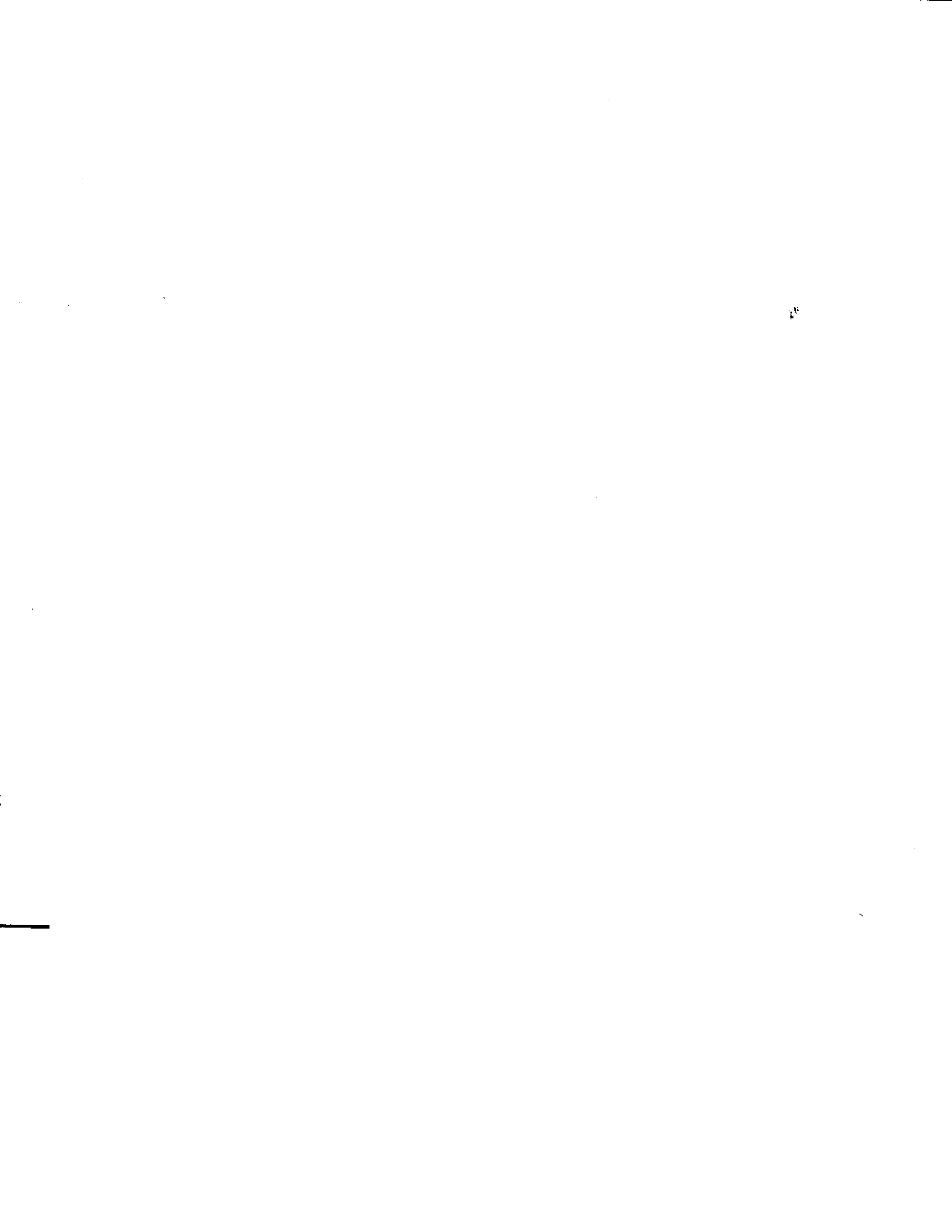


UNIVERSIDAD DEL VALLE DE GUATEMALA
FACULTAD DE CIENCIAS Y HUMANIDADES
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA

**Implementación del análisis fisicoquímico en la determinación
de las pérdidas de la recuperación de glicerina, en una planta
continua de saponificación**

HERMAN GUSTAVO WYSS RESTREPO

GUATEMALA, 2003



**IMPLEMENTACIÓN DEL ANÁLISIS FÍSICOQUÍMICO EN LA
DETERMINACIÓN DE LAS PÉRDIDAS DE LA RECUPERACIÓN
DE GLICERINA, EN UNA PLANTA CONTINUA DE
SAPONIFICACIÓN**

BIBLIOTECA
DE LA
UNIVERSIDAD DEL VALLE DE GUATEMALA

UNIVERSIDAD DEL VALLE DE GUATEMALA
FACULTAD DE CIENCIAS Y HUMANIDADES
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA

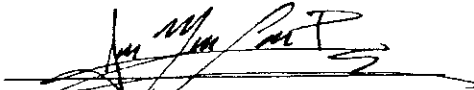
**Implementación del análisis fisicoquímico en la determinación
de las pérdidas de la recuperación de glicerina, en una planta
continua de saponificación**

HERMAN GUSTAVO WYSS RESTREPO


TRABAJO DE GRADUACIÓN PRESENTADO PARA OPTAR AL
GRADO ACEDÉMICO DE INGENIERÍA QUÍMICA

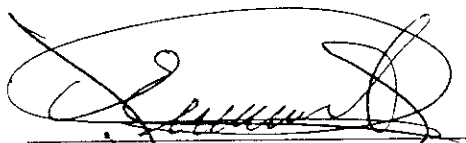
GUATEMALA, 2003

Vo. Bo.

(f) 
Ing. Aida Cárcamo
Asesora

Terna Examinadora

(f) 
Ing. Aida Cárcamo

(f) 
Ing. Eduardo Calderón García

(f) 
Ing. Cristian Rossi Sosa

19 de febrero de 2003

Fecha de Aprobación: _____

RESUMEN

La recuperación de glicerina es considerada regularmente un proceso secundario en una planta de continua de saponificación y en general para la empresa manufacturera de jabón. Si bien el jabón de tocador es el principal producto en términos de ventas para la empresa, la glicerina producida en la planta de saponificación, representa un gran ahorro en relación con la compra de esta materia prima para ser utilizada en otros procesos industriales. En el estudio se muestra que por kilo de glicerina producida en la planta, la empresa ahorra un 49.06% respecto al precio de un proveedor externo.

El presente estudio se orienta hacia la implementación del control fisicoquímico en las distintas etapas del proceso de recuperación de glicerina. El estudio incluye inicialmente la actualización de los procedimientos analíticos a métodos modernos que permitan la obtención de resultados confiables y exactos que sean útiles para la operación de la planta de recuperación de glicerina.

En la segunda parte del estudio se determinan los puntos estratégicos de control donde se analiza el contenido del producto en proceso. El mayor porcentaje de rendimiento posible en la recuperación de glicerina solamente puede ser alcanzado si se mantiene el proceso en control según las condiciones preestablecidas que se presentan en el estudio para cada etapa del proceso. Los resultados experimentales se basan en las principales variables a controlar en cada etapa, como el contenido de glicerol, alcalinidad y cloruros presentes. De acuerdo a los resultados obtenidos del contenido del producto en proceso, se pudo determinar, que en la etapa de evaporación donde existe el mayor porcentaje de pérdida en el proceso.

ÍNDICE GENERAL

	PÁGINA
RESUMEN.....	IV
ÍNDICE DE FOTOGRAFÍAS.....	VIII
ÍNDICE DE GRÁFICAS	IX
ÍNDICE DE TABLAS.....	X
GLOSARIO.....	XI
I. INTRODUCCIÓN.....	1
II. ANTECEDENTES	2
A. Antecedentes históricos.....	2
B. Evolución del proceso.....	2
C. Producción de glicerina.....	5
D. Especificaciones de calidad de la glicerina.....	6
E. Reacción de saponificación.....	11
F. Descripción de la materia prima.....	12
1. Sebo y aceite.....	12
2. Soda cáustica.....	14
3. Sal.....	15
G. Proceso de recuperación de glicerina.....	16
1 Acondicionamiento del sebo y del aceite.....	16

2. Saponificación.....	17
3. Lavado.....	18
4. Tratamiento de la lejía.....	21
5. Evaporación.....	23
6. Recuperación de sal.....	26
6. Destilación.....	28
7. Acabado.....	31
III. JUSTIFICACIÓN.....	34
IV. OBJETIVOS.....	36
A. Objetivos generales.....	36
B. Objetivos específicos.....	36
V. PROBLEMA A RESOLVER.....	37
VI. METODOLOGÍA.....	38
A. Revisión de estándares de laboratorio.....	38
B. Determinación de puntos estratégicos de control.....	38
C. Análisis fisicoquímico.....	41

VII. RESULTADOS.....	43
A. Implementación del control fisicoquímico.....	43
B. Actualización de procedimientos de análisis.....	47
C. Patrones y parámetros estándar.....	53
D. Resultados experimentales.....	53
VIII. DISCUSIÓN	61
IX. CONCLUSIONES.....	67
X. RECOMENDACIONES.....	68
XI. BIBLIOGRAFÍA.....	69
XII. APÉNDICES	71
1. Fórmulas para la obtención de resultados fisicoquímicos	71
2. Datos fuente de resultados fisicoquímicos.....	72
3. Fuentes de pérdida y acciones correctivas.....	77
4. Tolerancia de pérdida.....	80
5. Costo de recuperación de 1 Kg de glicerina grado alimenticio.....	82
6. Gráficas de control según balances de masa del departamento de producción.....	86
7. Nomenclatura.....	87
8. Propiedades químicas.....	88
9. Propiedades físicas.....	89
10. La degradación microbiológica de la glicerina.....	90
11. Especificación de la glicerina según la farmacopea estadounidense.....	92

ÍNDICE DE FOTOGRAFÍAS

1. Fotografía del tanque de sebo.....	13 [*]
2. Fotografía del tanque de aceite de palmiste.....	13
3. Fotografía del filtro de sebo y aceite.....	17
4. Fotografía del molino homogenizador.....	17
5. Fotografía del reactor de saponificación.....	17
6. Fotografía del enfriador.....	18
7. Fotografía de la columna de lavado.....	19
8. Fotografía del tanque de almacenamiento de lejía tratada.....	21
9. Fotografía de los filtros prensa de lejía tratada.....	23
10. Fotografía del evaporador de doble efecto.....	24
11. Fotografía de los saleros de los evaporadores.....	27
12. Fotografía de la caja de sal.....	27
13. Fotografía del destilador.....	29
14. Fotografía de la descarga del destilador.....	30
15. Fotografía del filtro prensa de glicerina blanqueada.....	32

ÍNDICE DE GRÁFICAS

1. Diagrama del proceso de saponificación.....	33 [*]
2. Gráfica del control del contenido de glicerol en lejía final.....	55
3. Histograma del control del contenido de glicerol en lejía final.....	55
4. Gráfica del control del contenido de cloruros en lejía final.....	56
5. Histograma del control del contenido de cloruros en lejía final.....	56
6. Gráfica del control del contenido de alcalinidad de lejía final.....	57
7. Histograma del control del contenido de alcalinidad de lejía final.....	57
8. Gráfica del control del contenido de cloruros en lejía tratada.....	58
9. Histograma del control del contenido de cloruros en lejía tratada.....	58
10. Gráfica del control del contenido de glicerol en glicerina cruda.....	59
11. Histograma del control del contenido de glicerol en glicerina cruda.....	59
12. Gráfica del control del contenido de glicerol en glicerina destilada.....	60
13. Histograma del control del contenido de glicerol en glicerina destilada....	60
14. Producción de glicerina en año en curso.....	86

ÍNDICE DE TABLAS

1. Procedimientos de producción de glicerina natural y sintética.....	5
2. Especificaciones británicas de glicerina cruda.....	10
3. Especificaciones británicas de glicerina refinada.....	10
4. Composición de distintos tipos de grasas y aceites.....	13
5. Condiciones de operación de los evaporadores de doble efecto.....	25
6. Composición de la transformación de lejía tratada en glicerina cruda en las 2 etapas de evaporación.....	26
7. Frecuencia de análisis fisicoquímicos en la planta de saponificación.....	42
8. Patrones de laboratorio.....	53
9. Contenido de glicerol y ácido grasos libres en sebo y aceite.....	54
10. Análisis fisicoquímicos de la lejía final.....	72
11. Análisis fisicoquímicos de la lejía Níger.....	73
12. Análisis fisicoquímicos de la lejía tratada.....	74
13. Análisis fisicoquímicos de la glicerina cruda.....	74
14. Análisis fisicoquímicos de la glicerina destilada.....	75
15. Análisis fisicoquímicos de la glicerina blanqueada.....	75
16. Control de la concentración de salmuera.....	75
17. Densidad de glicerina en la evaporación en la evaporación y destilación... 76	76
18. Tolerancia de pérdida en la recuperación de glicerina.....	82

GLOSARIO

EL propósito de este glosario es definir los términos técnicos usados frecuentemente en la recuperación de la glicerina, incluyendo los términos usados en este documento. ^{iv}

Acabado: La etapa del proceso de recuperación de la glicerina en la cual la glicerina destilada del primer y Segundo recibidor es blanqueada con cartón activado y se diluye con agua al contenido especificado de glicerina.

AGL: Ácidos grasos libres, impurezas inevitables en la glicerina destilada y terminada.

Agua dulce: El licor acuoso que contiene glicerina, esencialmente libre de sal, proveniente del desdoblamiento térmico de las grasas y aceites.

Arrastre: El escape continuo de pequeñas cantidades de líquido del evaporador o del destilador, acumulados en forma de niebla, a la tubería de cola del equipo durante el proceso.

Destilación: La etapa del proceso de recuperación de la glicerina que consiste en destilar la glicerina cruda con la ayuda de vapor de agua a alta temperatura y baja presión absoluta para obtener la glicerina purificada.

Evaporación: La etapa del proceso de recuperación de la glicerina que consiste en evaporar (realmente destilar) el agua de las soluciones de agua-glicerina-sal (lejías tratadas). Con relación a la Destilación, la temperatura del proceso es más baja y la presión absoluta es más alta.

Glicerina: El propano-1,2,3-triol que se recupera de la lejía gastada o del agua dulce (obtenida del desdoblamiento de grasas) o sintetizada a escala industrial. Una sustancia que se aproxima pero no llega a una pureza del 100%.

Glicerina cruda: El producto de la etapa de Evaporación, que se compone de:

- Glicerina alrededor de 80%
- Agua alrededor de 10%
- Sal alrededor de 10%
- MONG 2.5% máximo
- TMG 0.5% máximo

Glicerol puro: 100% propano-1,2,3-triol. Debido a sus propiedades físicas no se produce a escala industrial.

Lejía de glicerina: Una solución acuosa de glicerina y sal proveniente de cualquiera de las etapas del proceso de fabricación del jabón mediante la saponificación de las grasas y aceites.

Lejía gastada: Lejía que contiene glicerina proveniente del sistema de lavado, contra corriente con lejía, efectuado después de la saponificación de las grasas y aceites en el proceso de fabricación del jabón.

Lodos de Destilación: La masa viscosa y alquitranosa, que queda en el destilador "Destillation Foots" después de una operación de destilación. Consiste de poliglicerol, otras sustancias químicas no-volátiles formadas durante la destilación por la degradación térmica y termo-catalítica de la glicerina, impurezas no volátiles presentes en la glicerina cruda, y algo de glicerina que quedó atrapada en el lodo.

Lodo del filtro prensa: La torta del filtro que se deshecha después del Tratamiento de la lejía.

MONG: Materia orgánica no-glicerol.

OR: Residuo Orgánico.

Poliglicerol: El componente orgánico, viscoso, de alto peso molecular, de los lodos de destilación, que se forma principalmente por la polimerización térmica y termo catalítica de la glicerina durante la Destilación.

ppm: Partes por millón.

psi: Abreviación del inglés "pounds per square inch" (libras por pulgada cuadrada).

psig: Abreviación del inglés "pounds per square inch gage" (libras por pulgada cuadrada sobre la presión atmosférica).

Recuperación de Glicerina: El proceso industrial de recuperación de la glicerina a partir de la lejía gastada o del agua dulce (obtenida del desdoblamiento de grasas).

SAP: «System Application Product» Software que se utiliza para manejo de inventarios en una industria.

Sobre-ebullición: El escape de grandes cantidades de líquido del evaporador o del destilador, en forma de espuma y/o líquido a la tubería de cola del equipo durante el proceso.

SPI: Procedimiento operativo estandar "Standard operative instrucion"

TMG: Trimetileno Glicol (1,3-propanodiol), un producto de la degradación de la glicerina.

USP: Farmacopea americana.

I. INTRODUCCIÓN

El proceso de recuperación total ha sido usado durante décadas en la industria de la saponificación de grasas y aceites para extraer glicerina del jabón húmedo, evaporar el agua y separar la sal cristalizada y, finalmente, obtener glicerina en forma de alta pureza por medio del proceso de destilación por vapor. En la planta de estudio el equipo de recuperación de glicerina es muy antiguo, y factores de presupuesto han conducido a concesiones perjudiciales en los programas de mantenimiento y reemplazo del equipo, al igual que el suministro de suficiente experiencia en la operación del proceso. Como resultado no se recuperan grandes cantidades de glicerina y esto compromete la rentabilidad de la categoría del jabón de tocador. Para poder aumentar la eficiencia es necesario realizar un estudio de la planta para determinar las fuentes de pérdida del proceso. Tomando en cuenta lo anterior, se analizará el proceso durante un total de treinta días en los que se estarán controlando distintas variables en puntos estratégicos del proceso. La metodología utilizada consistirá en la determinación del porcentaje de glicerol, porcentaje de alcalinidad y porcentaje de cloruros en lejías. Determinación del porcentaje de glicerol en glicerina cruda, destilada y blanqueada, además determinación del los ácido grasos libres y glicerol libre en sebo y aceite. El estudio realizado busca evitar que continúe la pérdida de glicerina en la planta de recuperación, desarrollando procedimientos analíticos los cuales deben permitir el control adecuado de las propiedades químicas de producto, así como la validación de los análisis fisicoquímicos según las guías existentes dentro de la empresa.

