

Evaluación del comportamiento de materiales adsorbentes en la etapa de blanqueo del aceite crudo de palma

Evaluation of the behavior adsorbent materials in the bleaching stage of the crude oil palm

Autores

**María I. Márquez V.,
Kellys Rodríguez E.,
Ángel Polo, Luis C. Díaz,
César Brochero,
Marlon Bastidas**

(Cidtec) Universidad Popular
del Cesar.

Juan C. Moreno.
Universidad de Los Andes,
Departamento de Química.

Palabras clave

Carbón activado, arcillas activadas-ácidas, adsorción, aceite de palma, refinación física, blanqueo, caroteno total, fósforo.

Activated Carbon, Acid-activated Clays, Adsorption, Palm Oil, Phosphorus, Bleaching, Total Carotene, Physical Refining.

Recibido: 6 marzo 2012
Aprobado: 30 marzo 2012

Resumen

Las propiedades de adsorción de diferentes materiales adsorbentes fueron estudiadas durante la etapa de blanqueo de un proceso convencional de refinación física de aceite de palma. Se utilizaron como materiales adsorbentes una arcilla activada-ácida comercial (Tonsil) y carbones activados de diferentes orígenes. Para establecer el grado de influencia en el blanqueo entre la arcilla ácida y los carbones activados, se determinaron experimentalmente propiedades fisicoquímicas de ambas, tales como funcionalidad química, área superficial, entalpías de inmersión y pérdida de peso con respecto a la temperatura.

Los carbones activados empleados en esta investigación son en su mayoría microporosos y de carácter básico, de los cuales el de origen mineral (C-1) presentó mejores resultados en la remoción de caroteno (45,07%) y fósforo (82,20%). De igual manera, los resultados demuestran que la mezcla entre el carbón activado y la arcilla resulta ser más eficiente en la remoción de los pigmentos carotenoides y fósforo; y de acuerdo con los resultados obtenidos de índice de color Lovibond y cuantificación de carotenos se puede evidenciar que el color final del aceite de palma obtenido por refinación física no está relacionado directamente con la capacidad de blanqueo de los materiales adsorbentes usados en el proceso, lo cual se confirma con lo establecido por Rossi et ál. (2002), quienes corroboran que los carotenos son removidos con mayor eficiencia en la etapa posterior del blanqueo llamada desodorización.

Abstract

The adsorption properties of different adsorbent materials were tested during the bleaching stage of a conventional process of physical refining of palm oil. As adsorbent materials there were used a commercial acid-activated clay (Tonsil) and activated



carbons of different origins. To establish the degree of influence on the bleaching between the acidic clay and activated carbon, there were determined both experimentally and physicochemical properties of those materials, such as chemical functionality, surface area, enthalpies of immersion, and weight loss with respect to temperature.

The activated carbons used in this investigation are predominantly microporous and basic in nature. Those of mineral origin (C-1) presented great benefits to the removal of carotenes (45.07%) and phosphorous (82.20%). Mixing activated carbon and acid-activated clays obtain the best results. In agreement with the obtained results of Lovibond colour index and carotenes quantification, it is possible to deduce that the final colour of palm oil obtained from physical refinement is not directly related to the capacity of bleaching of adsorbent materials used in the process, which is confirmed by Rossi et al. (2002).



Introducción

Las investigaciones realizadas en el tema de los materiales adsorbentes, más específicamente en aplicaciones de aceites, se remontan hacia finales del siglo XIX en Oriente, con el descubrimiento de las arcillas adsorbentes activadas. Tales investigaciones indicaron que el color del aceite de oliva en ocasiones se lograba mejorar añadiéndole arcilla. En 1995, en Nigeria se estudiaron los efectos que tienen algunos aditivos en el rendimiento de las arcillas activadas ácidas en el blanqueamiento de aceite de palma (Hymore F., 1996); de la misma manera en el año 2000 se estudió la remoción de carotenos en el aceite rojo de palma con adsorbentes caolín-carbón (Mohd Zobir et ál., 2001). En el 2002 se realizaron otras investigaciones acerca del blanqueo con arcillas y sílice sintética en la refinación física del aceite de palma (M. Rossi et ál. 2002).

