and Fan, L.T. (1988). Models for Flow Systems and Chemical Reactors. Cap. 2. p.p. 9-49. Chemical Processing and Engineering an International Series. Eds. L.F. Albright, R.N. Maddox and J.J. Macketta. Marcel Dekker, Inc. Vol.3. New York.
18. Levenspiel, O. and Smith, W.K. (1957). Chem. Eng. Sci, 6, 227.
19. Ball, C.O. and Olson, F.C.W. (1957). Sterilization in Food Technology. Mc. Graw-Hill Book Co., Inc, New York.
20. Levenspiel, O. and Bischoff, K.B. (1963). Patterns of Flow in Chemical Process Vessels, in Advances in Chemical Engineering, 4, 95-198. Eds. Drew, T.P., Hoopes, J.W. Jr. and Vermeulen, T. Academic Press, New York.

21. Himmelblau, D.M. and Bischoff, K.B. (1968) "Process Analysis and Simulation-Deterministic Systems", Jhon Wiley and Sons, New York.
22. Wehner, J.F. and Wilhem, R.H. (1956). Chem. Eng. Sci., 6, 89.
23. Willard, H.H., Merritt, L.L. Jr. and Dean, J.A. (1981). Métodos Instrumentales de Análisis. Ed. CECSA, México, D.F.
24. Ayres, G.H. (1987). Análisis Químico Cuantitativo. Ed. Harla, Madrid, España.
25. Schales, O. and Schales, S.S. (1941). Biol. Chem. 140, 879.
26. Colour Idex (1956). Supl. 1963. The Society of Dyers and Colourists. The American Association of Textile Chemists and Colorist.
27. American Society for Testing and Materials. (1984). Annual Book of ASTM Standards. 1916 Reace Street/Philadelphia, PA. 19103.
28. Bernal, A.A., (1988) Adecuación Tecnológica en México para el procesamiento de Atún en Envase de Vidrio. División de Alimentos, Envase y Embalaje. Documento interno. LANFI. Edo. de México.
29. Eklund, M.W., (1982). Significance of Clostridium Botulinum in Fishery Products Preserved Short of Sterilization. Food Technology. 107-112.

30. Daniel, W. (1985). Bioestadística: Base para el análisis de las ciencias de la salud. Ed. Limusa, México.