II. ANTECEDENTES

A. Antecedentes históricos

El jabón es talvez la primera sustancia manufacturada con la cual entramos en contacto en nuestras vidas. No existe una clara evidencia del uso de jabón para higiene personal en la era anterior a Cristo. Existen dos citas que aparecen en el antiguo testamento “Aunque te laves con lejía, y amontones jabón sobre ti, la mancha de tu pecado permanecerá aún delante de mi, dijo Jehová el señor.”, dice el Libro de Jeremías. (Austin, 1988) Existen dudas de si esta cita se refiere a verdadero jabón. Se sugiere que posiblemente se refiere a una lejía hecha al mezclar la ceniza de una planta alcalina con agua o posiblemente una forma de arcilla grasa.(Freije, 1990) Este punto de vista es apoyado por la segunda mención, en la última página del Antiguo Testamento, en el libro de Malaquías, en la cual dice “ Porque El es como fuego purificador, y como jabón de lavadores.”(Kirk, 1983) Se sugiere que un tipo de jabón fue hecho en Babilonia en el año 2800 AC al hervir grasas con cenizas, pero probablemente fue únicamente utilizada para lavar ropa. El historiador romano Plinio el Viejo describió las diversas formas de jabones duros y blandos que contenían colorantes, conocidos como *rutilandis capillis*, que utilizaban las mujeres para limpiar sus cabellos y teñirlos de colores brillantes.(Kunton, 1996) Éste pudo haber sido utilizado como pomada para el cabello en vez de como jabón. (La Santa Biblia, 1960)

B. Evolución del proceso

Al final de siglo XIII, cuando la industria del jabón fue introducida en Italia por Francia, la mayoría de jabones era producida a partir de sebo de cabra y con ceniza de haya como sustancia alcalina. Los franceses, tras varios experimentos, utilizaron algunos métodos para hacer jabón a partir de aceite de oliva en lugar de utilizar grasas animales y alrededor del año 1500 introdujeron sus descubrimientos en Inglaterra. La industria jabonera en Inglaterra creció rápidamente. (Londres, 1974)

En 1783, el químico sueco Carl Wilhelm Scheele accidentalmente simuló la reacción que ocurre en el presente en el método de manufactura de jabón hirviendo, produciéndose una sustancia dulce. Schelle la llamó a la sustancia "Ölsüss" este principio fue llamado el principio dulce de la grasa. Pero fue gracias al químico francés Michel Eugen Chevreul (1786) que se estudió la química del jabón y se identificó el "principio dulce" como el común denominador de las grasas y aceites para convertirse en glicerina. En 1823 Chevreul descubrió que las grasas simples no se combinan con sustancias alcalinas para producir jabón, sino que primero se forman ácidos grasos y glicerol. Mientras tanto la manufactura de jabón fue revolucionada en 1791 por el químico francés Nicholas Leblanc, quien inventó un proceso para obtener carbonato de sodio o soda a partir de salmuera. La sal fue hecha reaccionar con ácido sulfúrico concentrado produciendo sulfato de sodio, el cual fue luego calentado con carbón y cal para dar carbonato de sodio. El siguiente gran desarrollo fue logrado por el químico estadounidense Hamilton Young Castner (1858). Buscando medios para producir soda cáustica, Castner lo logró utilizando un cátodo de mercurio para efectuar la electrólisis de salmuera para producir soda cáustica, cloruros e hidrógeno. Su invento fue patentado en 1892. Por otro lado un químico australiano llamado Carl Keller patentó un proceso similar aunque menos efectivo en 1892. Castner y Kellner fundaron una compañía llamada Castner-Kellner Alcaly Company en 1895 y pronto iniciaron la construcción de una planta de 46 acres en West Point, Runcorn cerca de la Unión Salinera. La Unión Salinera acordó abastecer a la planta Castner-Kellner con 10,000 galones de salmuera al día para que esta produjera 6,300 toneladas de soda cáustica pura y 13,500 toneladas de detergente al año. Estos conocimientos prepararon el terreno para la gran expansión de la manufactura de jabones al final de ese siglo. (Londres, 1998)

La expansión de la producción de jabón se inicia en Inglaterra. Andrew Pears fue uno de los primeros en preocuparse por la calidad del jabón. En 1789 inició la producción de un jabón transparente en su fábrica. En 1865 su nieto, Francis Pears, se asoció para formar la compañía A & F Pears. La compañía fue galardonada con el primer lugar en la gran exhibición de jabón en 1862. Al final de la primera guerra

mundial hubo una expansión global y se consolidó la producción de jabón en Europa. La compañía A & W Pears se unió con la fábrica Lever Brothers y otras compañías como Gossage's and Hudson's, Vinolia Company, Hazlehurst & Sons of Runcorn, Christopher Thomas & Bros Ltd of Bristol, Erasmic Co, John Knight Ltd, Price's, D&W Gibbs y Joseph Watson & Sons. (Mitchell, 1927)

Hasta mediados de la década de los 1920 se abrieron grandes industrias jaboneras. Los métodos de manufactura de jabones involucraban hervir grasas y aceites con una solución cáustica en pailas abiertas de hasta 150 toneladas, seguidas por la adición de salmuera para separar el jabón de la lejía. El proceso dependía de operadores experimentados quienes, con base en su experiencia, juzgaban si se debía añadir más soda o salmuera para obtener un jabón en su punto. Al lavar en sucesivas ocasiones, el jabón es separado de la lejía y se puede recuperar la glicerina. El jabón se deja secar y se corta en barras para venderlas al consumidor. El concepto moderno de jabón cortado en forma cóncava no es logrado sino hasta la introducción de un proceso de secado que permite obtener viruta de jabón más pequeña. (Sinclair, 1958)

Mientras los métodos de producción de jabón se mejoran a través de las eras, el jabón aún sigue siendo vital en la sociedad moderna. Éste limpia los materiales y uno de sus componentes esenciales, la glicerina, humecta la piel y sus usos son muy amplios higiénicamente.

C. Producción de glicerina

La glicerina es un producto valioso proveniente de la saponificación de grasas y aceites naturales. También se produce comercialmente por el desdoblamiento de las grasas y aceites naturales en ácidos grasos y glicerina, y por síntesis a partir del propileno. En los últimos años, a medida que más y más glicerina natural se ha producido a partir de las grasas y aceites, la producción de glicerina sintética a partir del propileno, ha declinado. (Somerville, 1991)

La glicerina se puede producir por muy diversos métodos, de los cuales los siguientes son importantes: - por la saponificación de glicéridos (aceites y grasas) para producir jabón. - por la recuperación de glicerina como resultado de hidrólisis o división de grasas y aceites para formar ácidos grasos. - por la cloración e hidrólisis de propileno y otras reacciones de hidrocarburos petroquímicos.

Tabla 1: Procedimientos de producción de glicerina natural y sintética

Glicerina con agua dulce del hidrolizador	Glicerina a partir de petróleo
Evaporación de (efecto múltiple)	Purificación de propileno
Purificación con depositación	Cloración a cloruro de alilo
Destilación al vacío con vapor	Purificación y destilación
Condensación parcial	Cloración con HOCl
Decoloración (blanqueamiento)	Hidrólisis a glicerina
Filtración o purificación por intercambio iónico	Destilación

La glicerina puede ser recuperada como producto de la reacción de saponificación a partir de lejías de jabón. Normalmente estos materiales son purificados y la mayor parte del contenido de agua es evaporada bajo condiciones en las cuales no se evapora ninguna cantidad significativa de glicerol. La glicerina cruda es normalmente purificada por medio de destilación, algunas veces seguida de blanqueo u otros tratamientos. (Somerville, 1991)

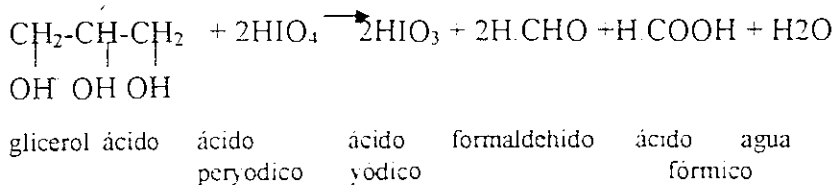
La glicerina se expende en varios grados, incluyendo USP, que son químicamente puros, contienen no menos de 95% de glicerol y son adecuados para resinas y otros productos industriales. El destilado amarillo se utiliza para ciertos procesos donde no es esencial un producto de alta pureza, por ejemplo, como lubricante en moldes para neumáticos. La glicerina se emplea en la fabricación, conservación, ablandamiento y humectación de gran cantidad de productos.

D. Especificaciones de calidad de la glicerina y pruebas analíticas

Es importante señalar algunos análisis y especificaciones importantes para la recuperación y refinamiento de la glicerina. Se debe señalar la importancia de estos análisis y considerar las implicaciones de los resultados obtenidos.

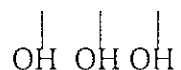
1. Contenido de glicerol

El contenido de glicerol puede ser estimado por distintos métodos. El método estándar es ahora la oxidación con ácido peryódico (peryodato de sodio en solución con solución de ácido acético). El glicerol se oxida a ácido fórmico de acuerdo a la siguiente reacción:

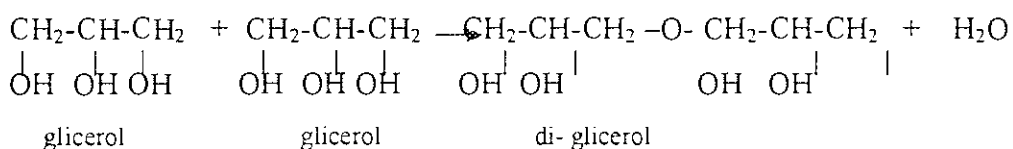


La cantidad del glicerol original presente en la muestra se determina por medio de la titulación de soda cáustica estándar del ácido fórmico formado bajo condiciones

controladas. Este análisis identifica como glicerol cualquier compuesto que contenga el grupo CH-CH-CH con tres carbonos



adyacentes, cada uno con un grupo hidroxilo. Tales compuestos incluyen, azúcares a alcoholes azucarados (sorbitol, etc), los cuales son encontrados en ocasiones en las que se contamina la glicerina con sustitutos encontrados en algunos alimentos, o añadidos con la intención de realizar un fraude. Por otro lado, el trimetilen glicol, 1,3 dihidroxypropano o 1,3 diol (TMG) y policeroles no se estiman como glicerol por este análisis. El TMG aparece en algunas glicerinas crudas producidas a partir de grasas de baja calidad las cuales han sido almacenadas deficientemente, o de lejías las cuales han sido almacenadas en condiciones que permiten la destrucción del glicerol por microorganismos. Además de la destrucción de glicerol, el TMG en la glicerina cruda puede causar problemas en las operaciones de refinación. Los poligliceroles son formados al calentar el glicerol bajo ciertas condiciones, particularmente en la presencia de alcalinidad u otros catalitos. La reacción es de tipo:



Para muchos propósitos el contenido de glicerol de las glicerinas refinadas se estima por medio de la determinación de la gravedad específica (15°C/15°C), o densidad relativa medida a 20°C/20°C, y se hace referencia a tablas que dan las propiedades de soluciones glicerol puro con agua. La presencia de otras sustancias puede interferir con la precisión de los resultados obtenidos. (Willcox, 1993)

2. Contenido de Ceniza

El porcentaje de materia orgánica e inorgánica se determina por medio del porcentaje de cenizas. En el caso de glicerinas refinadas, se añade una pequeña cantidad de ácido sulfúrico para producir ceniza sulfonada

Por muchos años se han comprobado cantidades importantes de impurezas en glicerinas crudas por medio de la determinación del porcentaje de residuos, el residuo

que queda luego de la vaporización del glicerol a 160°C. El residuo orgánico (OR) se determina restando el porcentaje de ceniza del porcentaje de residuo total.

Más recientemente, los residuos orgánicos han sido reemplazados por el porcentaje de material orgánico no glicerol (MONG) que se define como $100 - (\text{ceniza} + \text{glicerol} + \text{agua})\%$. El glicerol se determina por medio de peryodato y agua por el método de Karl Fisher. La determinación del porcentaje de residuo total es tediosa y muy sujeta a error, así que el MONG es más aconsejable. Los resultados obtenidos por OR o MONG son muy similares para muchas glicerinas crudas, pero existen algunas diferencias. (Willcox, 1993)

3. Contenido de nitrógeno

El nitrógeno orgánico que proviene de materiales proteínicos se encuentra en ocasiones hasta en un 0.5% en glicerinas de mala calidad por saponificación de grasas de baja calidad, aunque es normal tener un 0.025-0.15% de nitrógeno. Las glicerinas con un contenido de nitrógeno alto tienden a dar destilados con malos olores y colores. Muchos compuestos nitrogenados han sido encontrados a bajas concentraciones en tales destilados con 2-pireridona, una sustancia tóxica. Lavar las grasas con ácido sulfúrico antes de que se separen no ayuda mucho, pero el blanqueo con tierras absorbentes es más aconsejable. (Willcox, 1993)

4. Contenido de arsénico

En muchas especificaciones de glicerina se encuentran concentraciones de arsénico. Hace un tiempo existía un problema de utilización de este ácido sulfúrico contaminado con arsénico. Actualmente ya no existe este problema de contaminación. (Willcox, 1993)

5. Determinación de ácidos grasos libres y ésteres en glicerinas refinadas

El contenido de ácidos grasos y contenidos de éster en la glicerina refinada es importante, y la mayoría de especificaciones incluye la medición de la cantidad de soda cáustica que reacciona cuando la muestra es hervida con un exceso a condiciones estándar. Esto es llamado, absorción de soda expresado en mL de NaOH 10N absorbida en una prueba estándar. Ahora se llama comúnmente equivalentes de saponificación para todos los grados de glicerina refinada expresada como Na₂O absorbidos o mili equivalentes por 100 g. La presencia de ácidos grasos y ésteres en un destilado, usualmente afectan el olor y sabor. (Willcox, 1993)

6. Determinación de cloruros en glicerinas refinadas

La mayoría de especificaciones incluyen un análisis de cloruro de sodio basado en la reacción con nitrato de plata. Esto puede ser expresado como ppm máximas, o en términos que la turbidez producida sea nula o menor a un muestra control. (Willcox, 1993)

7. Otros análisis

Además del análisis de color, olor, azúcares, plomo y otros metales pesados incluidos en especificaciones generales, algunas industrias que compran glicerina requieren de otros análisis especiales para los propósitos que la necesiten. (Willcox, 1993)

8. Especificaciones de calidad de la glicerina cruda y refinada

Tabla 2 : Especificaciones británicas de glicerina cruda

	Glicerina cruda de lejía de jabón evaporada	Glicerina cruda de hidrólisis de grasas ^v
Glicerol % m/m (min)	80.0	88.0
Ceniza % m/m (máx)	10.0	1.0
MONG % m/m (max)	2.5	1.5
Propano 1,3 diol (máx)	0.5	0.5
Arsénico (ppm)	2.0	2.0
Azúcares (máx)	0.0	0.0
Agua % m/m (max)	10.0	-

Tabla 3 : Especificaciones británicas de glicerina refinada

	Glicerina grado técnico	Glicerina química pura
Glicerol %	> 99.0	> 99.0
Densidad relativa 20°C	1.261-1.264	1.261-1.264
Ceniza sulfonada %	<0.010	<0.010
Acidez meq/100g	<0.32	<0.064
Equivalentes de saponificación meq/100 g	-	<0.64
Metales pesados como plomo (ppm)	-	< 5.0
Plomo iónico como Pb (ppm)	-	< 1.0
Hierro como Fe (ppm)	<2.0	-
Arsénico como As (ppm)	< 0.010	<2.0
Cloruros como NaCl%	< 0.010	no-turbidez
Cloruros orgánicos	-	turbidez no mayor que

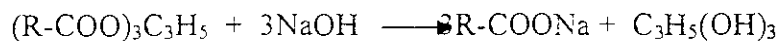
		el estándar
Azucares	-	0.0
Olor y sabor	ninguno	ninguno

E. Reacción de saponificación

La reacción básica para la formación de jabón es la saponificación. En términos generales, la reacción de saponificación es aplicable a cualquier reacción de hidrólisis alcalina de un éster.

El procedimiento se basa en dividir o hidrolizar la grasa, y neutralizar los ácidos grasos con una solución de soda cáustica después de una separación de la glicerina. Habitualmente las grasas y aceites comerciales no se componen del glicérido de un ácido graso en especial, sino de una mezcla. Sin embargo, es posible conseguir algún ácido graso individual de 90% de pureza para procesos especiales. Cuando el aceite o grasa se compone de tres moléculas de ácidos grasos, la grasa se denomina triglicérido.

El ácido carboxílico forma una sal de sodio con el hidróxido de sodio dando la reacción básica para la fabricación de jabón:



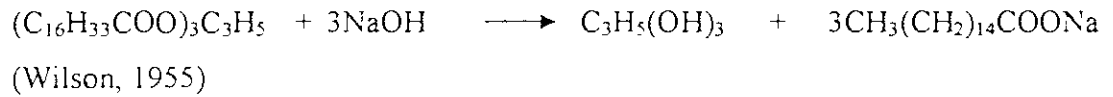
Grasa o aceite

Soda Cáustica

Jabón

Glicerina

La reacción específica utilizando ácido palmítico como material graso principal es:



Ácido palmítico

Soda Cáustica

Glicerina

Palmitato de sodio

iv

F. Descripción de la materia prima

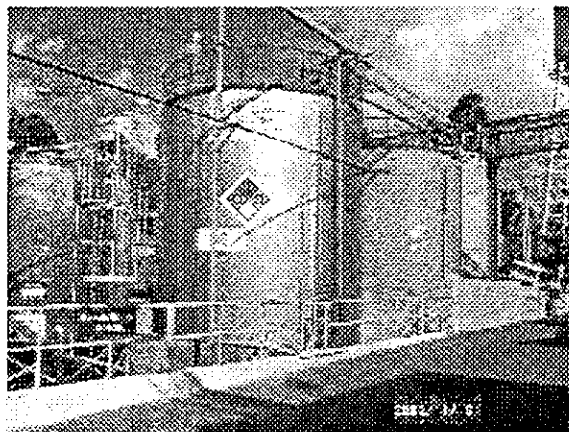
1. Sebo y aceite

El sebo es el principal material graso para la fabricación de jabón. Éste contiene los glicéridos mixtos de la grasa sólida proveniente de ganado, oveja, búfalo, etc. Se obtiene generalmente, por medio de vapor o hirviendo el tejido graso del animal. La calidad del sebo es un factor importante para la obtención de un producto final uniforme. En la planta de estudio, se mezcla sebo y aceite de palmiste en una proporción de 80% de sebo y 20% de aceite, ya que el jabón de sebo es un jabón duro y necesita la adición de otros aceites para darle la consistencia deseada al jabón. Sin embargo, el costo del aceite es elevado por lo que es preferible fabricar jabón con una relación de baja de aceite respecto al sebo desde el punto de vista económico.

Figura 1: Fotografía del tanque
tanque de sebo



Figura 2: Fotografía del
de aceite



El aceite de palmiste es ampliamente utilizado en la industria jabonera debido a que posee un alto contenido de ácido grasos y compuestos de glicerina. Cuando estos compuestos se tratan con soda cáustica, se descomponen formando glicerina y sal de sodio de los ácidos grasos.

Tabla 4: Composición de distintos tipos de grasas y aceites

Tipo de aceite	Reacción de saponificación	NaOH para completar rxn.	Acidos grasos totales	Contenido de glicerol
Coco	Rápida con calentamiento	18.1 %	59.3 %	13.9 %
Palma	Rápida con calentamiento	17.7 %	59.5 %	13.3 %
Sebo	Difícil	14.1%	60.5 %	10.3 %
Palmiste	Muy fácil	14.2%	60.9 %	11.4 %
Mani	Muy difícil	13.8 %	-	10.4 %

(Wilson, 1955)

El volumen de recuperación de glicerina depende estrictamente de las características de la materia prima que se utiliza para la fabricación del jabón. Por ello se describirá la calidad de la materia prima grasa en el momento que ingresa el proceso

Los contenidos de glicerol y ácidos grasos en las grasas utilizadas en la manufactura de jabón son requeridos para controlar el proceso y para calcular^v costos. Para muchos materiales grasos es posible conocer su composición de acuerdo a la calidad de materia prima que se adquiere, sin embargo es necesario realizar diversos análisis químicos para determinar la cantidad de glicerol y ácidos grasos presentes.

2. Soda Cáustica

La soda cáustica o hidróxido de sodio neutraliza los ácidos grasos contenidos en la materia grasa, para la formación de la sal de jabón. Esta materia se utiliza en solución al 50% ya que éste es un líquido muy corrosivo que podría provocar serios daños al equipo del proceso y al personal operativo de la planta. Además se reducen los costos de instalación de tanques de mezclado y equipos de instalación.

La concentración del hidróxido de sodio recibida es fácilmente cuantificable mediante una simple titulación ácido-base utilizando ácido clorhídrico como titulante. Además existen tablas con las que se puede relacionar la concentración de la solución agua con soda cáustica de acuerdo a su gravedad específica.

Para la reacción de saponificación es posible utilizar en lugar de hidróxido de sodio, potasa cáustica o hidróxido de potasio, sin embargo, estos jabones presentan una consistencia más blanda que los fabricados con soda cáustica.

3. Sal

El cloruro de sodio se utiliza en forma de salmuera para separar el jabón de la lejía gracias a su propiedad de insolubilidad en las soluciones acuosas de sal saturadas. Por ello es posible decantar la lejía por medio de un proceso simple, no costoso que consiste en lavar la mezcla de jabón y lejía con salmuera en contra corriente.

La concentración de NaCl en la salmuera que se utiliza para el lavado de jabón es de aproximadamente 20% a 25%. La sal se compra como cristales para poder preparar la salmuera en la planta. La pureza de la sal utilizada para el proceso esta entre 89% y 91% en peso. El resto es humedad, suciedad y pequeñas partículas de calcio y magnesio.

El parámetro principal de la salmuera es la densidad, debido a que por medio de ésta es posible determinar su concentración. Otra forma de análisis más exacta es realizar una titulación con nitrato de plata. Es deseable que la concentración se encuentre lo más cercano a 20% de manera constante, para evitar hacer modificaciones en la alimentación que afectan la relación de lavado.

G. Proceso de recuperación de glicerina

1. Acondicionamiento del sebo y del aceite

La materia grasa debe ser acondicionada por medio de distintas etapas antes de ingresar en el proceso ya que de esto depende la calidad de los productos finales de la saponificación como la viruta de jabón y la glicerina recuperada.