El adsorbente de mayor utilización en el blanqueo de aceites es la arcilla activada ácida, que por sus propiedades fisicoquímicas ha aportado los mayores beneficios en esta etapa; no obstante, el único adsorbente empleado en cierta extensión con los aceites grasos es el carbón activado. Esta etapa se efectúa mediante un fenómeno de adsorción en el que la remoción de pigmentos, gomas o impurezas disueltos en el aceite, son adsorbidos sobre superficies de partículas de un material adsorbente.

Durante las últimas décadas, el proceso de blan-

queo como etapa de la refinación ha ido más allá de la mera eliminación de color, y se ha constituido en un punto crítico de control, al reconocerse que además de pigmentos, en esta etapa son removidas otras impurezas, tales como jabones, trazas metálicas, fosfolípidos, productos de oxidación y poliarómicos. Por ello es posible afirmar que el blanqueo influye significativamente sobre la calidad final del aceite, a lo que se suma la importancia de emplear un material muy versátil como lo es el carbón activado, que forma parte de nuevas tecnologías en aplicaciones industriales.

El objetivo de esta investigación fue evaluar el comportamiento de los diferentes materiales adsorbentes en el blanqueo de aceite crudo de palma, además del de la mezcla entre los adsorbentes para la eliminación de pigmentos carotenoides y fósforo, de manera que se seleccionara el adsorbente que aportara mayores beneficios al proceso.

Materiales y métodos

Para establecer el grado de influencia de la arcilla ácida y de los carbones activados en el blanqueo, se determinaron experimentalmente propiedades fisicoquímicas de ambos, tales como funcionalidad química, área superficial, entalpías de inmersión y pérdida de peso con respecto a la temperatura.



Caracterización de los materiales adsorbentes

Para la caracterización de los diferentes adsorbentes se emplearon variadas técnicas, entre las que se encuentran:

• **Determinación de pérdida de peso (análisis termogravimétrico):** la pérdida de peso de cada uno de los materiales adsorbentes se determinó mediante un análisis termogravimétrico (TGA), en un equipo Netzsch STA 409 PC.

• **Determinación del área superficial:** se determinó el área superficial mediante la técnica de adsorción de gases y vapores, para lo cual se empleó un equipo Micromeritics-Quantachrome Carlo Erba. Los resultados de las isotermas se analizan a partir del modelo de BET para determinar el área superficial.

• **Determinación de la entalpía de inmersión (calorimetría de inmersión)** (Stoekli F. et ál. 1997): para la realización de esta técnica se utilizó un microcalorímetro de conducción de calor tipo Calvet, determinándose calores y entalpías de inmersión de los materiales adsorbentes al interactuar con una molécula sonda en estado líquido; en este caso se usó el benceno y se calcularon áreas superficiales por aproximación de áreas superficiales.

• **Determinación de la química superficial (método Boehm):** se buscó caracterizar los diferentes grupos superficiales de los materiales, mediante la técnica propuesta por Boehm, utilizando bases de

diferente fuerza y asumiendo que los grupos ácidos débiles no interactúan con bases débiles. Por tanto, se cuantificará la cantidad de estos grupos superficiales por la diferencia entre los equivalentes titulados por cada base (Briceño, 2006). En esta técnica se utilizó un titulador automático TA20, y como solución ácida HCl y básica NaOH.

Experimentación con aceite crudo de palma

Para llevar a cabo la experiencia se utilizó aceite de palma crudo con 38907,69 ppm de carotenos y 0,0118% de fósforo; como agente de blanqueo se empleó una arcilla activada ácida llamada TONSIL® (AT) y diferentes carbones activados (Tabla 1).

El aceite fue medido en proporción de 300 ml y vertido en un reactor que simula un tanque de blanqueo con cuatro bocas (Figura 1) con control de temperatura, agitación, vacío, burbujeo de nitrógeno y dosificación de materia prima e insumos.

Descripción de la etapa de blanqueo

La etapa de blanqueo del aceite de palma conduce a la formación de una mejor y mayor calidad del aceite, y se realizó siguiendo la secuencia descrita a continuación (Tabla 2):

1. Pre calentamiento: se precalentó o deshidrató el aceite a una temperatura entre 70-80°C en vacío

Tabla 1. Características de los materiales adsorbentes.

