

LA BIOSFERA V:
LAS GRASAS
COMO
MATERIA PRIMA

Profesor: Florencio Fernández Marzo

Asignatura : Química Industrial.

Realizado por: Ainhoa Mirasolain Oharriz.

<u>INDICE</u>	<u>Pág.</u>
1_ Introducción	3
2_ Constitución de las grasas	3
3_ Extracción de las grasas	5
4_ Refino de las grasas	6
5_ Identificación de las materias grasas	9
6_ Desdoblamiento de grasas: obtención de glicerina y ácidos grasos	9
7_ Tratamiento de los ácidos grasos	12
7.1_ El proceso de destilación total	14
7.2_ La planta de destilación total	15
7.3_ El problema del residuo	19
7.4_ Recuperación de calor	19
8_ Nuevas aplicaciones: Los aceites vegetales y sus esteres metílicos como combustibles	19
8.1_ Los aceites vegetales como combustibles de motores diesel	20
8.2_ Producción, consumo y aspectos económico	22
8.3_ Esteres metílicos de aceites vegetales. El biodiesel	
8.3.1_ Propiedades como combustibles	23
8.3.2_ Impacto en el medio ambiente de los biodiesel	24
8.3.3_ Aspectos económicos de los biodiesel	25
8.3.4_ Procesos de transesterificación	26
8.4_ Conclusiones	28
9_ Bibliografía	29

1_ Introducción.

Se trata en este tema cuál es el tratamiento que sufren las grasas con el fin de obtener ácidos grasos y glicerina, y cómo los primeros son destilados para su posterior utilización en la fabricación de jabón, cosméticos, pinturas, elaboración de compuestos para la industria textil, lubricantes, etc.

Cierto es que las grasas tienen su principal e insustituible campo de aplicación en la industria de los alimentos. Las grasas son de origen animal (mantequilla), ó bien de origen vegetal (aceites de oliva).

El aprovechamiento de las grasas es importante desde distintos puntos de vista:

Nutricional: Las grasas tienen el carácter de alimentos energéticos: el calor de combustión del aceite de oliva (9330 cal/g) es más del doble que el del almidón o el del azúcar. Actúan, por otra parte, como vehículos de las vitaminas liposolubles (A, D₂, E, K), además de aportar vitamina F.

Químico-industrial: Las aplicaciones principales y clásicas de las grasas o de sus derivados se centran en dos campos: obtención de jabones y de vehículos secantes para la preparación de pinturas.

De ambos van siendo en parte desplazadas bajo la presión competitiva de productos de síntesis petrolquímica. El problema que esto plantea merece grave consideración porque muchos de los países en vías de desarrollo, de zonas cálidas, tienen su principal ingreso en la exportación de grasas vegetales, y por otro lado, la disponibilidad de grasa animal –cerdo, cordero, caballo, vaca- aumenta en todo el mundo al compás del creciente consumo de carne per cápita.

De cualquier modo, queda pendiente el dar salida a estas grasas animales –subproducto -, así como buscar nuevas aplicaciones a los contingentes de las vegetales y animales que resultan desplazados por la petrolquímica. Ello justifica la investigación aplicada al caso, empeñada en profundizar y ampliar los límites de la Oleoquímica actual. Al final del tema se presenta una nueva aplicación de las grasas: la utilización de los aceites vegetales y sus esteres metílicos como combustibles.

2_ Constitución de las grasas.

Definición: El término grasa se define como nombre genérico de sustancias orgánicas, muy abundantes en los tejidos de plantas y animales, formados por la combinación de ácidos grasos y glicerina.

Definición: Los ácidos grasos se definen como sustancias ternarias de carácter ácido, cuya molécula la forman dos átomos de oxígeno y doble número de átomos de hidrógeno que de carbono.

Junto a los glicéridos, las grasas contienen pequeñas cantidades de vitaminas, fosfátidos (lecitinas), esteroides (colesterol o fitosterol), colorantes (carotenos, clorofilas, xantofilas), hidrocarburos y agua. En su mayor parte, estas sustancias acompañantes son, contrariamente a la fracción grasa, insaponificables.

Aparte de las diferencias en estos componentes menores, la diversidad principal entre grasas distintas está determinada:

a) Por la naturaleza de los ácidos grasos unidos a la glicerina y aun por la proporción en que se encuentran. La diferencia entre los ácidos grasos están en (Tabla1):

Número de C	Nombre del ácido		Fórmula del ácido insaturado
	Saturado	Insaturado	
4	Butírico	-	
6	Caprónico	-	
8	Caprílico	-	
10	Caprínico	Caproleico	$CH_2=CH-(CH_2)_7-COOH$
12	Láurico	Laurénico	$CH_3-CH_2-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$
14	Mirístico	Miristoleico	$CH_3-(CH_2)_3-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$
16	Palmítico	Palmitoleico	$CH_3-(CH_2)_5-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$
18	Estearico	Oleico	$CH_3-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$
18	-	Linoleico	$CH_3-(CH_2)_4-(CH=CH-CH_2)_2-(CH_2)_6-COOH$
18	-	Linolénico	$CH_3-(CH_2-CH=CH)_3-(CH_2)_7-COOH$
18	-	Elaosteárico	$CH_3-(CH_2)_3-(CH=CH)_3-(CH_2)_7-COOH$
20	Aráquico	Araquidónico	$CH_3-(CH_2)_4-(CH=CH-CH_2)_4-(CH_2)_2COOH$
22	Behénico	Erúxico	$CH_3-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_{11}-COOH$
22	Clupanodónico		$CH_3-(CH_2-CH=CH-CH_2)_2-CH=CH-CH_2-(CH_2-CH=CH-CH_2)_2-CH_2-COOH$
24	Lignocérico	-	
26	Cerótico	-	

Tabla 1_ Ácidos grasos más importantes.

- El número de átomos de carbono: los típicos van desde el C₁₂ (láurico) al C₁₈ (estearico). Es de recordar que por su origen biológico, los ácidos grasos naturales son siempre de número de átomos de carbono par.
- La presencia de uno o más dobles enlaces en la molécula da lugar a la división de ácidos *saturados* (“sebos” o “mantecas” a temperatura ordinaria, como son el sebo de buey ó la manteca de cacao) y *no saturados* (grasas líquidas a la temperatura ordinaria como es el caso de los “aceites”).
- La existencia o no de conjugación de los dobles enlaces, cuando hay más de uno, lo que influye decisivamente sobre la “secatividad” del aceite en cuestión.
- La presencia de algún grupo polar en la cadena grasa, cual el OH en el ácido ricinoleico, principal componente del aceite de ricino y del de pepita de uva, o de un grupo CO en el ácido lícnico.
- Las isomerías de situación del doble enlace y las de tipo cis-trans como la que se da en el ácido oleico.

b)_ Por el grado de esterificación:

- La glicerina puede estar mono, bi o triesterificada por los ácidos grasos, aunque lo más frecuente es la triesterificación, que es el grado máximo de esterificación. Por su parte, los di- y triglicéridos pueden ser holo- o heteroglicéridos, según sean iguales ó distintos, respectivamente, los radicales ácidos unidos a una misma molécula de glicerina. Las grasas naturales están constituidas principalmente por heteroglicéridos.

Los ácidos grasos más frecuentes son el palmítico, esteárico, oleico y linoleico. En los aceites de peces abundan los muy insaturados (cuplanodónicos). Los sebos animales son ricos en palmítico y esteárico. En la siguiente tabla se muestran las composiciones en ácidos grasos de algunas grasas.

Ácido	Vegetales			Animales
	Aceite de oliva (no secante)	Aceite de soja (semisecante)	Aceite de linaza (secante)	Grasa de cerdo
Mirístico	<1,2	<0,3	-	<1
Palmítico	7-15	2-11	4-7	26-32
Esteárico	1-3,5	2-6	2-8	12-16
Aráquico	<0,3	<1	<1	-
Lignocérico	-	-	<0,5	-
Miristoleico	-	<0,1	-	<0,3
Palmitoleico	-	<0,4	-	2-5
Oleico	70-86	17-57	12-38	41-51
Linoleico	4-15	28-57	4-27	3-14
Linolénico	-	2-10	25-65	<0,1
Araquidónico	-	-	-	0,5-3

Tabla 2_ Composición de ácidos grasos de algunas grasas.

3_ EXTRACCIÓN DE LAS GRASAS.

El método de extracción industrial adecuado a cada grasa depende principalmente del material a extraer.

Grasas animales: La extracción de las grasas animales del tejido graso se lleva a cabo en un triturador, en donde el producto bruto se reduce a trozos de aproximadamente 1cm; simultáneamente se inyecta vapor en la masa, lo que eleva su temperatura a 50° C. La emulsión resultante, grasa fundida /agua, se bombea a una centrífuga, de donde se obtiene el grueso de sebo. Con anterioridad, se retira la fracción sin fundir o “residuo seco”, que puede ser objeto de aprovechamiento.

Del procesado de 1000 kg de grasa de matadero se extraen de 650 a 700 kg de sebo por 100-120 kg de residuo seco. Si el contenido en grasa del residuo seco o “chicharrón cárnico” es lo suficientemente alto – puede llegar hasta el 40% en peso-, se procede a su agotamiento mediante el tratamiento en autoclave agitado

seguido de una extracción con lipodisolventes. El disolvente se recupera por destilación. Por otra parte, el destino de la grasa extraída obliga a recuperar el disolvente que haya podido retener. Para ello, se somete a una inyección de vapor, el cual arrastra el disolvente restante.

Semillas vegetales: Conviene descortezarlas y luego tritarlas, y los frutos –aceitunas, por ejemplo,- se lavan previamente y después se prensan.