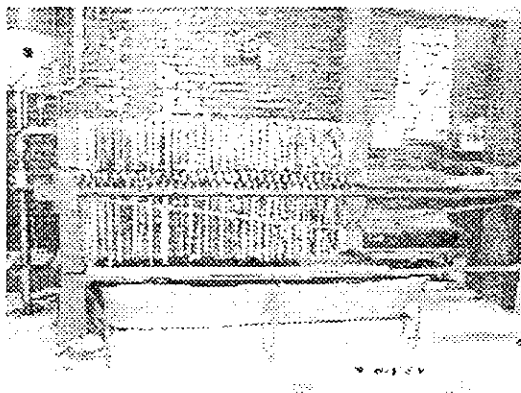
Refinación: se refina la grasa por medio de la adición de soda cáustica para mejorar la calidad del jabón a producir.

Desodorización: la desodorización se lleva a cabo al hacer pasar la materia grasa por carbón activado y luego mediante calentamiento al vacío.

Blanqueo: el blanqueo también es logrado gracias a la adición de una tierra adsorbente para poder obtener una viruta más clara. El tonsil es una arcilla activada, que retiene por medio de adsorción las impurezas.

Filtrado: En este caso las moléculas son las impurezas que lleva la materia grasa y la superficie del sólido (tonsil) las retiene, luego se procede a filtrar la mezcla en un filtro prensa en donde se separa la materia grasa y las tierras.

Figura 3: Fotografía del filtro de sebo y aceite



2. Saponificación

La mezcla de las materias primas ocurre inicialmente en un molino homogenizador, en donde la materia grasa es puesta en contacto con soda cáustica y una solución de agua y lejía de jabón. La materia jabonosa es puesta a recircular entre el molino y un reactor por medio de una bomba hasta que se complete la reacción de saponificación. La adición de una solución de lejía y agua es necesaria para controlar el nivel de cloruros en la mezcla reaccionante, la lejía se obtiene de la etapa de lavado, la cual será descrita posteriormente.

Figura 4: Fotografía del molino homogenizador

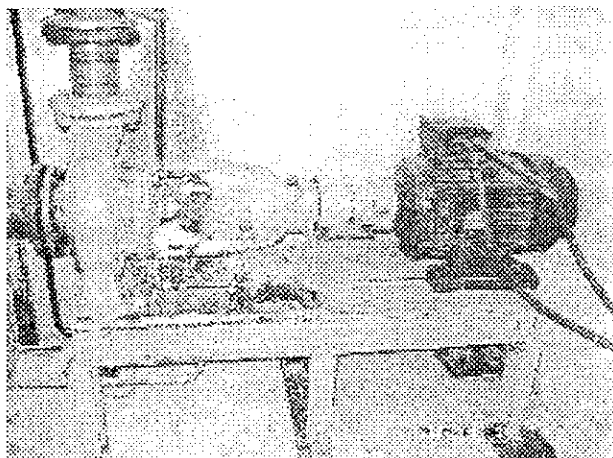
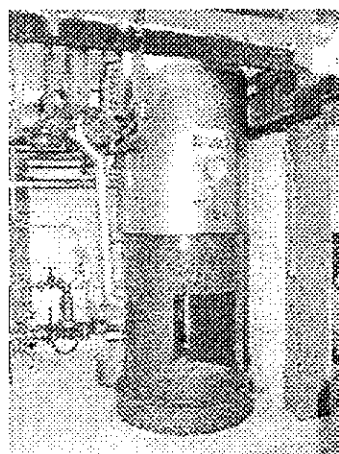
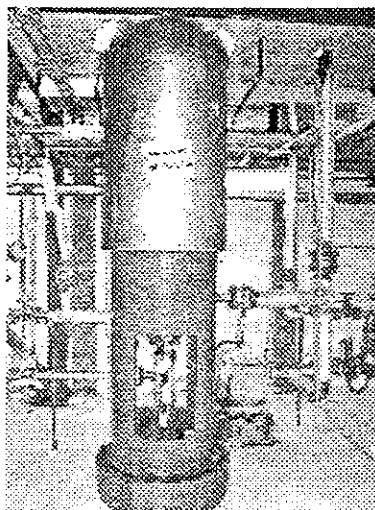


Figura 5: Fotografía del reactor de saponificación



Una porción de la materia jabonosa proveniente del reactor pasa a la etapa de enfriamiento. El jabón se hace recircular por una cámara que tiene en su interior un serpentín donde se pone en contacto el jabón con agua de enfriamiento y así reducir la temperatura a unos 75°C . Esto se hace para disminuir la solubilidad del jabón en el agua antes de la separación de la lejía en la etapa de lavado pues al disminuir la temperatura se reduce la solubilidad del jabón en agua.

Figura 6: Fotografía del enfriador

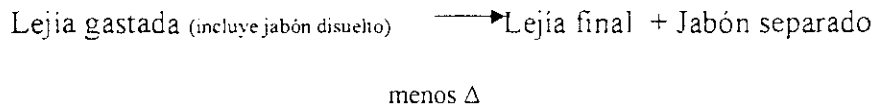


3. Lavado

La solución jabonosa contiene un alto contenido de glicerina que debe ser extraído, por lo que en esta etapa del proceso se hace pasar por una columna de lavado. Aquí se hace pasar en contracorriente, desde la parte superior de la columna, salmuera para que, gracias a la inmiscibilidad, del jabón con la sal, se pueda decantar gran parte de la lejía final. Cuando se agrega una cantidad de NaCl se produce un jabón graneado lo que significa que se forman dos fases. En una fase se encuentra el jabón y en la otra se encuentra una fase líquida compuesta de agua, salmuera y glicerol llamada lejía. La glicerina a recuperar, al ser un alcohol con tres grupos hidroxilos, es altamente soluble en agua y por lo tanto es arrastrada por la solución de lavado o salmuera.

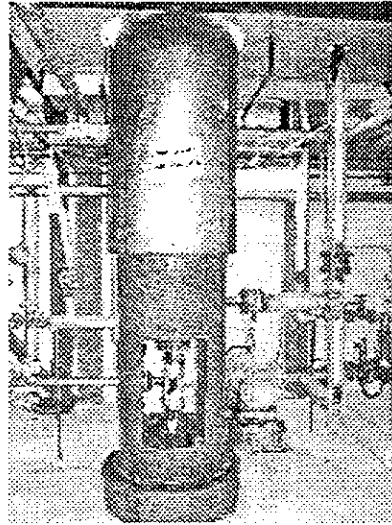
La separación de la lejía también sucede por medio de otro método no costoso que implica permitir que la lejía se enfríe. Mientras más baja la temperatura, más disminuye la concentración límite de lejía en la cual el jabón ya no es soluble en lejía. Así, mientras más se enfríe la lejía gastada, mayor es la tendencia del jabón disuelto de separarse de la lejía, y más económica la etapa siguiente de la recuperación de glicerina, en la cual se agregan sustancias químicas, para separar químicamente cualquier jabón remanente como ácidos grasos libres y jabones de metales pesados. (Woolatt, 1985)

La reacción principal de la etapa de lavado, puede entonces expresarse por medio de la siguiente ecuación:



La lejía final se encuentra en la parte inferior de la columna de lavado y el jabón se encuentra en los platos superiores. El jabón separado contiene inevitablemente pequeñas cantidades de glicerina disuelta. Por otro lado, la lejía final contiene agua y sal. Además contiene jabón disuelto en baja concentración, hidróxido de sodio residual e impurezas orgánicas solubles. Esta lejía es decantada por medio de bombas que la llevan a la planta de recuperación de glicerina.

Figura 7: Fotografía de la columna de lavado



La lejía parcialmente decantada es bombeada a la planta de recuperación de glicerina, en donde es almacenada hasta su proceso. Durante el almacenamiento en la planta de recuperación de glicerina, la temperatura de la lejía continúa bajando y se separan cantidades adicionales de jabón.

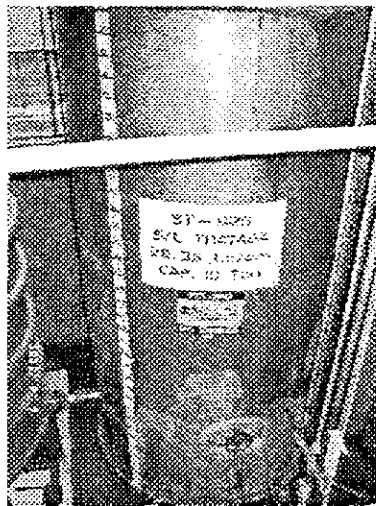
El jabón que sale en la parte superior de la columna entra a un reactor que se llama Fitting o acondicionamiento en donde se le adiciona soda cáustica y agua, para darle el punto de corte al jabón, esto significa que separará la lejía que todavía tenga el jabón. Esta lejía extraída por los dos dispositivos de centrifugación es llamada lejía “niger” y el jabón es llamado jabón crudo o “neat soap”. El “neat soap” finalmente llega a dos secadoras donde se disminuye su contenido de humedad de 34% a 14% obteniéndose viruta de jabón. La lejía “niger” es recirculada a la columna de lavado puesto que contiene glicerol además de ser un catalizador que favorece la separación de la lejía gastada del jabón.

4. Tratamiento de la lejía

La lejía final es almacenada en un tanque receptor para ser tratada por la planta de recuperación de glicerina. La lejía final debe pasar por una etapa de tratamiento químico para eliminar cualquier jabón residual que no se separó durante la decantación. Esto se logra a través de una serie de reacciones químicas por medio de las cuales el jabón residual es convertido en altamente insoluble.

iv

Figura 8: Fotografía del tanque de almacenamiento de lejía tratada



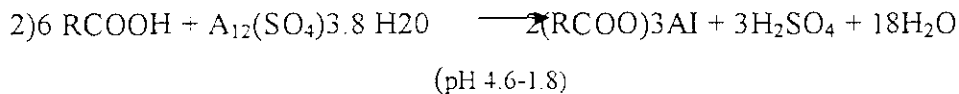
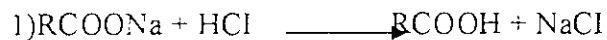
El tratamiento de la lejía es una etapa crítica del proceso. Las lejías adecuadamente tratadas originan pocos problemas en las etapas de evaporación y destilación y contribuyen a un alto rendimiento de glicerina.

El tratamiento químico se basa en hacer precipitar el jabón residual para luego convertirlo en ácidos grasos y luego en jabón insoluble de metal. La primer tratamiento químico se realiza utilizando ácido clorhídrico como un agente que disminuye el pH de la lejía decantada, desde un pH de 12, a un 4.6 pH ligeramente por debajo del punto neutral. La acidificación se realiza preferiblemente con ácido

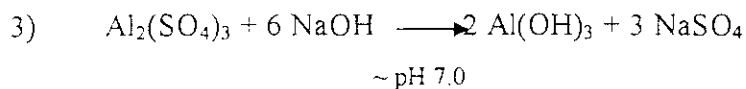
clorhídrico en lugar de ácido sulfúrico para evitar la introducción de sulfatos al sistema. La acidificación causa que gran parte del material graso se insolubilice como ácidos grasos insolubles en agua. Estos deben ser decantados y luego desechados pues es un material jabonoso de baja calidad.

Para el tratamiento básico se utiliza sulfato de aluminio como $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, para convertir los ácidos grasos en jabón de aluminio menos soluble. Se utiliza un pequeño exceso de sulfato de aluminio para asegurar que estén presentes suficientes iones de aluminio para reaccionar con todos los ácidos grasos y para reducir el pH de la masa del proceso a casi 4.6-4.8, donde los jabones de aluminio son menos solubles. Los precipitados principales son soluciones de cloruro férrico o sulfato de aluminio. (Woolatt, 1985)

La reacción de tratamiento de la lejía, puede expresarse con la siguiente ecuación:

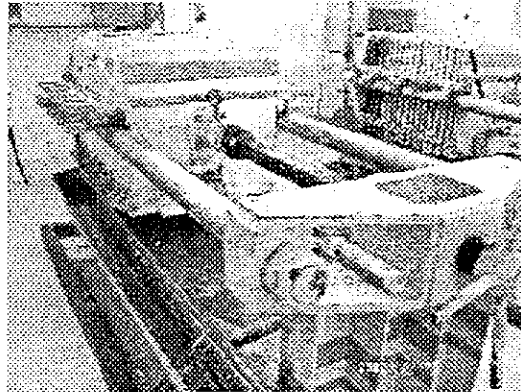


Aunque es leve el exceso de sulfato de aluminio utilizado, éste debe ser eliminado por medio la adición de soda cáustica. El pH de la masa del proceso debe ser llevada hasta casi el punto neutral, donde el exceso de iones de aluminio se precipita como hidróxido de aluminio altamente insoluble, $\text{Al}(\text{OH})_3$. Esta reacción química puede expresarse de la siguiente manera:



El hidróxido de aluminio se elimina por medio filtración en dos filtros prensa que retienen el jabón de aluminio y así poder enviar la lejía tratada a la etapa de evaporación.

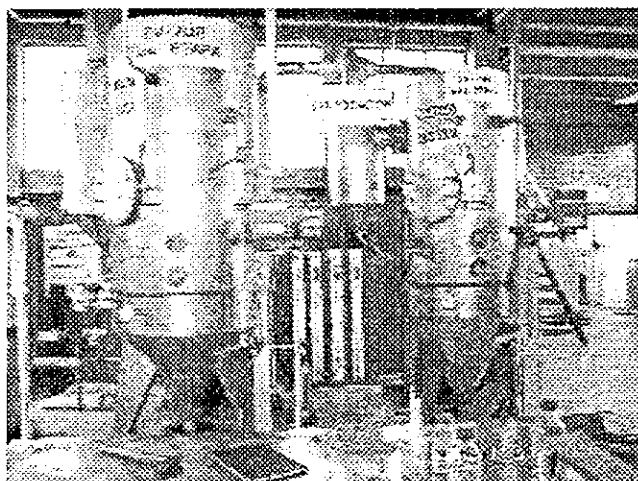
Figura 9: Fotografía del filtro prensa de lejía tratada



5. Evaporación

La lejía tratada llega a la etapa de evaporación donde se desea eliminar la mayor cantidad de agua por medio de dos evaporadores continuos. La evaporación se lleva a cabo debido a la diferencia de temperatura de ebullición del agua y de la glicerina. En esta etapa la lejía entra a los evaporadores con una concentración entre 21% y 29% de glicerol para salir del último efecto con una concentración entre 78.5-81%. El evaporador de doble efecto consiste de dos evaporadores de presión reducida, de efecto único, conectados en serie, a excepción de que solamente un condensador barométrico conectado inmediatamente después del separador de arrastre del segundo evaporador.

Figura 10: Fotografía del evaporador de doble efecto



El propósito de la evaporación de doble efecto es obtener un ahorro substancial en el uso del vapor. Aunque se utiliza vapor de alta presión (digamos vapor de 30 psig) como el medio de calentamiento en el primer evaporador (el primer efecto), el agua evaporada en el primer evaporador es utilizada como el medio de calentamiento en el segundo evaporador (el segundo efecto). Prácticamente hablando, una libra de vapor evapora cerca de dos libras de agua.

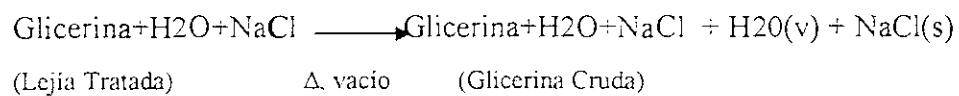
El producto del primer evaporador es glicerina semicruda que contiene aproximadamente 50% de glicerina. El producto del segundo evaporador es glicerina completamente cruda que contiene aproximadamente 80% de glicerina.

La siguiente tabla muestra las condiciones típicas de operación en los evaporadores de doble efecto puede aclarar un poco más los principios básicos involucrados.

Tabla 5: Condiciones de operación de los evaporadores de doble efecto

Condiciones de operación	Primer evaporador	Segundo evaporador
Presión de vapor, medio de calentamiento	30 psig	0 psig
Temperatura del vapor, medio de calentamiento	135°C	100-105°C
Temperatura del Vapor de evaporación	100-105°C	50-65°C
Presión de operación	760 mm Hg	92 mm Hg
Temperatura del líquido en evaporación	105°C	60°C

La reacción química general puede describirse como:



en donde (v) significa vapor y (s) sólido.

Tabla 6: Composición de la transformación de la lejía tratada en glicerina cruda en las dos etapas de evaporación

	Lejía tratada contenido de glicerol (%)	Glicerina cruda primera etapa Contenido de glicerol (%)	Glicerina Cruda segunda Etapa contenido de glicerol (%)
Agua	72 máx.	52 máx.	14 máx.
Glicerina	18-26	38-42	78.5-81
Sal	10-16	10 máx.	7 máx.

6. Recuperación de sal

Además de eliminar el agua presente en los evaporadores se disminuye el contenido de sal en la lejía tratada por medio de la sedimentación a medida que se cristaliza la sal durante la evaporación del agua.

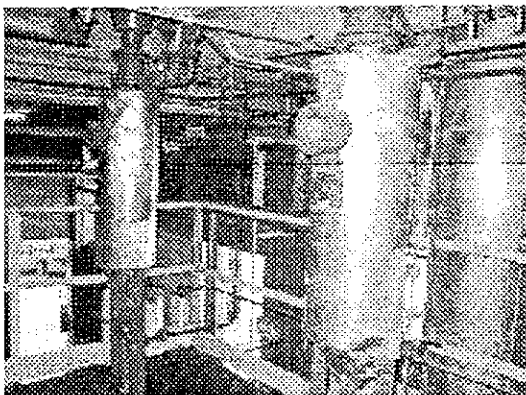
En el proceso de recuperación de glicerina, la sal es un impedimento para lograr altos rendimientos de glicerina. Como se mencionó anteriormente, la sal se cristaliza en grandes cantidades durante la etapa de evaporación y debe ser sacada del evaporador para continuar con la evaporación. Para no perder el licor adherido, el material cristalizado se lava con agua y los lavados diluidos se regresan al evaporador. También la sal que se cristaliza durante la etapa de destilación compromete el rendimiento de la glicerina destilada. Sin embargo esta sal está muy contaminada con otros componentes de los lodos de destilación y no puede ser reutilizada en el proceso.

La sal que se cristaliza durante la etapa de evaporación, es suficientemente pura para usarla de nuevo en la fabricación de jabón, por lo que se reutiliza para la preparación de salmuera. Durante la evaporación, la sal cristalizada se colecta en un cono del evaporador llamado salero el cual se encuentra debajo de los evaporadores.

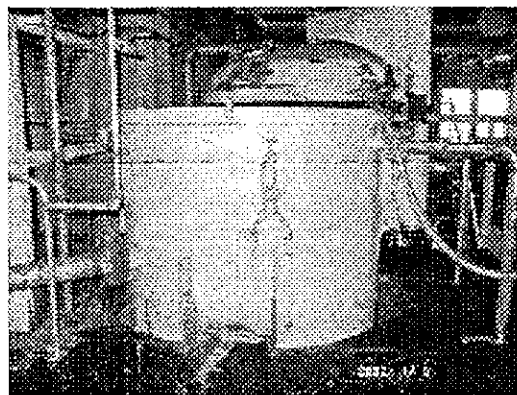
Mediante una colocación apropiada de las válvulas, se permite que se colecte en una caja sal una pasta aguada. Cuando ya no puede colectarse más sal en la caja, la sal cristalizada es retenida temporalmente en el mismo evaporador (o se le permite recolectarse en otra caja), mientras que el licor de la pasta es extraído y regresado al evaporador. Hacia el final de la evaporación, este licor es lo suficientemente rico en glicerina para que se traslade a la etapa de destilación.

Esta sal contiene algo de humedad, en un porcentaje mayor o menor, dependiendo de cómo fue secada. La sal recuperada también contiene un poco de glicerina, desde un mínimo de 0.5% hasta un máximo de 4% dependiendo del proceso de recuperación. La especificación de la corporación para la glicerina en la sal recuperada es de un máximo de 3%. Es importante satisfacer esta especificación, de manera que las lejías preparadas a partir de esta sal puedan ser efectivas en la extracción de glicerina del jabón durante la fabricación de este.