Producto	Codificación	Tipo	Origen
FT-064 (Granular)	C-1	Carbón activado	Mineral
FT-064 (polvo)	C-2	Carbón activado	(Hulla bituminosa)
CNS-196F (Granular)	C-3	Carbón activado	Vegetal
CNS-196F (Polvo)	C-4	Carbón activado	(Cáscara de coco)
BCHG (Granular)	C-5	Carbón activado	Animal
BCHG (Polvo)	C-6	Carbón activado	(Hueso de animal)
CAA1 (Polvo)	C-7	Carbón activado	Vegetal
			(Madera)
MTO240 (Granular)	C-8	Carbón activado	Mineral
			(Carbón bituminoso)
		Arcilla activada	
Tonsil	AT	ácida	Mineral



Figura 1. Reactor de blanqueo

(28 mmHg) burbujeando nitrógeno durante 5 minutos con agitación constante (400 rpm).

2. Desgomado: se usó la técnica de desgomado ácido simple¹; se mezcló 0,05% por peso de aceite de ácido cítrico anhidro con 3% de agua; se le adicionó al aceite y se dejó interactuar durante 20 minutos, a una temperatura de 80 °C, y con un vacío y agitación constantes.

3. Blanqueo: por un periodo de 30 minutos el aceite fue blanqueado con AT y los diferentes materiales adsorbentes con concentraciones de 0,5, 0,8 y 1,5%, respectivamente. Para las mezclas entre estos materiales adsorbentes se trabajó con las mismas concentraciones en distintas dosificaciones (5/95, 10/90 y 20/80%). Esta etapa se efectuó mediante agitación, vacío y temperatura constantes.

4. Filtración: las diferentes muestras de aceites se filtraron utilizando un embudo de placa sinterizada de porosidad 3 al vacío, con una temperatura de filtración de 105 °C.

Tabla 2. Parámetros fijos para el blanqueo

A	B	C	D	E	F	G
0,5						
0,8	0,05	3	105	30	28	400
1,5						

¹Givon, Veronique y Tirtiaux, Alain. 2000. Revisión de los distintos métodos para la eliminación de gomas y ceras. Aceites y Grasas. Septiembre. Fleurus,(Bélgica) p. 382.

A= Concentración del material adsorbente (%)

B= Concentración de ácido cítrico anhidro (%)

C= Concentración agua (%)

D= Temperatura (°C)

E= Tiempo de retención (minutos)

F= Presión (mmHg)

G= Velocidad de agitación (rpm)

Métodos analíticos

• **Caroteno total:** el análisis de contenido de caroteno se llevó a cabo mediante la técnica de espectrofotometría, utilizando un espectrofotómetro (UV-Visible (GENESYS 20) a una longitud de onda de 461 nm, con cloroformo como disolvente. Los resultados se expresaron como caroteno total, después de realizar la curva patrón preparada con una solución de-β caroteno (96%) con cloroformo a una concentración de 300 ppm.

• **Índice de color Lovibond:** el análisis de color se realizó en un tintómetro Lovibond E40 con celda de 5¼", para colores rojo, amarillo y azul.

• **Determinación de fósforo:** los análisis de remoción de fósforo se realizaron mediante la técnica espectrofotométrica reportada por Química Sumex, S.A. de C.V. México, empleando una longitud de onda de 650 nm después de la previa realización de la curva estándar de fósforo.



Resultados y discusión

Caracterización de los materiales adsorbentes

• **Determinación de la pérdida de peso** (análisis termogravimétrico): el análisis termogravimétrico proporcionó el seguimiento de la pérdida de peso con respecto a la velocidad de incremento de temperatura, en atmósfera inerte de nitrógeno gaseoso. En los termogramas obtenidos se observa que el material que arrojó menor pérdida de peso (7,5%) fue el C-7; de igual manera para AT, el material que presentó mayor pérdida de peso fue el C-1, con un porcentaje de 12,5. Los resultados de este análisis muestran que el mayor flujo de pérdida de peso se da entre 90 y 100 °C; ello se debe a que entre ese rango de temperatura a presión atmosférica se da la mayor evaporación del agua.

• **Determinación de área superficial:** la Tabla 3 muestra los resultados del área superficial de cada

Tabla 3. Área BET de los materiales adsorbentes

Material adsorbente	área BET (m ² /g)
AT	163
C-1	485
C-7	831
C-8	786

material, expresados en m²/g. De las isothermas de adsorción y desorción con N₂ a 77 K de los materiales adsorbentes, se puede observar con claridad en la Figura 2 que, según los tipos de isothermas de adsorción, el carbón C-1 es de tipo I o tipo Langmuir, cuyo sólido es de carácter microporoso debido a que el llenado de los poros se da en una sola capa o monocapa, y a presiones relativas bajas inferiores a 0,3. Asimismo, que cada poro puede albergar una sola molécula del adsorbato, y que todos los poros tienen igual actividad para la adsorción.

