

Efecto de la composición y las variables de operación en la desodorización de aceites vegetales



AUTORES: LORENA E. MATEOS¹, ROBERTO E. ECHARTE¹ y GUILLERMO H. CRAPISTE¹
e-mail: lmateos@plapiqui.edu.ar

1) PLAPIQUI Universidad Nacional del Sur - CONICET. Bahía Blanca, Argentina.

Resumen / Abstract

En este trabajo, se desarrolló y resolvió numéricamente un modelo para la simulación de un desodorizador batch de aceites vegetales. El modelo consiste principalmente en un conjunto de ecuaciones diferenciales ordinarias, que representan la eliminación por destilación con vapor de los distintos ácidos grasos libres y otros componentes menores del aceite como monoglicéridos, diglicéridos y tocoferoles, incluyendo la cinética de formación de isómeros trans. El modelo se completa con correlaciones para calcular las propiedades de equilibrio de los distintos compuestos y ecuaciones para evaluar las propiedades físicas. El modelo permite estudiar el efecto del tipo y composición del aceite y de las variables operativas sobre la eficiencia del proceso y la calidad del producto.

In this work, a simulation model of a vegetable oil deodorizer batch was developed and solved numerically. The model mainly consists of a set of ordinary differential equations that represent the elimination, by steam distillation, of different free fatty acids and other minor components of oil such as monoglycerides, diglycerides and tocoferols, including the kinetics of trans isomers formation. The model is completed with correlations to calculate the equilibrium properties of the different compounds and equations to assess the physical properties. The model allows studying the effect of the composition and type of oil and the effect of operational variables on the efficiency of the process and product quality.



Palabras claves / Key words

Desodorización, aceites, ácidos grasos libres, tocoferoles, isómeros trans.

Deodorization, oils, free fatty acids, tocoferols, trans isomers.

Introducción

La desodorización es la última etapa del proceso de refinado de aceites vegetales y está orientada a eliminar los ácidos grasos libres y productos volátiles que confieren sabores y olores indeseables a los aceites comestibles. La desodorización se basa en la gran diferencia de volatilidades entre los triglicéridos mayoritarios del aceite y las sustancias que se desea eliminar. Se realiza por un proceso de destilación y arrastre con vapor a temperaturas relativamente altas y bajas presiones.

La utilización de un gas inerte o vapor de arrastre, aumenta la vaporización y reduce la temperatura necesaria para la destilación. La aplicación de bajas presiones durante la operación, protege el aceite caliente de la oxidación atmosférica, reduce el daño térmico y la hidrólisis del aceite por el agua y la cantidad necesaria de vapor.

Durante el proceso, también se eliminan parcialmente otros componentes importantes de los aceites, como tocoferoles, tocotrienoles, esteroides y ésteres grasos. Además, pueden formarse isómeros

trans y originarse pérdidas de triglicéridos por arrastre o degradación térmica e hidrolítica (Winters, 1994). Para poder analizar los procesos de desodorizado, optimizar sus condiciones operativas y / o aumentar la calidad y valor agregado de sus productos y subproductos, es necesario contar con información completa de las corrientes y con modelos adecuados de simulación para las unidades de proceso (Balchen y Col., 1999).

El objetivo del presente trabajo ha sido el desarrollo y resolución numérica de un modelo para la simulación de un

desodorizador batch de aceites vegetales que permita estudiar el efecto del tipo de material y las variables operativas sobre la eficiencia del proceso y la calidad del producto.

. Materiales y Métodos

El modelo matemático desarrollado consiste principalmente en un conjunto de ecuaciones diferenciales ordinarias que representan la eliminación por destilación o arrastre con vapor de los distintos ácidos grasos y otros componentes menores del aceite. Se considera a los triglicéridos como no volátiles y como compuestos volátiles a los ácidos grasos libres principales (palmítico, esteárico, oleico, linoleico y linolénico) un monoglicérido y un diglicérido representativos y el tocoferol.

Los balances de masa en el equipo pueden ser expresados como:

. Aceite :

$$\frac{dW}{dt} = -\frac{\dot{S} \cdot \sum Y_i^V}{1 - \sum Y_i^V}$$

. Componente volátil *i*:

$$\frac{dX_i}{dt} = \frac{\dot{V}}{W} Y_i^V - \frac{dW}{dt} \frac{X_i}{W}$$

. Vapor de desodorizado :

$$\dot{V} = \frac{\dot{S}}{1 - \sum Y_i^V}$$

W representa la cantidad de aceite en el batch, *S* el flujo de vapor de entrada, *V* el flujo de salida del desodorizado, *X_i* e *Y_i* la fracción del componente *i* (ácidos palmítico, esteárico, oleico, linoleico, linolénico, monoglicérido, diglicérido o tocoferol) en el aceite y en la corriente de salida y *t* el tiempo.