**Figura 11: Fotografía de los saleros
los evaporadores**



**Figura 12: Fotografía de la
caja de sal**



Otras especificaciones de la corporación para la sal recuperada son:

- Ión de sulfato - 10.0% máximo como sulfato de sodio.
- Hierro - 5 ppm máximo.

Por supuesto, la sal debe tener poco olor y color claro.

7. Destilación

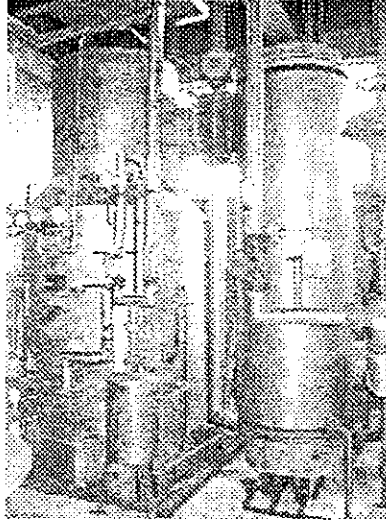
La etapa de destilación por vapor y condensación fraccionada consiste en eliminar de la glicerina cruda agua, sal e impurezas menores remanentes de la etapa de evaporación. En la destilación por vapor, tanto la glicerina como el agua son volatilizados y por medio de la condensación fraccionada, ambos pueden ser separados con facilidad.

Mientras que en la etapa de evaporación se trata de evitar la vaporización de la glicerina, en la etapa de destilación deliberadamente se vaporiza. Todos los componentes de la glicerina cruda tienen presiones de vapor tan bajas como la de la glicerina misma, se vaporizan. La glicerina se obtiene en forma purificada por la condensación fraccionada del vapor.

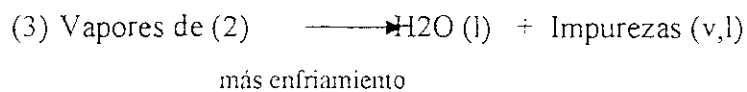
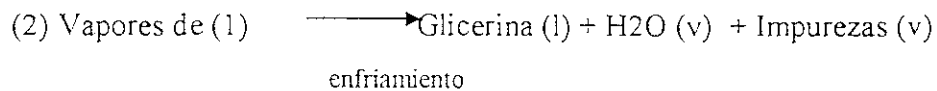
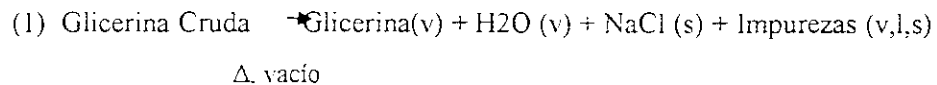
Debido a que la presión de vapor de la glicerina es muy baja aun a altas temperaturas, el reto químico es vaporizar la glicerina bajo condiciones lo suficientemente moderadas para mantener un control razonable de la descomposición térmica y termo catalítico, pero también suficientemente vigorosa para vaporizarla a una velocidad efectiva por su costo beneficio. (Woolatt, 1985)

La glicerina es vaporizada, mientras el vapor de agua es inyectado al destilador, de manera que la presión de vapor total de la glicerina volatilizada y el vapor de agua permitan la destilación a temperaturas más bajas que aquellas requeridas para efectuar la destilación de solo glicerina. A una temperatura de 166°C y presión absoluta de 10-15 mm Hg como condiciones típicas para esta destilación por vapor.

Figura 13: Fotografía del destilador



La operación de destilación puede ser más claramente explicada mediante las tres reacciones siguientes:



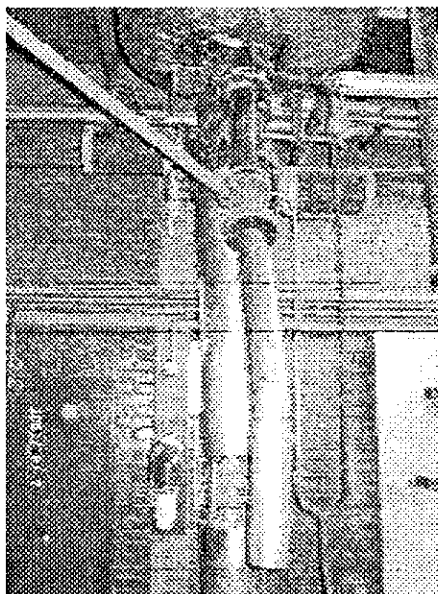
en donde (v) significa vapor, (s) sólido y (l) líquido.

En la reacción (1), la glicerina y agua son volatilizadas a alta temperatura y a presión absoluta baja. Esto ocurre a una temperatura de 165°C y a una presión de 10–15 mm Hg. Por otro lado, la sal se cristaliza a esta temperatura y las impurezas son volatilizadas o permanecen en forma líquida e inclusive algunas se precipitan.

En la reacción (2), los vapores de la reacción (1) se enfrían lo suficiente para condensar la glicerina antes que el agua. El condensador debe ser enfriado a aproximadamente 10°C para que, de los vapores, se pueda condensar la glicerina. Si se mantienen las condiciones de destilación óptimas la glicerina puede tener una pureza entre 98% y 99.5%. No es posible alcanzar el 100% de pureza debido a que el glicerol y el agua son perfectamente miscibles y tiene la capacidad de formar puentes de hidrógeno.

En la reacción (3), los vapores restantes son enfriados aún más para condensar el agua y algunas de las impurezas. Los vapores no-condensados, generalmente impurezas, deben ser purgados del destilador. Los residuos de la etapa de destilación son llamados lodos, los cuales son sumamente tóxicos y deben ser desechados.

Figura 14: Fotografía de la descarga del destilador



Es importante tomar en cuenta algunos factores de química orgánica que son inevitables al calentar mezclas agua con glicerina que contienen sal e impurezas, a la temperatura alta requerida para la destilación: las impurezas grasas reaccionan con la glicerina para formar cantidades pequeñas de glicéridos, ésteres de glicerina, las impurezas inorgánicas, principalmente sales férricas, catalizan la deshidratación

intramolecular de la glicerina para formar acroleína, la glicerina se polimeriza en reacciones aceleradas por materiales alcalinos, especialmente álcalis fuertes.

7. Acabado

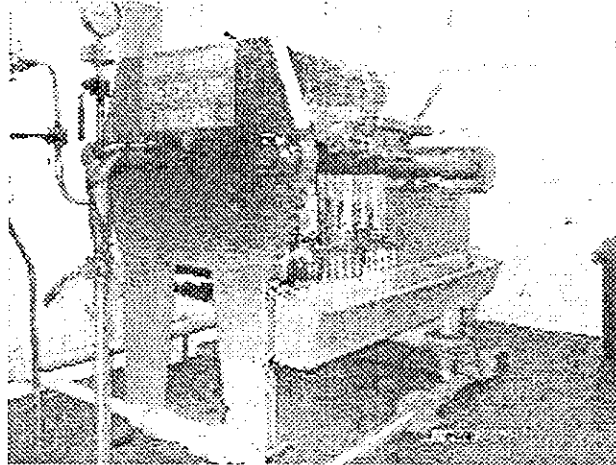
La glicerina destilada, no es lo suficientemente pura para obtener un producto grado alimenticio. Generalmente, el color, olor y sabor, necesitan mejoramiento. Además, generalmente el contenido de agua debe ser reajustado para tener el contenido requerido por la empresa. El tratamiento consiste en agregar carbón activado a la glicerina destilada para luego ser filtrado en un filtro prensa y obtener glicerina blanqueada.

El propósito del blanqueado (con carbón activado) es el de mejorar el color, olor, y sabor de la glicerina. El blanqueado se realiza usando un tanque de blanqueado y un filtro prensa de marco y plato.

El acondicionamiento se realiza en un tanque de blanqueo adicionando 0.5% a 1.0% de carbón activado y aproximadamente 0.3% de filtrante llamado celite a una temperatura de 70°C – 80°C. Es necesario tener buena agitación de la glicerina, del carbón activado y del filtrante durante un tiempo de contacto de media a una hora. Las tierras adsorbentes deben ser removidas hasta que el filtrado esté claro y satisfaga las especificaciones locales de la glicerina con respecto al color, olor y sabor.

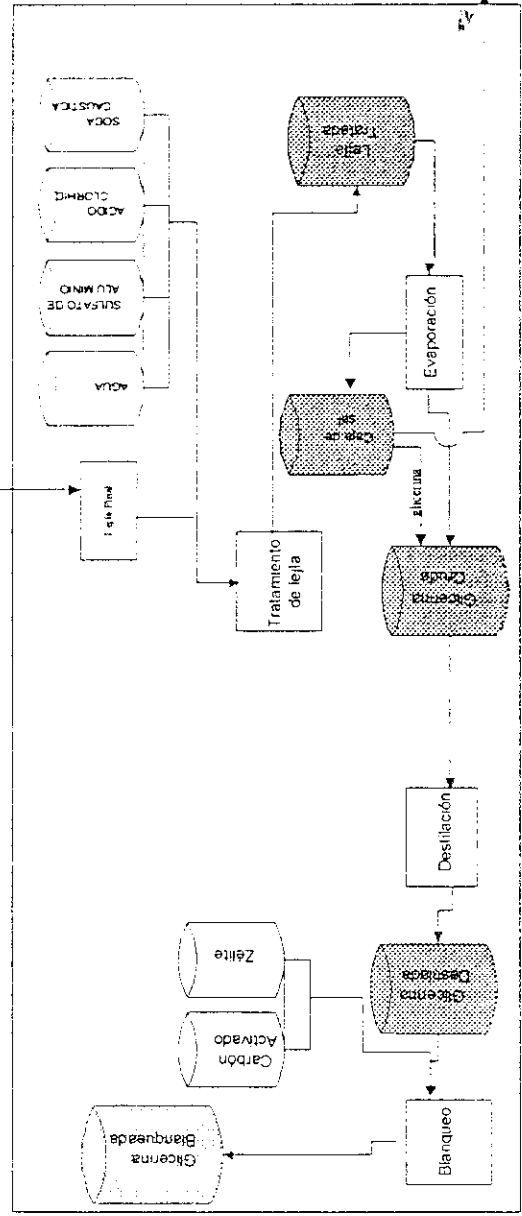
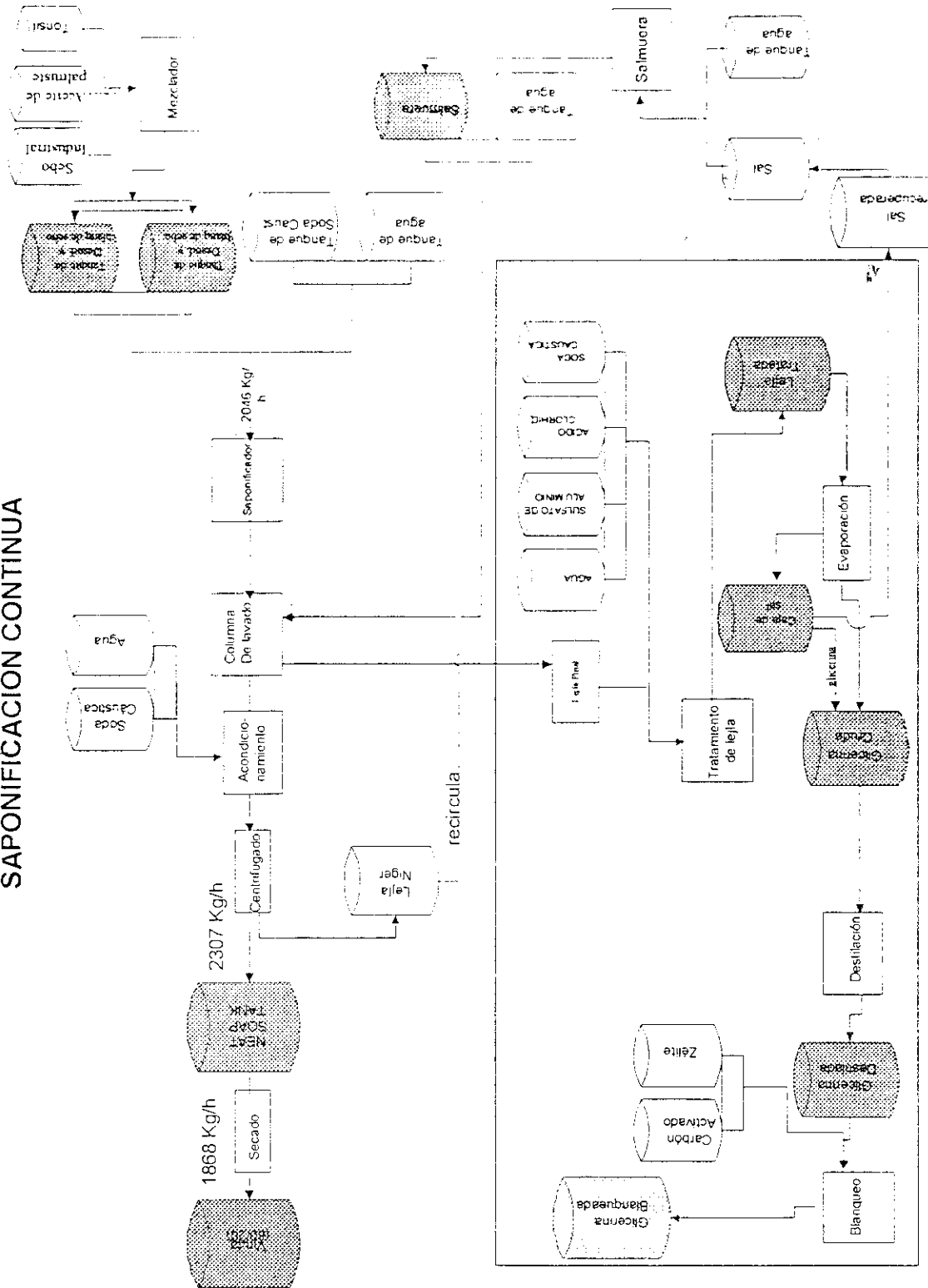
La glicerina acondicionada debe pasar a través del filtro prensa donde se retienen tanto el carbón activado como el celite.

Figura 15: Fotografía del filtro prensa de glicerina blanqueada



GRÁFICA 1

DIAGRAMA DEL PROCESO DE SAPONIFICACIÓN CONTINUA



III. JUSTIFICACIÓN

La industria del lavado ha tenido un cambio radical en la materia prima de origen químico en los últimos tiempos. En la actualidad existen varias industrias en el país que producen distintos tipos de jabones a partir de grasas y aceites. El jabón puede ser producido por distintos tipos de procesos, como el jabón producido en pailas llamado procesos de marmita y la saponificación continua alcalina. El control moderno de las plantas industriales permite que una planta continua de saponificación pueda producir 2,500 toneladas al día de jabón.

El proceso actual implica una separación continua, o hidrólisis. La reacción química básica para la fabricación de jabón es la saponificación. En la reacción de saponificación se producen distintos subproductos que pueden ser aprovechados para producir otros productos útiles distintos al jabón, un ejemplo de estos subproductos es la glicerina. La expresión, recuperación de glicerina, ha sido un término con un significado despectivo; con ello se infiere que la producción de glicerina tiene una importancia secundaria en la saponificación de grasas y aceites y en el negocio de vender jabón. Realmente ambos productos, el jabón y la glicerina, son de gran importancia en la saponificación de grasas y aceites, así como para el comercio de productos de saponificación.

Debido a que las características de los productos dependen de las condiciones del proceso, condiciones de temperatura, presión y concentración así como de operaciones unitarias tales como filtración, extracción, centrifugación, secado, evaporación y destilación, es necesario la implementación de métodos confiables que permitan el aseguramiento de la calidad de los productos finales.

En la planta estudiada, el equipo de recuperación de glicerina es muy antiguo y factores como poco mantenimiento y escaso reemplazo del equipo tiene como resultado que las operaciones de recuperación tengan fuentes de pérdida y se esté desaprovechando glicerina de mucho valor.

El análisis fisicoquímico industrial es una parte muy importante para el control de cualquier proceso continuo, por ello es necesario desarrollar procedimientos analíticos, los cuales dentro de determinados rangos de exactitud, deben de permitir llevar un control adecuado de la propiedades químicas del producto. Así mismo, el constante control del proceso permite realizar acciones correctivas necesarias en caso de desviaciones significativas de las variables claves en puntos estratégicos de control.

IV. OBJETIVOS

A. Objetivo General

Determinar, organizar y actualizar los análisis en un laboratorio de aseguramiento de control de calidad de una planta continua de saponificación para implementar un mejor control en la producción de glicerina

C. Objetivos Específicos

1. Determinar los parámetros fisicoquímicos que permitan obtener glicerina grado alimenticio controlando la eficiencia de un proceso continuo de saponificación.
2. Comprobar la validez de los resultados en un laboratorio de aseguramiento de calidad según estándares establecidos por la empresa.
3. Adaptar las técnicas actuales de medición a métodos electrónicos para la obtención de resultados de manera electrónica y utilizar los datos para análisis estadísticos y proyecciones futuras.
4. Proveer información útil a la planta continua de saponificación para mejorar los rendimientos actuales de recuperación.

V. PROBLEMA A RESOLVER

En la actualidad la empresa manufacturera de jabones lleva un control exacto de la producción de viruta de jabón en la planta de saponificación continua, sin embargo la producción de glicerina carece de un completo control fisicoquímico tanto del producto en proceso como del producto terminado.

El compromiso de la empresa de producir glicerina grado alimenticio implica la implementación de una serie de análisis fisicoquímicos que permitan detectar fuentes de pérdida en el proceso así como condiciones perjudiciales para la recuperación de glicerina.

VI. METODOLOGÍA

A. Primera Etapa: Revisión de estándares de laboratorio

Los escasos ensayos de control de la producción de glicerina actualmente se realizan por operarios empíricos dentro de la planta. Estos análisis carecen de bases científicas y no proporcionan resultados confiables para el control del proceso. Por ello se implementarán análisis físicoquímicos aprobados técnicamente y validados por la empresa.

Los métodos existentes en la empresa no han sido actualizados durante años por lo que es necesario utilizar procedimientos actualizados que permitan obtener resultados con rapidez y que, a la vez, sean exactos. Se utilizarán los procedimientos más actualizados de la empresa y para algunos análisis se adecuarán a procesos electrónicos. Además se implementarán ensayos que no se han realizado a la glicerina producida por la planta, sino a glicerina sintética adquirida como materia prima por otra área de la misma empresa.

B. Segunda Etapa: Determinación de puntos estratégicos de control

Dado que un análisis detallado de cada una de las características establecidas para garantizar la calidad del producto final, requiere un trabajo cuidadoso y condiciones especiales, que sólo pueden ser logradas en un laboratorio y que no es posible reproducir dentro de la planta, es necesario definir características fundamentales en cada una de las etapas que controlen la conversión del producto y que su análisis sea fácilmente adaptado a las condiciones de la planta y por medio de los mismos se obtengan resultados satisfactorios.

1. Análisis de la materia grasa

La recuperación de glicerina comienza realmente en la sección de blanqueo de sebos y aceites ubicada dentro de la planta de fabricación continua de jabón. Aquí las

grasas y aceites son acondicionados antes de ser utilizados como materia prima en el proceso. La cantidad de glicerina a recuperar depende en gran medida de la calidad de las grasas que se utilicen. Por ello se debe realizar a cada embarque diversos análisis físicoquímicos como, ácidos grasos libres, índice de saponificación, "títer", índice de esterres, insaponificables, índice de yodo, índice de peróxidos y color de saponificación que aseguren la calidad del producto

2. Reactor de saponificación

En esta etapa ocurre la saponificación de las grasas al poner en contacto la mezcla de sebo y aceite con una solución de soda cáustica al 50%. Además se agrega lejía final recirculada para forzar la reacción de saponificación hacia la producción de jabón, pues ésta es reversible. Es necesario controlar la concentración de la solución de soda cáustica para no tener que realizar ajustes en las bombas de dosificación que provoquen descontrol en el proceso. Además se debe de verificar la alcalinidad de la materia jabonosa como medida de control para asegurar la saponificación completa de toda la materia grasa.