El carbón C-7 es de tipo IV, el cual a presiones relativas superiores a 0,3 presenta el llenado de multicapas y a presiones más altas comienza la condensación capilar en los mesoporos; en contraste con el material AT, que resulta ser un sólido heterogéneo de tipo II en el cual la adsorción se da en mono-multicapa, por lo cual tendrá actividades diferentes.

De igual forma, en la Figura 3 se puede observar que la distribución de poro del carbón C-1 es microporoso, ya que la adsorción ocurrió en los poros inferiores a los 20 Å (<2 nm); lo contrario para la arcilla AT y el carbón C-7 en los que el llenado ocurrió en poros con el diámetro entre los poros mayores que 20 Å y menores que 500 Å (de 2 a 50 nm).

• **Determinación de entalpía de inmersión (calorimetría de inmersión):** se han calculado entalpías

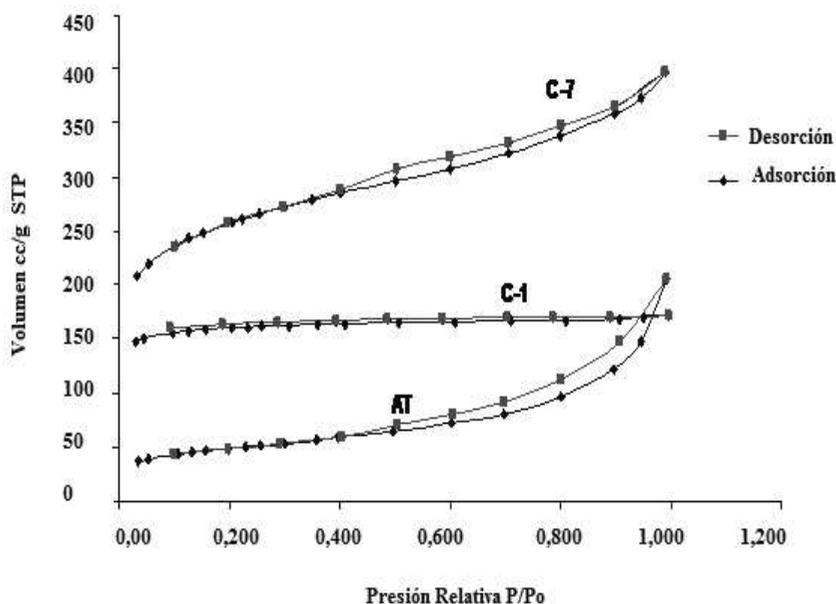


Figura 2. Isoterma de adsorción de nitrógeno

de inmersión en benceno de las muestras, con el fin de caracterizar la interacción sólido-líquido, y se siguió el método R. Denoyel y J. Rouquerol para calcular el área superficial del modelo BET por aproximación de área accesible.

De acuerdo con la Tabla 4, es evidente que los valores de la entalpía manifiestan variaciones altas y bajas entre el sólido y la molécula sonda; también se

puede apreciar que el carácter microporoso de los materiales adsorbentes predomina aun cuando se ha desarrollado la mesoporosidad.

• **Determinación de la química superficial (titulación Boehm):**

En la Tabla 5 se muestran los resultados de la cuantificación de los grupos superficiales de los carbones de las muestras C-1, C-3 y C-4.