En el caso de la **aceituna**, la extracción se efectúa en varias etapas sucesivas:

- Prensado en frío, que origina un aceite “virgen” de óptima calidad, de alta cotización culinaria, supuesto que el fruto esté en buenas condiciones.
- Prensado en caliente, que suministra un aceite de segunda categoría, apto también como comestible.
- Tratamiento del orujo resultante con disolventes –hidrocarburos, tricloroetileno, sulfuro de carbono o mezclas-. Este aceite se destina a usos industriales. Se le llama, a veces, “aceite al sulfuro”, aludiendo al disolvente.

En la expresión se obtiene, junto al aceite, un líquido llamado “alpechín”, constituido por las aguas de vegetación unidas a las de lavado y procesado; contiene además tejidos de la pulpa de las aceitunas y aceite en emulsión muy estable. Se trata de uno de los efluentes residuales de mayor carga contaminante en cuanto a materia orgánica se refiere: los métodos clásicos originan vertidos con una DBO₅ de hasta 90000mg/l, mientras que en los actuales, continuos, este valor se sitúa sobre los 40000mg/l.

Normalmente, la depuración se limita al almacenamiento del vertido en balsas de aeración natural. Este procedimiento, además de no ser muy eficaz, puede dar lugar a la contaminación de las aguas subterráneas. La tendencia actual presenta dos vertientes: aprovechamiento del subproducto en distintos campos (como fertilizante, en el compostaje, en la preparación de piensos y como substrato en la obtención de productos de fermentación) y desarrollo de sistemas de depuración al efecto (incineración, concentración térmica, ultrafiltración, ósmosis inversa, floculación, flotación, tratamientos biológicos, etc.).

4. REFINO DE LAS GRASAS.

Se refinan las grasas para eliminar en mayor o menor medida las sustancias extrañas que perjudican el color, el olor y el sabor (acidez) del aceite.

Estas sustancias extrañas aparecen por factores tales como el estado de conservación de la materia prima –muy propicia a la fermentación y consiguiente alteración de sus constituyentes-, el sistema de extracción utilizado y el grado de agotamiento alcanzado en el mismo. A continuación se presentan cuáles son estas sustancias extrañas y el modo de eliminarlas:

- **Materias sólidas libres:** pequeñas partículas de semillas, si es el caso, y harinas muy finas, insolubles.
Eliminación: se separan (*desfangando*) antes del almacenamiento del aceite a tratar mediante una centrífuga con descarga intermitente de las impurezas.
- **Sustancias sólidas en estado coloidal:** mucílagos, fosfátidos, pectinas, proteínas, resinas, etc.

Eliminación: son responsables de la turbiedad del aceite. Su eliminación -*desgomado*- se lleva a cabo por coagulación de la dispersión coloidal con ayuda o no de un floculante.

Superados los métodos discontinuos con H₂SO₄, que en ocasiones daban lugar a la sulfonación

irreversible del aceite, HCl o vapor de agua en presencia de NaCl en disolución, el desgomado se realiza en continuo a 65-75°C con agua o disoluciones sumamente diluídas de ácidos (fosfórico, oxálico, cítrico, etc.) como agentes floculantes.

El procedimiento se completa con la decantación o centrifugación del sólido precipitado. El aceite se lava con agua hasta neutralidad. Cuando la separación de ácidos libres es de tipo químico, la neutralización del aceite resultante del desgomado se efectúa por saponificación con hidróxido sódico.

Es importante respetar el intervalo de temperaturas citado para esta operación; por debajo de 65°C la viscosidad del aceite es demasiado elevada, mientras que por encima de 75°C se favorece la solubilidad de las gomas que se pretenden separar.

- **Sustancias colorantes:** clorofilas y otros pigmentos.

Eliminación: La decoloración de las sustancias requiere una deshidratación previa del aceite. Para ello, se trata, ya sea en continuo o por cargas, a 60-80°C y 50-70 mm de Hg, para luego proceder a su decoloración a 100-110°C, por adsorción sobre derras o carbón activo durante aproximadamente 30 minutos.

- **Sustancias odorantes:** aldehídos, cetonas, óxidos y ácidos de bajo peso molecular, procedentes todas ellas de la oxidación de las cadenas de ácidos grasos. También contribuyen al olor la presencia de hidratos de carbono insaturados.

Eliminación: Para separar el olor del sabor se aprovecha la gran diferencia de volatilidad entre los glicéridos y sus productos de degradación, precisamente los responsables de las propiedades citadas. La separación, *desodorización* en este caso, se realiza por arrastre con vapor de agua.

La temperatura no debe ser elevada -de hecho se opera a vacío (200-230°C a 4-6 mm de Hg)- para evitar la destilación parcial de glicéridos, fenómenos de polimerización o hidrólisis de parte de la grasa. La baja presión también está justificada por otras razones: de lo contrario se aumentarían los riesgos de oxidación atmosférica del aceite caliente y de hidrólisis por efecto del vapor. Un tiempo de desodorización superior a 3 horas da lugar, por su parte, a la aparición de fenómenos de polimerización, asociados a su vez al deterioro del color del aceite refinado (estos datos están referidos para el proceso en continuo).

- **Ácidos grasos libres:** provenientes de la hidrólisis y del desdoblamiento enzimático -a cargo de las lipasas- de las grasas.

Eliminación: se basa en tres propiedades diferenciales del ácido libre respecto a los glicéridos:

1. **Diferente reactividad de los ácidos grasos y los ésteres (neutralización química).** Esta actividad se manifiesta, por ejemplo, ante las disoluciones de sosa diluida, que pueden neutralizar el ácido libre sin saponificar la grasa neutra. La adición de sosa forma, pues, jabón -sal sódica- con el ácido libre; el jabón formado, insoluble, absorbe colorantes y odorantes, lo que contribuye al refinado. Pero hay el inconveniente, si la acidez inicial es elevada, que el mucho jabón formado favorece la aparición de emulsiones y el arrastre de grasa neutra en cantidad. Esto último impone una extracción posterior del jabón con disolvente (benzol).

Otra manera de aprovechar la diferente actividad reactiva de los ácidos libres consiste en

esterificarlos con glicerina, con lo que el ácido se recupera en la forma más noble posible, como glicérido. La operación es catalítica (C activo, MgO, Sn coloidal, NO, HCl, etc.). No es frecuente que la deficiencia de un aceite se deba sólo a la presencia de ácidos grasos libres. Cuando éstos existen en cantidades que justifiquen la citada "neutralización sintética" es porque el proceso de enranciamiento ha sido demasiado intenso, y hay que pensar entonces en una desodorización, que también es desacidificante.

2. Diferencias de volatilidad (neutralización física). La temperatura perjudica a la grasa, el proceso de separación por volatilidad se practica en vacío y con arrastre mediante vapor inerte (H₂O, C₆H₆, etc.). Es el método introducido por Wecker. Al tiempo que se desacidifica el aceite, se desodoriza, pues las sustancias odorantes del aceite son de peso molecular aún menor que los ácidos grasos. Si la operación se prolonga mucho la grasa se colorea por descomposición seguida de polimerización. La destilación se practica ventajosamente por sistema "flash", para reducir la intensidad acortando el tiempo.

La destilación molecular se ha propuesto también como medio de separar los ácidos grasos de los glicéridos. En realidad, esta técnica puede recoger en fracciones separadas: materias volátiles (aldehídos, etc.); las vitaminas y principios antianémicos; los ácidos grasos; los glicéridos no saturados; los glicéridos saturados (los menos volátiles).

3. Diferencias de polaridad (neutralización físico-química). La diferencia de polaridad se traduce en distinta solubilidad de los ácidos libres y los glicéridos en ciertos alcoholes como el metílico y el etílico. Estos disuelven los ácidos grasos, pero no son disolventes de la grasa neutra, en cierto dominio de bajas temperaturas. La dificultad de estos métodos es que a medida que el alcohol se carga de ácido graso, esta disolución sí disuelve a la grasa neutra. Por eso su campo de aplicación es limitado y en el mejor de los casos su empleo se limita a la desacidificación previa de aceites de orujo, por ejemplo, con más de 25 % de ácido libre, para rebajarla a un 7% , completando luego la eliminación del ácido libre con NaOH, que es la técnica insustituible cuando la acidez no es superior a un 10%.

El mejor proceder cuando los aceites son muy ácidos es desdoblarlos totalmente en ácidos grasos y glicerina, beneficiando ambos productos por separado.

La deslecitinación o separación de los fosfátidos suele ser un proceso común a todo refino, dado que su presencia origina decantaciones durante el almacenamiento de la grasa bruta, además de conferir al producto final una gran inestabilidad, facilitando la formación de espumas al calentar el aceite. El tratamiento consiste en una coagulación-precipitación con agua a 80°C y posterior centrifugación.

La eliminación de fosfátidos no se puede circunscribir únicamente a las distintas secuencias del refino, donde de hecho también tiene lugar, por cuanto que ello se traduciría en una notable merma del rendimiento global del mismo. El refino, por tanto, complementa su separación.

Además, el producto obtenido de la deslecitinación, la lecitina, tiene en la actualidad una amplia gama de aplicaciones como emulsionante (industria de la margarina y del chocolate), estabilizante (industria de bebidas), dispersante (industria de pinturas) y homogeneizante (industria textil y farmacéutica).

Una operación más del refino suele ser el "desmargarinado" o "*winterización*" de los aceites comestibles. Consiste en enfriarlos a temperatura conveniente (5°C, por ejemplo) y filtrar la fracción de estearato que precipita por su alto punto de congelación. Así se evita que el aceite se enturbie en los escaparates, en invierno, y se perjudique su presentación. En algunas ocasiones, el aceite se mezcla

con un disolvente (metanol) para facilitar su bombeo, cristalización fraccionada de la "margarina" al enfriar y filtración. El disolvente se recupera por destilación.