3. Columna de lavado

El jabón procedente del reactor es lavado con salmuera para aprovechar la insolubilidad del jabón en esta solución y sustraer cualquier tipo de contaminante o residuos indeseados del jabón. Esta etapa tiene dos salidas, una es la de materia jabonosa y la otra es la de lejía. El jabón puede arrastrar cierta concentración de los cloruros presentes, afectando sus características finales, por lo que debe ser controlado regularmente su concentración. La lejía final debe ser analizada para determinar la concentración de alcalinidad, cloruros y porcentaje de glicerol para determinar si la separación está siendo realizada correctamente.

4. Tratamiento de lejía

En esta etapa la lejía es tratada para eliminar el jabón residual que no se separa durante la decantación. El jabón soluble residual que no se separa en la decantación de la lejía, es químicamente precipitado en gran parte por la adición de sustancias químicas para, primero convertirlo en ácidos grasos y luego en jabón insoluble de

metal. Para asegurar la eliminación del jabón se debe de controlar el pH luego del tratamiento químico, así como llevar un control del contenido de glicerol y concentración de cloruros para controlar el rendimiento de la planta de recuperación de glicerina.

5. Evaporación

En la etapa de evaporación se elimina la mayor cantidad de agua de la lejía tratada, por medio de la evaporación, y la mayor cantidad de la sal posible, por medio de la sedimentación a medida que cristaliza durante la evaporación del agua. Es necesario conocer la concentración de glicerol y cloruros luego de la primera etapa de evaporación así como en la salida del segundo evaporador para conocer la calidad de la glicerina cruda producida.

6. Destilación y Acabado

La etapa de destilación consiste en separar impurezas menores remanentes en la glicerina cruda, y obtener glicerina purificada mediante la destilación por vapor y condensación fraccionada. Se debe de conocer la pureza de la glicerina destilada para verificar que no disminuya de un 98% de pureza. Finalmente la última etapa en el proceso de recuperación de glicerina es el acabado. Aquí se acondiciona y filtra la glicerina destilada con carbón activado y otra tierra absorbente llamada "celite" respectivamente. Las tierras adsorbentes son removidas por medio de un filtro prensa antes de llegar al tanque de glicerina destilada.

C. Tercera Etapa: Análisis fisicoquímico

El análisis fisicoquímico del proceso de recuperación de glicerina se basa en la determinación de sus constituyentes en los puntos estratégicos de control del proceso: agua, glicerol, cloruros y contenido alcalino. Además se deben de tomar en cuenta otras propiedades que dependen del punto de muestreo como el pH y la densidad.

La frecuencia de análisis se realizará sobre la base de las necesidades de inspección de los puntos estratégicos de control dependiendo de factores como hora de arranque, cambios de turnos de los operarios de la planta, bombeos de productos en proceso y paros prolongados de la maquinaria.

Los análisis que se realizarán durante este estudio consistirán en determinaciones del porcentaje de glicerol en lejías, porcentaje de cloruros en lejías, porcentaje de alcalinidad en lejías y humedad de viruta y jabón limpio.

De acuerdo a las necesidades de observación de la planta de saponificación, la frecuencia de análisis en los puntos estratégicos de control se realizará de acuerdo a la tabla 7.

Tabla 7: Frecuencia de análisis fisicoquímicos en la planta de saponificación

Producto en proceso	Frecuencia	Descripción del análisis
Proceso de saponificación		
Sub-lejía final	A cada lote	Determinación de alcalinidad
		Determinación de % de NaCl
		Determinación de % de glicerol
		Determinación de densidad
Sub-lejía niger	1/día	Determinación de % de glicerol
Sebo/Aceite blanqueado	A cada lote	Determinación de % de glicerol
		Determinación de Ácidos grasos libres
Proceso de recuperación de glicerina		
Sub-lejía tratada	1/día	Determinación de % de NaCl
	1/día	Determinación de % de glicerol
Glicerina cruda	1/día	Determinación de % de glicerol en glicerina
		Determinación de densidad
Agua de condensado	1/semana	Determinación de % de glicerol
		Determinación de densidad
Glicerina destilada	1/día	Determinación de densidad
	1/día	Determinación de % de glicerol en glicerina
Glicerina blanqueada	1/día	Determinación de % de glicerol en glicerina

VII. RESULTADOS

A. Implementación del control fisicoquímico

Se realizó una investigación para actualizar los procedimientos de análisis fisicoquímicos concernientes al tema de estudio. Estos fueron adaptados a técnicas modernas, que incluyen la utilización de un titulador automático, lo cual permite una cuantificación muy precisa y la obtención de resultados de manera electrónica para así utilizar los datos para análisis estadísticos y proyecciones futuras.

1. Definición de variables de control

La eficiencia en la recuperación de glicerina se basa en la determinación de la relación de sus componentes principales: porcentaje de glicerol, alcalinidad libre, cloruro de sodio y humedad en cada etapa del proceso. Además existen otros indicadores secundarios importantes como: densidad, pH y conductividad, que son necesarios para tener un control confiable de la planta de recuperación.

a. Contenido de glicerol (*vid* SPI 001, página 47)

Una forma de determinar el rendimiento de la planta de recuperación de glicerina es la determinación del glicerol libre en las grasas, las lejías y glicerina en las distintas etapas del proceso. La forma más directa de expresar esta cantidad es en términos de porcentaje. La cantidad de glicerol libre puede ser un indicador de fuentes de pérdida en la recuperación de glicerina y su determinación permite realizar ajustes de alimentación en las etapas principales del proceso.

b. Alcalinidad (*vid* SPI 001, página 48)

La alcalinidad libre indica el contenido de hidróxidos alcalinos y se determina como porcentaje de Na_2O en productos de jabones. El contenido de alcalinidad en el proceso de recuperación es un indicador del grado de conversión de la reacción de saponificación. Para garantizar que la reacción de saponificación se complete en su mayor cantidad posible, se adiciona un exceso de álcali, pero esta cantidad no debe ser excesiva, pues se podría modificar las condiciones del producto final, así como un alza de costos. Esta variable debe ser controlada desde el reactor de saponificación hasta el producto final.

c. Cloruros (*vid* SPI 001, página 49)

Se determina la cantidad de cloruros como porcentaje de cloruro de sodio en las diferentes lejías, salmuera y glicerina. La concentración de sal es importante para verificar la relación de lavado con salmuera en la columna de separación de jabón y lejía. Como se mencionó anteriormente, el jabón es insoluble en salmuera y su concertación permite saber cuenta lejía está aún presente en el jabón, por ello, mientras más alto se encuentre el plato de la columna, menor debe ser la cantidad de cloruros presentes.

Por otro lado, es importante controlar la cantidad de cloruros en la lejía final que luego de ser tratada llega a la etapa de evaporación. En la evaporación se desea eliminar casi en su totalidad la sal presente en la lejía y así obtener glicerina cruda de alta calidad. Se debe rastrear la cantidad de cloruros presentes en las distintas glicerinas para verificar que no sobrepasen los límites permisibles en cada etapa.

d. Humedad (vid SPI 001, página 47)

La humedad es un factor muy importante que puede afectar las características del producto final. El control de esta variable es significativo pues permite el ajuste del flujo de alimentación en cualquier parte del proceso. Específicamente en la glicerina evaporada es importante conocer el contenido de humedad presente para determinar de una manera directa la eficiencia de esta operación. En la glicerina blanqueada es necesario su control, pues se debe de cumplir con las especificaciones requeridas para su utilización como materia prima en otro proceso industrial^v dentro de la empresa.

e. Densidad

La densidad es una medida indirecta de concentración en una solución. Es una variable de fácil determinación, que no requiere de alta precisión y a bajo costo, pero permite llevar un control adecuado de la composición tanto de lejías, como de producto terminado. En la determinación de la densidad se utilizan densímetros, los cuales son posibles de utilizar por cualquier personal operativo de la empresa.

f. pH

El pH es una variable secundaria en el proceso, pero en ciertas etapas del proceso es de vital importancia su determinación. En el caso de la lejía a tratar, se debe de conocer el pH de la solución pues por medio de tablas empíricas conocidas se adiciona la cantidad necesaria de ácido clorhídrico y sulfato de magnesio para que la lejía esté neutralizada. Se debe cumplir con las especificaciones requeridas para la glicerina blanqueada por lo que aquí también se debe llevar este control.

g. Conductividad

Esta es otra variable secundaria que permite en forma indirecta determinar la concentración de sustancias en algunas etapas del proceso. Este es un análisis sencillo y rápido que permite la detección de concentraciones muy bajas de manera exacta. En la etapa de evaporación es posible utilizar esta variable como un indicador de la concentración de glicerol presente en los condensados.

B. Actualización de procedimientos de análisis

I. Determinación del contenido glicerol en lejía.

DETERMINACIÓN DE GLICEROL LIBRE EN JABÓN POR EL MÉTODO DEL ÁCIDO PERYÓDICO – SPI 001

ALCANCE

Este método es aplicable para la determinación del porcentaje de glicerol libre en lejías de jabón.

PRINCIPIO

Este procedimiento se basa en la oxidación del glicerol en solución acuosa y la subsecuente determinación del exceso de ácido peryódico. En Este método, la muestra de jabón se disuelve en agua, se acidifica y se remueven los ácidos grasos. Una alícuota de la muestra de glicerina acuosa es tratada con ácido peryódico en exceso; y, mediante la adición y reacción del exceso de yoduro, se libera yodo y se titula con una solución estandarizada de tiosulfato de sodio. La diferencia entre la titulación del blanco y la muestra es una medida de la glicerina en esta última.

EQUIPO A UTILIZAR

- Agitador magnético
- Cristalería general

REACTIVOS

- Ácido peryódico
- Indicador naranja de metilo
- Tiosulfato de sodio 0.1 N
- Solución de yoduro de potasio al 15%
- Solución ácido sulfúrico 1:3

MÉTODO O TÉCNICA DE ANÁLISIS.

1. Pesar en un balón de 500 mL, 0.7 gramos de muestra
2. Agregar 150 mL de agua y 5 mL ácido sulfúrico 1:3.
3. Agregar unas gotas de naranja de metilo hasta la aparición de una solución rosa.
4. Aforar con agua destilada y agitar vigorosamente.
5. Tomar una alícuota de 50 mL y adicionar 25mL ácido peryódico.
6. Dejar en la oscuridad por media hora.
7. Colocar en el titilador automático y tapar las muestras de la luz
8. Seleccionar el programa "Glicerol", colocar los electrodos de pH sencillo y el electrodo de platino como referencia y titular con tiosulfato de sodio 0.1N.

2. Determinación de Alcalinidad libre

DETERMINACIÓN DE ALCALINIDAD LIBRE COMO Na₂O SPI 002

PROPÓSITO

Este SPI permite determinar la alcalinidad libre o ácidos grasos libres e insaponificados como % de Na₂O en jabones.

ALCANCE

Se aplica tanto a viruta y a jabones como producto terminado. No incluye el procedimiento de análisis para el jabón elaborado en frío ni para la crema de afeitar.

EQUIPO A UTILIZAR

- Titulador automático

REACTIVOS UTILIZADOS

- Solución de ácido clorhídrico (HCl) 0.1N

MÉTODO O TÉCNICA DE ANÁLISIS

1. Pesar 1.5g de la muestra dentro de un matraz "Erlenmeyer" de 250 mL.
2. Agregar 100 mL de agua destilada
3. Agitar vigorosamente
4. Colocar en el titulador automático
5. Seleccionar el programa "Alc Lejía", colocar el electrodo de pH combinado (indicador) y titular con HCl 0.1N.

3. Determinación de Cloruro de Sodio

PORCENTAJE DE CLORURO COMO CLORURO DE SODIO EN JABONES Y PRODUCTOS DE JABONES - SPI 003

PROPÓSITO

Determinar el porcentaje de cloruros en jabones y sus derivados como cloruro de sodio, por medio del método de Mohr.

ALCANCE

Aplicable a todas las lejas de jabones y glicerina.

PRINCIPIO

En el método de Mohr los cloruros son titulados con nitrato de plata usando cromato de potasio como indicador. El método se basa en la combinación de los iones cromato y la plata para formar un cromato de plata en el punto final, el cual es ligeramente soluble. Los ácidos grasos son previamente removidos por filtración luego de la hidrólisis.

REACTIVOS UTILIZADOS

- Indicador Naranja de Metilo
- Solución estándar de Nitrato de plata 0.1N
- Ácido Sulfúrico 1:3

EQUIPO A UTILIZAR

- Vaso de precipitado, 250mL
- Titulador automático

MÉTODO O TÉCNICA DE ANÁLISIS

1. Pesar en un vaso de precipitado 0.2 gramos de muestra
2. Agregar 100mL de agua y 2 mL ácido sulfúrico 1:3.
3. Agregar unas gotas de naranja de metilo hasta la aparición de una solución rosa.
4. Colocar en el titilador automático.
5. Seleccionar el programa "Sal Lejía", colocar los electrodos de plata (indicador) y el electrodo de pH como referencia y titular con nitrato de plata 0.1N.

4. Determinación de humedad

DETERMINACIÓN DE HUMEDAD POR MÉTODO DE KARL FISHER SPI-004

PROPÓSITO

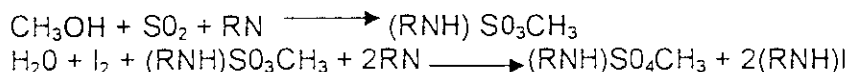
Determinar el porcentaje de humedad, por medio del método de Karl Fisher.

ALCANCE

Este método es aplicable para la determinación directa de agua en algunos sólidos (jabones de tocador, viruta) y la mayoría de líquidos orgánico e inorgánicos. No es aplicable a sustancias que reaccionan con el reactivo de Karl Fisher como Na_2CO_2 , NaHCO_3 , álcalis, etc o reaccionan para producir agua como óxidos metálicos, ácido bórico, aldehídos, cetonas, algunas aminas, etc.

PRINCIPIO

La muestra que contiene entre 50 mg hasta 100 mg de agua es disuelta o dispersa en Metanol presecado y titulado con el reactivo de Karl Fisher. Las siguientes ecuaciones representan las reacciones del reactivo de Karl Fisher en soluciones metílicas.



REACTIVOS UTILIZADOS

- Reactivo de Karl Fisher
- Metanol grado analítico

EQUIPO A UTILIZAR

- Titulador automático

MÉTODO O TÉCNICA DE ANÁLISIS

1. Titular 50mL de metanol en el recipiente adecuado de Karl Fischer.
2. Agregar de 70 a 100 mg de agua y titular con el reactivo de Karl Fisher.
3. Agregar cuidadosamente la muestra a la solución pre-titulada y agitar bien.
4. Titular con el reactivo de Karl Fisher hasta que el titulador automático encuentre el punto final.

5. Determinación del contenido de glicerol en glicerina

DETERMINACIÓN DE GLICEROL EN GLICERINA POR EL MÉTODO DE PERYODATO DE SODIO - SPI 005

PROPÓSITO

Determinar el porcentaje de glicerol en lejías y glicerinas.

ALCANCE

Este método es aplicable a la determinación del contenido de glicerol en glicerinas y lejías de jabón. El trimetilenglicol y otros polialcoholes, en los cuales los grupos hidroxilo no son adyacentes, no reaccionan a temperatura ambiente.

PRINCIPIO

El glicerol reacciona con peryodato de sodio en soluciones ácidas formando aldehídos y ácido fórmico. El resultado es una medida de glicerina en la muestra. En este método, la muestra, después de ajustado el pH, es tratada con una solución de peryodato de sodio. El ácido fórmico es titulado con una solución estándar alcalina, utilizando un titulador automático para determinar el punto final.

REACTIVOS UTILIZADOS

- Hidróxido de sodio, 0.1N (Solución Volumétrica)
- Hidróxido de sodio, 0.05N, no estandarizado
- Azul de bromotimol
- Peryodato de sodio al 12%
- Etilenglicol al 50% en volumen

EQUIPO A UTILIZAR

- Potenciómetro
- Agitador Magnético
- Cristalería General
- Titulador automático

continúa...

DETERMINACIÓN DE GLICEROL EN GLICERINA POR EL MÉTODO
DE PERYODATO DE SODIO

MÉTODO O TÉCNICA DE ANÁLISIS

1. Pesar en un vaso de precipitado plástico, 0.5 gramos de muestra.
2. Agregar 25 mL de agua, 3 gotas de azul de bromotimol y 5 mL de Hidróxido de Sodio 0.05N.
hasta la muestra se torne azul.
3. Preparar un blanco siguiendo el paso 2.
4. Añadir 25 mL de peryodato de sodio tanto a la muestra como al blanco. Agitar suavemente y dejar reposar en oscuridad por 30 min.
5. Agregar de 10mL de etilenglicol al 50% y dejar en oscuridad por 20 minutos más.
6. Colocar en el titilador automático y tapar las muestras de la luz
7. Seleccionar el programa "Glicerín", colocar el electrodos de pH combinado y titular con Hidróxido de Sodio 0.1N.

C. Patrones y parámetros estándar

Para mantener la eficiencia de la planta a su máximo de capacidad se establecieron parámetros que permiten mantener el máximo rendimiento posible así como detectar oportunamente cualquier pérdida en el proceso.

Tabla 8: PATRONES DE LABORATORIO

RECEPCIÓN DE GRASAS

MUESTRA (PIPA)	Color de saponificación	Índice de saponificación	Índice de yodo	Ácidos grasos libres	Titer	Índice de peróxidos
SEBO	5 R MAX	19.2 - 20	40 - 53	3 MAX	39 - 47	5 MAX
ACEITE	7 R MAX	24.2 - 25.5	19 - 21	3 MAX	24 - 31	5 MAX

RECEPCIÓN ÁCIDOS Y SODA

MUESTRA (PIPA/TAMBOR)	ANÁLISIS	
	Concentración	Densidad
SODA CÁUSTICA	49.5 - 50	1.52 - 1.53
ÁCIDO CLORHÍDRICO	32 - 34	1.16 - 1.17
ÁCIDO FOSFÓRICO	84 - 86	1.665 - 1.7

PROCESO DE SAPONIFICACION

MUESTRA	Humedad	% NaOH	% NaCl	% Glicerol	Densidad	Color de saponificación
Jabón A-401 (80/20)		0.1MAX				
Jabón Columna		0.07 - 0.1				
Jabón Fitting	29 - 31	0.04 - 0.16	0.5			
Neat Soap		0.02 - 0.01	0.5 MAX	0.6 MAX		
Sub-lejía Final (Bombeo)		1.5 MAX	8	23 - 29	1.11 - 1.17	
Sub-lejía Niger		1.5 MAX	12 - 9	1.5 MAX	1.1 - 1.15	
Salmuera			19 - 21		1.14 - 1.145	
Sebo/Accite Blanqueado				10.5 - 11.5		3 MAX

PROCESO DE RECUPERACIÓN DE GLICERINA

MUESTRA	% Glicerina	Densidad	% NaCl	Impureza
Subleja Tratada	18 - 26	1.1 - 1.165	10. -16.	
Lejía de Alimentación	18 - 26	0.5 -1.5	12. -18.	
Glicerina Cruda 1er Eva	38 - 42	1.18 - 1.21	10 MAX	
Glicerina Cruda	78.5 - 81	1.28	7 MAX	
Agua de Condensado	0.05 MAX			
Agua de sellos y Pileta	0.05 MAX			
Sal Lavada	0.1 MAX			
Glicerina Destilada	99 - 100	1.26	0.1 MAX	
Licor de Lavado				
Glicerina Blanqueada	99.5 - 100	1.26	0.1 MAX	ninguna

D. Resultados experimentales

1. Materia Grasa

1.1 Contenido de glicerol y ácidos grasos libres en sebo y aceite

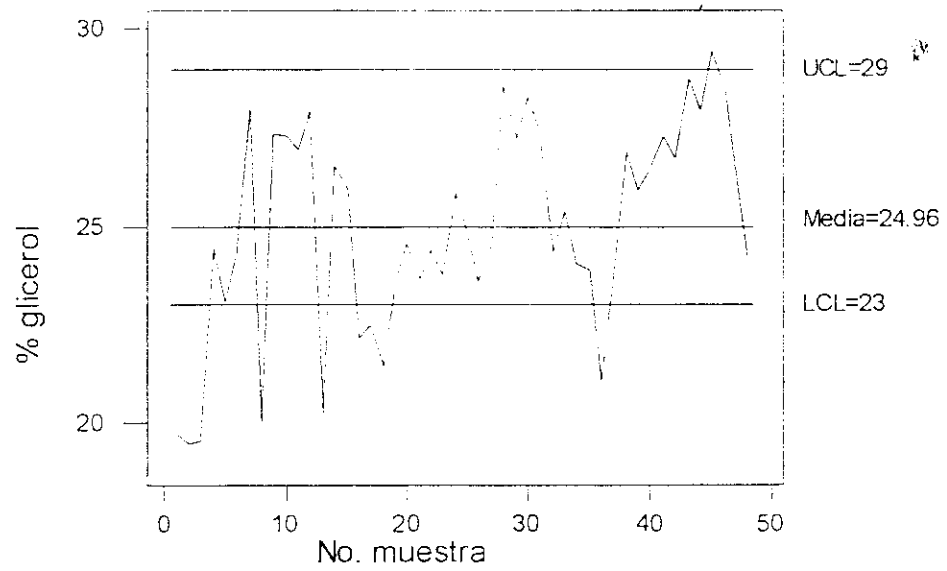
Tabla 9: Contenido de glicerol y ácidos grasos libres en sebo y aceite