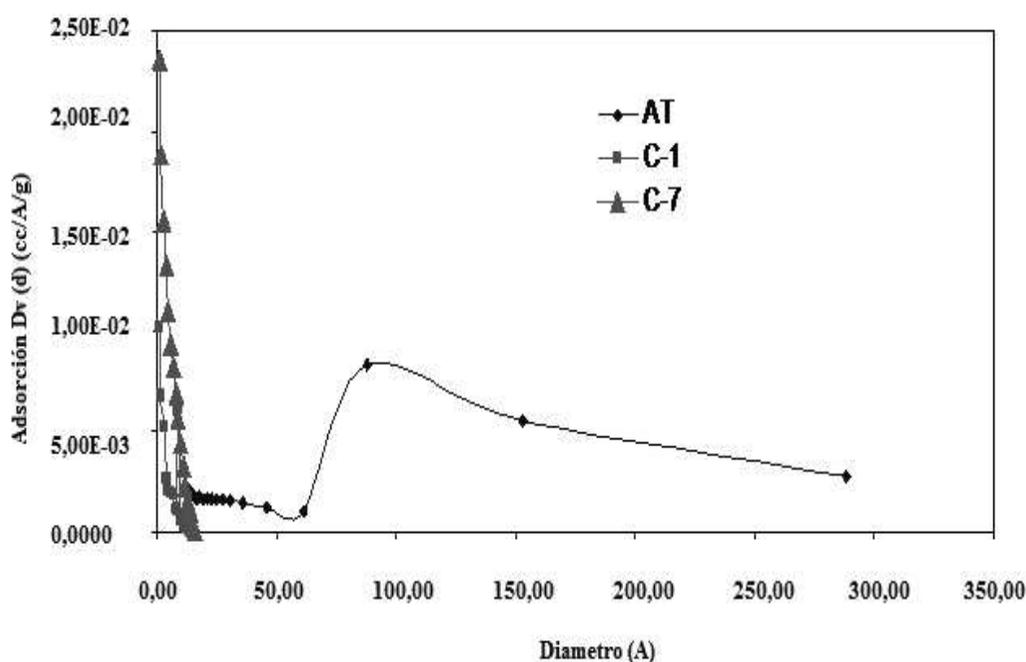


Figura 3. Distribución de poro BJH

Tabla 4. Valores de las entalpías de inmersión y áreas accesibles

•Material adsorbente e	•Entalpía de inmersión • $-\Delta$ (J/g)	•Área accesible • m^2/g
• AT	• 14.69	• 132.34
• C-1	• 43.43	• 391,26
• C-3	• 122.558	• 1104,12
• C-5	• 46.23	• 416,48
• C-7	• 88.26	• 777,11
• C-8	• 77.29	• 545,34

**Tabla 5.** Cuantificación de grupos funcionales de los carbones activados

Carbón activado	Concentración total de los grupos funcionales de carácter ácido ($\mu\text{mol/g}$)	Concentración total de los grupos funcionales de carácter básico ($\mu\text{mol/g}$)
C-1	76,974	197,647
C-3	55,231	27,477
C-5	64,00	34,562

Experimentación aceite crudo de palma

Remoción de carotenos

La Figura 6 muestra los resultados obtenidos al comparar la remoción de carotenos en el aceite crudo de palma con los diferentes carbones activados. El carbón que removió la mayor cantidad de pigmento fue el C-1, con 45%.

En la Tabla 6 se puede observar que el C-1 fue el carbón activado que presentó mejores resultados en la remoción de carotenos y fósforo: 82,20% de fósforo y 45,07% de carotenos a la menor concentración (0,5%). Los resultados presentados en la Tabla 7 evidencian la remoción de fósforo con un porcentaje de 90,67% y la disminución de los colores amarillo, rojo y azul del aceite blanqueado con la mezcla al 0,5% con la dosificación de 5% de carbón activado y 95% de arcilla.

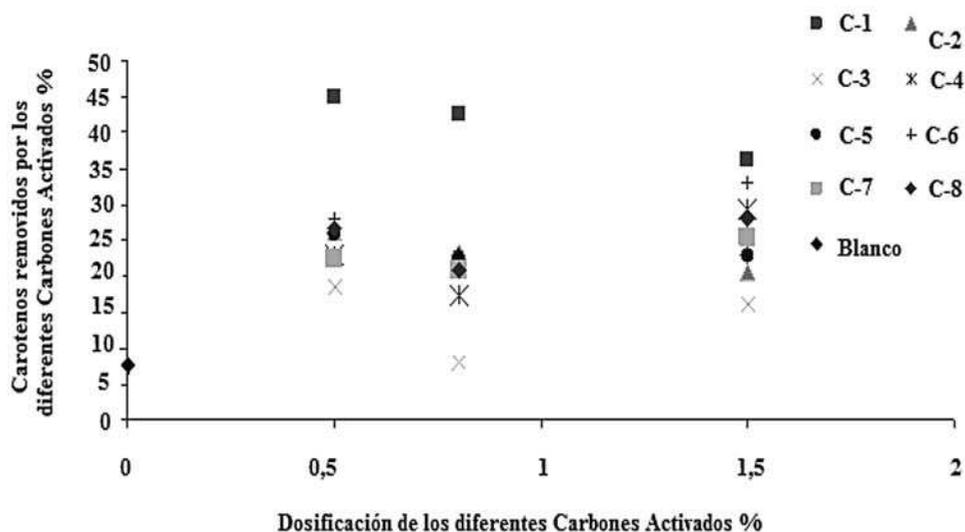
**Figura 6.** Comparación de carotenos removidos en el aceite crudo de palma por diferentes carbones activados