La ecuación de equilibrio que relaciona las composiciones entre el líquido y el vapor está dada por:

$$Y_i^V = K_i X_i \quad \text{con} \quad K_i = \frac{\gamma_i P_i^o(T)}{P_T} E$$

K_i es la constante de equilibrio, *γ_i* el coeficiente de actividad, *P_i^o(T)* la presión de vapor del compuesto puro *i* a la temperatura del sistema *T*, *P_T* es la presión total del sistema y *E* es un factor de eficiencia para el proceso de desodorización.

Las presiones de vapor de los distintos componentes se calcularon a partir de expresiones obtenidas de la bibliografía (Daubert y Col., 1993; Willner y Col., 1997; Ceriani y Meirelles, 2004), existiendo en todos los casos una dependencia exponencial entre la presión de vapor y la temperatura del sistema. En la Figura 1, se muestran las presiones de vapor de los principales ácidos grasos y otros componentes característicos de un aceite, lo que permite observar la volatilidad relativa de los compuestos que se deben tener en cuenta en la simulación. Los triglicéridos pueden ser considerados prácticamente como no volátiles por su baja presión de vapor, mientras que los diglicéridos y en mayor medida los esteroides, los tocoferoles y los monoglicéridos, pueden ser parcialmente eliminados durante el proceso.

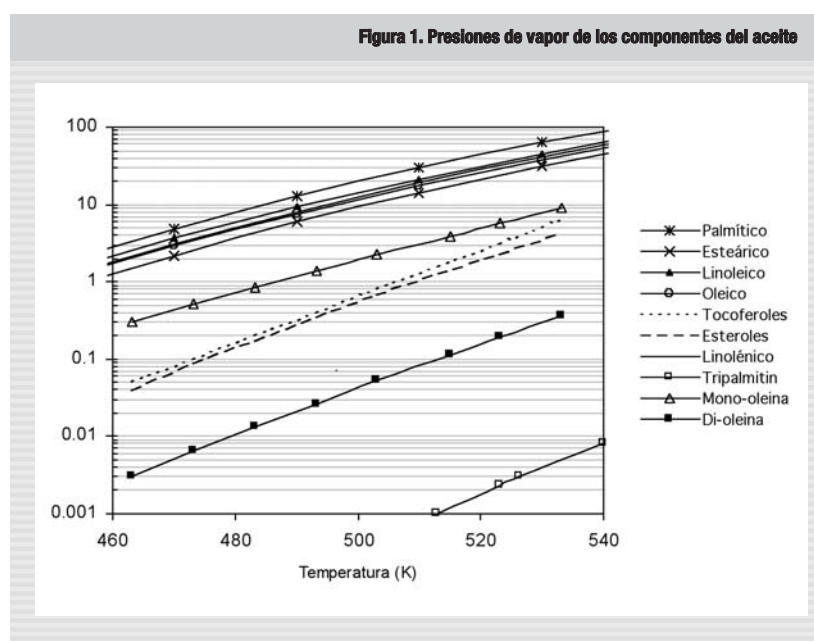
En general, los compuestos que confieren sabores y olores indeseables a los aceites sin desodorizar, tienen menor presión de vapor que los ácidos grasos.

De modo que cuando el contenido de los ácidos grasos libres se reduce a menos de 0.01 - 0.03 %, la mayoría de estos productos volátiles son eliminados en la desodorización.

Se realizó una predicción de los coeficientes de actividad para una mezcla multicomponente, considerando que los ácidos grasos, el monoglicérido y el diglicérido están infinitamente diluidos en el aceite o triglicérido. Los ácidos grasos que forman la molécula del mono, di y triglicérido se variaron de acuerdo al aceite seleccionado.

Para predecir los coeficientes de actividad a dilución infinita de los distintos componentes, se utilizó un modelo a contribución grupal tipo UNIFAC. Este modelo utiliza parámetros que caracterizan las interacciones entre pares de grupos estructurales, obtenidos a partir de datos experimentales de equilibrio de fases, para estimar coeficientes de actividad de otros sistemas que contienen los mismos grupos funcionales (Foco y Col., 1996). En la Figura 2, se presentan los resultados de la predicción para distintos componentes de interés, en función de la temperatura.