Lote	Material Graso	% Glicerol	% AGL
30/08/2002	Sebo industrial	10.59	1.21
11/09/2002	Sebo industrial	10.85	1.26
25/09/2002	Sebo industrial	10.76	1.23
01/09/2002	Aceite de palmiste	13.42	2.41

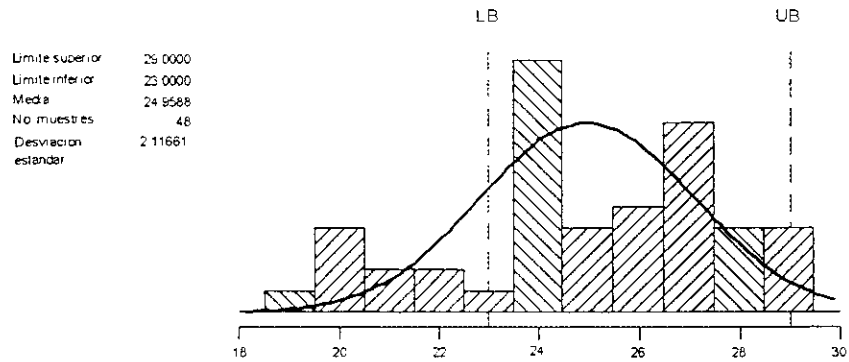
2. Columna de lavado

2.1 Contenido de glicerol

Gráfica 2: Gráfica de control del contenido de glicerol en lejía final

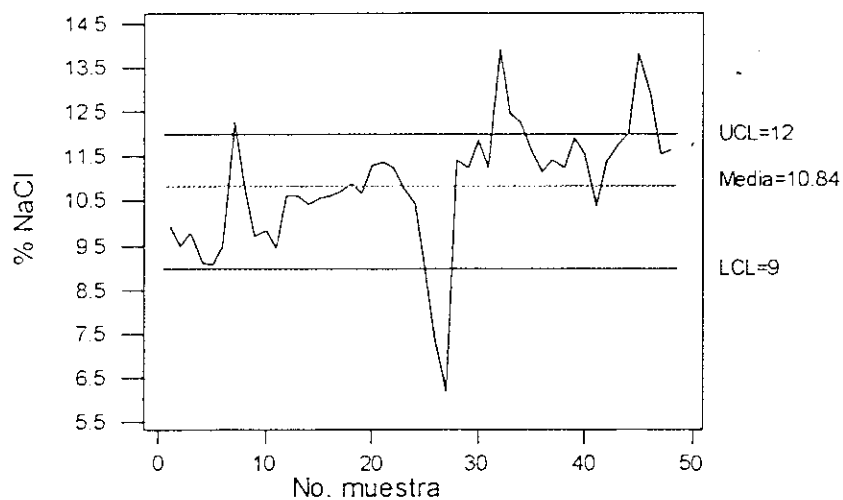


Gráfica 3: Histograma del contenido de glicerol en lejía final

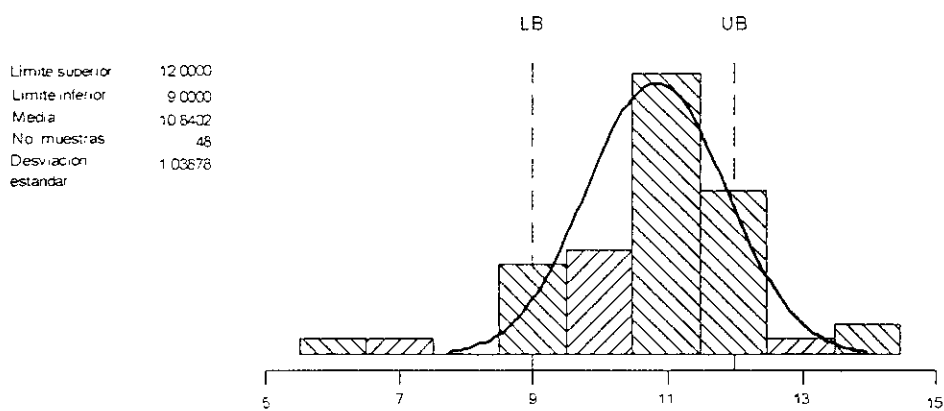


2.2. Contenido de sal

Gráfica 4: Gráfica de control del contenido de cloruros en lejía final



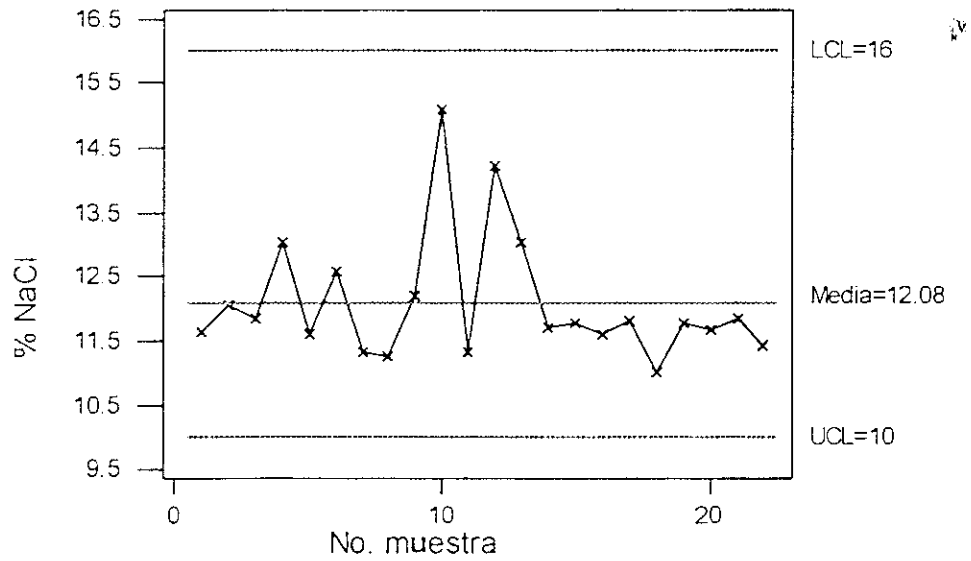
Gráfica 5: Histograma del contenido de cloruros en lejía final



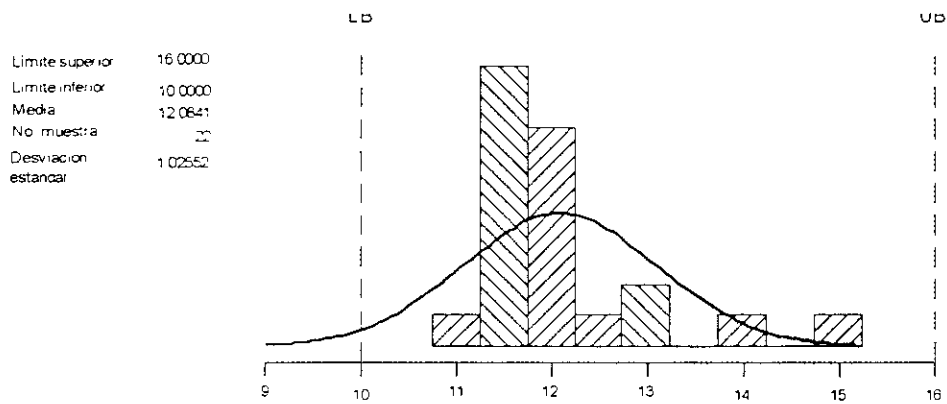
3. Lejía Tratada

3.1 Contenido de cloruros

Gráfica 8: Gráfica de control del contenido de cloruros en lejía tratada



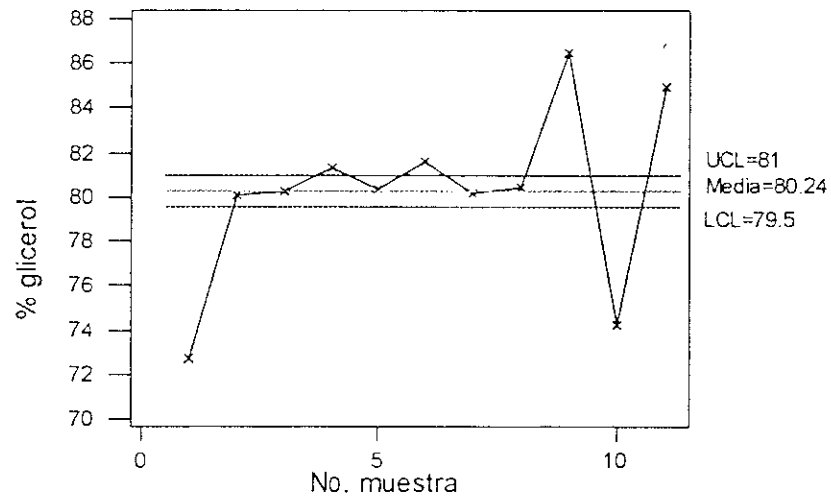
Gráfica 9: Histograma del contenido de cloruros en lejía tratada



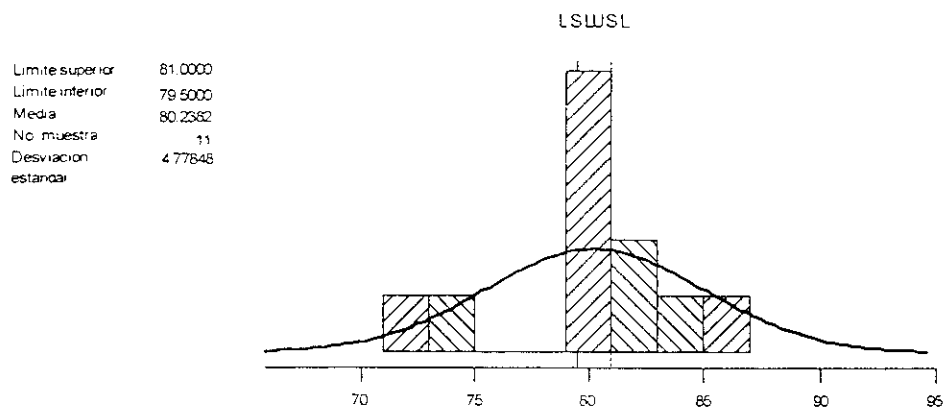
2. Glicerina Cruda

3.1 Contenido de glicerol

Gráfica 10: Gráfica de control del contenido de glicerol en glicerina cruda



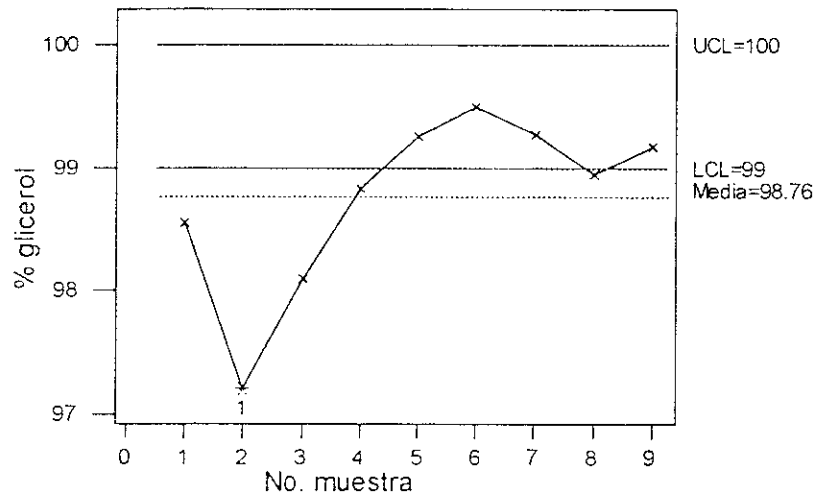
Gráfica 11: Histograma del contenido de glicerol en glicerina cruda



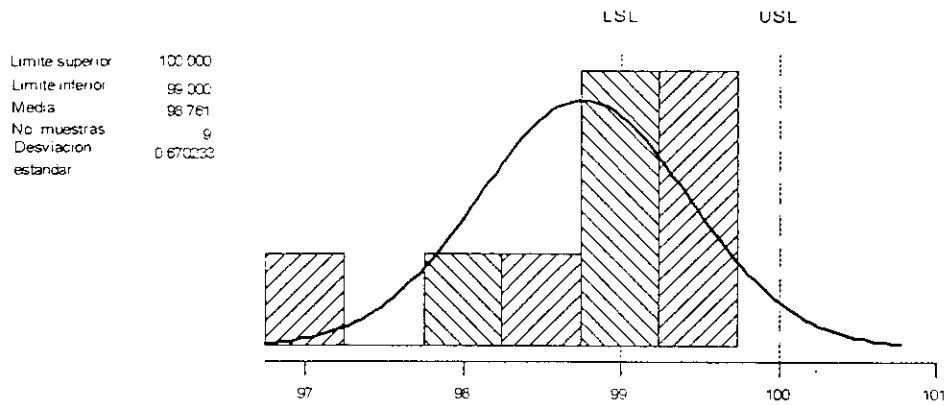
3. Glicerina destilada

4.1 Contenido de glicerol

Gráfica 12: Gráfica de control del contenido de glicerol en glicerina destilada



Gráfica 13: Histograma del contenido de glicerol en glicerina destilada



VIII. DISCUSIÓN

En primera parte de la sección de resultados se definen las variables de control fisicoquímico necesarias para la determinación de fuentes de pérdida en la recuperación de glicerina. A pesar de que existen muchas variables claves para verificar la eficiencia de la planta, se determinó que es necesario conocer en todo momento el contenido de glicerol, alcalinidad y cloruros en todas las etapas del proceso. Además se definen otras variables como el contenido de humedad, densidad, pH y conductividad que permiten tener un mejor control en algunas etapas específicas del proceso.

Para la segunda parte de la sección de resultados se presentan los procedimientos de análisis corregidos y actualizados a métodos modernos. Los escasos ensayos de control se realizaban utilizando métodos poco exactos y sin una clara base científica. Estos análisis no proporcionan resultados confiables para el control del proceso, por lo que se trabajó en actualizar los métodos de análisis fisicoquímico en el laboratorio de aseguramiento de calidad. Algunas de las técnicas que se utilizan en la actualidad son titulaciones manuales con indicadores de color y mediciones de acidez con papel pH. Se está trabajando en implementar técnicas modernas aprobadas y validadas por la empresa para que los operadores de la planta verifiquen en el momento de manera exacta el cumplimiento de las condiciones preestablecidas para maximizar el rendimiento de la recuperación de glicerina.

La tercera parte en la sección de resultados presenta un cuadro donde se puede visualizar los parámetros que se deben mantener durante la operación continua de la planta. Estos datos están basados en cálculos de rendimiento y eficiencia y permiten la implementación del control fisicoquímico en el proceso. Al tener un rango preestablecido de las distintas variables, es posible realizar ajustes en la operación en el caso que fuera necesario. Los parámetros debieron ser ajustados a la velocidad de producción promedio con que se está trabajando y tomando en cuenta las fuentes de pérdida que no pueden ser evitadas durante el proceso.

Aunque las pérdidas de glicerina realmente comienzan con la llegada de grasas y aceites a la planta de fabricación de jabón, y continúan a través de la fabricación de jabón y la recuperación de glicerina, se restringirá la discusión a las pérdidas que pueden ocurrir durante la recuperación de glicerina.

Es importante tener un diagrama de flujo (Gráfica 4, página 33) completo y actualizado, representando el flujo de las masas del proceso que contienen glicerina a través del proceso de recuperación. De hecho, el diagrama representaba el flujo completo de la glicerina desde las grasas y aceites cargadas a saponificación hasta la glicerina destilada trasladada del departamento de glicerina.

En la tabla 8, se observa el contenido de glicerol en sebo y aceite de los últimos embarques de materia grasa utilizados en la planta de jabones. Es de notar que el contenido de tanto de glicerol como de ácidos grasos libres no varía en gran cantidad en cada lote. Este tipo de comportamiento es de esperar debido a que estos materiales son de alta calidad. Se puede notar que los límites están dentro de las especificaciones requeridas por la empresa.

En la gráfica 17, se puede observar la tendencia de contenido de glicerol que se encuentra en la lejía final. La lejía decantada en la columna de lavado contiene una mezcla de glicerina, álcalis, sal y agua. El contenido de glicerol se ve directamente afectado por la calidad de las grasas y aceites utilizados para la producción de jabón. El rango establecido de contenido adecuado de glicerol es entre 23% y 29% de glicerol, dependiendo la efectividad de la extracción de glicerina del jabón con salmuera.

Los análisis efectuados indican que la concentración de glicerol en la lejía final permanece en control dentro del rango especificado. Según especificaciones de la corporación, se llama proceso bajo control, a todo aquel que tenga por lo menos 90% de las muestras analizadas dentro del rango establecido. Debido a que el proceso se encuentra bajo control en esta etapa, es posible utilizar la media como una variable

para poder calcular la cantidad de glicerina a recuperar. Únicamente durante tres días es posible observar que el glicerol presente se encuentra por debajo de las especificaciones, sin embargo, es necesario monitorear regularmente esta variable debido a que es posible que exista una fuente de pérdida de glicerina al permanecer un exceso de lejía dentro del jabón.

En la gráfica 21, página 57, se observa la cantidad de álcalis libres en la columna de lavado. Si bien es cierto que la soda cáustica se agrega en exceso, según las proporciones estequiométricas de la reacción en cuestión, para lograr la máxima conversión de la materia grasa, también se han establecido límites de concentración del álcali en el producto en proceso.

Se puede apreciar que la alcalinidad de lejía final se encuentra dentro de los límites de control, pues la media se encuentra en el centro del rango, sin embargo es evidente que hubo un alto descontrol en el proceso durante un día. Se pudo determinar que la muestra fuera de control corresponde a un arranque de la planta de recuperación de glicerina, lo que explica este comportamiento. Se pudo observar que después del alza de concentración se logró la estabilización del proceso.

En la gráfica 19, página 56, se puede observar el comportamiento del contenido de cloruros en la lejía final. El porcentaje de cloruro de sodio indica la efectividad en el lavado en todos los niveles de la columna puesto que la solución de lavado es previamente preparada a una concentración constante. Es de esperar que la concentración de cloruros aumente en los platos inferiores de la columna, pues el jabón es insoluble en solución salina y la lejía debe tener un alto porcentaje sal recuperada.

El comportamiento de esta variable permanece casi en todo momento dentro de los parámetros establecidos y exceptuando dos días donde se observa una concentración sobre el límite inferior y dos días por debajo del límite recomendado. La variación de sal puede afectar la eficiencia de recuperación de glicerina y lo que

indica que se debe de verificar constantemente la concentración de la salmuera preparada para la solución de lavado

Es muy importante llevar un control de la concentración de cloruros que salen de esta etapa debido a que con esta medida es posible calcular la eficiencia de evaporación. Se establecieron parámetros de concentración distintos a los de los bombes debido a que la lejía final debe ser almacenada en tanques antes de ser tratada con ácido clorhídrico y sulfato de magnesio.

Debido a que el rango establecido es más amplio, se puede observar en la gráfica 23, página 58, que todas las mediciones se encuentran dentro de especificaciones. Al medir esta variable en control, es posible obtener un valor real y exacto de concentración de sal a recuperar. Se ha determinado que no existe un porcentaje de pérdida importante en esta etapa del proceso.