Tabla 6. Efectos en el aceite de palma blanqueado (APB) con los diferentes carbones activados

Aceite de palma	Carotenos removidos (%)	Fósforo removidos (%)	Color Lovibond escala 5 ¼"		
			Azul	Rojo	Amarillo
APB con C-1					
0,5%	45,07	82,20	1	49.3	70
0,8%	42,70	70,33	1.8	49	62
1,5%	36,11	80	3.7	46	57
APB con C-2					
0,5%	26,16	-	0.7	54	68
0,8%	23,32	-	0	52	68
1,5%	20,56	-	3.3	44.5	45
APB con C-3					
0,5%	18,58	62,71	1.4	45	45
0,8%	7,9	-	0.8	41	44
1,5%	16,08	-			
APB con C-4					
0,5%	22,93	-	3.1	47	46
0,8%	17,53	-	0.8	50	48
1,5%	29,39	-	6.2	33	42
APB con C-5					
0,5%	25,83	76,61	2.7	42	49
0,8%	22,65	-	3	45	49,1
1,5%	22,80	-	4.8	31.1	41
APB con C-6					
0,5%	27,94	-	2.9	42	48
0,8%	22,93	-	2.7	44	45
1,5%	32,95	-	0	47	45
APB con C-7					
0,5%	22,40	62,71	9.9	22	23
0,8%	20,95	-	6.8	29.3	27
1,5%	25,43	-	2.7	38	36
APB con C-8					
0,5%	26,75	60,16	8.7	27	24
0,8%	20,82	-	4.6	36	29
1,5%	28,07	-	1.8	40	32

**Tabla 7.** Efectos en el aceite de palma blanqueado (APB) con AT y C-1/AT

Aceite de palma	Carotenos removidos (%)	Fósforo removidos (%)	Color Lovibond escala 5 1/4"		
			Azul	Rojo	Amarillo
APB con AT					
0,5%	42,83	75,42	0	49.9	48
0,8%	43,49	76,61	0	48.6	51
1,5%	48,76	80	0	50	50
APB con mezcla de 0,5%					
5/95	34,23	90,67	0	25	26
10/90	36,75	85,59	0	33	33
20/80	48,56	80,50	0	62	62
APB con mezcla de 1,5%					
5/95	40,86	76,27	0	63	63
10/90	42,58	85,59	0	63	63
20/80	46,96	46,96	0	63	63

Conclusión

De la variedad estudiada, el carbón activado granular de origen mineral (C-1) fue el que presentó los mejores resultados en la remoción de caroteno y fósforo en el aceite.

Los datos demuestran que la mezcla entre carbón activado y arcilla resulta ser más eficiente en la remoción de pigmentos carotenoides, así como también en la de fósforo.

De acuerdo con los resultados obtenidos de índice de color Lovibond y cuantificación de carotenos, se puede evidenciar que el color final del aceite de palma

obtenido por refinación física no está relacionado directamente con la capacidad de blanqueo (remoción de impurezas) de los materiales adsorbentes usados en el proceso (M. Rossi, et ál., 2002).

Agradecimientos

Los autores agradecen a los miembros del Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico del Cesar (Cidtec), al Centro de Investigación para el Desarrollo de la Ingeniería, a La Gobernación del Cesar, la Universidad de los Andes y al Grupo Empresarial Hacienda Las Flores.

Bibliografía

A.L., Ahmad; S., Sumathi; B., Hameed. 2005. Residual oil and suspended solid removal using natural adsorbents chitosan, bentonite and activated carbon: A comparative study. *Chemical Engineering Journal* 108 (Malasia): 179-185.

Bailey, Dalton E. 1986. *Aceites y grasas industriales*. 2 ed. Barcelona: Reverté, p.128.