Los ácidos grasos insaturados pueden



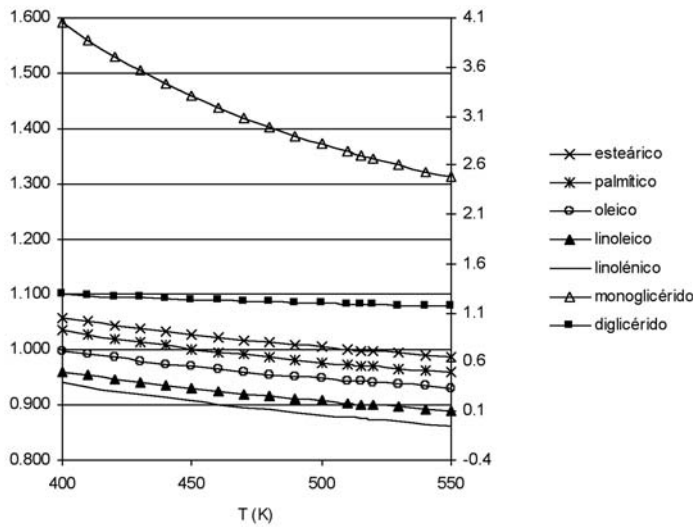
presentar diferentes configuraciones geométricas, aunque en los aceites vegetales están naturalmente en la forma cis. Durante la desodorización, por efectos de la temperatura y el tiempo de procesamiento, se forman cantidades variables de ácidos grasos trans. Esta transformación es común a todos los ácidos grasos insaturados y es proporcional al grado de

insaturación. Las reacciones de isomerización geométrica del ácido linoleico y linolénico, pueden ser representadas por una cinética de primer orden con una constante de isomerización que varía con la temperatura de acuerdo a la ley de Arrhenius (Hénon y Col., 1999).

El modelo fue resuelto en forma numéri-

ca a través de un programa de simulación, utilizando subrutinas específicas de la librería ISML para resolver el sistema de ecuaciones diferenciales. Además, el programa cuenta con distintas subrutinas para el cálculo de propiedades de los componentes y de las corrientes de proceso (presiones de vapor, peso molecular, coeficientes de actividad); así como también para la cinética de isomerización.

Figura 2. Coeficientes de actividad de los componentes

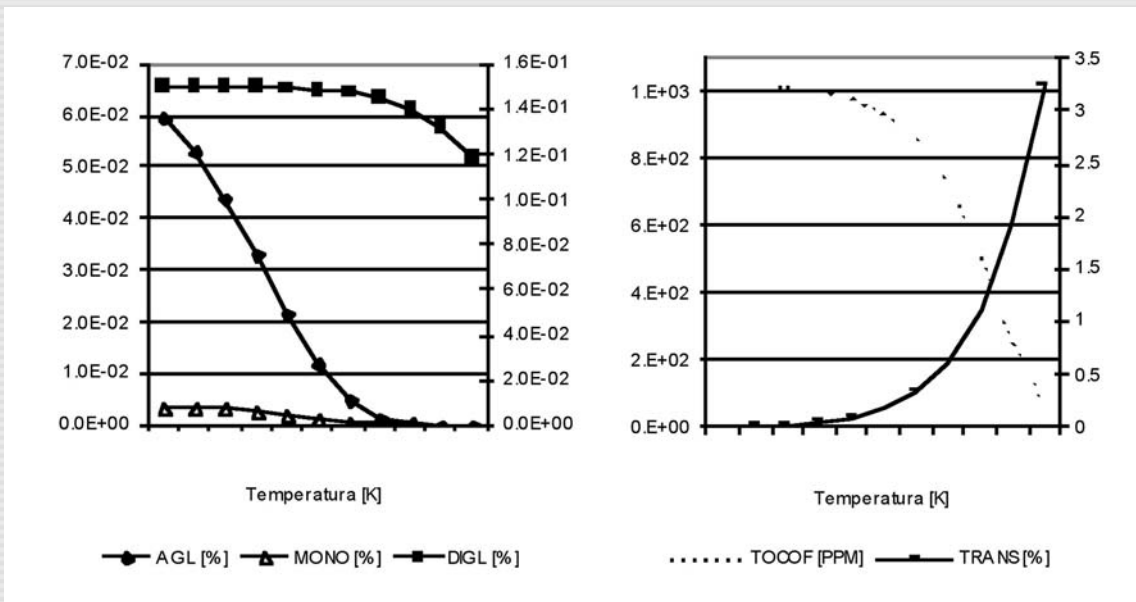


Resultados y discusión

La composición inicial del aceite a desodorizar influye en la concentración final de compuestos menores, la cantidad de isómeros trans generados y en menor medida en el porcentaje de ácidos grasos eliminados. La velocidad de arrastre o porcentaje de eliminación de los ácidos grasos libres decrece en el siguiente orden: Linoleico, oleico, palmítico, esteárico y linolénico. La formación de isómeros trans es mayor en los aceites con mayor concentración de poliinsaturados, como soja y canola, dado que la constante de isomerización del linolénico es varias veces superior a la del linoleico.

