



**Universidad de San Carlos de Guatemala**  
**Facultad de Ingeniería**  
**Escuela de Ingeniería Química**

**EL USO DE LA CONDUCTIVIDAD ELECTROLÍTICA PARA DETERMINAR EL  
PORCENTAJE DE GLICEROL EN UNA SOLUCIÓN AGUA-GLICEROL-SAL  
PARA EL CONTROL EN LÍNEA Y DETECCIÓN DE FUGAS O PÉRDIDAS DE  
GLICERINA EN LA ETAPA DE EVAPORACIÓN DE UN PROCESO DE  
RECUPERACIÓN DE GLICERINA NATURAL**

**Nadia Lorena Díaz Ruiz**  
**Asesorada por: Ing. Arturo Estrada**

**Guatemala, octubre de 2003**

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA



FACULTAD DE INGENIERÍA

**EL USO DE LA CONDUCTIVIDAD ELECTROLÍTICA PARA DETERMINAR EL  
PORCENTAJE DE GLICEROL EN UNA SOLUCIÓN AGUA-GLICEROL-SAL  
PARA EL CONTROL EN LÍNEA Y DETECCIÓN DE FUGAS O PÉRDIDAS DE  
GLICERINA EN LA ETAPA DE EVAPORACIÓN DE UN PROCESO DE  
RECUPERACIÓN DE GLICERINA NATURAL**

TRABAJO DE GRADUACIÓN

PRESENTADO A JUNTA DIRECTIVA DE LA  
FACULTAD DE INGENIERÍA

POR

**NADIA LORENA DÍAZ RUÍZ**

ASESORADA POR: INGENIERO ARTURO ESTRADA

AL CONFERÍRSELE EL TÍTULO DE  
**INGENIERA QUÍMICA**

GUATEMALA, OCTUBRE DE 2003  
UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA

FACULTAD DE INGENIERÍA



**NÓMINA DE JUNTA DIRECTIVA**

DECANO	Ing. Sydney Alexander Samuels Milson
VOCAL I	Ing. Murphy Olympo Paiz Recinos
VOCAL II	Lic. Amahán Sánchez Álvarez
VOCAL III	Ing. Julio David Galicia Celada
VOCAL IV	Br. Kenneth Issur Estrada Ruiz
VOCAL V	Br. Elisa Yazminda Vides Leiva
SECRETARIO	Ing. Pedro Antonio Aguilar Polanco

**TRIBUNAL QUE PRACTICÓ EL EXAMEN GENERAL PRIVADO**

DECANO	Ing. Herbert René Miranda Barrios
EXAMINADOR	Ing. Oscar René Rosal Higueros

EXAMINADOR      Ing. Rodolfo Francisco Espinoza Smith  
EXAMINADOR      Ing. Manuel Gilberto Galván Estrada  
SECRETARIA      Inga. Gilda Marina Castellanos Baíza de Illescas

## **HONORABLE TRIBUNAL EXAMINADOR**

Cumpliendo con los preceptos que establece la ley de la Universidad de San Carlos de Guatemala, presento a su consideración mi trabajo de graduación titulado:

### **EL USO DE LA CONDUCTIVIDAD ELECTROLÍTICA PARA DETERMINAR EL PORCENTAJE DE GLICEROL EN UNA SOLUCIÓN AGUA-GLICEROL-SAL PARA EL CONTROL EN LÍNEA Y DETECCIÓN DE FUGAS O PÉRDIDAS DE GLICERINA EN LA ETAPA DE EVAPORACIÓN DE UN PROCESO DE RECUPERACIÓN DE GLICERINA NATURAL**

Tema que me fuera asignado por la Dirección de Escuela de Ingeniería Química con fecha 9 de agosto de 2001.

Nadia Lorena Díaz Ruiz

## **AGRADECIMIENTOS**

“...Me has dado inteligencia, habla, ojos y oídos para entender.  
Me has dotado de razón, juicio y me has mostrado el bien y el mal.  
Me has dado conocimiento y una ley que da vida”

.....a ti **Dios** gracias por mi existir.



Mis amigos	Julita, Astrid, Laura, Juancho, 112,107, CP, con quienes he compartido la gloria de la amistad, riendo, llorando, viviendo...gracias a Dios por ustedes.
Mi Asesor	Ing. Arturo Estrada, por su apoyo, insistencia y conocimiento compartido conmigo.
Colgate	Por tener en ella además de un trabajo bendecido, amigos. A mis jefes quienes me han inspirado.
Ing. Rivera	Por el gran apoyo brindado y su deseo de ayudar al estudiante que trabaja.
Todos	Aquellos que han tocado y enriquecido mi vida.

# ÍNDICE GENERAL

<b>ÍNDICE DE ILUSTRACIONES</b> .....	III
<b>LISTA DE SÍMBOLOS</b> .....	V
<b>GLOSARIO</b> .....	VI
<b>RESUMEN</b> .....	IX
<b>OBJETIVOS</b> .....	XI
<b>HIPÓTESIS</b> .....	XII
<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	XIII
<b>1. LA GLICERINA</b>	
1.1. Historia.....	1
1.2. Usos comerciales.....	3
1.3. Aspecto económico.....	4
1.4. Características físico químicas.....	4
1.4.1. Solubilidad.....	5
1.4.2. Higroscopicidad.....	5
1.4.3. Densidad de solución de glicerol.....	6
1.4.4. La glicerina y la microbiología.....	6
<b>2. RECUPERACIÓN DE GLICERINA</b>	
2.1. Diagrama de bloques del proceso.....	7
2.1.1 Descripción de cada etapa.....	8
2.2. Parámetros de control.....	14
2.2.1. Porcentaje de glicerol.....	14
2.2.2. Porcentaje de cloruros.....	16

2.2.3. Porcentaje de alcalinidad.....	16
2.2.4. Acidez.....	16
<b>3. CONDUCTIVIDAD ELECTROLÍTICA</b>	
3.1. Principios.....	17
3.2. Métodos conductométricos directos.....	18
3.2.1. Concentración de electrolitos.....	19
3.2.2. Equipo para medir la conductividad.....	20
<b>4. DETERMINACIÓN DE GLICEROL POR CONDUCTIVIDAD</b>	
4.1. Perfil del problema.....	21
4.2. Aplicación de la conductividad.....	22
4.2.1. Agua de torre.....	23
4.2.2. Agua de sellos.....	24
4.2.3. Agua de condensado.....	24
4.3. Resultados.....	25
4.3.1. Porcentaje de glicerol en aguas de muestreo	25
4.3.2. Conductividad en glicerol – agua.....	26
4.3.3. Conductividad en cloruro de sodio - agua.....	28
4.3.4. Conductividad en glicerol-cloruro de sodio - agua	30
4.3.5. Procedimiento para control en línea.....	35
<b>CONCLUSIONES.....</b>	<b>38</b>
<b>RECOMENDACIONES.....</b>	<b>40</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>42</b>
<b>APÉNDICE.....</b>	<b>43</b>
<b>ANEXOS.....</b>	<b>44</b>

## ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

### FIGURAS

1.	Diagrama de bloques del proceso	7
2.	Diagrama del proceso de evaporación	12
3.	Conductímetros portátiles	20
4.	Conductividad respecto a la concentración de glicerol en agua	27
5.	Conductividad del agua vrs concentración de una solución de sal	29
6.	Conductividad en glicerol, cloruro de sodio y agua	31
7.	Conductividad para soluciones cloruro de sodio-agua (0.01%-0.089%) y glicerol.	33
8.	Conductividad para soluciones cloruro de sodio- agua (0.2-1.0%) y glicerol.	34
9.	Formato de control en planta	43
10.	Procedimiento corporativo para determinar glicerol	44
11.	Procedimiento corporativo para determinar alcalinidad	45
12.	Procedimiento corporativo para determinar los cloruros	46

### III

#### TABLAS

I.	Características fisicoquímicas de la glicerina	4
II.	Densidades de glicerina a 20°C respecto a su pureza en partes por millón	6
III.	Concentraciones de glicerina cruda en las etapas de evaporación	12
IV.	Movilidades de los iones con dilución infinita	18
V.	Composición estándar del agua del sistema de enfriamiento en los puntos de muestreo	25
VI.	Porcentaje de glicerol en agua de enfriamiento	26
VII.	Conductividad de una solución de glicerol a distintas concentraciones	27
VIII.	Conductividad de una solución de NaCl a distintas concentraciones	28
IX.	Conductividad de mezcla agua, sal y glicerol	32
X.	Conductividad para soluciones con concentraciones de cloruro de sodio-agua(0.01%-1%) y glicerol (0- 3.1%)	32
XI.	Ecuaciones lineales	33
XII.	Condiciones de operación para evaporador de doble efecto	36
XIII.	Acciones correctivas de operación de un evaporador de doble efecto.	37

## LISTA DE SÍMBOLOS

<b>%</b>	Unidad de concentración de un compuesto utilizado en términos de volumen/ volumen.
<b>% p/p</b>	Porcentaje, unidad de concentración en términos peso/peso
<b>ppm</b>	Partes por millón, unidad de concentración.
<b>kg</b>	Kilogramo, unidad de peso correspondiente a 1000gramos.
<b>Kt</b>	Kilotonelada, unidad de peso correspondiente a 1000kg.
<b>mS/cm</b>	Medida de la conductividad electrolítica. Es el inverso de ohms.
<b>NaCl</b>	Cloruro de sodio o sal común.

<b>NaOH</b>		Hidróxido de sodio o soda cáustica.
	V	
<b>HCl</b>		Ácido clorhídrico o muriático.
<b>Máx.</b>		Máximo.
<b>° C</b>		Grados Celsius
<b>Cal/ mol ó Cal/g</b>		Caloría por mol o caloría por gramo unidades caloríficas, la última para el calor específico.
<b>mm</b>		Milímetro
<b>g/cm<sup>3</sup></b>		Gramo por centímetro cúbico, dimensionales de densidad.
<b>h</b>		Hora
<b>NIR/FTIR</b>		Equipos infrarrojo cercano (N) y medio (FTIR).
<b>Δ</b>		Símbolo de calor

## GLOSARIO

<b>Agua de condensado</b>	Licor acuoso que contiene glicerina, proveniente de la evaporación de glicerina.
<b>Arrastre</b>	Escape continuo de pequeñas cantidades de líquido del evaporador o del destilador, acumulados en forma de niebla, a la tubería de cola del equipo durante el procesamiento.
<b>Condensador barométrico</b>	Condensador de intercambio térmico por contacto, de tipo abierto (opuesto al condensador de superficie de tipo cerrado).
<b>Decantación</b>	Proceso físico por el cual se separan dos sustancias de diferente densidad,
<b>Ebullición súbita</b>	Escape repentino, de corta duración, de una gran cantidad de líquido del evaporador, principalmente en forma

de líquido, a la tubería de cola del equipo durante el procesamiento.

## VII

### **Evaporación**

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

### **Glicerina**

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

### **Glicerina semi-cruda**

En evaporación en dos etapas, es el producto del primer paso, que se compone de:

Glicerina alrededor de 50%

Agua alrededor de 38%

Sal alrededor de 12%

### **Glicerina cruda**

Producto de la etapa de Evaporación, que se compone de:

Glicerina alrededor de 80%

Agua alrededor de 10%

Sal alrededor de 10%

VIII

**Glicerol**

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

**Recuperación de glicerina**

Proceso industrial de recuperación de la glicerina a partir de la lejía gastada o del agua dulce (obtenida del desdoblamiento de grasas).

**Reacción química ácido base**

Reacciones básicas donde se involucran un ácido o una base para neutralizar.

**Sobre-ebullición**

El escape de grandes cantidades de líquido del evaporador o del destilador, en forma de espuma y/o líquido a la tubería de cola del equipo durante el proceso de evaporación o destilación respectivamente.

**Saponificación**

Proceso por medio del cual se obtiene jabón por el desdoblamiento de grasas (animales y/o vegetales) al reaccionar con soda cáustica.

**Pailas**

Contenedores de acero inoxidable, de diferentes dimensiones, donde se lleva

a cabo la saponificación de las grasas para producir jabón.

IX

## RESUMEN

La detección de fugas o pérdidas durante la etapa de evaporación en una planta de recuperación de glicerina es importante para controlar el rendimiento de la producción de glicerina. El presente estudio tiene como objetivo principal demostrar que es posible detectar dichas fugas o pérdidas por medio de la medición de la conductividad en: agua de condensados, agua de torre y agua de sellos del sistema de enfriamiento de la etapa de evaporación.

El estudio incluye ecuaciones que relacionan las variables

- cloruro de sodio y la conductividad  $k = 2112.9 X + 0.144$
- concentración de glicerol respecto a la conductividad electrolítica

$$k = -0.0434 X + 2.693$$

Dónde X representa la concentración en % de cloruro de sodio y % glicerol respectivamente.

De igual forma k = representa la conductividad en mS/cm.

Se incluyen gráficos y ecuaciones que demuestran el comportamiento de la conductividad para las soluciones de las muestras (aguas de enfriamiento, tabla XI, figuras 7 y 8).

Debido a que los productos y subproductos (glicerina cruda a diferentes concentraciones) en la etapa de evaporación tienen varios componentes, se decidió correlacionar únicamente la concentración de glicerol y sal en solución acuosa debido a que estos son los principales electrolitos presentes en las muestras. Se encontró que la conductividad es directamente proporcional a la

concentración de cloruros mientras que de manera contraria, la conductividad disminuye al aumentar la concentración de glicerol.

X

Para la solución de glicerol -cloruro de sodio –agua, el cloruro de sodio es decisivo para obtener el resultado, pues es el que más tiene efecto sobre la conductividad.

Finalmente se presenta el procedimiento de cómo determinar la concentración de glicerol de una muestra por medio de gráficos o ecuaciones, al conocer la conductividad y la concentración de cloruros por medio métodos de análisis fisicoquímicos y se incluye también un formato para registrar los datos, ideal para su uso práctico en la planta.



## OBJETIVOS

### General

Lograr establecer un método práctico que permita que los operadores, utilizando un conductímetro portátil y una gráfica, puedan determinar la cantidad de glicerol en las aguas del sistema de enfriamiento de la etapa de evaporación en un proceso de recuperación de glicerina con el fin de tomar acciones correctivas inmediatas que disminuyan las pérdidas de glicerol en el proceso.