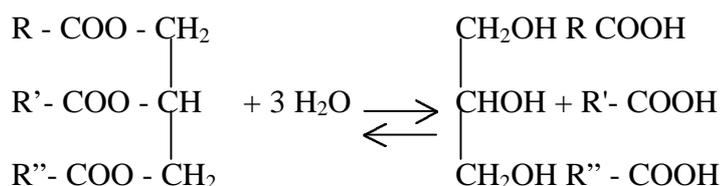
5 IDENTIFICACIÓN DE LAS MATERIAS GRASAS.

Hay numerosas pruebas de laboratorio para la identificación de estos productos con fines técnicos y comerciales, según normas. Entre estas pruebas están:

- *El índice de saponificación* (UNE 55012), que indica los miligramos de potasa consumidos por gramo de materia grasa. Es una sencilla volumetría que da idea de la proporción de glicéridos en el total. La saponificación se hace con exceso de KOH alcohólica, cuya fracción no fijada se valora con HCl (fenolftaleína).
- *El índice de acidez* (UNE 55011) es muy parecido al anterior, pero la operación se practica en frío de manera que el álcali reactivo sólo reaccione con los ácidos libres.
- *El índice de yodo* (UNE 55012 / 3) indica la proporción de dobles enlaces en los radicales ácidos constituyentes de la grasa, y se mide por los miligramos de yodo que fijan por adición en 100 mg de grasa. Se practica provocando la adición del yodo con exceso de reactivo y valorando volumétricamente el yodo no fijado. Se considera que un índice de yodo inferior a 100 es propio de grasas no secantes; superior a 170, de aceites secantes, y entre uno y otro están los aceites semisecantes.
- Otros índices de interés son: el de *hidroxilo* (UNE 55014), que mide la presencia de grupos OH; el de *dienos*, que informa sobre la existencia de dobles enlaces conjugados; y el de los ácidos volátiles.
- La identificación de los ácidos grasos constituyentes se practica hoy con cierta facilidad mediante *cromatografía gaseosa* (UNE 55037). Otros procedimientos de separación de ácidos grasos son la cristalización fraccionada y la rectificación de los ésteres metílicos. Por destilación molecular también se han conseguido separaciones de ácidos no saturados y saturados de igual número de átomos de carbono, y de unos y otros de diferente número de átomos de carbono.

6 DESDOBLAMIENTO DE GRASAS (no saponificación): OBTENCIÓN DE GLICERINA Y ÁCIDOS GRASOS.

La reacción general de desdoblamiento es la hidrólisis:



que por operar con exceso de agua resulta prácticamente como monomolecular. El producto de la reacción es una capa acuosa que lleva en disolución la *glicerina* y otra aceitosa que contiene los *ácidos grasos*.

La dificultad de la reacción está en la inmiscibilidad del agua y la grasa a desdoblar. Todo lo que contribuya al más íntimo contacto de los reactantes favorecerá a la reacción: agitación, temperatura, presión y catalizadores que provoquen acciones superficiales tendentes a que el agua moje la grasa. Esto explica las diversas variantes o direcciones de trabajo que existen para el desdoblamiento de *las* grasas.

El grado de desdoblamiento alcanzado se mide por el cociente entre el índice de acidez y el índice de saponificación del producto de la reacción.

Los productos de desdoblamiento son: aguas glicerinosas, de las que se obtiene la glicerina concentrándola por evaporación-destilación, y ácidos grasos (o jabón) que se destinan a la fabricación de jabón o se separan para su empleo en variadas aplicaciones (véase la tabla 19.3). La separación de los distintos ácidos grasos constituyentes de una grasa se realiza: *a*) por enfriamiento, para que cristalicen los de carácter saturado, y subsiguiente filtración; *b*) por destilación-rectificación, a presión reducidas, y *c*) por destilación molecular.

Hay cuatro direcciones de trabajo para el desdoblamiento de las grasas con fines industriales:

- Sin presión, forzando la hidrólisis con ácido y catalizador (método de Twitchell).
- Con presiones medias y activando la hidrólisis por adición de cal (precatizador).
- Por hidrólisis a alta presión y sin catalizador.
- Desdoblamientos con producción de jabón (saponificación).

<i>Aplicación</i>	$C_{22}^=$	$C_{22}^= - C_{20}^=$	C_{18}	$C_{18}^=$	C_{16}	C_{14}	C_{12}	C_{10}	C_8
Jabones y tensoactivos			X	X	X	X	X		
Cosméticos. Productos farmacéuticos			X	X	X	X	X	X	X
Productos textiles (suavizantes y tensoactivos)		X	X		X	X			
Pinturas y barnices		X	X	X	X			X	X
Caucho			X	X		X		X	X
Velas y ceras	X		X	X					
Desinfectantes e insecticidas				X				X	X
Plásticos (resinas alquídicas)		X	X	X			X	X	X
Papelería			X	X					
Lubricantes			X	X					
Emulgentes, agentes de flotación		X	X	X	X		X	X	X

Tabla 3_ Aplicaciones de los ácidos grasos (Lurgi).

1 Método Twitchell (método ácido).

Características: El método ácido fuerza la hidrólisis con adiciones <1 % H₂SO₄. El método Twitchell es barato de instalación, pero consume mucho vapor, es lento y no siempre da productos de la pureza deseable, por los restos del reactivo que les acompaña.

Consiste en: Se opera a ebullición por inyección de vapor, sin presión, en grandes cubas abiertas. Para favorecer el contacto se añade también a la dispersión agua/ grasa pequeñas cantidades de un "reactivo" emulgente como es el ácido oleiconaftalinsulfónico que tiene una estructura dífila: el naftaleno hace de puente entre dos grupos contrarios, uno líofilo-el sulfónico- y el otro lipófilo -la cadena del oleico-.

Se alcanza un desdoblamiento del 85 % después de varias horas de cocción. Se dejan separar las capas acuosas y grasa, se retira la capa acuosa purgando la cuba por su parte inferior y se conducen las aguas glicerinosas al taller de evaporadores para extraer la glicerina. La grasa que queda en la cuba se mezcla con más agua y se hierve otras tantas horas, hasta alcanzar un 95 % de desdoblamiento. Separadas con aguas como antes, estas segundas se guardan para incorporarlas a la operación del desdoblamiento y no perder la poca glicerina que llevan, y los ácidos grasos se lavan en la cuba, a ebullición, para eliminar la acidez, y, dependiendo del uso que se les quiera dar, se envían al taller de destilación y separación

2 Método alcalino.

Características: Este método es más caro de instalación que el Twitchell, pero ahorra mucho vapor y tiempo, y da productos más puros. Tiende a emplearse en combinación con el Twitchell: la capa grasa resultante de la primera ebullición Twitchell se destila para separar y recuperar la mayor parte de los ácidos grasos que contiene, y el residuo de la destilación se trata en autoclave para completar el desdoblamiento

Consiste en: A la mezcla grasa y agua se le añade un 2% de cal u óxido de cinc y se trata a 170°C en un autoclave con inyección de vapor vivo, para agitar. La cal o el cinc se atacan por las primeras cantidades de ácidos grasos producidas y forman jabones que actúan como "reactivo" emulgente. Los productos se separan en centrífuga y los ácidos grasos se liberan del jabón cálcico que retienen lavándolos con agua sulfúrica.

3 Métodos de alta presión.

Características: Idóneos para grandes producciones. Son continuos. No emplean catalizador, por lo que la pureza de los productos es mejor, y menos laborioso el acabado de calidad. Entre ellos destacan: el procedimiento de Emery-Colgate y el método Dow.

1_ Procedimiento Emery-Colgate (Fig. 1): Columna (25 m de altura y 1 m de diámetro) en la que se inyecta vapor, grasa y agua a unas 60 atm. El desdoblamiento llega al 99%, con tiempos de residencia de dos horas.

2_ Método Dow: Necesita aún menores tiempos de residencia para operar a mayor turbulencia. La calefacción de la emulsión agua/ grasa se efectúa en retorta tubular, y los productos de la reacción se separan por "flashes" sucesivos al descomprimir escalonadamente.

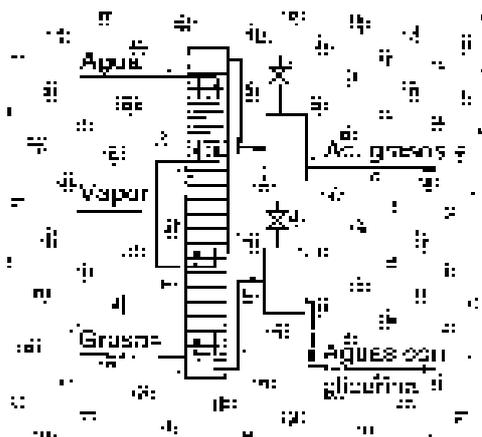


Fig. 1_ Procedimiento Emery-Colgate para desdoblamiento continuo de grasas.

Los métodos actuales se basan en el principio mostrado en la figura 1; las mejoras vienen dadas por la operación en baterías de 4 a 6 columnas, más que por la modificación de las condiciones de trabajo. La grasa y el agua entran en sucesivas columnas en contracorriente. La temperatura de operación, 225 a 230°C, se mantiene por inyección de vapor de alta presión (30 atm).

7_ TRATAMIENTO DE LOS ÁCIDOS GRASOS.

La purificación de ácidos grasos se lleva a cabo por destilación y por cristalización.

Destilación: Se emplea para eliminar las impurezas que acompañan a estos ácidos grasos, sean de origen animal o vegetal, después de la etapa de desdoblamiento y para separar las mezclas de ácidos grasos en distintos cortes, aprovechando la diferencia en los puntos de ebullición de los componentes.