En la Figura 3, se muestra la concentración final de ácidos grasos libres, mono y

Figura 3. Efecto de la temperatura de desodorización en aceite de soja



diglicéridos, tocoferoles e isómeros *trans* en el aceite, en función de la temperatura de operación para la desodorización de aceite de soja durante 30 minutos en un equipo batch ($P = 600$ Pa). Al aumentar la temperatura, disminuye la composición final de cada compuesto en el aceite, ya que aumentan las presiones de vapor, pero la funcionalidad es diferente para los distintos compuestos.

A mayores temperaturas de operación, se incrementa significativamente la formación de isómeros *trans* y la pérdida de tocoferoles, generándose un compromiso entre la eficiencia del proceso para la eliminación de los ácidos grasos libres y la calidad del aceite tratado.

En la Figura 4, se puede ver la influencia de la presión total de operación para la

desodorización de aceite de girasol durante 30 minutos en un equipo batch ($T = 515$ K). Al aumentar la presión del sistema, aumenta la composición final de cada compuesto, pero la presión de trabajo afecta fundamentalmente la extracción de los componentes de mayor volatilidad, en especial los ácidos grasos libres.

En la Figura 5, se resume el efecto combi-

Figura 4. Efecto de la presión en la desodorización de aceite de girasol

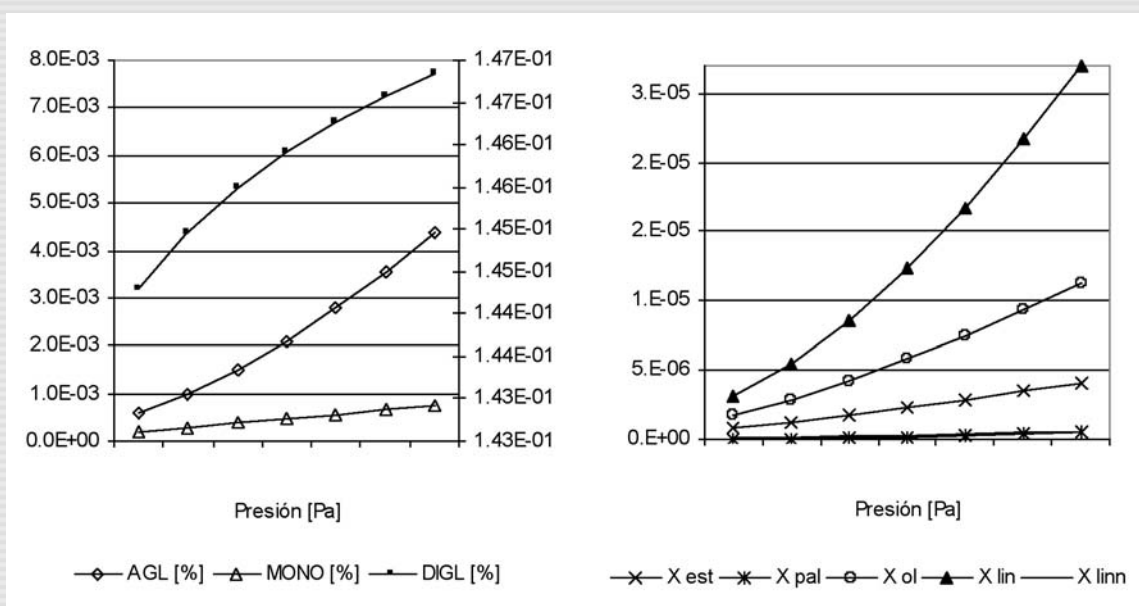
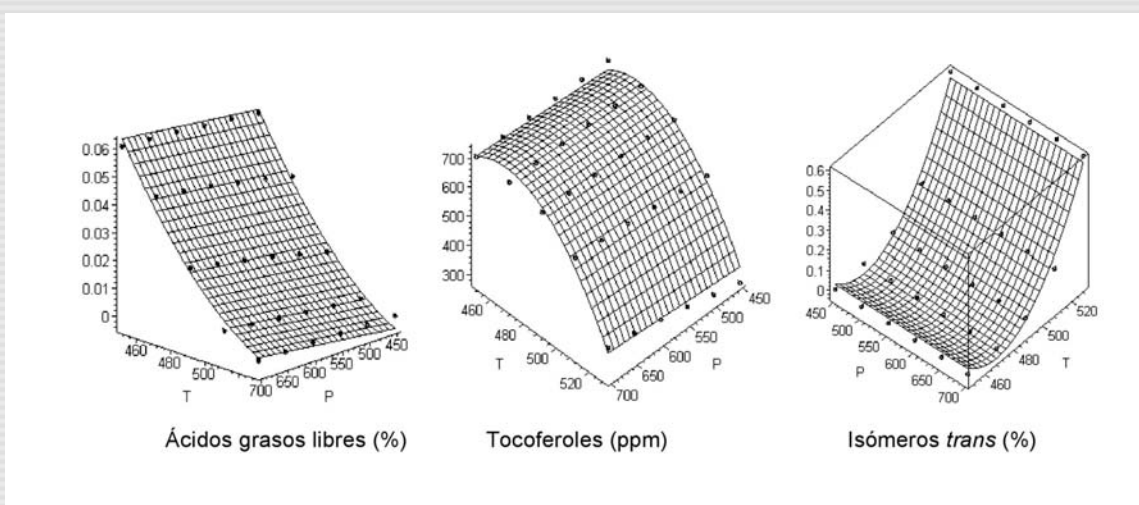