### Específicos

- Investigar la procedencia del glicerol en las aguas de enfriamiento y un estudio del proceso de recuperación de glicerina
- Comprender la teoría de la conductividad electrolítica
- Establecer el principio de medición de los conductímetros para soluciones electrolíticas
- Cuantificar el porcentaje de NaCl y el porcentaje de glicerol por medio de procedimientos analíticos corporativos y llevar el control de la conductividad haciendo mediciones en línea.
- Crear una correlación entre conductividad y el glicerol.
- Relacionar el porcentaje de NaCl , el porcentaje de glicerol y la medición de la conductividad.

### XIII

- Determinar estándares de aceptación y rechazo para uso en línea durante el proceso de evaporación en la recuperación de glicerina.
- Obtener los rangos de medición de la conductividad para establecer las especificaciones de los conductímetros a utilizar.
- Recomendar acciones correctivas en caso de estar fuera de estándares los datos obtenidos.
- Establecer el formato de reporte para este análisis en línea.

### **HIPÓTESIS**

Es posible determinar el porcentaje de glicerol, en soluciones agua-sal-glicerol por medio de la conductividad electrolítica.

## INTRODUCCIÓN

Hoy en día, la mayor parte de glicerina producida es un subproducto de la fabricación del jabón por medio de la saponificación de grasas animales y vegetales con soda cáustica.

Anteriormente, la producción de jabón crudo era el objetivo principal del proceso de saponificación. En la actualidad tanto el jabón como la glicerina son de gran importancia comercialmente.

Los usos de la glicerina en la industria son numerosos. Estos incluyen la fabricación de explosivos, adhesivos y resinas, en el área alimenticia, productos farmacéuticos y uno de sus mayores usos es para la fabricación de pastas dentífricas. Es por eso que todos los procesos de saponificación incluyen el proceso de recuperación de glicerina, el cual consiste en extraer la glicerina de la lejía final obtenida de la saponificación, evaporando el agua, removiendo cristales de sal hasta finalmente obtener glicerina de alta pureza por medio de la destilación y el blanqueo.

Dentro del proceso de recuperación de glicerina, la etapa de evaporación se caracteriza por tener puntos vulnerables a pérdidas de glicerol ya sea por arrastre (condensado) o por fugas en sellos de bombas dentro del circuito de agua de enfriamiento. Detectar las pérdidas de glicerol en estos puntos por medio de los análisis convencionales es muy tardado y los análisis con equipo moderno colocados en línea son muy costos y de alto mantenimiento.

El objetivo de este trabajo es demostrar que la medición de la conductividad, es un método fácil, poco costoso y práctico que permite que el mismo operador del equipo detecte de manera inexacta pero práctica, las trazas de glicerol en los puntos de muestreo a tiempo para tomar acciones correctivas inmediatas en el proceso, disminuyendo así las pérdidas.

La decisión de tomar como método la conductividad es porque en esta etapa del proceso existe en la glicerina (cruda) un alto porcentaje de cloruro de sodio, que por falta de control en las condiciones de los evaporadores, se evapora conjuntamente con el agua y el glicerol. Al escaparse se incorpora a las aguas de enfriamiento formando una solución agua-glicerol-sal que es posible detectar por medio de la conductividad en las muestras tomadas de los sellos de las bombas de recirculación o en el condensado. La presencia de un soluto iónico, como es la sal o cloruro de sodio en el agua, permite la aplicación del principio conductométrico: la movilidad de los iones (la conductividad electrolítica). En este trabajo se presenta la relación entre la cantidad de sal y glicerol con la conductividad obtenida de las mediciones de conductividad hechas a las aguas ya mencionadas durante el proceso de evaporación. También se presentan resultados determinados cuantitativamente por los métodos analíticos convencionales el porcentaje de sal y el porcentaje de glicerol.

En este estudio se podrán encontrar las características del conductímetro a utilizar en las mediciones, así como también el formato de control en línea junto con los gráficos que muestran el comportamiento de los parámetros estudiados, los cuales pueden ser utilizados para determinar la cantidad de glicerol, teniendo como parámetros la conductividad y el porcentaje de cloruro de sodio en la solución.

El estudio es realizado para una planta de saponificación continua y recuperación de glicerina IMSA-GaLLARATESI ubicada en la ciudad de Guatemala, utilizando el laboratorio de la planta para los análisis fisicoquímicos cuantitativos.

# 1. LA GLICERINA

## 1.1. Historia

La glicerina  $C_3H_5(OH)_3$  es un producto líquido transparente casi incoloro e inodoro, de sabor dulce. En 1779, Scheele preparó glicerina por primera vez al calentar la mezcla de aceite de oliva y litargirio. Al lavarlo con agua, obtuvo una solución dulce que produce un líquido grueso y viscoso al evaporarse el agua, que el descubridor llamó “el principio dulce de las grasas”.

En 1846, Sobrero produjo por primera vez la nitroglicerina explosiva y en 1868 Nobel proporcionó una manera segura de manejarla como dinamita, al producir su absorción en diatomita.

Estos descubrimientos aumentaron la demanda de la glicerina que en parte se satisfizo por el desarrollo, en 1870, de un método para recuperar glicerina y sal a partir de la lejía de jabón agotado. En 1948 el glicerol se ha producido a partir de materias primas petroquímicas por procesos sintéticos.

Este producto se ha convertido en un valioso subproducto proveniente de la saponificación de grasas y aceites naturales por el desdoblamiento de las grasas y aceites naturales en ácidos grasos y glicerina.

En los últimos años, a medida que más y más glicerina natural se ha producido a partir de las grasas y aceites, la producción de glicerina sintética a partir del propileno ha declinado.

La glicerina natural es recuperada como producto de la reacción de saponificación a partir de lejías de jabón, de las cuales es evaporada el agua para obtener la glicerina cruda la cual es purificada por medio de la destilación, algunas veces seguida de blanqueo u otros tratamientos.

Se tiene registros de la utilización de jabón para la higiene personal desde la era de los romanos, hace ya más de 2000 años. Existen varias citas que aparecen en el Antiguo Testamento que sugieren la utilización de una especie de lejía de jabón para efectos de limpieza personal.

Registros demuestran que un tipo de jabón fue hecho en Babilonia en el año 2800 AC al hervir grasas con cenizas, pero probablemente fue únicamente utilizada para lavar ropa.

El historiador romano Plinio el Antiguo, describió las diversas formas de jabones duros y blandos que contenían colorantes, conocidos como *rutilandis capillis*, que utilizaban las mujeres para limpiar sus cabellos y teñirlos de colores brillantes. Éste pudo haber sido utilizado como pomada para el cabello en vez de jabón.

En la década de 1920 se abrieron industrias jaboneras de gran escala. Los métodos de manufactura de jabones involucraban hervir grasas y aceites con una solución cáustica en pailas abiertas de hasta 150 toneladas, seguidas por la adición de salmuera para separar el jabón de la lejía. El proceso dependía de operadores experimentados quienes con base en su experiencia, empíricamente juzgaban si se debía añadir más soda o salmuera para obtener un jabón en su punto.