La destilación total de ácidos grasos es una operación de evaporación, donde a los ácidos grasos brutos (A.G.B.) se les separan los ligeros, la grasa neutra y los insaponificables que los impurifican, dándoles un color oscuro, así como un fuerte y desagradable olor. Los ácidos grasos destilados (A.G.D.) así obtenidos son una mezcla de color amarillo suave, olor agradable y composición variable que se emplean como tal en muchas aplicaciones, como fabricación de jabón, cosmética, pinturas, elaboración de compuestos para la industria textil, lubricantes, etc.

Cristalización: Permite separar los ácidos grasos saturados de los no saturados de igual número de carbonos, utilizando la marcada diferencia entre sus puntos de fusión, cosa que no ocurre entre sus puntos de ebullición y que dificulta hacerlo por destilación fraccionada. Cuando es necesario utilizar ácidos grasos como especies químicas individuales de relativa pureza, se requiere la separación por rectificación o cristalización, procesos éstos de elevado coste, que inciden notablemente en el precio de tales productos.

La composición de las mezclas de A.G.D. conseguidas por destilación total depende, en primer lugar, del origen de los A.G.B. y, en segundo, del procedimiento de desdoblamiento utilizado. En la Tabla 4, se dan las características más importantes de los distintos A.G.B., haciendo notar que estos valores son indicativos, que varían bastante según la zona geográfica de donde provienen las grasas y otras condiciones particulares. También se indican rendimientos en A.G.D. y calidad de los mismos, debiéndose hacer notar que corresponden a un diseño de planta particular.

Operación	Composición	Alimentación (kg)	Destilado (kg)	Residuos (kg)	AGLenAGD	
					AGL en AGB	Rendimiento
Destilación AG del sebo vacuno	AGL PM 272	94,5	92,5	1,4	0,98	0,96
	Grasa neutra	4,8	0,0	4,2		
	Insaponificable	0,7	0,5	1,4		
	Total	100,0	93,0	7,0		
Destilación AG hidrogenado del sebo vacuno	AGL PM 275	96,5	91,7	2,8	0,95	0,955
	Grasa neutra	2,6	0,0	2,4		
	Insaponificable	0,9	0,3	2,8		
	Total	100,0	92,0	8,0		
Destilación oleína animal	AGL PM 283	98,0	97,0	10,0	0,99	0,985
	Insaponificable	2,0	0,5	1,5		
	Total	100,0	97,5	2,5		
Destilación AG de coco	AGL PM 209	96,5	93,7	0,3	0,97	0,955
	Grasa neutra	3,0	0,0	2,7		
	Insaponificable	0,5	0,3	3,0		
	Total	100,0	94,0	6,0		
Destilación AG de soja	AGL PM 280	91,0	84,3	4,5	0,93	0,915
	Grasa neutra	5,0	0,0	4,5		
	Insaponificable	4,0	1,0	6,0		
	Total	100,0	70,0	15,0		
Destilación AG de algodón	AGL PM 277	91,0	69,0	15,0	0,76	0,83
	Grasa neutra	4,0	0,0	3,6		
	Insaponificable	5,0	1,0	11,4		
	Total	100,0	70,0	30,0		
Redestilación AG de sebo vacuno	AGL PM 277	69,0	66,0	2,1	0,96	0,96
	Insaponificable	1,0	0,5	1,4		
	Total	70,0	66,5	3,5		

Rendimiento total, considerando la recuperación del residuo (desdoblamiento y doble destilación).

Tabla4_ Ácidos grasos brutos y ácidos grasos destilados, composiciones típicas, rendimientos.

7.1 EL PROCESO DE DESTILACIÓN TOTAL.

Una correcta destilación implica obtener A.G.D. de buena calidad con un elevado rendimiento, tanto en lo que se refiere al porcentaje de producto obtenido como al consumo de combustible, agua y vapor. Para lograr dicho cometido, es necesario tener en cuenta lo siguiente:

- a) El A.G.B., antes de entrar al destilador, debe deshidratarse y desairearse completamente.
 - *Agua:* aún en pequeñas cantidades, debido al enorme volumen específico del vapor a presiones muy reducidas, produce tales problemas que prácticamente hacen imposible la operación.
 - *Aire:* es de fundamental importancia su completa eliminación antes de que la carga sea sometida a elevadas temperaturas, ya que el oxígeno del aire se combina inmediatamente con los ácidos grasos a la temperatura de destilación, formando compuestos de color oscuro que pasan junto a los vapores del A.G.D.

Además el equipo debe ser absolutamente estanco, entendiéndose por ello estar dentro de los valores de pérdidas normales para la presión de operación.

- b) La temperatura y el tiempo de calentamiento.

El calentamiento a temperaturas demasiado elevadas o durante tiempos muy largos en el proceso de destilación ocasiona que el producto se "queme", cosa que se advierte inmediatamente en el olor del A.G.D., lo cual químicamente significa que se forman anhídridos internos que no solamente disminuyen la calidad, sino que también incrementan el residuo. Es de primordial importancia destilar a presiones lo más reducidas posibles, con el fin de que el líquido hierva a menor temperatura. La Tabla 5 indica los puntos de ebullición de los ácidos grasos saturados de 12 a 20 átomos de carbono, en función de la presión absoluta. La disminución de la temperatura de ebullición puede lograrse también empleando vapor de borbotado, técnica que era utilizada casi indistintamente hace algunos años.

Asimismo, es importante que la temperatura de la superficie de calefacción en contacto con el ácido graso no supere un determinado valor. Lo ideal es mantener las temperaturas de ebullición y de la pared por debajo de 220°C y 260°C, respectivamente, trabajando con valores menores que estos límites, como se está haciendo en las plantas más modernas. Igualmente es importante elegir un destilador donde la influencia de la altura sea nula, o bien lo suficientemente pequeña como para que no produzca una elevación pronunciada del punto de ebullición y que el tiempo de residencia del líquido dentro del mismo sea lo menor posible.

Presión (Torr)	Número de átomos de carbono				
	12	14	16	18	20
0,4	116,3	134,4	151,3	167,4	182,8
0,6	122,1	140,1	157,6	173,9	188,4
1,0	129,8	148,8	165,9	182,5	198,2
2,0	141,0	160,1	178,0	195,0	211,2
4,0	153,2	172,8	191,2	208,6	225,2
6,0	160,9	180,8	199,5	217,2	234,1
10,0	171,1	191,4	210,6	228,7	245,9

Tabla 5_ Puntos de ebullición de ácidos grasos saturados, en función de la presión.

- c) No debe mezclarse el residuo agotado con el líquido que ingresa al destilador, rico en ácidos grasos. De esta manera, la resistencia calórica elevada, que se presenta al evaporar las últimas porciones de ácidos grasos, queda limitada sólo a la parte final de la superficie de intercambio.
- d) Un lavador o separador de gotas a la salida del condensador.
El vapor de ácidos grasos que se condensa tiene una marcada tendencia a formar una finísima niebla, que, de no ser retenida, pasa en parte al equipo de vacío, con los consiguientes inconvenientes. Esto hace necesario disponer de
- e) Separar cortes ligeros que contienen ciertas cargas.
Resulta conveniente en una etapa anterior a la destilación propiamente dicha. Estos ligeros pueden ser, en algunos casos, ácidos grasos de cadena corta o, en otros, compuestos que producen malos olores.
- f) El A.G.D. que sale de la planta debe estar lo más frío posible, a fin de que no se oxide al entrar en contacto con el aire.

7.2_ LA PLANTA DE DESTILACIÓN TOTAL.

Teniendo en cuenta las características particulares del proceso, analizadas en el punto anterior, podemos establecer las de los distintos equipos, que son necesarios para conseguir dichos objetivos.

Desairear y deshidratar: La manera más conveniente de los es calentarlos, primero, a una temperatura entre 90 y 100°C y luego, pasarlos a una cámara de vaporización instantánea donde son atomizados por un pulverizador. Como la cámara se encuentra a una presión absoluta del orden de 40 a 50 Torr, es decir, muy por debajo de las presiones de saturación del agua y del aire líquido ofrece una gran superficie de transferencia de masa, tanto éste como aquella se desprenden inmediatamente de forma total. En el caso extremo de que el A.G.B. llegue saturado de agua, que es lo máximo admisible, la caída de temperatura en la cámara de vaporización sería de 10°C.

Separar cortes ligeros que contienen ciertas cargas. Antes del evaporador principal se intercala un predestilador, donde el A.G.B. se calienta alrededor de 145 a 150°C, que se encuentra conectado a la

línea de alto vacío (1 a 2 Torr), tal como se indica en el diagrama de flujo de la figura 2. La cantidad separada en el condensador de predestilado, donde se condensan dichos vapores, varía según la carga, pero, en general, no pasa del 1 % de la alimentación. El predestilador cumple, además, la importante función de precalentar el A.G.B. a destilar.