Bernardini, E.1981. *Tecnología de aceites y grasas*. Madrid: Alambra, p. 296. ISBN 84-205-0818-7.



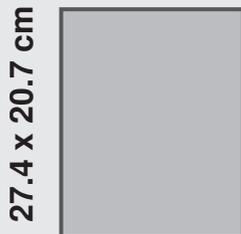
- Council, Steven; Shaked, Dov. 1998. El uso de adsorbentes en aceites vegetales refinados físicamente. *Aceites y grasas* (Argentina) 30.
- E., Sabah; M., Inar; M.S., Celik. 2007. Decolorization of vegetable oils: Absorption mechanism of b-carotene on acid-activated sepiolite. *Food Chemistry* (Turquía) 100: 1661-1668.
- Gulnaziya, Issabayeva; Mohamed, Kheireddine, 2005 *Removal of lead from aqueous solutions on palm shell activated carbon*. Malasia. Elsevier.
- Hymore F. 1996. Effects of some additives on the performance of acid-activated clays in the bleaching of palm oil. Department of Chemical Engineering, University of Benin, Benin City. *Applied Clay Science* (Nigeria) 10: 379-385.
- I., Chinyere, et ál. 1996. Chemical and physical characteristics of palm, palm kernel and groundnut oils as affected by degumming. *Food Chemistry* 55 (1): 29-34
- M., Rossi, et ál. 2002. The role of bleaching clays and synthetic silica in palm oil physical refining. *Food Chemistry* (Italia): 291-296.
- Mohd Zobir; Bin Hussein; Dzulkefly, Kuang; Zulkarnain, Zainal. 2001. Kaolin–Carbon Adsorbents for Carotene Removal of Red Palm Oil. *Journal of colloid and interface science* (Malasia) 235: 93-100
- Puah Chiew; Wei. 2004. Degumming and bleaching: effect on selected constituents of palm oil. *Journal of Oil Palm Research* 16(2): 57-63
- Stoeckli, F. Centeno, T. 1997. On the characterization of microporous carbons by immersion calorimetry alone. *Carbon. Oviedo* 35: 1097-1110

“**FEDEPALMA** expresamente advierte a todos los usuarios, miembros y consultantes, y demás terceros interesados, que los informes que adelanta o resultados que socializa, exposiciones, presentaciones, conferencias, documentos; así como en general la información que difunde como consecuencia de los estudios, inferencias y demás análisis realizados al interior de la misma o contratados por ella, -sin perder su rigor y profundidad profesional-, sólo tienen carácter informativo, de consulta, de difusión y de referencia estadística, académica o consultiva; puesto que en ningún caso constituyen axiomas para su estricta observancia, ya que en el mejor de los casos podrían interpretarse como simples consejos o recopilaciones de experiencias analizadas, para que sean estudiadas, utilizadas, o aplicadas por quienes acceden a ellas de acuerdo con su propio criterio, bajo su exclusiva responsabilidad, según su leal saber y entender; ya que cada situación resulta única y particular, y requiere de tratamientos o soluciones específicas que escapen de la competencia de **FEDEPALMA**. Por tanto, se trata de socializaciones según el estado actual de la técnica y de los avances científicos idóneamente realizados, que han sido valorados por esta última hasta ese momento; sin tener en cuenta escenarios concretos detallados, ni casos particulares”.



Revista PALMAS 2012 Tarifas publicitarias

Una página

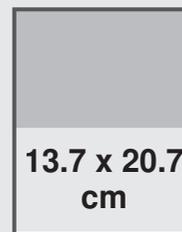


Carátula interior \$ 2'750.000
 Página Color \$ 2'350.000

Media página



Color \$ 1'950.000



Circulación: Trimestral

Tiraje: 1.500 ejemplares

Nota: A todos los valores aquí indicados se les debe incrementar el IVA

Índice de publicidades

Unipalma S.A.	Tapa 1	Bayer	36
Dami Las Flores	3	Palmaceite	52
Hacienda La Cabaña	4	Indupalma Ltda.	53
Consultécnica S.A.	9	ASD Compact Seeds	Tapa 2
Monómeros	10		
Colpozos	21		

www.4-72.com.co



LA RED POSTAL DE COLOMBIA

► Línea de Atención al Cliente Nacional ◀
 01 8000 111210