A lo largo de la historia se ha comprobado que al lavar varias veces el jabón con salmuera, es posible separarlo de la lejía y se puede recuperar la glicerina. El jabón lavado o de baja concentración de glicerol, luego de pasar por el proceso de secado se corta en barras para venderlas al consumidor. El concepto moderno de jabón cortado en forma cóncava no es logrado sino hasta la introducción de un proceso de secado que permite obtener viruta de jabón más pequeña.

Anteriormente, la producción de jabón crudo era el objetivo principal del proceso de saponificación. En la actualidad tanto el jabón como la glicerina son de gran importancia comercialmente. Es por eso que todos los procesos de saponificación incluyen el proceso de recuperación de glicerina hoy en día.

## **1.2. Usos comerciales**

Los usos de la glicerina en la industria son numerosos. Estos incluyen la fabricación de explosivos, adhesivos y resinas, en el área alimenticia, productos farmacéuticos y uno de sus mayores usos es para la fabricación de pastas dentífricas.

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

### 1.3. Aspecto económico

La producción mundial de glicerina cruda en 1980 fue de 150kt por año.

Actualmente en el tercer milenio el valor en el mercado de un kilogramo de glicerina varía de USD \$1.15 a 1.26 a lo largo del año.

En la planta en que se desarrolla el estudio la producción mensual promedio de glicerina es de 65,000kg.

### 1.4. Características fisicoquímicas del glicerol

**Tabla I. Características fisicoquímicas de la glicerina**

Peso molecular	92.09
Punto de fusión	18.17°C
Punto de ebullición	290 °C
Densidad a 25°C	1.2617g/ml (100 %)
Índice de refracción $n_D$	1.47399 (100 %)
Presión de vapor	0.0025 mm a 50°C 0.195 mm a 100 °C 4.30 mm a 150°C 46.0 mm a 200°C
Tensión superficial	0.4 dyn/cm a 20°C (100%);
Viscosidad	1499 cP a 20°C (100%);
Calor específico	0.5795 cal/g a 26°C (99.94%);
Calor de vaporización	21060 cal/mol a 55 °C, 18170 cal/mol a 195 °C
Conductividad térmica	0.00068 cal/(seg*cm <sup>2</sup> *°C/cm)

Fuente: Perry,R y Green D,Perry's, **Chemical Engineers Handbook**, p.2-206

### **1.4.1 Solubilidad**

La glicerina es completamente soluble en agua y en alcoholes de bajo peso molecular. Tiene una solubilidad limitada en otros solventes orgánicos polares, tales como ésteres, cetonas y éteres.

Es esencialmente insoluble en solventes no-polares como los hidrocarburos. La presencia de sal en mezclas de agua-glicerina, como en las lejías gastadas, no tiene efecto sobre la mutua solubilidad de la glicerina y el agua.

### **1.4.2 Higroscopicidad**

Propiedad física definida que poseen ciertos cuerpos de absorber y de exhalar la humedad según las circunstancias del medio ambiente.

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

### 1.4.3 Densidades de solución de glicerol

Tabla II Densidades de glicerina a 20°C respecto a su pureza en partes por millón

% p/p	Densidad [g/cm <sup>3</sup> ]	% p/p	Densidad [g/cm <sup>3</sup> ]
0.50	0.9994	36.00	1.0876
1.00	1.0005	40.00	1.0984
2.00	1.0028	44.00	1.1092
3.00	1.0051	48.00	1.1200
4.00	1.0074	52.00	1.1308
5.00	1.0097	56.00	1.1419
6.00	1.0120	60.00	1.1530
7.00	1.0144	64.00	1.1643
8.00	1.0167	68.00	1.1755
9.00	1.0191	72.00	1.1866
10.00	1.0215	76.00	1.1976
12.00	1.0262	80.00	1.2085
14.00	1.0311	84.00	1.2192
16.00	1.0360	88.00	1.2299
18.00	1.0409	92.00	1.2404
20.00	1.0459	96.00	1.2508
24.00	1.0561	100.00	1.2611

Fuente: Perry, R y Green D, Perry's, *Chemical Engineers Handbook*, p.3-117

### 1.4.4 La glicerina y la microbiología

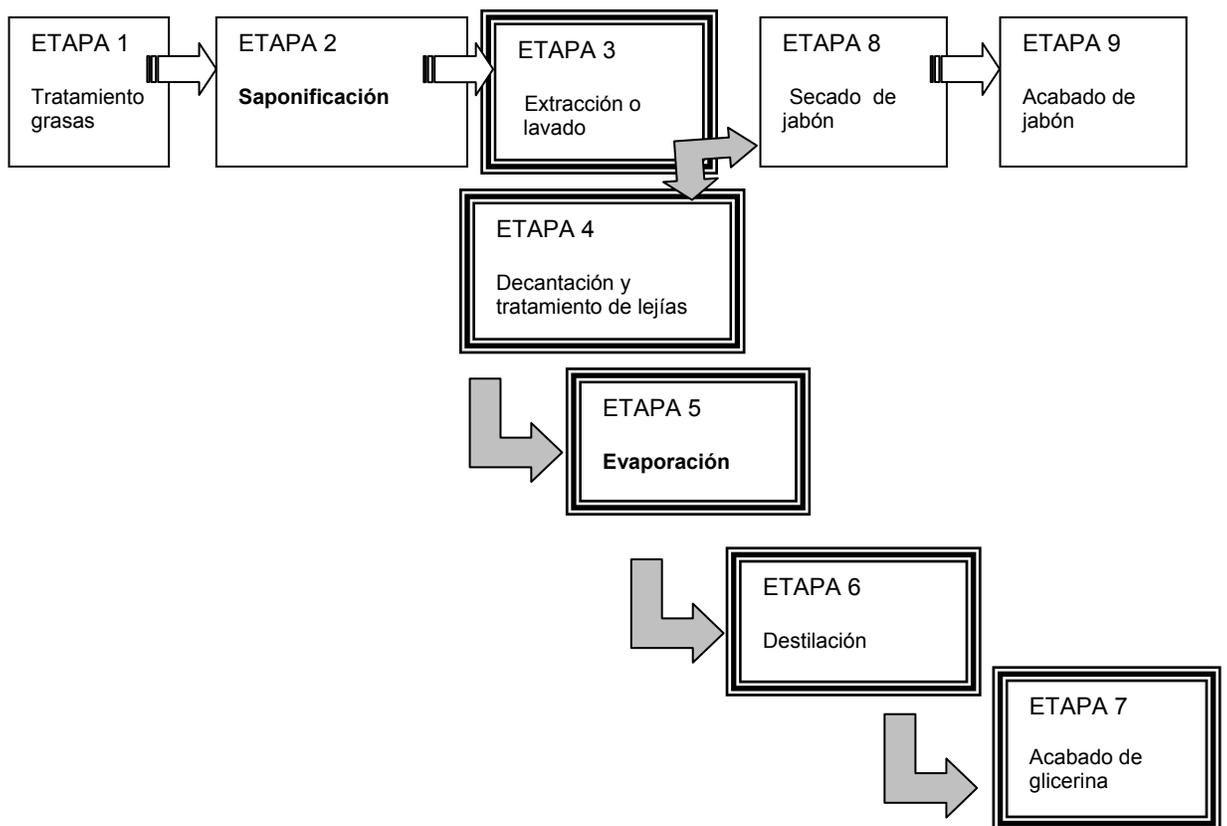
La estructura química de la glicerina y algunas de sus propiedades físicas la hacen susceptible a la degradación química, por las uniones carbono oxígeno y carbono-hidrógeno, soluble en agua; no es ni base ni ácido. Por esto, la glicerina es fuente de carbono lista para el metabolismo de los microorganismos y es necesario llevar controles microbiológicos.