Las condiciones de temperatura y la necesidad de separar cortes ligeros que contienen ciertas cargas fijan las condiciones de diseño del destilador. Uno de los modelos más comunes, de los cuales existen muchos en funcionamiento y aún se siguen construyendo, consiste en un laberinto, de poca profundidad, que el A.G.B. recorre al tiempo que permanece en contacto con la superficie de calefacción. Por una punta de dicho recorrido ingresa el A.G.B. y por el otro extremo se recoge el residuo. En el fondo de estos canales, se inyecta vapor de borboteo y, usualmente, la presión en la cabeza del equipo de vacío es de 4 a 6 Torr, obtenida con un sistema de eyectores de 3 etapas, con condensación intermedia. La cantidad teóricamente necesaria para destilar un ácido graso de peso molecular M , a la presión absoluta p y a una temperatura que corresponde a la presión de saturación p_a , tomada de la Tabla 5, surge inmediatamente de la Ley de Dalton. Si W_v y W_a son las masas de vapor y ácido graso, respectivamente:

$$\frac{W_v}{W_a} = \frac{18(p - p_a)}{M_a P_a}$$

Prácticamente, como la eficacia del mezclado no es total, se utiliza una cantidad de vapor de borboteo mayor que el calculado, aproximadamente el doble. De acuerdo con ello, si se trabaja a 5 Torr para destilar el ácido esteárico a 210°C, se necesita inyectar 0,03 kg de vapor por kg de A.G.D. Con estos equipos, se obtiene un residuo que es aproximadamente 1.6 veces el contenido de grasa neutra e insaponificables en los A.G.B., es decir, que a estos componentes se les suma un 60 % de ácidos grasos que no destilan.

Fig. 1. Diagrama de flujo de una planta de destilación total.

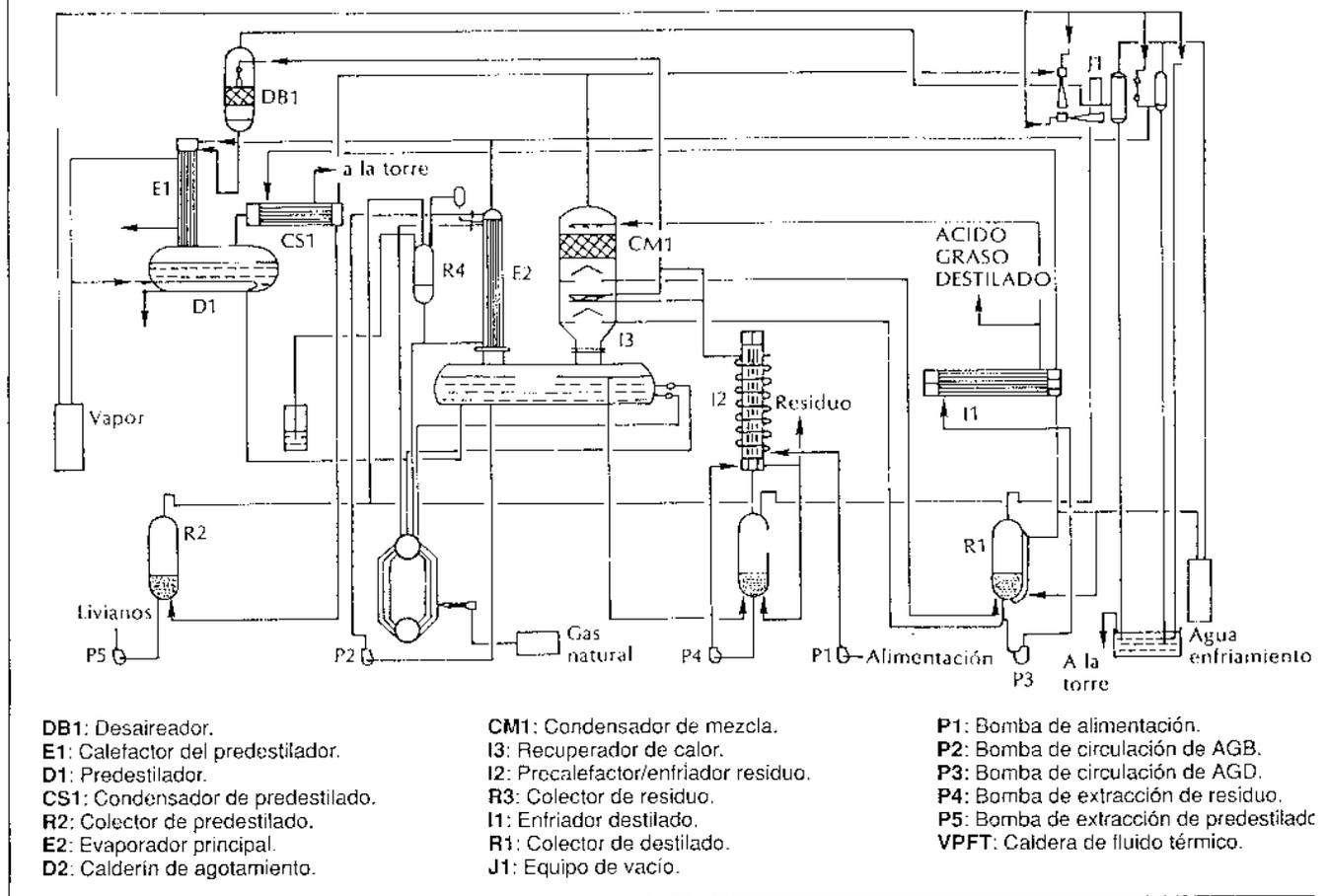


Fig. 2_ Diagrama de flujo de una planta de destilación total.

Actualmente... A pesar de los útiles servicios prestados, este tipo de aparato ha sido sustituido por otros más eficaces, al tiempo que se han buscado características operativas que aseguren mejor las condiciones de diseño indicadas anteriormente.

Se ha reducido más la presión de operación, trabajando alrededor de 1 a 2 Torr.

Ventajas: Permite destilar a bajas temperaturas sin necesidad de inyectar vapor de borboteo. Esto le confiere mayor simplicidad a la planta, ya que la regulación de las pequeñas cantidades de vapor de arrastre que se utilizaban no es un problema de fácil solución. Por otra parte, no siempre es posible asegurar que el vapor está exento de aire, detalle que, cuando se presenta, produce la disminución de la calidad del destilado. Si bien, para obtener un vacío mayor se necesita un sistema de eyectores de 4 etapas; aun así, se logra reducir bastante el consumo de vapor motor en este equipo, ya que, al eliminarse el vapor de borboteo, desaparece la principal carga que debe aspirarse, restando solamente lo que ingresa en concepto de pérdidas, que, en una planta bien ajustada debe ser muy pequeña.

Evaporadores del tipo de película descendente.

Ventajas: Sus características funcionales se adaptan mucho mejor que las de los equipos tradicionales a las condiciones ideales que se desean lograr, para una primera etapa donde se destilan la mayor parte de los ácidos grasos. Las mismas ventajas que en los evaporadores de película descendente, pero con mayor complejidad mecánica, pueden obtenerse con evaporadores de película agitada .

Desventajas: La necesidad de mantener en bajos valores la pérdida de carga de los vapores que circulan dentro de los tubos obliga a utilizar un número de ellos y un diámetro mayor de lo normal en este tipo de equipo, lo cual, por el bajo caudal que se reparte por tubo, no sólo crea problemas de distribución, sino que también disminuye el coeficiente de transmisión calorífica. Esto hace necesario proveer un adecuado caudal de recirculación para mejorar la eficacia térmica.

Destilador clásico: A continuación del destilador de película descendente, se dispone de una segunda etapa, utilizando un destilador clásico, con el laberinto de canales que se describió anteriormente, para el agotamiento del producto que sale de la primera etapa.

Ventajas: Con esta combinación, se consigue un conjunto muy eficiente, como es el evaporador de película descendente, con otro que no tiene buena transferencia calórica, pero que permite no mezclar el residuo saliente con fracciones más ricas en ácidos grasos libres. La práctica ha demostrado que los resultados obtenidos con estos dos equipos juntos, cuando se elige adecuadamente la concentración intermedia, son ampliamente satisfactorios.

En resumen: Con la adopción de las medidas indicadas se mejora la calidad del destilado, así como se incrementa el rendimiento. Se producen menos insaponificables y la cantidad de ácidos grasos libres contenidos en el residuo es menor que en las plantas tradicionales. Por otra parte, como el aporte de calor sensible es comparable al de calor latente, la disminución de la temperatura de ebullición trae consigo un ahorro de combustible y una menor superficie de intercambio calorífico necesaria.

En grandes instalaciones, puede resaltar conveniente disponer de un evaporador adicional de su condensador, con la idea de obtener un corte de diferente calidad.

Condensadores utilizados:

Condensadores de mezcla como se ilustra el esquema operativo de la figura 2, o en condensadores de superficie. Dichos vapores se hacen circular en contracorriente con una lluvia de A.G.D. frío, pudiéndose para mejorar el contacto disponer de un manto de material de relleno, que deberá escogerse y dimensionarse cuidadosamente para no crear una pérdida de carga importante. El enfriador de A.G.D. debe diseñarse para evitar que el fluido solidifique sobre las paredes frías del equipo. Normalmente, los A.G.D. que recirculan se enfrían justamente por encima de su punto de fusión, es decir, a unos 70°C, de modo que la parte que sale de la planta como producto terminado puede ponerse directamente en contacto con el aire.

Condensador de contacto puede conectarse directamente con el equipo de alto vacío, ya que la lluvia de A.G.D. frío que entra en la parte superior del aparato actúa como lavador de la niebla que se forma. En el segundo caso, con condensadores de superficie, es necesario utilizar agua atemperada a unos 50°C para el enfriamiento, a fin de evitar la cristalización de los A.G.D. sobre los tubos, y debe preverse un intercambiador de calor adicional para enfriar el A.G.D. antes de sacarlo de la planta. Utilizando dos condensadores de superficie en serie que trabajen con agua a distintas temperaturas, es posible separar los A.G.D. en dos fracciones, una pesada ubicada más cerca del destilador Y otra ligera en el más alejado.

Cuando se emplea este tipo de condensador, es necesario disponer de una trampa fría antes del equipo de alto vacío.

7.3_ EL PROBLEMA DEL RESIDUO.

