

RESUMEN

La mayoría de las impurezas y material insaponificable presente en los aceites crudos de origen vegetal es eliminada en los procesos de refinado, durante la elaboración de los aceites comestibles. La desodorización constituye la última etapa del proceso de refinado y tiene como objetivo la eliminación de los ácidos grasos libres y de sabores y olores que le confieren características indeseables al producto desde el punto de vista organoléptico (como cetonas, aldehídos, compuestos oxidados e hidrocarburos no saturados) mediante un proceso de destilación y arrastre con vapor a alto vacío y altas temperaturas. Durante esta etapa, también se eliminan parcialmente otros componentes importantes de los aceites, como tocoferoles, tocotrienoles, esteroides y ésteres grasos. Además, pueden formarse isómeros *trans* de los ácidos grasos y originarse pérdidas de triglicéridos por arrastre o degradación térmica e hidrolítica.

Para poder analizar los procesos de desodorizado, optimizar sus condiciones operativas y/o aumentar la calidad y valor agregado de sus productos y subproductos, es necesario contar con información completa de las corrientes y con modelos adecuados de simulación para las unidades de proceso. Actualmente no existen modelos operativos completos que permitan caracterizar y evaluar el rendimiento de los sistemas de desodorización, limitándose las herramientas disponibles a algunas ecuaciones simplificadas.

El objetivo general de este trabajo es el estudio teórico y experimental del proceso de desodorización de aceites vegetales por arrastre con vapor. Los objetivos específicos son:

- a) El desarrollo y resolución de modelos para la simulación del proceso en sus formas batch y continua; y

- b) El estudio del efecto de las características del material y las variables operativas sobre el deterioro del aceite y la recuperación del destilado, como fuente de tocoferoles y de otros productos de alto valor agregado.

A continuación se detalla la organización del trabajo realizado. En cada uno de los capítulos se describen resultados, conclusiones y bibliografía consultada.

En el Capítulo 1 se realiza una descripción de la naturaleza del proceso de desodorización y de los tipos de operación de los distintos desodorizadores, como así también de algunos equipos utilizados en la industria. En forma genérica se describe el modelado del proceso presentado en bibliografía, basado en las ecuaciones elementales de equilibrio y balances de masa.

En el Capítulo 2 se describe la composición de los principales compuestos presentes en los distintos aceites vegetales así como también sus propiedades junto con las del vapor de agua. Se detallan los principales cambios ocurridos en el aceite durante el proceso. Finalmente se realiza la descripción del modelo UNIFAC utilizado para determinar coeficientes de actividad de los ácidos grasos libres, mono- y diglicéridos.

En el Capítulo 3 se presenta el trabajo experimental realizado para determinar coeficientes de actividad del α -tocoferol a dilución infinita por cromatografía gas-líquido (de distintos solventes y distintos solutos). Luego a partir de los valores experimentalmente obtenidos se modela la dependencia con la temperatura del coeficiente de actividad del α -tocoferol infinitamente diluido en el aceite, utilizando el modelo UNIFAC (ampliando la base de datos con los nuevos parámetros determinados para este compuesto).

En el Capítulo 4 se describe la metodología experimental utilizada para determinar la formación de isómeros *trans* del ácido linoleico en función de la temperatura y tiempo de exposición del aceite. También se estudió el cambio de acidez durante el proceso de desodorización, debido al efecto de la temperatura, el tiempo de operación y el vapor de agua utilizado como arrastre en el proceso. Se discuten los resultados obtenidos y se modelan las cinéticas determinando el orden

y las constantes para ambos modelos. Luego se comparan los resultados con cinéticas encontradas en la bibliografía para la generación de *trans* isómeros.

En el Capítulo 5 se detalla el modelo matemático desarrollado para la desodorización batch, en el que se considera un proceso de arrastre con reacción química. El aceite es representado por los triglicéridos, considerado no volátil y como compuestos volátiles los cinco ácidos grasos libres principales (palmítico, esteárico, oleico, linoleico y linolénico), un mono- y un diglicérido representativos, y el α -tocoferol. A partir de la simulación se analiza el efecto de la composición del aceite y de las distintas variables del proceso.