## 2. RECUPERACIÓN DE GLICERINA

El proceso de recuperación de glicerina se define como el procedimiento de manufactura por el cual la glicerina es recuperada de la lejía de jabón obtenida por separación en la etapa de lavado durante la saponificación.

### 2.1 Diagrama de bloques del proceso

Figura 1. Proceso de saponificación y recuperación de glicerina



### 2.1.1 Descripción de cada etapa

a) Etapa 1. Tratamiento de grasas, es la etapa donde la materia grasa es acondicionada antes de ingresar al proceso de saponificación:

- Refinación: se le agrega soda cáustica para mejorar la calidad de la grasa.
- Desodorización: se agrega ácido cítrico y se trata a altas temperaturas con carbón activado para eliminar, por medio de adsorción, todo olor característico de la materia grasa (animal y/o vegetal)
- Blanqueo: es la adición de tierras adsorbentes, a altas temperaturas y vacío, para eliminar durante el filtrado la materia que produce el color a las grasas (ejemplo: pelos, restos de carne, clorofila, etc)

b) Etapa 2. Saponificación o reacción en donde se hidrolizan los ácidos grasos de las grasas para obtener por separación jabón y glicerina.



La reacción casi completa ocurre en un molino homogenizador, donde la materia grasa es puesta en contacto con la soda cáustica y una solución de agua y lejía de jabón, produciendo una materia jabonosa.

La materia jabonosa es trasferida con una bomba a un reactor donde se adiciona soda cáustica, agua y lejía recirculada a 150°C, para completar la reacción de saponificación arriba descrita.

c) Etapa 3. Extracción o de lavado: es en donde ocurre la separación para producir jabón lavado o sea con poco glicerol y lejía que contiene la glicerina. Esto se hace aplicando la operación unitaria extracción líquido – líquido, en una columna de lavado, donde se hace pasar por diferencia de densidad dos soluciones en contra corriente.

- Por abajo, se alimenta la solución jabonosa
- Por la parte superior de la columna, se alimenta la salmuera

Ambos líquidos por diferencia de densidades empiezan a fluir en contracorriente en dirección opuesta de donde ingresan, para que al ponerse en contacto durante el trayecto en la columna, por miscibilidad, el glicerol se separa del jabón y es arrastrado por la salmuera, ya que el jabón no es miscible con la sal.

El jabón con poco glicerol sigue su proceso (figura 1 etapas 8 y 9) hasta convertirse en jabón comercial. El proceso de recuperación de glicerina consiste en las etapas 4, 5, 6 y 7 de la figura 1.

d) Etapa 4. Decantación y tratamiento de lejía final: La solución conformada por la salmuera, el glicerol, trazas de jabón y soda llamada lejía final, se decanta para separar la mayor cantidad posible de sólidos, y luego es tratada para eliminarle el jabón y soda residual que no se separó durante la decantación (inciso e).

El tratamiento consiste de una serie de reacciones químicas ácido-base, que hacen precipitar el jabón residual convirtiéndolo en ácidos grasos y luego en jabón insoluble de metal, los cuales son separados por filtración produciendo un filtrado llamado: lejía tratada o lejía libre de jabón e impurezas con un rango de glicerol (22 a 30% de glicerol), lista para ingresar a la etapa de evaporación. Es muy importante este tratamiento, ya que de la presencia de impurezas en la lejía depende la eficiencia de la etapa de evaporación: mientras más impurezas menos eficiente.

- e) Etapa 5. Evaporación: la lejía tratada es alimentada a evaporadores continuos para eliminarle la mayor cantidad de agua y sal por medio de la sedimentación. La sal se cristaliza durante la evaporación del agua. La base para la aplicación de la evaporación en esta etapa es por la diferencia entre las temperaturas de ebullición del agua y la glicerina.

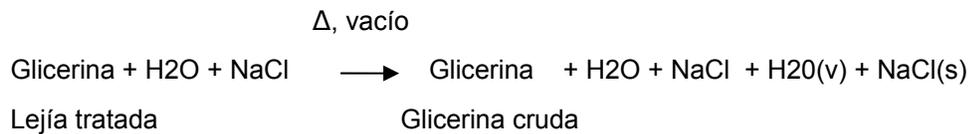
En esta etapa la lejía entra a los evaporadores con una concentración entre 18 y 26% de glicerol para salir del último efecto con una concentración entre 78.5-81%.

El evaporador de doble-efecto consiste de dos evaporadores de presión reducida, de efecto único, conectados en serie, a excepción de que solamente existe un condensador barométrico conectado inmediatamente después del separador de arrastre del segundo evaporador.

El producto del primer evaporador contiene glicerina aproximadamente al 50%, mientras que en el segundo evaporador se obtiene:

- Glicerina (+/-80%), agua (+/-10%), y sal (+/-10%)
- Cantidad mínima de ácidos grasos
- Impurezas orgánicas
- Trimetileno glicol (TMG)
- Agua evaporada
- Sal cristalizada con alto contenido de glicerol

La reacción química general en el proceso de evaporación de glicerina se describe como:



donde (v) es vapor y (s) sólido ( $\Delta$ ) calor.

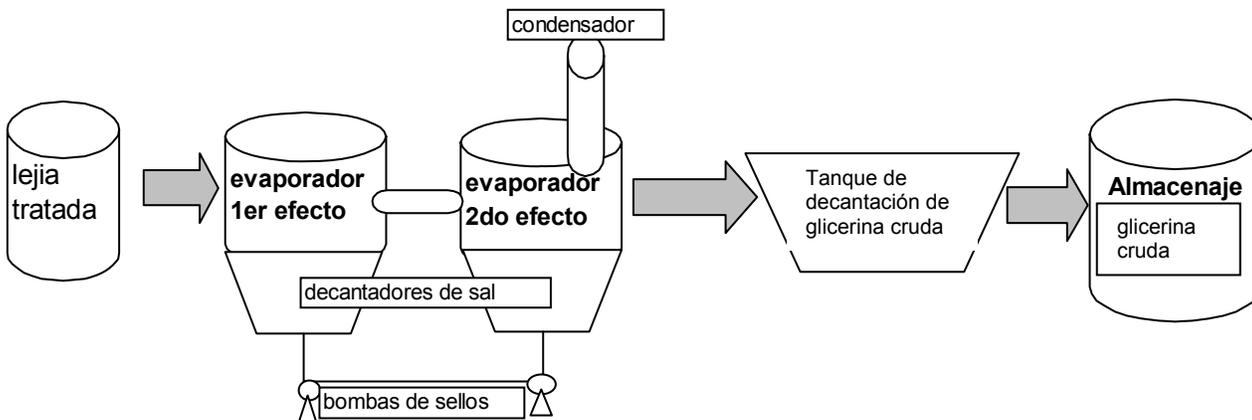
En la tabla III se presentan las concentraciones en las etapas de evaporación. Esta tabla está basada en los análisis fisicoquímicos que se realizan en el laboratorio de control de calidad de la empresa en estudio.