El residuo de destilación, tal como indica la Tabla 4, está formado por compuesto insaponificables, contenidos en los A.G.B. y también constituidos durante la operación, grasa neutra, que es la parte que no se hidroliza durante la etapa previa del desdoblamiento y ácidos grasos libres que no logran evaporar durante la destilación. Con excepción de los insaponificables, el resto es aprovechable.

Para su recuperación, el residuo se almacena en tanques hasta tener cantidad suficiente y luego se manda a desdoblar. Los ácidos grasos así obtenidos se destilan, consiguiéndose un producto que se comercializa como tal, con una tipificación de calidad menor que los normales, o bien se redestilan para equipararlos con éstos. El residuo que se obtiene, si bien puede tener algunas aplicaciones, en general se desecha o se quema. Con este tratamiento, las pérdidas en concepto de residuo, que son una parte importante en el costo de los A.G.B., se reducen aproximadamente a la mitad.

7.4_ RECUPERACIÓN DE CALOR.

El calor sensible necesario para llevar los A.G.B. hasta la temperatura de destilación es importante respecto del calor latente de vaporización. De ahí que sea necesario recuperar todo lo posible. Para ello, parte del calor de condensación se utiliza para precalentar el ácido graso bruto que ingresa y también se puede incrementar más aún la recuperación enfriando el residuo con dicho A.G.B.

8_ NUEVAS APLICACIONES: LOS ACEITES VEGETALES Y SUS ESTERES METÁLICOS COMO COMBUSTIBLES.

La idea de utilizar los aceites vegetales y sus derivados como combustibles, particularmente para su utilización en motores diesel, se conoce desde los primeros años de este siglo. Ya el propio Diesel, en 1912, consideró esta alternativa frente al gasóleo derivado del petróleo. Sin embargo, su aplicación real no llegó hasta la Segunda Guerra Mundial en Alemania, pero nunca llegó a sustituir el gasóleo. No obstante, los intentos de utilización han sido continuos, y se han hecho notar con mayor énfasis en los tiempos de crisis energética.

Factores que inciden en la utilización de los aceites vegetales y sus derivados:

Economía: La incidencia económica en los países importadores de petróleo y la conservación del medio ambiente. En aquellos países con recursos agrícolas y susceptibles de producir cantidades significativas de estos aceites, cabe la posibilidad de reducir la dependencia de la importación de crudos y, por tanto, de mejorar la balanza de pagos. De este modo, la economía de los países importadores no sería tan vulnerable a las manipulaciones externas, ya sea tanto al suministro como a los precios del petróleo. Además, por otro lado, se induciría a una optimización de los esfuerzos agrícolas de aquellos países que, como España, tienen fuertes limitaciones de la producción agrícola destinada a la alimentación, puesto que se podría utilizar el excedente de recursos en la producción de combustibles vegetales.

Medio ambiente: Cada día es mayor la necesidad de reducir el impacto ambiental de los combustibles fósiles. Cada vez son más exigentes los controles sobre las cantidades emitidas resultantes de procesos de combustión, y no sólo de las sustancias nocivas (monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno y azufre, hidrocarburos sin quemar, etc.) sino también de aquellas que alteran los ciclos naturales, como el del carbono, que se ve modificado por la producción continuada de CO₂ de origen fósil. La utilización de combustibles derivados de la biomasa tendría un efecto beneficioso al reducir el consumo de petróleo sin aumentar significativamente, por su propia procedencia, la cantidad de carbono presente en su ciclo.

Los factores anteriores junto con el hecho del carácter finito de los recursos en combustibles fósiles, induce a la búsqueda y sustitución total o parcial de los combustibles de automoción actuales, que pasa a través de una de las siguientes alternativas:

- a)_ Reformular los combustibles utilizando los motores actuales tal y como están o con pequeñas modificaciones.
- b)_ Modificar y optimizar los motores actuales para que se ajusten a combustibles alternativos (LPG, CNG, hidrógeno, alcoholes, etc).
- c)_ Diseñar motores completamente nuevos para los combustibles alternativos.

A corto plazo, es decir, para las dos o tres décadas siguientes la opción adoptada es la primera, si bien ya se está trabajando en las otras dos y existen prototipos y un número muy reducido de vehículos que funcionan con combustibles alternativos. Los factores económicos derivados de la sustitución de la flota actual de automóviles, de la sustitución y modificación de la red de distribución de los combustibles alternativos, y que las tecnologías pertinentes aún no se han desarrollado suficientemente son los factores principales que sustentan la elección mencionada.

8.1 LOS ACEITES VEGETALES COMO COMBUSTIBLES DE MOTORES DIESEL.

El comportamiento de los motores diesel viene dado por el proceso de combustión y, por tanto, vendrá determinado por el tipo de combustible y sus propiedades físicas y químicas. En principio, los motores diesel están diseñados y optimizados para utilizar gasóleo. En consecuencia, la valoración de cualquier combustible sustitutivo requiere una comparación de las propiedades más características. En la Tabla 6 se presentan y comparan algunas propiedades de un gasóleo típico, de dos aceites vegetales (girasol y colza) y de sus ésteres metílicos.

PROPIEDAD	GASOLEO	ACEITE DE GIRASOL	METIL ESTER DE GIRASOL	ACEITE DE COLZA	METIL ESTER DE COLZA
Densidad (15°C) (kg/l)	0,84	0,92	0,89	0,9	0,883
Punto de ignición (°C)	63	215	183	200	153
Viscosidad (37,8°C) cinemática (mm ² /s)	3,2	35	4,2	39	4,8
Número de cetano	45 – 50	33	47 – 51	35 - 40	52
Calor (bruto) de combustión (mj/kg)	44	39,5	40	----	40
Punto de enturbiamiento (°C)	0-(+3)	-6,6	3	----	-3
Azufre (% peso)	0,3	<0,01	<0,0 1	<0,01	<0,0 1
Residuo de carbón (% peso)	0,2	0,42	0,05	----	----

Tabla 6_ Propiedades como combustibles de los metil ésteres del aceite en comparación con el gasóleo.

Experimentos de corta duración (varias horas): Los ensayos realizados, tanto en motores de ensayo como en vehículos, señalan que, mediante mezclas de aceites vegetales con el gasóleo o aceites puros, muestran un buen comportamiento del motor con potencias inferiores pero similares a las del gasóleo. En cuanto a los consumos específicos, todos presentan unos incrementos en torno al 5-10%, debidos al menor poder calorífico de los aceites.

Ensayos de larga duración: Problemas de durabilidad resultantes de un rápido empeoramiento del comportamiento del motor y de un aumento de las emisiones de CO e hidrocarburos inquemados al utilizar aceites puros. El deterioro del motor y el aumento de emisiones proviene de las deposiciones de carbón en la cámara de combustión y en la tobera de inyección, que pueden incluso permitir la dilución del aceite lubricante. Las propiedades del combustible con aceite vegetal causantes de tal situación son la elevada viscosidad (Tabla 6) y las bajas volatilidades comparado con el gasóleo. Cuanto mayor es la cantidad de aceite vegetal presente en el combustible mayores son los efectos negativos encontrados. Además, los depósitos producidos en la tobera de inyección al utilizar aceites vegetales son duros y resistentes a ser separados, mientras que los producidos por el gasóleo son blandos y fácilmente separables.

La utilización directa de aceites vegetales en motores diesel depende también del tipo de motor y del aceite. Los motores de inyección directa de combustible son más sensibles a la presencia de aceites, el de girasol es el que da resultados más satisfactorios. El tiempo de funcionamiento es de un orden de magnitud inferior al correspondiente en el uso de gasóleo. Mejores perspectivas se presentan en los motores de inyección indirecta o de precámara, en los que el aceite de girasol proporciona una

gran eficacia. En Sudáfrica se ha conseguido mantener en funcionamiento tractores no modificados de inyección directa, con aceite de girasol durante 3.000 horas.

De este modo, para los motores de inyección directa, la utilización de los aceites vegetales como combustibles, se reduce a las mezclas de gasóleo con baja proporción en aceite, entre un 10-15% como máximo, dependiendo del tipo de aceite. Se deberían realizar ensayos de larga duración para concretar para cada tipo de aceite el porcentaje máximo permitido sin provocar deterioros significativos en el motor, contrastando los resultados obtenidos con los resultados en distintos países europeos (Italia, Austria, Francia) y en Sudáfrica.

Cabe esperar, por otro lado, una utilización sin problemas, particularmente para el aceite de girasol, en motores lentos que requieren índices de cetano entre 20 y 30, como en los barcos y generadores de electricidad (150-300 rpm) y que suelen utilizar mezclas de gasóleo y de fuelóleo en distintas proporciones. Estas mezclas recibían la denominación Dieseloil y en la actualidad IFO (intermedio fuelóleo) y pueden llegar a utilizar hasta un 25% del fuelóleo con un contenido de azufre del 2-3%. El aceite de girasol podría sustituir al fuelóleo en este tipo de mezclas con una potencia calorífica superior (Tabla 7) y menores emisiones por tener un contenido muy bajo de azufre. Otra interesante sustitución del fuelóleo por el aceite de girasol se encuentra en los quemadores de calderas para usos industriales y calefacción, con la consiguiente reducción de las emisiones de dióxido de azufre.

FUELOLEO	PROPIEDADES
Azufre (% peso)	2 - 3
Viscosidad cinemática 100°C (mm ² /s)	25 - 37
Potencia calorífica superior (mj/kg).	40

Tabla 7_ Especificaciones de fuelóleos.