En el Capítulo 6 se expone el modelo matemático para la desodorización continua, el que consiste principalmente en un conjunto de ecuaciones algebraicas que representan la eliminación por destilación o arrastre con vapor de los distintos componentes del aceite. Para determinar la eficiencia del proceso se utiliza el método AIChE, el cual predice la eficiencia de Murphree para platos con campanas de burbujeo. La simulación permite evaluar la influencia de las variables operativas en la calidad y composición final del aceite y del destilado.

Finalmente, en el Capítulo 7 se resumen las conclusiones generales de la tesis y se proponen trabajos a futuro sobre el tema de investigación.

Palabras claves: Desodorización, modelado, aceite, deterioro.

ABSTRACT

Most of the unsaponifiable material and impurities present in crude vegetable oils are removed in the refining processes, during the production of edible oils. The deodorization is the last stage of the refining process and has as its objective the removal of free fatty acids and flavors and smells that render undesirable organoleptic characteristics to the product (such as ketones, aldehydes, oxidized compounds and unsaturated hydrocarbons) through a process of distillation and steam stripping at high vacuum and high temperatures. During this stage, other components of the oils, such as tocopherols, tocotrienols, sterols and fatty esters, are partially removed. Formation of *trans* isomers of fatty acids and loss of triglycerides, caused by entrainment and thermal or hydrolytic degradation, can also occur during the process.

To analyze the processes of deodorization, to optimize their operating conditions and/or to increase the quality of value-added products and byproducts, it is necessary to have detailed information about the process streams and simulation models for process units. There are currently no operative models to enable complete characterization and performance assessment of deodorization systems, limiting the tools available to some simplified equations.

The general objective of this work is to study experimentally and theoretically the deodorization process of vegetable oils by steam stripping. The specific objectives are:

a) To develop and solve mathematical models for simulating the process in their batch and continuous forms; and

b) To study the effect of material characteristics and operating variables on the oil deterioration and distillate recovery, as a source of tocopherols and other natural products of high added value.

The organization of the work is given below. Results, conclusions and reviewed bibliography are presented in each chapter.

Chapter 1 is a description of the nature of deodorization and types of operation of the various deodorizers, as well as of some equipment used in the industry. Generically presents the process modeling used in the literature, based on elemental equilibrium equations and mass balances.

Chapter 2 describes the composition of the main compounds present in vegetable oils as well as their properties along with those for water vapor. The main changes in the oil during the deodorization process are discussed. Finally presents a description of UNIFAC model used to predict activity coefficients of free fatty acids, mono- and diglycerides.

Chapter 3 presents the experimental work carried out to determine activity coefficients of α -tocopherol at infinite dilution by gas-liquid chromatography (different solvents and different solutes). Then the values obtained experimentally for the coefficient of activity of α -tocopherol infinitely diluted in the oil, and its temperature dependence, are modeled by using the UNIFAC model (extending the database with the new parameters determined for this compound).

Chapter 4 describes the experimental work carried out to determine the formation of *trans* isomers of linoleic acid as a function of temperature and exposure time of the oil. The change of acidity during the process of deodorization due to temperature, time of operation and water vapor used as a drag on the process is also studied. The results are discussed and the kinetics are modeled by determining the order and the constants of reaction for both models. The results are compared with the kinetics found in literature for the generation of *trans* isomers.

Chapter 5 details the mathematical model developed for the batch deodorization, considered as a stripping process with chemical reaction. The oil is represented by

the triglyceride, which is considered non-volatile, and volatile compounds as the five major free fatty acids (palmitic, stearic, oleic, linoleic and linolenic), representative mono- and diglycerides, and α -tocopherol. From the simulation, the effect of oil composition and process variables is analyzed.

Chapter 6 sets out the model for continuous deodorization, consisting mainly of a set of algebraic equations representing the removal by distillation or steam stripping of the various components of the oil. The efficiency of the process is determined by using the AIChE method which predicts the Murphree efficiency for trays with bubbling bells. Simulation allows to evaluate the influence of operating variables on quality and final composition of the oil and the distillate.

Finally, Chapter 7 summarizes the overall conclusions of the thesis and suggests future work on the research topic.

Keywords: Deodorization, modeling, oil, deterioration.