**Tabla III. Concentraciones de glicerina en etapas de evaporación**

	Lejía tratada	Glicerina cruda primera etapa	Glicerina Cruda segunda etapa
Agua (%)	72 máx.	52 máx.	14 máx.
Glicerina (% glicerol)	18-26	38-42	78.5-81
%NaOH	0.5 máx	0.1 máx	cero
%NaCl	10-16	10 máx.	7 máx.

Fuente: MET Tech Transfer Department, MET TIL K-750-01, p.55

**Figura 2. Diagrama del proceso de evaporación**



- f) Etapa 6. Destilación de glicerina: es la etapa en la que se eliminan el agua residual, la sal e impurezas remanentes en la glicerina cruda producida en la etapa de evaporación. Por medio de la destilación, tanto la glicerina como el agua son volatilizados por medio de la condensación fraccionada.

De manera contraria a la etapa de evaporación, en la que se trata evaporar el agua evitando que se vaporice la glicerina; la etapa de destilación vaporiza la glicerina, y es así como los otros componentes o impurezas de la glicerina, cuyas presiones de vapor no son tan bajas como las de la glicerol, no se vaporizan, obteniéndose en forma purificada por la condensación fraccionada del vapor glicerina 99.5%.

Las reacciones para esta etapa son:

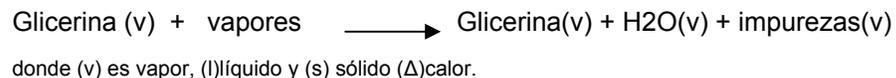
- *Primero:*



- *Segundo:*



- *Tercero:*

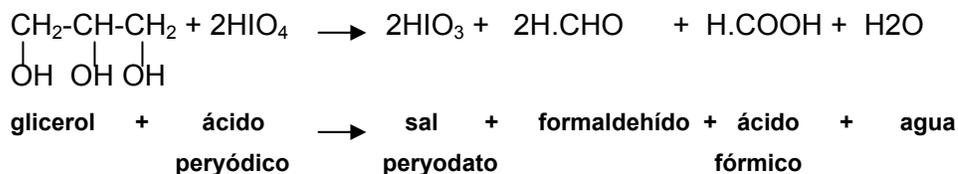


- g) Etapa 7. Acabado o blanqueo de glicerina: la glicerina destilada se pone en contacto con carbón activado, a altas temperaturas y vacío, para eliminar durante el filtrado la materia que produce el color y olor, mejorando su apariencia y sabor.

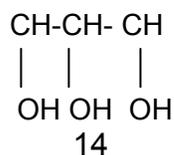
## 2.2 Parámetros de control

### 2.2.1 Porcentaje de glicerol

El contenido de glicerol puede ser estimado por distintos métodos. El método estándar actualmente más utilizado es el que se realiza por medio de la oxidación del glicerol con ácido peryódico (periyodato de sodio en solución, con solución de ácido acético). El glicerol se oxida en ácido fórmico de acuerdo a la siguiente reacción:



La cantidad de glicerol original presente en la muestra se determina por medio de la titulación con soda cáustica, del ácido fórmico formado bajo condiciones controladas. Este análisis identifica como glicerol cualquier compuesto que contenga el grupo

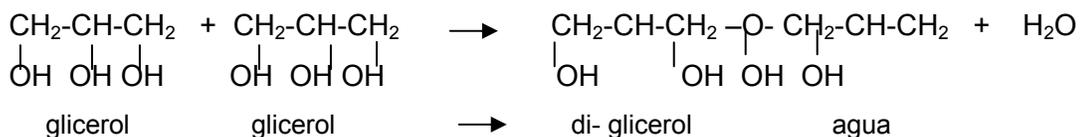


La fórmula contiene tres carbonos adyacentes y cada uno unido a un grupo hidróxilo, dentro de esos compuestos se encuentran los azúcares, alcoholes azucarados (sorbitol, etc), los cuales son encontrados en ocasiones en las que se contamina la glicerina con sustitutos encontrados en algunos alimentos o son añadidos con la intención de adulterar. Por otro lado, TMG (trimetilen glicol, 1.3 dihidroxypropano o 1,3 diol) y poligliceroles no son identificados como glicerol por este análisis.

El TMG aparece en algunas glicerinas crudas producidas a partir de grasas de baja calidad las cuales han sido almacenadas deficientemente, o de lejías las cuales han sido almacenadas en condiciones que permiten la destrucción del glicerol por micro-organismos. Además de la destrucción de glicerol, el TMG en la glicerina cruda puede causar problemas en las operaciones de refinación.

Los poliglicoles son formados al calentar el glicerol bajo ciertas condiciones, particularmente en la presencia de alcalinidad u otros catalíticos.

La reacción es de tipo:



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

### **2.2.2 Porcentaje de cloruros**

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

### **2.2.3 Porcentaje de alcalinidad**

El conocer la alcalinidad en la glicerina cruda es importante para la siguiente etapa de destilación. Consiste en una titulación ácido-base titulada con una solución de ácido clorhídrico.

### **2.2.4 Acidez (ácidos grasos libres)**

El conocer el porcentaje de ácidos grasos libres en la glicerina es importante para determinar impurezas en la glicerina que determinan la eficiencia de las etapas . Consiste en una titulación ácido-base titulada con una solución de hidróxido de sodio.

### 3. CONDUCTIVIDAD ELECTROLÍTICA

#### 3.1 Principios

Los métodos conductométricos se basan en el hecho de que las sustancias iónicas conducen fácilmente la electricidad en muchos disolventes. La conductividad electrolítica de los diversos iones es distinta. Se expresa comúnmente en función de la llamada movilidad,  $\lambda$ , del ión. La conductividad equivalente,  $\Lambda$ , de un electrolito, MX, es igual a la suma de las movilidades de los dos iones

$$\Lambda_{MX} = \lambda_M^+ + \lambda_X^-$$

Esta conductancia equivalente,  $\Lambda$ , es la conductividad (expresada en ohmio recíprocos) de una solución que contiene un equivalente gramo entre electrodos separados 1 cm. Por consiguiente, es igual a la conductividad específica dividida por la concentración expresada en equivalentes por mililitros,

$$\Lambda = 1000 \kappa / C$$

Donde  $\kappa$  es la conductancia específica de la solución y  $C$  la concentración expresada en equivalentes por litro. La movilidad de un ión no es una constante, sino que, debido a los efectos de atracción interiónica, disminuye cuando aumenta la concentración.

El valor máximo se alcanza con la dilución infinita. La movilidad depende también de la temperatura, aumenta 2.0-2.5% por grado centígrado.

También son importantes otros efectos, como la viscosidad y la constante dieléctrica del medio.

### 3.2 Métodos conductométricos directos

Los análisis por medida de la conductividad electrolítica se dividen en dos clases, Primero: determinaciones en las cuales la conductividad electrolítica del sistema se relaciona directamente con la concentración de la sustancias en cuestión; Segundo: valoraciones conductométricas en las cuales se utilizan cambios en la conductividad de la solución para determinar el punto de equivalencia de la valoración.