8.2 PRODUCCIÓN, CONSUMO Y ASPECTOS ECONÓMICOS.

Como consecuencia del déficit de aceite vegetal existente en España a principios de la mitad de siglo se procedió al cultivo de especies oleaginosas (girasol, soja, colza y cártamo) y ha sido el girasol el que se ha extendido más profusamente en la geografía española, actualmente se cultiva más de 1 millón de hectáreas. Si se considera que los rendimientos medios en semilla están en torno a los 800 kg/Ha en secano y 1.400-2.000 kg/Ha en regadío, y que el contenido en aceite es del 40%, resulta que la producción de aceite de girasol se sitúa en unas 500.000 t/Ha. Estudios efectuados por la Asociación Agraria Jóvenes Agricultores (ASAJA) estiman que la explotación nacional podría alcanzar los 5 millones de hectáreas, lo que podría suponer unas 2.500.000 t anuales de aceite de girasol.

El consumo en España de gasóleo en el año 1992 fue de 13,8 millones de t, cuyo coste es de unos 266.000 millones de pesetas en divisas (1 \$, 130 pta). Si se cumplieran las expectativas de ASAJA, la producción de aceite de girasol podría suplir hasta un máximo de 18% del consumo de gasóleo, que en divisas asciende aproximadamente a 50.000 millones de pesetas, con la mejora consiguiente de la balanza externa comercial. Evidentemente, no representa un ahorro neto, ya que habría que añadirle el coste de procesado en refinería para obtener el gasóleo del crudo que, comparado con el coste interno a nivel nacional equivalente en aceite de girasol, ascendería a 136.000 millones de pesetas (50 pta/1). Una comparación realista necesitaría estimar la cantidad de pesetas que se ahorraría el PER (Plan Empleo Rural) y el importe resultante de la venta de los subproductos: unas 1.875.000 t de harina (30% producción máxima) para alimento de ganado cuyo importe estimado (20 pta/kg) asciende a 37.500 millones y unas 625.000 t (10% producción planta) provenientes principalmente del tallo de la planta que es transformable en papel (50% cartón y 30% papel) cuyo importe estimado (5 pta/kg) podría ascender a 3.125 millones. Sin conocer el resultado definitivo de la comparación económica, que bien pudiera ser positivo según la política de impuestos e incentivos fiscales, hay que considerar también el aspecto social que conllevaría la creación el empleo correspondiente en lugares donde el desempleo rural es más elevado.

Hay que señalar que la Unión Europea tiene fijado un cupo de tierras destinadas a la producción de girasol para la obtención de aceite comestible de 1.000.000 de Ha, pero que no existe limitación en el caso de que la producción de aceite se destine a combustibles. Por otro lado, existen penalizaciones en forma de pérdidas en subvenciones si se superan las producciones en aceite de girasol estipuladas por la UE. Así, por ejemplo, en la campaña 92-93, sólo en la provincia de Córdoba, según fuentes de ASAJA, se podrían perder 6.000 millones de pesetas. Todas estas circunstancias y el hecho de la existencias de excedentes de aceites incentivan el uso de los mismos como combustibles.

8.3_ ESTERES METÁLICOS DE ACEITES VEGETALES. EL BIODIESEL.

8.3.1_ PROPIEDADES COMO COMBUSTIBLES.

La utilización directa de los aceites vegetales sólo es aceptable en determinadas cantidades en motores rápidos (<15%) y en mayores proporciones en motores lentos (barcos y generadores). De este modo, es preciso modificar la composición química de los compuestos presentes de manera que se modifiquen positivamente las propiedades (principalmente la viscosidad) causantes del mal comportamiento de los aceites vegetales en los motores diesel de inyección directa, que son los más abundantes. El empleo de métodos físicos como la dilución y microemulsión no han dado resultados satisfactorios.

La transesterificación de los aceites vegetales con alcoholes ligeros (metanol y etanol) y la liberación de la glicerina produce los ésteres ligeros de los ácidos grasos, cuyas propiedades se reseñan en la Tabla 6, y se comparan con las del gasóleo y aceites vegetales.

Las experiencias realizadas en Sudáfrica, Francia, Austria, Bélgica, Italia y Nueva Zelanda mostraron, en general, y a pesar de que los ésteres tienen una viscosidad ligeramente superior a la del gasóleo, que los motores, los automóviles, los autobuses, los camiones y la maquinaria agrícola, que utilizan, ya sea mezclas de ésteres con gasóleo, ya sea ésteres puros, un buen comportamiento, sin apreciar deterioro ni formación de depósitos en las toberas de inyección después de miles de kilómetros recorridos. Sin

embargo, se observó un ligero aumento en el consumo, 5-10%, que correspondía a las diferencias de los calores de combustión y a las densidades de los combustibles ensayados respecto al gasóleo.

8.3.2 IMPACTO EN EL MEDIO AMBIENTE DE LOS BIODIESEL.

Si se considera el origen vegetal y su composición química, los biodiesel pueden contribuir a mejorarla calidad del medio ambiente. Los gasóleos ordinarios tienen en sus elevados contenidos de azufre su principal inconveniente, dada la gran sensibilidad social relacionada con la lluvia ácida en la que participan los compuestos derivados de la combustión y oxidación del azufre. En la Tabla 8 se reseñan las especificaciones que deberán tener los nuevos gasóleos

<i>PAIS</i>	<i>AZUFRE MAX. (% PESO)</i>	<i>AROMÁTICOS MAX. (% PESO)</i>	<i>Nº CETANO MIN.</i>	<i>FECHA APLIC</i>
<i>U.S.A. California</i>	<i>0,05</i>	<i>35</i>	<i>40</i>	<i>1993</i>
	<i>0,05</i>	<i>10</i>		<i>1993</i>
<i>CEE</i>	<i>0,2</i>			<i>1994</i>
	<i>0,05</i>			<i>1996</i>
<i>Japón</i>	<i>0,2</i>			<i>1992</i>
	<i>0,05</i>			<i>1997</i>

Tabla 8_ Especificaciones que tienen que cumplir los gasóleos.

Comparando la Tabla 6 y 8 se deduce que los gasóleos deben reformularse para adaptarse a las nuevas exigencias de emisiones. La adaptación de las refinerías para cumplir especificaciones representa unos costes adicionales estimados en la producción de gasóleo entre un 10 y un 20%. La reducción de aromáticos es bastante más difícil desde el punto de vista económico de las refinerías y se ha llegado a un acuerdo con los fabricantes de motores diesel de modo que, para alcanzar todas las cotas de emisiones, se modifiquen los actuales motores y se proceda, también, a tratar los gases de emisión mediante captadores de partículas y catalizadores de oxidación.

De los numerosos ensayos realizados con vehículos pesados y autobuses que utilizan motores diesel alimentados con ésteres de aceites vegetales se han obtenido las siguientes conclusiones generales:

- Disminuciones importantes en la emisión de partículas, que en algunos casos puede superar el 50% respecto al mismo vehículo alimentado con gasóleo ordinario.
- Disminuciones importantes de las emisiones de humo, que también pueden superar reducciones del 50%.
- Reducciones importantes de hidrocarburos sin quemar (HC) (10- 40%). Reducción también en las

emisiones de hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH) (<35%).

- Reducciones significativas de emisiones de CO.
- Aumentos en las emisiones de NO, (10-30%). En algunos casos no se ha observado ningún aumento.
- Aumentos en la emisión de aldehídos (10-30%). En algunos casos se han observado grandes aumentos.

Como conclusión general desde el punto de vista de emisiones nocivas reguladas (CO, HC, NO,... partículas y humos), el efecto de los ésteres es positiva y puede ayudar a mitigar la contaminación debida a los motores diesel en particular en las grandes urbes, donde habría que considerar la reducción añadida al utilizar ésteres de aceites vegetales en las calefacciones de edificios y viviendas. Hay que recordar que dichos ésteres no contienen aromáticos y prácticamente están exentos de azufre (Tabla 6).

Otro aspecto importante sobre el impacto medioambiental es el relacionado con la cantidad de CO₂ presente en la atmósfera, cuya acumulación conduce al aumento del efecto invernadero y a un aumento de la temperatura del planeta. La contribución de los aceites vegetales y sus ésteres a la acumulación de CO₂ es reducida y no necesariamente nula. En el caso de los aceites podría ser muy reducida ya que el contenido en carbón se recicla mediante la acción de la fotosíntesis. No obstante, habría que tener en cuenta la procedencia de la energía consumida en la preparación de la tierra, recolección de las plantas, tratamientos, extracción, etc. Si esta energía consumida es toda de origen hidráulico o nuclear, la contribución neta en el ciclo CO, sería prácticamente nula. En el caso de los ésteres, hay que considerar la procedencia del metanol; si se trata de biometanol y las energías implicadas son de origen no fósil, se tendría de nuevo un impacto nulo.

8.3.3 ASPECTOS ECONOMICOS DE LOS BIODIESEL.

En el caso de los derivados metílicos hay que tener en cuenta los costes derivados del consumo de metanol y los ingresos resultantes de la venta del glicerol producido en la transesterificación, que tiene un precio de venta mayor que el metanol. Según la política fiscal que se establezca, el biodiesel es competitivo con los actuales gasóleos. En países de la CEE (Francia, Alemania, Suiza) y en Austria ya se lleva a cabo la producción de biodiesel con incentivos fiscales.

La diferencia de precios entre el gasóleo y el biodiesel estriba fundamentalmente en el precio de la materia prima. El desglose de los costes del biodiesel se presentan en la Tabla 9 en donde se aprecia que el 80% del coste del biodiesel proviene del precio del aceite vegetal. Así, la reducción de las diferencias de precios deberá centrarse en el estudio de la disminución del coste de los aceites vegetales..

Dentro de la faceta económica es interesante considerar la repercusión que supondría para las refinerías una producción masiva de aceites vegetales. Como se ha indicado anteriormente, la producción de biodiesel se podría considerar situada entre un 10-15 % del consumo actual de gasóleo. Considerando la flexibilidad actual de las refinerías en la adaptación para tratar diferentes crudos y en la producción de gasolinas, parece que la incidencia puede ser fácilmente absorbible.