Figura 5. Efecto de la presión en la desodorización de aceite de girasol



nado presión - temperatura en la concentración final de ácidos grasos libres, tocoferoles y e isómeros trans en aceite de girasol desodorizado. Puede observarse que el aumento de la temperatura de desodorización, tiene una influencia mucho mayor que la reducción en la presión de operación, que el efecto de la presión es más importante sobre la eliminación de los ácidos grasos libres y que la pérdida de tocoferoles y la generación de isómeros trans puede ser relevante a altas temperaturas.

Si se analiza el efecto de la alimentación de vapor, se puede observar que al aumentar el caudal de vapor, aumenta la velocidad de arrastre de los componentes volátiles, por lo que disminuye su concentración final en el aceite. A partir de ciertos valores límites, un incremento del caudal de vapor no modifica sustancialmente la eficiencia de la desodorización.

Las predicciones del modelo, son compa-

rables favorablemente con los escasos datos experimentales encontrados en la bibliografía. Como trabajo a futuro, se plantea la obtención de datos experimentales propios a escala piloto y / o la recopilación de datos de planta a fines de validar el modelo y realizar un ajuste del mismo en el caso de ser necesario.

En conclusión, el modelo desarrollado predice satisfactoriamente el comportamiento de los desodorizadores batch, constituyéndose en una herramienta de utilidad para la optimización del proceso. Permite estudiar el efecto del tipo y composición del aceite, el diseño del equipo y las distintas variables de operación sobre la eficiencia del proceso, la composición del destilado y la calidad del aceite desodorizado.



Bibliografía

. Balchen, S., Gani, R. y Adler - Nielsen, J. Deodorization principles. Stripping efficiency in cross

flow and counter - current operations. Inform, 10(3): 245 - 262 (1999).

. Ceriani R.y Meirelles J.A. Predicting vapor - liquid equilibria of fatty systems. Fluid Phase Equilibria. 215, 227-236 (2004).

. Daubert T.E., Danner R.P., Sibul H.M. y Stebbins C.C. Physical and Thermodynamic Properties of Pure Chemicals. Data Compilation. AIChE, New York. 1993.

. Foco G., Bermudez A. y Bottini S. Infinite dilution activity coefficients in mono -, di -, and tripalmitin and palmitic Acid. J. Chem. Eng. Data. 41, 1071 - 1074 (1996).

. Hénon G., Kemény Z., Recseg K., Zwobada F. y Kovari K. Deodorization of vegetable oils. Part I: Modelling the geometrical isomerization of polyunsaturated fatty acids. JAOCS. 76(1), 73-81 (1999).

. Willner Th; Jeb U. y Weber K. Effect of process parameters on the balance of tocopherols in the production of vegetable oils. Fett / Lipid, 99(4), 138 - 147 (1997).

. Winters, R.L. Valor y utilización de los destilados del proceso de desodorización en el procesamiento de aceites comestibles. Aceites y Grasas. 4 (17), 54 (1994).