**Tabla IV. Movilidades de los iones con dilución infinita**

Cationes				Aniones			
Ion	Movilidad	Ion	Movilidad	Ion	Movilidad	Ion	Movilidad
H <sup>+</sup>	350	½ Pb <sup>2+</sup>	71	OH <sup>-</sup>	196	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	47
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	75	½ Ba <sup>2+</sup>	65	Br <sup>-</sup>	79	AcO <sup>-</sup>	41
K <sup>+</sup>	75	½ Ca <sup>2+</sup>	61	<b>Cl<sup>-</sup></b>	<b>76</b>	1/2 SO <sup>2-</sup>	80
Ag <sup>+</sup>	62	½ Mg <sup>2+</sup>	55	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	72	1/2 C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	74
<b>Na<sup>+</sup></b>	<b>51</b>	1/3 Fe <sup>3+</sup>	68	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	68	1/2 Fe (CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup>	97
Li <sup>+</sup>	42			F <sup>-</sup>	54		

Fuente: Kirk Othmer, **Enciclopedia de tecnología química**, p.255

Por la facilidad y la rapidez con que pueden hacerse las medidas, los métodos conductométricos ofrecen posibilidades muy atrayentes al analizador para los sistemas a los cuales son aplicables.

### **3.2.1 Concentración de los electrolitos**

La conductancia de un electrolito sencillo en el agua o en otro disolvente puede determinarse como función de su concentración.

La exactitud de este método es menor que la de los métodos químicos usuales si la concentración de electrolito es elevada, pero la medición es muy fácil de hacer y lleva muy poco tiempo. Es posible hacer mediciones continuas y registrar la concentración de una corriente continua de electrolito. Se venden aparatos producidos para leer directamente la concentración de varios electrolitos y se usan en los laboratorios industriales de control.

Para las soluciones muy diluidas, el método de la conductancia suele ser más exacto que la determinación química.

La medida de la conductividad en soluciones saturadas de sales poco solubles es uno de los medios más comunes para determinar la solubilidad.

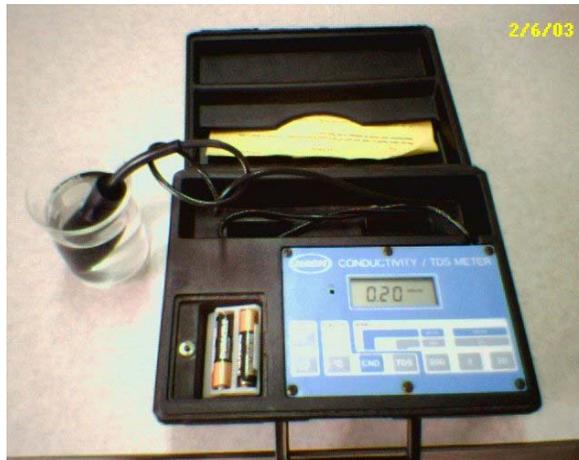
La determinación de las impurezas electrolíticas en preparados orgánicos y otros difícilmente solubles, como carbón activado, diatomita y nitrato de celulosa, se hace por extracción con agua y medida de la conductividad del extracto.

La perfección con que se han lavado los precipitados puede verificarse comparando la conductividad del agua de lavado.

Otras aplicaciones típicas son la determinación de sal en la leche y de las cenizas en azúcar.

### 3.2.2 Equipo para medir la conductividad

Figura 3. Conductímetros portátiles



Conductímetro marca HATCH portátil; rango, de 0 a 1.99 mS/cm, Precisión 0.01. Existen muchos otros estilos y marcas de portátiles, a escoger con base en el rango.

#### ➤ Uso del conductímetro

- Preparar el conductímetro, colocarlo en el rango mas alto de medición.
- Sumergir el electrodo en el matraz o *beacker* conteniendo el líquido, mueva el electrodo hacia arriba y hacia abajo para eliminar las burbujas.
- Seleccionar el rango empezando por el mayor hacia el menor y hacer la lectura.

# DETERMINACIÓN DE GLICEROL POR CONDUCTIVIDAD

## 4.1 Perfil del problema

En la planta de recuperación de glicerina de la empresa en estudio, el proceso de recuperación de glicerina es tan importante como la producción de jabón ya que la glicerina no solamente es un producto secundario de la reacción de saponificación, sino que es la materia prima para otros procesos.

El problema principal de la planta de recuperación de glicerina son las pérdidas de glicerol al sistema de enfriamiento durante el proceso. Para poder controlarlas o erradicar la fuente, se necesita determinar por medio de análisis de glicerol su presencia. Sin embargo, los métodos analíticos convencionales toman hasta 24hrs, evitando que se puedan determinar las pérdidas de glicerol en el proceso a tiempo (en línea). Tomando en cuenta que la velocidad promedio de producción es de 1200 kg/h, las pérdidas de glicerina durante el proceso son altas.

Lo anterior ha provocado que durante los últimos años se estén buscado métodos científicos alternativos que sean prácticos, rápidos y permitan al personal operativo obtener resultados confiables en línea de una manera sencilla. Nuestra población objetivo es el personal operativo, ya que ellos son los encargados de tomar acciones correctivas en línea debido a que la planta en estudio es de operación manual.

Se ha colocado en línea equipo moderno como infrarrojos cercano y medio (NIR, FTIR) pero además de ser muy costosos, no son lo suficientemente rápidos, ni exactos.

## **4.2 Aplicación de la conductividad**

Siendo el problema principal no poder detectar rápidamente las pérdidas de glicerol en el proceso, una de las formas de detectarlas es por medio de la presencia de concentraciones anormales de glicerol en las aguas del sistema de enfriamiento que indica la existencia de fugas de glicerina durante la etapa de evaporación.

Si no existieran fugas en el sistema de evaporación, el agua del sistema de enfriamiento tendría que tener las propiedades de un agua de abastecimiento estándar. Sin embargo, al existir pérdidas durante la evaporación se presentan escapes de masa del proceso hacia adentro de los elementos defectuosos del equipo de transferencia de calor generando la presencia de iones cloruro en dichas aguas.

Las causas de pérdidas de glicerina en la evaporación son varias, las principales son por arrastre y/o por fugas en el equipo. Las pérdidas por arrastre son causadas al operar los evaporadores en condiciones de temperaturas, presiones y niveles de líquido en el evaporador diferentes a los recomendados. Para la temperatura y presión esta situación es muy común ya que mantenerlas constantes se dificulta por las propias características del proceso. En cuanto a las variaciones en el nivel del líquido puede ser causadas por distracción al alimentar el evaporador o por la generación de espuma debido a la sobre-ebullición por alimentar lejía tratada de mala calidad, con muchas impurezas.

La conductividad es un buen indicador para detectar las pérdidas antes mencionadas debido a que el agua de enfriamiento se contamina con glicerol, soda y cloruro de sodio, aportadas por la glicerina cruda. El conductímetro permite medir el flujo del electrolito (cloruro de sodio) presente en las aguas del sistema de enfriamiento.