CONCEPTO	CONTRIBUCION %
Aceite vegetal	80
Costes fabricación	10
Productos químicos y servicios	5
Financiación y amortización	5

Tabla 9_ Estructura de los costes de un biodiesel.

8.3.4_ PROCESOS DE TRANSESTERIFICACION.

El biodiesel se obtiene por transesterificación de los triglicéridos con alcoholes ligeros, especialmente metanol, en presencia de catalizadores ácidos, como el ácido sulfúrico, o básicos, como el KOH, o en presencia de enzimas. El esquema general de la reacción es el que se muestra en la figura 3.

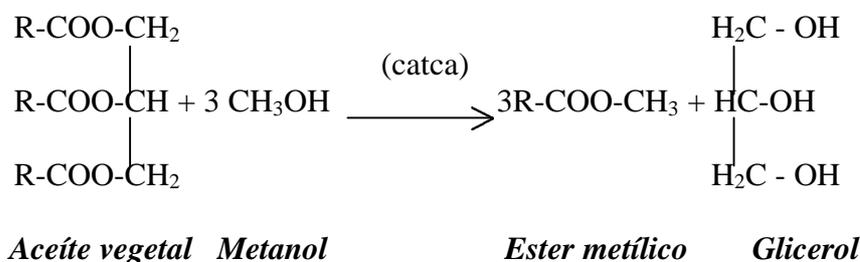


Fig. 3_ Reacción de transesterificación.

La reacción de transesterificación es reversible y no implica grandes cambios de energía. Para que la reacción pueda completarse es preciso eliminar del medio reaccionante uno de los productos, generalmente el glicerol, que se separa del medio casi anhidro y se deposita en el fondo del reactor. Los rendimientos suelen ser superiores al 90%. En presencia de catalizadores básicos la reacción se puede efectuar a temperatura ambiente; en presencia de catalizadores ácidos es precisa una temperatura superior a los 100 °C; y en ausencia de catalizadores se requieren temperaturas superiores a 250°C.

En la figura 4 se presenta un diagrama esquemático de la obtención convencional del éster metílico del aceite de girasol a partir de las semillas de girasol secas.

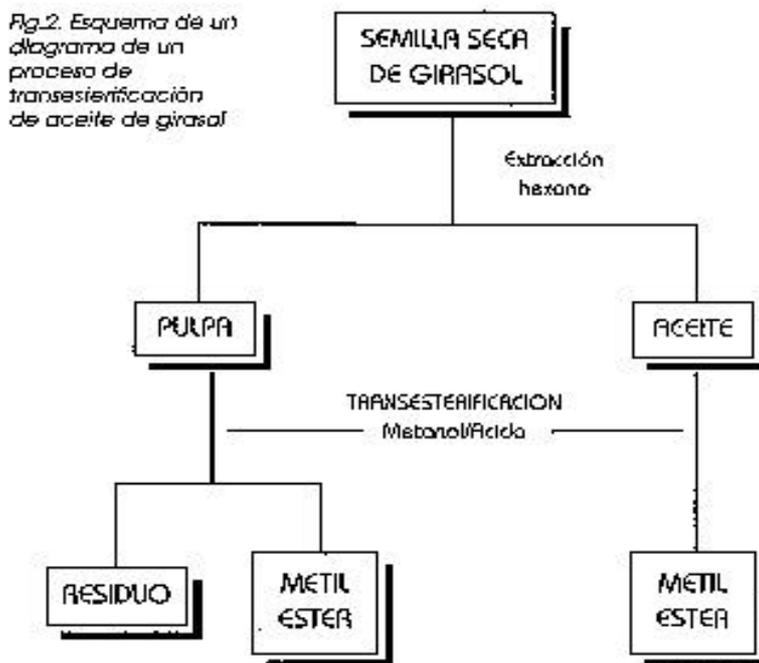


Fig 4_ Esquema de un diagrama de un proceso de transesterificación de aceite de girasol.

Otro posible proceso de obtención del éster en dos etapas consistiría en preparar en un primer paso los ácidos grasos libres presentes en el aceite mediante una hidrólisis y en una segunda etapa proceder a la reesterificación con metanol. En la figura 5 se presenta un diagrama simplificado del proceso.

Fig.3. Esquema simplificado de un proceso de obtención de ésteres metílicos de aceites vegetales.

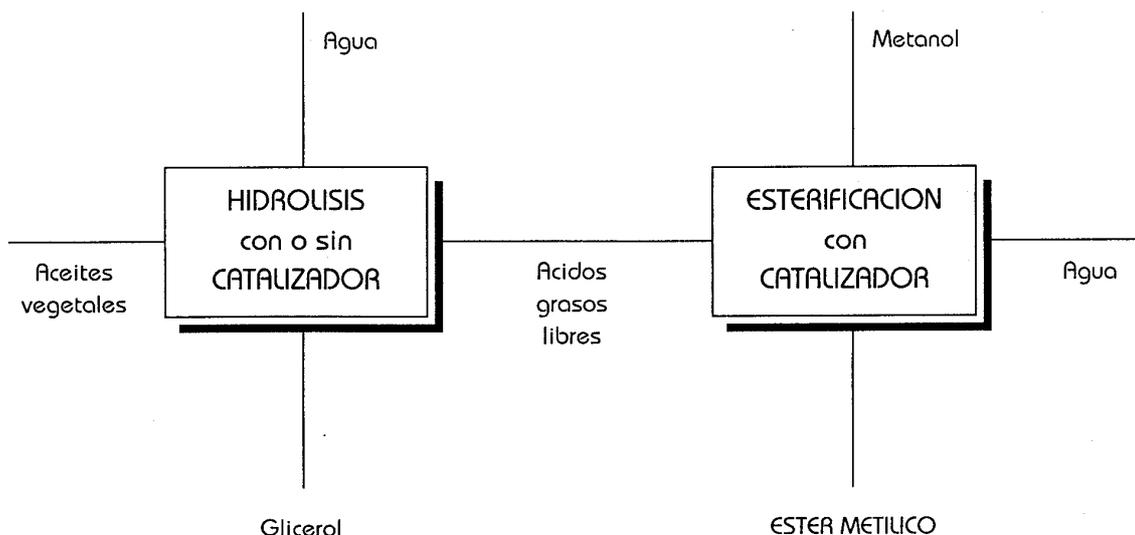


Fig. 5_ Es quema simplificado de un proceso de obtención de ésteres metílicos de aceites vegetales.

La reacción de hidrólisis de los aceites es reversible y endotérmica, por lo que se verá favorecida al aumentar la temperatura. Para alcanzar conversiones superiores a la de equilibrio es preciso retirar el glicerol que se va formando, cosa que es posible por su preferente solubilidad en la fase acuosa respecto de la fase grasa. La reacción tiene lugar en la fase grasa preferentemente y en poca extensión en la interfase agua-grasa. Por consiguiente, la velocidad de reacción puede venir influenciada, entre otros factores, por la transferencia de materia, de agua desde la fase acuosa a la grasa y de la glicerina desde la fase grasa a la acuosa. Todos aquellos factores que mejoren dicha transferencia ya sea el gradiente de concentraciones (la temperatura en la solubilidad) y en área interfacial y coeficientes de transferencia de materia deberán ser considerados a la hora del diseño del reactor de hidrólisis. La reacción se puede catalizar mediante un ácido, una base o una enzima.

La reesterificación de los ácidos grasos con metanol para obtener los ésteres metálicos se puede llevar a cabo con los métodos convencionales, mediante catálisis ácida o básica. El problema de la necesaria separación del catalizador, ya sea para su reutilización o para evitar corrosiones en los motores si se utilizan los ésteres como combustibles, se puede paliar fácilmente utilizando como catalizadores resinas ácidas de intercambio iónico.

8.4. CONCLUSIONES.

- El aceite de girasol puede utilizarse como combustible mezclado con gasóleo en motores de inyección indirecta o de precámara, y en motores de bajas revoluciones (barcos y generadores), sustituye totalmente en este último caso al fuelóleo. Puede utilizarse también en quemadores en los sistemas de calefacción. En motores de inyección directa podría utilizarse el aceite de girasol mezclado en bajas proporciones con el gasóleo, con lo que se requiere la realización de ensayos de larga duración para determinar la cantidad máxima admisible.
- Los ésteres metálicos del aceite de girasol y colza (biodiesel) pueden utilizarse directamente como combustibles en cualquier tipo de motor diesel. Los precios de los mismos son competitivos con los del gasóleo si se establece una adecuada política de subvenciones para combustibles de origen vegetal.
- La utilización de biodiesel permitiría la explotación de tierras sin cultivar, tras la reforma de la Política Agraria Comunitaria, para la producción de aceite de girasol no alimentarlo. Paralelamente, se contribuiría a la creación de empleo rural con el consiguiente ahorro del PER.
- La utilización de estos combustibles de origen vegetal contribuiría a disminuir la acumulación de CO₂ procedente de los combustibles fósiles.
- Dada la producción de combustibles vegetales, su idónea aplicación se daría en las grandes ciudades, donde el impacto del transporte automovilístico es más acusado. Se reducirían las emisiones de CO, HC, óxidos de azufre y partículas.

9_ BIBLIOGRAFÍA.

- “Gran Larousse Universal”, VV.AA.
- “Introducción a la Química Industrial”, Prof. Dr. Angel Vian Ortuño.
- “Ingeniería Química”, nº 383, “Técnica de destilación de ácidos grasos”, pág. 177-181.
- “Ingeniería Química”, nº 313, pág. 151-157.
-