Por otro lado, el contenido de glicerol en la glicerina cruda depende de varios factores. El más evidente es probablemente la materia prima que se utiliza en esta etapa, es decir, la concentración de glicerol de la lejía tratada. Es importante tener un alto contenido de glicerol en la evaporación, pues incide sobre el costo de la energía a utilizar pues se consume una menor cantidad de vapor para evaporar la lejía. Mientras más alta sea la concentración de glicerina en la lejía, menor será la cantidad de agua que debe ser evaporada.

En la gráfica 25, página 59, se puede observar que la concentración de glicerol en la lejía cruda varía excesivamente. El 82% de las muestras analizadas se encuentra dentro o por arriba de los rangos especificados y el 18% se encuentra por debajo del límite permisible. La pérdida de glicerina en esta etapa se da principalmente debido a que la planta está operando al doble de la capacidad para la cual fue diseñada. Otra fuente de pérdida importante es el arrastre de glicerol durante la evaporación. Esto puede ser evitado si se mantienen los evaporadores a las temperaturas, presiones y nivel de líquido recomendadas. Con base en diez años de operación de la planta, se ha calculado que el porcentaje de pérdida en esta etapa del proceso es de casi 2%, lo que

la convierte en la fuente principal de pérdida en la recuperación de glicerina. Además de verificar el contenido de glicerol en la glicerina cruda, es recomendable verificar la conductividad de los condensados de cada evaporador para detectar la presencia de iones de cloruros.

El análisis del contenido de glicerol en la glicerina cruda es necesario para evitar la pérdida de glicerina por distintos factores. El primero es el arrastre, que de manera similar al señalado en la evaporación de lejía, es causado por sobre ebullición y ebullición súbita. Para evitar este problema es necesario mantener en todo momento las condiciones de operación preestablecidas y así evitar cambios repentinos. Una merma más severa es la pérdida de vapor de glicerina en el sistema de vacío. La glicerina deliberadamente es vaporizada y si existe un descontrol en las temperaturas del condensador, una parte de vapor de glicerina puede escapar por el sistema de vacío. La última fuente de pérdida importante es la formación de poliglicerol y glicerina monomérica atrapada. Estos se desechan dentro de los lodos de destilación pero son de importancia pues afecta el rendimiento de la planta y por ende el costo del producto final. Se ha determinado que el porcentaje pérdida en esta etapa es de 1%. En la figura 27, es posible observar que cerca del 50% de las muestras se encuentra ligeramente por debajo del límite ideal.

En la tabla 17, se muestran los datos medidos por el personal operativo de la planta. La densidad es una variable muy sencilla de determinar, pero es un muy buen indicador de que el producto en proceso posea las características de concentración especificadas por la empresa. Al comparar, por ejemplo, los resultados de densidades de la glicerina destilada y el contenido de glicerol, se puede observar que existe una relación directa entre estas dos variables.

En el apéndice 3 se enlistan una serie de posibles fuentes de pérdida y las acciones correctivas que se recomienda para evitar este problema. Generalmente si el problema no puede ser detectado por medio del análisis fisicoquímico se suele denominar las pérdidas como desconocidas y son aceptadas como implícitas del proceso. En muchas ocasiones una fuente importante de pérdida es la variación en las

condiciones preestablecidas durante la operación de los distintos equipos. Esto puede ser evitado llevando un control de datos confiables de las condiciones de operación cada cierto tiempo seguido de la verificación por el supervisor de planta para asegurar el cumplimiento de todas las variables de control.

Por último, en el apéndice 5 se realiza el cálculo del costo de la recuperación de 1 Kg de glicerina destilada. El análisis se realiza en cada etapa del proceso de recuperación de glicerina y toma en cuenta factores como el costo de reactivos químicos que se añaden al proceso, costo de la energía eléctrica y vapor así como la mano de obra. El costo total de 1 Kg de glicerina recuperada es de \$0.88 mientras que el costo por Kg de glicerina comprada a un proveedor externo es de \$1.15, lo que implica que es rentable producir glicerina dentro de la empresa.

IX. CONCLUSIONES

1. El proceso de recuperación de glicerina debe ser controlado regularmente por medio de análisis fisicoquímicos confiables para mantener el máximo rendimiento posible en la planta continua de saponificación.
2. Los parámetros fisicoquímicos como el contenido de glicerol, alcalinidad, cloruros, humedad y densidad, entre otros, en los puntos estratégicos de control de una planta de recuperación de glicerina, permiten mantener el control el proceso.
3. Los procedimientos de análisis fisicoquímicos como titulaciones con indicador de color y mediciones de pH manuales, deben ser adaptados regularmente a técnicas actuales de medición como titulaciones potenciométricas automáticas para poder contar con resultados confiables que permitan cumplir con los estándares de calidad establecidos por la empresa.
4. Es factible detectar pérdidas en la recuperación de glicerina y cualquier descontrol del proceso interpretando la tendencia de los resultados de los contenidos del producto en proceso.
5. En la etapa de evaporación de lejía se ha detectado que existe el mayor descontrol del proceso, lo que provoca un alto porcentaje de pérdida de glicerina. Se determinó que la principal causa de esta pérdida es que la planta está operando al doble de la capacidad para la cual fue diseñada.

X. RECOMENDACIONES

1. Aunque se logró mantener en control el proceso de recuperación durante el tiempo de duración del estudio, es necesario dar el entrenamiento necesario a los operadores de la planta continua de saponificación para que sean ellos los encargados de realizar los análisis fisicoquímicos básicos de manera inmediata.
2. Es necesaria la modernización del equipo actual de la empresa manufacturera de jabones. Actualmente la planta está operando al doble de la capacidad con la que fue diseñada y es por ello que existen constantes problemas de proceso.
3. Es necesario continuar durante un tiempo más prolongado el control fisicoquímico para la determinación de fuentes de pérdida en el proceso de recuperación de glicerina y de esta manera poder mejorar el rendimiento de la planta. Es necesario implementar otras técnicas de medición para garantizar que la glicerina sea de grado alimenticio, por ejemplo espectroscopia infrarroja, índice de refracción y análisis microbiológicos.

XI. BIBLIOGRAFÍA

1. Austin, George 1988 *Manual de Procesos Químicos en la Industria*. 3ra. Edición. McGraw-Hill. México, 1988.
2. Freije, Susan. 1990 *TIL: La Recuperación de la Glicerina Proveniente de la Saponificación de Grasas y Aceite*. Colgate Palmolive, NY. Págs 100.
3. Kirk, O.; 1983 *Encyclopedia of Chemical Technology*. Vol 21. 3era Edición. John Wiley and Sons, USA. págs.162 – 181.
4. Kuntun, A. 1996 *Chemical and physical characteristic of soap made from distilled fatty acids of palm oil and palm kernel oil*. AOCS Press, Maysia. Págs 85.
5. *La Santa Biblia*. 1960 Versión Autorizada y Revisada. 1141 págs.
6. Londres. 1974. Aust J Hosp Pharm. *The manufacture of soap*. 1ª ed. Págs. 439.
7. Londres 1998. *The story of Pears Transparent Soap*., A & F Pears Ltd. 101 págs.
8. Mitchell. R.W. 1927 *Castile soap - a monograph covering the origin, history and significance*. 1ª ed. Boston, Lockwood, Brackett & Co, págs. 226.
9. Sinclair, S. 1958. *Soap Making*. 1ª ed. London, Unilever Ltd., 323 págs.
10. Somerville, J.; Thomas, C. 1991. _ «*Soapmaker of Bristol*». Bristol, Redcliffe Press. págs. 32-36.
11. Willcox, M. 1993. *Poucher's Perfumes, Cosmetics and Soaps*. 9ª ed. Londres, Blackie Academic. Vol 3. págs. 393.
12. Wilson, RL. 1955. *Soap through the ages* 4ª ed. Londres, Unilver Ltd. págs 474.

13. Woolatt, E. 1985 *The Manufacture of Soaps, other detergents and glycerin*. 2da Edición. Ellis Horwood Limited, Gran Bretaña. Págs 312- 473.

XII. APÉNDICES

1. FÓRMULAS PARA LA OBTENCIÓN DE RESULTADOS FISICOQUÍMICOS

Contenido de glicerol en lejías

$$\frac{(\text{ml Tiosulf. blanco} - \text{ml Tiosulf}) * N * 23.02}{\text{Peso de la Muestra}} = \% \text{ Glicerina}$$

Contenido de alcalinidad en lejías

$$\frac{\text{ml titulante} * N * 0.04 * 100}{\text{Peso de la Muestra}} = \% \text{ NaOH}$$

Contenido de cloruros en lejías

$$\frac{\text{ml titulante} * N * 0.085 * 100}{\text{Peso de la Muestra}} = \% \text{ NaCl}$$

Contenido de Glicerol en glicerina

$$\frac{(\text{ml NaOH muestra} - \text{ml NaOH blanco}) * N * 9.209}{\text{Peso de la Muestra}} = \% \text{ Glicerina}$$

2. DATOS FUENTE DE RESULTADOS FISICOQUÍMICOS

Tabla 10

Análisis fisicoquímicos de lejía final

No.	Turno	% Glicerol (st: 23-29)	% NaCl (st 9-12)	% NaOH (st 0-1.5)	Densidad (g/mL)
1	3	19.69	9.91	1.01	1.15
2	1	19.46	9.46	1.13	1.14
3	2	19.52	9.79	1.09	1.14
4	1	24.45	9.11	1.11	1.16
5	2	23.05	9.08	1.01	1.14
6	3	24.26	9.47	1.03	1.17
7	1	28.07	12.29	0.95	1.15
8	1	19.99	10.79	1.61	1.16
9	1	27.36	9.71	0.68	1.16
10	2	27.32	9.86	0.66	1.12
11	3	26.94	9.44	0.72	1.13
12	1	27.94	10.62	0.73	1.13
13	2	20.22	10.59	0.76	1.15
14	1	26.57	10.41	0.29	1.16
15	2	25.97	10.54	0.26	1.16
16	1	22.15	10.6	0.21	1.15
17	2	22.45	10.69	0.67	1.13
18	3	21.44	10.87	0.72	1.16
19	2	23.54	10.66	0.26	1.15
20	3	24.59	11.29	0.29	1.17
21	1	23.66	11.38	0.24	1.16
22	2	24.39	11.26	0.56	1.12
23	3	23.76	10.78	1.68	1.19
24	1	25.84	10.43	2.33	1.16
25	2	24.89	8.96	1.69	1.13
26	3	23.57	7.38	1.21	1.14
27	1	24.52	6.19	0.34	1.15
28	1	28.61	11.4	0.35	1.13
29	2	27.27	11.26	0.42	1.13
30	3	28.32	11.89	0.36	1.15
31	1	27.44	11.22	0.27	1.14
32	2	24.36	13.9	0.69	1.13
33	3	25.36	12.47	0.97	1.15
34	1	24.02	12.28	1.11	1.14
35	2	23.89	11.59	1.19	1.13
36	3	21.02	11.14	1.32	1.13
37	1	23.6	11.42	1.37	1.16

No.	Turno	% Glicerol (st: 23-29)	% NaCl (st 9-12)	% NaOH (st 0-1.5)	Densidad (g/mL)
38	2	26.89	11.26	1.32	1.17
39	3	25.89	11.94	1.02	1.16
40	1	26.44	11.54	1.26	1.16
41	1	27.32	10.4	1.2	1.16
42	1	26.74	11.39	0.99	1.15
43	2	28.77	11.79	0.86	1.17
44	3	27.94	12.01	0.77	1.17
45	1	29.45	13.82	0.65	1.19
46	2	28.52	12.86	0.89	1.16
47	3	26.34	11.56	1.03	1.17
48	1	24.22	11.63	1.12	1.16

Tabla 11

Análisis fisicoquímicos de lejía niger

No.	% Glicerol (0-1.5%)
1	5.74
2	0.76
3	1.04
4	3.26
5	7.09
6	2.94
7	3.19
8	7.13
9	3.98
10	7.35
11	3.11
13	5.02
14	4.26
15	5.37
16	8.44
17	8.39
18	7.94

Tabla 12
Análisis fisicoquímicos de lejía tratada

No.	% Tratada (18-26)	%NaCl (st 10-16%)
1	18.15	11.63
2	22.43	12.06
3	25.05	11.83
4	16.49	13.05
5	23.21	11.61
6	26.83	12.58
7	25.39	11.33
8	20.62	11.26
9	21.11	12.19
10	21.15	15.1
11	23.29	11.32
12	23.71	14.23
13	27.79	13.03
14	26.20	11.72
15	22.57	11.77
16	22.01	11.6
17	22.42	11.81
18	24.93	11.01
19	26.54	11.78
20	27.26	11.68
21	28.95	11.83
22	22.52	11.43

Tabla 13
Análisis fisicoquímicos de glicerina cruda

No.	% Glicerol (st 79.5-81%)
1	72.68
2	80.06
3	80.27
4	81.36
5	80.32
6	81.61
7	80.17
8	80.48
9	86.47
10	74.25
11	84.95

Tabla 14

Análisis fisicoquímicos de glicerina destilada

No.	% Glicerol (st 99-100%)
1	98.56
2	97.21
3	98.1
4	98.84
5	99.25
6	99.5
7	99.28
8	98.94
9	99.17

Tabla 15

Análisis fisicoquímicos de glicerina blanqueada

No	% Glicerol (99.5-100%)
1	99.75
2	98.33
3	98.95
4	98.99
5	99.45
6	99.98
7	99.5
8	99.37
9	98.21
10	99.85
11	99.17

Tabla 16

Control de concentración de salmuera

Muestra	% NaCl (st 19-20%)
1	19.13
2	19.82
3	20.84
4	20.26
5	20.45
6	20.23
7	20.79
8	22.53

Muestra	% NaCl (st 19-20%)
9	19.44
10	19.38
11	18.52
12	18.64
13	20.29
14	19.9
15	24.11
16	19.82
17	19.03
18	17.28
19	17.91
20	19.7
21	19.58
22	18.79
23	19.58
24	21.39
25	21.92
26	21.36
27	20.48
28	21.37
29	20.29
30	22.48
31	20.56
32	20.98

Tabla 17

Densidad de Glicerina en la evaporación y destilación

No. Muestra	Glicerina Cruda Densidad (g/mL)	Glicerina Destilada Densidad (g/mL)
1	1.282	1.26
2	1.29	1.258
3	1.292	1.26
4	1.295	1.265
5	1.293	1.267
6	1.296	1.267
7	1.289	1.264
8	1.293	1.265
9	1.297	1.266
10	1.28	1.264

3. FUENTES DE PÉRDIDA Y ACCIONES CORRECTIVAS

El siguiente cuadro, proporciona una acción correctiva recomendada para las diferentes causas de las pérdidas reales de glicerina. (Woolatt, 1985)

Causa de la pérdida	Acción correctiva recomendada
1. En el Tratamiento de la Lejía Lodo del filtro prensa.	Verificar el contenido de glicerina del lodo del filtro prensa. Si es necesario, estudiar el proceso para mejorar la filtrabilidad del precipitado.
2. En la Evaporación Escapes de la masa del proceso	Considerar el lavado del precipitado mientras éste permanece en el filtro.
Arrastre.	Antes de cada arranque del evaporador, revisar el condensado en el equipo de transferencia de calor, para determinar si hay iones de cloruro. El arrastre es un problema frecuente y justifica la instalación de un detector de conductividad después del separador de arrastre y antes del sistema de vacío. El detector percibe la sal que acompaña a la glicerina en el material arrastrado. Los evaporadores están diseñados para ser operados a las temperaturas y presiones recomendadas, y los niveles recomendados de líquido en el evaporador.
Sobre-ebullición.	La sobre-ebullición de espuma o líquido puede deberse a: <ul style="list-style-type: none"> · Mala calidad de la lejía tratada. · Cambios en el contenido de agua de la lejía tratada almacenada al evaporador.
Ebullición Súbita.	La acción correctiva de esto es obvia. La ebullición súbita del líquido es usualmente el resultado de cambios repentinos en la temperatura y/o presión absoluta de operación. Es importante recordar que si la presión de operación sube repentinamente, la velocidad de evaporación cae rápidamente y el calor suministrado para evaporar el agua, se acumula en el líquido del evaporador. Entonces, cuando la presión de operación regresa rápidamente a lo normal, el calor acumulado en el líquido se disipa en un estallido de vapor como una explosión que envía el líquido fuera del evaporador, a través del separador y hasta el tubo de cola donde se pierde.
Vapor de Glicerina perdido	La acción correctiva de esto es obvia. A medida que la evaporación continúa hacia el punto donde el líquido remanente alcanza la composición de glicerina completamente cruda, la concentración de glicerina del vapor es relativamente baja. Si la evaporación se continúa mas allá de este punto, la concentración de glicerina del vapor aumenta rápidamente ya que es una función exponencial de la concentración de glicerina del líquido remanente.
Descomposición térmica de la glicerina.	Se puede evitar esta pérdida de glicerina operando a las condiciones preestablecidas, de manera que la evaporación se termine en el punto adecuado.

La literatura científica más vieja cita la descomposición térmica como una causa de pérdida de glicerina durante la evaporación, si la temperatura de operación es muy alta.

Es muy difícil medir la severidad de esta pérdida, de manera que es mejor tomar una simple acción preventiva siempre operar dentro de los márgenes de temperatura y presión absoluta preestablecidos. Si el evaporador no puede ser operado dentro del margen prescrito de presión absoluta, para compensar no se debe aumentar la temperatura de operación. Más bien, encontrar la causa del problema de vacío, y corregirlo.

4. En la Destilación

Arrastre, sobre-ebullición y ebullición súbita

La mayoría de las recomendaciones para eliminar el arrastre, la sobre-ebullición y la ebullición súbita en la Evaporación, descritas antes, se aplican también a la Destilación, a saber:

- Operar a las condiciones preestablecidas.
- Asegurarse de que la materia prima para esta etapa del proceso (en este caso glicerina cruda) es de buena calidad.
- Ser especialmente cuidadoso en evitar cambios repentinos en las condiciones de operación.

Vapor de glicerina perdido al sistema de vacío

Esto puede ser un problema mucho más severo, en la Destilación que en la evaporación, porque la glicerina se está vaporizando deliberadamente

Las temperaturas de operación preestablecidas para el enfriamiento de los tres condensadores del destilador, fueron seleccionados de manera que a las condiciones de operación del destilador prescritas (temperatura, presión y velocidad de alimentación), esencialmente no escapen vapores de glicerina al sistema de vacío. Por lo tanto, la principal acción correctiva es operar a las condiciones de diseño. Si no se pueden lograr estas condiciones de operación, hay que encontrar las causas y corregir los problemas en lugar de operar bajo condiciones no usuales.

Esterificación con ácidos grasos o jabón

Es importante inhibir la esterificación por medio de la adición de un álcali, preferiblemente un álcali moderado, a la glicerina cruda que se alimenta al destilador y al destilador mismo. La severidad de la pérdida de glicerina puede ser determinada midiendo el contenido de éster en el destilado.

La acción correctiva en este caso es agregar álcali a la alimentación del destilador y al destilador.

Lodos del destilador compuesto principalmente de poliglicerol y glicerina monomérica atrapada

La formación de lodo en el destilador es un problema tan severo que no se requiere investigar para determinar si existe o no pérdida conocida. Sin embargo, se necesitan los datos de la cuenta de glicerina para determinar la magnitud de las pérdidas debidas a la formación de poliglicerol y el arrastre de glicerina monomérica.

Entonces, a medida que se hacen intentos para reducir la cantidad de lodos se debe de medir el progreso en la inhibición de la polimerización separado del progreso en la vaporización de más monómero.

Aunque no es precisamente un proceso químico exacto, es suficiente para la tarea de reducir la pérdida de glicerina en los lodos, analizar los lodos para determinar su contenido de glicerina, por medio de ambos métodos: el método por dicromato y el método por peryodato y tratar los resultados como se muestra en seguida.

% de glicerina monomérica = % glicerina por el método per peryodato

% de poliglicerol = % glicerol por el Método por dicromato, menos el % glicerol por el Método por peryodato

Productos volátiles de la
deshidratación de la glicerina
como acroleína

Mantener la masa en destilación ligeramente alcalina con un álcali moderado y agregar Na_2EDTA al destilador antes de la destilación.

4. TOLERANCIA DE PÉRDIDAS

Es evidente la importancia económica de satisfacer las tolerancias de pérdida de la corporación en el proceso de recuperación de glicerina (y las especificaciones de la corporación sobre la glicerina en el jabón húmedo). La siguiente tabla contiene las tolerancias de pérdidas, desafiantemente bajas y obtenibles, recomendadas por la corporación, en las etapas del proceso de recuperación de la glicerina. Partiendo de estas consideraciones sobre las pérdidas de glicerina en el proceso, se puede deducir el difícil objetivo de la empresa para obtener eficiencias con bajas tolerancias de pérdida en la recuperación de la glicerina.

Tabla 18: Tolerancia de pérdida en la recuperación de glicerina

Etapas del proceso	Tolerancia de pérdida %
Tratamiento de la lejía	0.3
Evaporación	1.0
Destilación	3.0
Acabado	insignificante

Considerando la cuestión de las pérdidas de, se puede apreciar que:

- En la etapa de tratamiento de la lejía las pérdidas deben de ser pequeñas a pesar de la pérdida inevitable de glicerina en el lodo del filtro prensa.
- En la etapa de evaporación las pérdidas son algo más altas, inevitablemente, ya que se vaporiza el agua en la lejía tratada mientras se está procurando evitar las pérdidas de glicerina debido al arrastre, sobre-ebullición, ebullición súbita, la vaporización de la glicerina, y descomposición. La experiencia indica, sin embargo, que con base absoluta, las pérdidas de la etapa de evaporación no deben ser necesariamente altas.
- En la etapa de destilación sin embargo, las pérdidas serán substancialmente más altas que en otras etapas del proceso porque la glicerina debe de ser vaporizada y, además

de los arrastres y otros problemas menores de destilación delineados, la alta temperatura requerida para vaporizar la glicerina también promueve una seria descomposición de esta.

- En la etapa de acabado. Las pérdidas deben ser insignificantes.

5. COSTO DE RECUPERACIÓN DE 1 KILOGRAMO DE GLICERINA GRADO ALIMENTICIO

Es importante determinar de forma exacta el costo de la glicerina para establecer la rentabilidad de la planta de recuperación, pues si el costo de operación de la planta implica un precio muy alto, es posible que sea más económico comprar glicerina a un proveedor externo que producirla en la empresa. Se deben resumir las fuentes y magnitudes de las pérdidas de glicerina durante el proceso de recuperación y por consiguiente verificar y ayudar efectivamente a maximizar el rendimiento.

Dependiendo de las distintas composiciones de la lejía final se obtiene glicerina destilada grado alimenticio. El proceso de recuperación de glicerina consta de varias etapas y tiene un costo. El costo de producción de 1 Kg de glicerina depende directamente de la calidad de la lejía.

La implementación del control fisicoquímico en la planta de recuperación de glicerina es importante para verificar la calidad de la lejía, pues dependiendo de su contenido, aumentará o disminuirá el costo de recuperación. Un ejemplo de estos factores es el contenido de glicerol en la lejía final. Si el contenido es muy bajo, implica que hay más agua que evaporar y el costo será mayor.

El costo de 1 Kg de glicerina se presenta según el programa SAP, donde en el módulo de finanzas se puede obtener el costo por kilogramo de glicerina por etapa. Los costos incluyen gastos de administrativos, mano de obra, costo de químicos, consumo de vapor y consumo de energía eléctrica. El costo de la implementación del control fisicoquímico propuesto no está incluido en el programa por lo que debe de ser añadido al costo total de SAP.

Proyecto Implementación de análisis fisicoquímicos:

Se necesitan dos operadores para poder realizar los análisis fisicoquímicos correspondientes para controlar todo el proceso de recuperación de glicerina. El análisis fisicoquímico debe ser una función adicional que deben realizar los operadores de la planta por lo que no es necesario contratar a una persona adicional para realizar esta función. Se debe tomar en cuenta el costo de cristalería y equipo además del costo de los reactivos químicos correspondientes. Los siguientes costos son calculados con un tipo de cambio de Q 0.78 por \$1.00.

CANTIDAD NECESARIA	DESCRIPCIÓN	COSTO DOLARES \$.	COSTO QUETZALES Q.
1	Balanza de Humedad	625.00	4,875.00
5	Probetas 100 ml	11.00	85.80
0	Buretas 100 ml	63.75	497.25
2	Buretas 50 ml	57.50	448.50
2	Buretas 25 ml	53.75	419.25
5	Balones de aforo 500 ml	50.65	395.08
2	Balones de aforo 250 ml	11.95	93.18
2	Pipetas Serológicas de 10 ml	1.53	11.94
2	Pipetas Serológicas de 50 ml	9.69	75.56
4	Espátula con mango de madera	9.31	72.64
10	Agitadores Magnéticos (pasilla)	32.06	250.09
8	Beacker de vidrio 250 ml	13.88	108.23
1	Picnómetros de 50 ml	61.13	476.78
2	Perilla de succión	6.75	52.65
	Total	1,007.94	7,861.94

La cristalería y el equipo tienen una vida útil de aproximadamente dos años, pues si se producen 60 000 Kg/ mes, en dos años se producen 1 440 000 Kg de glicerina. Por lo tanto:

$$\$1007.94/1440000 \text{ Kg glicerina} = \$ 0.0007/\text{Kg} = Q 0.00546/\text{Kg}$$

Además, el consumo de ácido clorhídrico, nitrato de plata y tiosulfato de sodio según la frecuencia de análisis especificada es de 250 g de AgNO_3 y Tiosulfato de Sodio y se consumen tres litros de HCl al año. Por lo tanto en un mes se tiene que:

$$250 \text{ g AgNO}_3 / 12 \text{ meses} * (Q 450/ 25 \text{ g AgNO}_3) = Q 375 \text{ mes} = \$ 46.87$$

$$250 \text{ g Tiosulfato} / 12 \text{ meses} * (Q 230/ 500 \text{ g Tiosulfato}) = Q 9.58 \text{ mes} = \$ 1.20$$

$$3 \text{ L HCl} / 12 \text{ meses} * (Q 150/1 \text{ HCl}) = Q 37.5 \text{ mes} = \$ 4.69$$

$$\underline{\text{Total en un mes}} = \$ 52.76$$

$$\text{Costo: } \$ 52.76/ 60000 \text{ Kg glicerina} = \$ 0.0009/ \text{Kg} = Q 0.00702$$

$$\text{Costo total del proyecto} = \$ 0.0016/\text{Kg de glicerina producida} = Q 0.01248/\text{Kg}$$

Inversión total para la implementación del control fisicoquímico:

$$\text{Equipo y cristalería} = \$ 1007.94 \text{ cada dos años} = \$ 503.97 \text{ al año} = Q 3930.97$$

$$\text{Reactivos químicos} = \$ 52.76 \text{ cada mes} = \$ 633.12 \text{ al año} = Q 4938.34$$

$$\text{Inversión total} = \$ 1137.09 = Q 8869.31$$

Costo beneficio del proyecto:

El proyecto busca incrementar la eficiencia total de la plata de recuperación de glicerina de 95.7% a 98% por lo que se aumentaría la producción en 1380 Kg al mes o un .

Beneficio = 1380 Kg glicerina * Q 5.106/Kg = Q 7046.28 al mes= S 880.785 al mes

Proyecto Implementación de análisis fisicoquímicos:

Glicerina Producida en la Planta (según SAP) sin el proyecto: Q5.106/Kg

Glicerina Producida en la Planta Después del Proyecto: Q4.989/Kg

Glicerina Comprada (según SAP): Q10.169 por Kg

Diferencia en costo Antes del Proyecto Q10.169-Q5.106= Q5.063 por Kg.

Diferencia en costo Después del Proyecto Q10.169- Q4.989= Q5.18 por Kg.

Ahorro anual por adquisición de un Kg de glicerina producida en la planta de saponificación después del proyecto :

Q 5.18/Kg glicerina * 61 380Kg/mes * 12 meses = Q 3 815380.8 = S 476 922.6

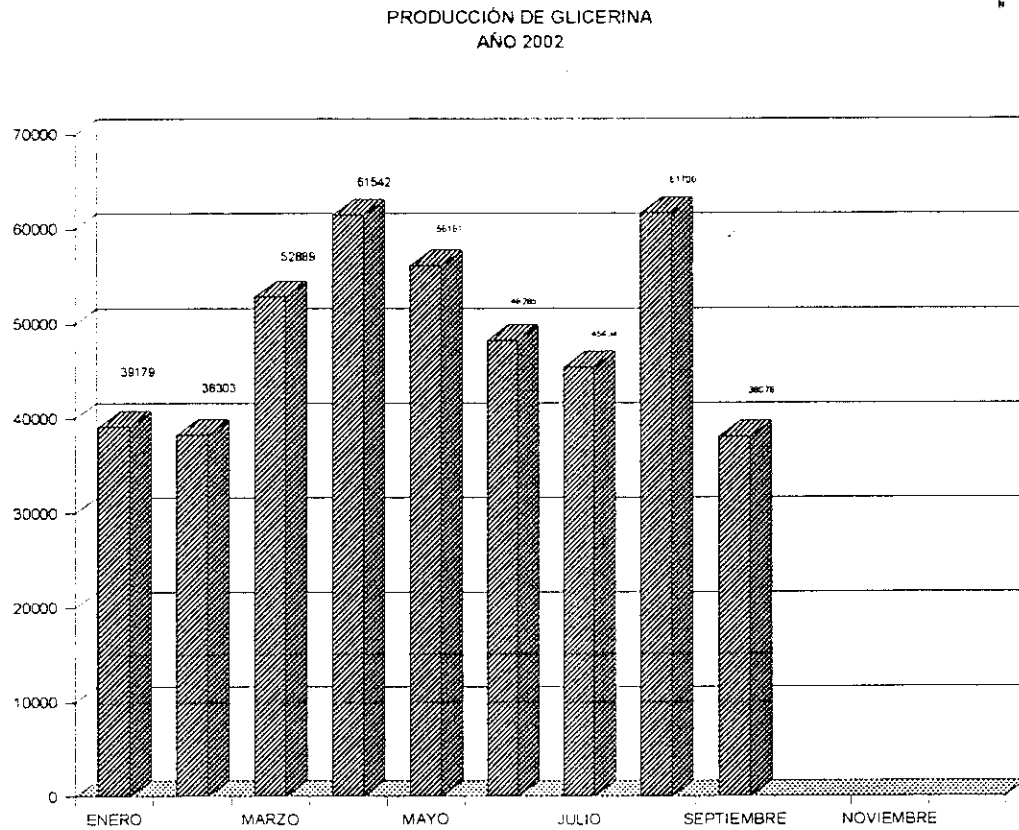
Tasa Interna de Retorno para el proyecto:

Proyecto	Inversion (S)	Beneficio anual (S)	Duración proyecto	TIR
Implementación ctrl fisicoquímico	1137.09	476922.6	2 años	0.002

La inversión inicial del proyecto se recupera en la primera semana debido al ahorro en el costo de la glicerina.

6. Gráficas de control según balances de masa del departamento de producción.

Gráfica 14: Producción de glicerina en año en curso



7. NOMENCLATURA QUÍMICA

Dos términos, cada uno con un significado específico, son utilizados en la industria para describir la sustancia química producto del proceso de saponificación.

"Glicerina"- Sustancia orgánica líquida, incolora y viscosa extraída de los cuerpos grasos por saponificación.

"Glicerol"- Utilizado para identificar el material hipotético 100% puro. Es el componente principal de la glicerina.

Sin embargo, en la industria en donde esta sustancia química se recupera a partir de grasas y aceites saponificados, no es necesario ser tan exactos en la terminología química, y solo término glicerina es frecuentemente utilizado con ambos significados.

8. PROPIEDADES QUÍMICAS

La glicerina es un triol, es decir, es un alcohol que contiene tres grupos alcohólicos "OH". Excepto en reacciones con fuertes agentes oxidantes, es susceptible a la oxidación solamente por catálisis a altas temperaturas. No es ácido, ni básico, y por consiguiente no es corrosivo.

Debido a que es un alcohol trifásico, puede sufrir las reacciones usuales de esta clase de sustancias químicas, incluyendo esterificación y deshidratación, reacciones importantes que hay que controlar durante el proceso de recuperación, por razones que se explican en seguida.

9. PROPIEDADES FÍSICAS

Punto de ebullición: El punto de ebullición es muy alto, casi 290°C a presión atmosférica, con descomposición.

Punto de Fusión: El punto de fusión de glicerina de alta pureza es sorprendentemente alto, es casi 20°C, pero puede provocarse la cristalización solamente por sobreenfriamiento a una temperatura mucho más baja durante un periodo de tiempo largo. Significativamente, el punto de fusión se baja considerablemente por pequeñas cantidades de agua y otros diluyentes.

Presión de Vapor: La presión de vapor de la glicerina es baja, debido parcialmente a la unión intermolecular del hidrógeno a través de tres grupos "OH." Debido a su baja presión de vapor, la glicerina no tiene olor.

Solubilidad: La glicerina es completamente soluble en agua y en alcoholes de bajo peso molecular. Tiene una solubilidad limitada en otros solventes orgánicos polares, tales como ésteres, cetonas y éteres. Es esencialmente insoluble en solventes no polares como los hidrocarburos. La presencia de sal en mezclas de agua y glicerina, como en las lejías gastadas, no tiene efecto sobre la mutua solubilidad de la glicerina y el agua.

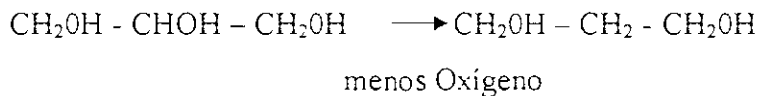
Higroscopicidad: La glicerina es altamente higroscópica. Puede absorber agua hasta casi el 50% de su peso.

10. LA DEGRADACIÓN MICROBIOLÓGICA DE LA GLICERINA

La estructura química de la glicerina y algunas de sus propiedades físicas la hacen susceptible a la degradación química. Tiene uniones carbono-oxígeno y carbono e hidrógeno; es soluble en agua; no es ni base ni ácido. Por ésto, la glicerina es una fuente de carbono lista para el metabolismo de los microorganismos.

Las instalaciones para el almacenamiento de las lejías que contienen glicerina se encuentran sucias frecuentemente; los tiempos de almacenamiento son generalmente largos, y las temperaturas de almacenamiento son por lo general muy altas. La suciedad y diversos deshechos contienen una gran población de microorganismos, y las condiciones de almacenamiento son ideales para su propagación. Y cuando la lejía contiene glicerina, los microorganismos en realidad se propagan usando a la glicerina como substrato.

Un producto de la degradación de la glicerina es el trimetileno glicol (Z,3-propanodiol, TMG). Abreviadamente, esta degradación se puede expresar químicamente de la manera siguiente:



Durante la degradación se forman subproductos gaseosos, aunque no se debe asumir por la ecuación anterior, que el oxígeno gaseoso O_2 es uno de ellos.

Se sabe que la limpieza y el mantenimiento de las áreas de almacenamiento de las lejías de glicerina son frecuentemente malos, que muchos tanques de almacenamiento son destapados, y que los tiempos de almacenamiento son por lo general largos y las temperaturas altas, de aquí la preocupación sobre el asunto de la degradación de la glicerina.

**Análisis microbiológicos mandatorios para
glicerina grado alimenticio**

<u>MICROBIOLÓGICO</u>			
DETALLE	ESPECIFICACIONES	PROCEDIMIENTO PARA ANÁLISIS	FRECUENCIA DE ANÁLISIS
Conteo aeróbico total	< 500 ufc / g	QMIC - 0002	Cada lote
Hongos y levaduras	< 500 ufc / g	QMIC - 0002	Cada lote
<i>Staphylococcus aureus</i>	negativo	QMIC - 0002	Cada lote
Bacilos gram negativos	negativo	QMIC - 0002	Cada lote

11. ESPECIFICACIONES DE LA GLICERINA SEGÚN LA FARMACOPEA ESTADOUNIDENSE

El glicerol es el propano-1,2,3-triol y puede contener una pequeña proporción de agua.

Descripción - El Glicerol es un líquido de consistencia de jarabe, transparente, incoloro e inodoro. Higroscópico. Cuando se mantiene por algún tiempo a bajas temperaturas, puede formar una masa de cristales incoloros, los cuales no se derriten hasta que la temperatura no llegue a cerca de 20°C.

Solubilidad - Miscible con el agua y con el etanol (96%); ligeramente soluble en acetona; prácticamente insoluble en éter, en cloroformo y en aceites fijos y esenciales.

Identificación - A. Mezclar 1 mL de Glicerol con 0.5 mL de ácido nítrico y agregar cuidadosamente, sin mezclar, 0.5 mL de una solución de dicromato potásico al 10.60% (peso/volumen); se forma un anillo azul en la interfase de los dos líquidos. Permitir que repose por diez minutos; el color azul no se extiende dentro de la capa inferior.

B. Calentar 1 mL con 2 g de sulfato ácido potásico en una cápsula de evaporación; se desprenden vapores lacrimógenos los cuales ennegrecen el papel filtro humedecido con solución alcalina de yoduro de mercurio y potasio.

Acidez - Agregar 0.2 mL de solución diluida de fenoftaleina a 50 mL de una solución de Glicerol al 50% p/v; no se requieren mas de 0.2 mL de solución 0.1 M de hidróxido de sodio para producir un color rosado.

Claridad y color de solución - Una solución al 50% p/v es transparente.

Índice de refracción - 1.470 a 1.475 g/mL

Densidad relativa - 1.258 a 1.263 g/mL

Metales pesados - Diluir 6 mL de una solución de Glicerol al 50% p/v con agua hasta completar 15 mL; 12 mL de la solución resultante cumple con los límites de metales pesados según análisis. Usar la solución estándar de plomo (1 ppm de Pb) para la preparación del estándar

Cloruro - 1 mL de una solución al 50% p/v de Glicerol, diluida a 15 mL con agua, cumple con el límite de cloruro según análisis; preparar el estándar usando 1 mL de solución estándar de cloruro (5 ppm de Cl) diluida a 15 mL con agua.

Ester - Agregar 10.0 mL de solución 0.1 M de hidróxido de sodio a la solución obtenida en la prueba de Acidez y hervir bajo reflujo por cinco minutos. Enfriar, agregar 0.2 mL de solución diluida de fenoftaleína, y titular con solución 0.1 M de ácido clorhídrico. Se requiere un mínimo de 8.0 mL de solución 0.1 M de ácido clorhídrico para decolorar la solución.

Compuestos halogenados - A 5 mL de Glicerol agregar 1 mL de hidróxido de sodio 2 M, 10 mL de agua y 50 mL de catalizador Raney de níquel. Calentar la mezcla por diez minutos en un baño María, enfriar y filtrar. Lavar el frasco y el filtro con agua, hasta obtener un filtrado de 25 mL. A 5 mL del filtrado, agregar 4 mL de etanol (96%), 2.5 mL de agua, 0.5 mL de ácido nítrico y 0.15 mL de nitrato de plata 0.1 M, y mezclar. Cualquier opalescencia que se forme después de dos minutos, no es más intensa que la producida al mezclar 7.0 mL de solución estándar de cloruro (5 ppm de Cl), 4 mL de etanol (96%), 0.5 mL de agua, 0.5 mL de ácido nítrico y 0.15 mL de nitrato de plata 0.1 M (35 ppm).

Substancias reductoras - Mezclar 2 mL de una solución de Glicerol al 50% p/v con un mL de solución de nitrato de plata amoniacal; agregar 0.15 mL de amoníaco 2 M y dejar reposar por quince minutos; no se produce ningún color. Calentar en baño María a 50°C por quince minutos; no se produce ni un precipitado ni un espejo de plata. Puede aparecer una coloración marrón o grisácea.

Azúcares - Calentar 10 mL de una solución de glicerol al 50% p/v con 1 mL de ácido sulfúrico M, en baño María, por cinco minutos. Agregar 2 mL de hidróxido de sodio 2 M y 1 mL de sulfato de cobre (II) 0.5 M; se produce una solución azul transparente. Continuar calentando por cinco minutos en baño María; la solución permanece azul y no se produce ningún precipitado.

Cenizas Sulfatadas - No más del 0.01% después de calentar hasta la ebullición y someter a la ignición, usar 5 g.

Almacenamiento - El glicerol debe mantenerse en un recipiente bien cerrado.

Preparación - Supositorios de glicerol.

Acción y uso - Lubricante. Se usa rectalmente en el tratamiento de la constipación.