Al analizar los datos de pérdidas de glicerol dentro del proceso fue necesario definir los puntos de muestreo dentro del sistema de enfriamiento, para que las muestras tomadas de dichos puntos fuesen representativas y poder obtener de ellas datos reales que fueran útiles para tomar decisiones. Es así como se definieron tres puntos de control dentro del sistema de enfriamiento, que permiten detectar los tres tipos de problemas de pérdidas de glicerina durante el proceso.

#### **4.2.1 Agua de torre**

El agua que es abastecida al sistema de enfriamiento del proceso, es el agua que inicialmente cumple con las características estándar. El sistema es un ciclo cerrado y el agua es enfriada por medio de una torre de enfriamiento. Por lo que se decidió que el punto de toma de muestra identificado en las tablas de resultados como agua de torre es precisamente en dicha torre.

Este punto permite identificar si existen fugas en tuberías, sellos, etc. dentro del sistema de enfriamiento en general.

### **4.2.2 Agua de sellos**

Es la muestra de agua de enfriamiento tomada en las bombas de recirculación de los evaporadores, las cuales recirculan la lejía cruda de los evaporadores durante la evaporación. Si los sellos de estas bombas ya no están en buenas condiciones y necesitan cambio, inmediatamente el sistema de enfriamiento se ve contaminado con glicerina cruda (sal-glicero-soda).

### **4.2.3 Agua de condensado**

El proceso de evaporación consiste en evaporar el agua de la lejía tratada con el fin de concentrarla para lograr obtener glicerina cruda. El agua evaporada es recolectada después de pasar por el condensador, en esta agua no debería de existir ningún soluto (glicero o sal o glicerol) al menos que durante la evaporación exista arrastre, es por eso que el contenedor de agua fue designado como otro punto de muestreo.

Este punto permite identificar si el proceso está trabajando bajo control, tomando en cuenta que el arrastre en los evaporadores se da principalmente por dos razones ya mencionadas pero que vale la pena recordarlas.

- Falta de control de llenado del evaporador, temperatura y presión en los evaporadores.
- Mala calidad de la lejía que se está evaporando (mal tratamiento de la lejía), formación de espuma.

**Tabla V. Composición estándar del agua del sistema de enfriamiento en los puntos de muestreo.**

	<b>Agua de condensados</b>	<b>Agua de torre</b>	<b>Agua de sellos</b>
Cl %	0.15max	0.15	0.20
Soda %	0.01	0.01	0.01
Glicerol%	0.05 max.	0.50 max	0.50 max.

Fuente: *MET Tech Transfer Department, MET TIL K-755-00, p.65*

### **4.3 Resultados**

#### **4.3.1 Porcentaje de glicerol en las aguas de muestreo**

Con el fin de conocer las concentraciones de glicerol presentes en las aguas de muestreo (de sellos, torre, condensado), se aplicó el análisis fisicoquímico descrito en la sección 2.2.1 y se obtuvieron los datos tabulados en la tabla VI.

Como se puede observar el porcentaje de glicerol en las aguas describe que se trata de un proceso controlado pues el porcentaje de glicerol encontrado varía entre 0.05 y 0.15% , dentro de los estándares.

Los datos obtenidos afirman que bajo condiciones controladas de proceso con pérdidas permitidas, pero sin las pérdidas mencionadas en la sección 4.2.1. a la 4.2.3. las aguas de muestreo son soluciones diluidas de glicerol-agua, dato importante para la medición de la conductividad.

**Tabla VI. Porcentaje de glicerol en aguas de enfriamiento**

<b>Muestra núm.</b>	<b>Agua de condensados</b>	<b>Agua de enfriamiento</b>	<b>Agua de sellos</b>
1	0.15	0.06	0.03
2	0.12	0.08	0.03
3	0.15	0.12	0.05
4	0.16	0.05	0.06
5	0.22	0.07	0.06
6	0.21	0.09	0.08
7	0.17	0.04	0.05
8	0.12	0.03	0.06
9	0.18	0.03	0.03
10	0.16	0.05	0.03
11	0.12	0.09	0.05
12	0.08	0.7	0.04
13	0.08	0.09	0.03
14	0.10	0.06	0.02
15	0.14	0.06	0.03

#### **4.3.2. Conductividad en glicerol – agua**

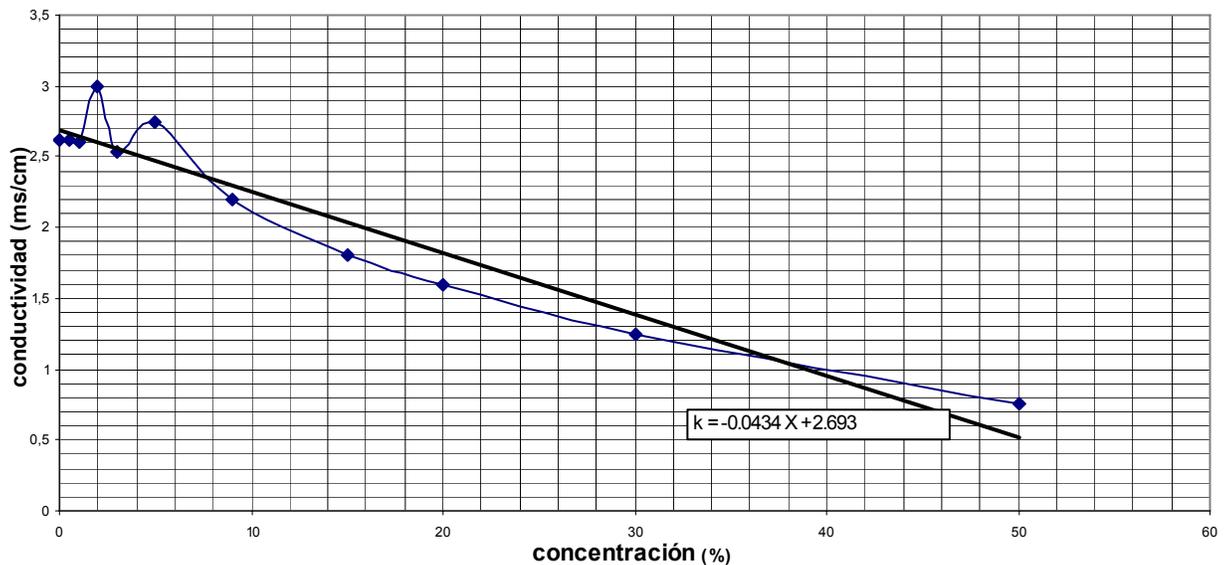
Con la finalidad de conocer cómo el glicerol afecta la conductividad del agua para el rango de glicerol en las aguas en estudio, se hizo la medición de la conductividad para diferentes concentraciones de glicerol obteniéndose la tabla VII graficada en la figura 3.

Es posible observar que la relación entre la concentración de glicerol en la solución glicerol-agua, y la conductividad es inversamente proporcional, es decir, a medida que aumenta la concentración de glicerol, menor es la conductividad.

**Tabla VII. Conductividad de solución de glicerol a distintas concentraciones**

Glicerol % (p/p)	Conductividad mS/cm
0	2.625
0.5	2.62
1	2.61
2	3
3	2.54
5	2.75
9	2.2
15	1.8
20	1.6
30	1.25
50	0.75

**Figura 4. Conductividad respecto a concentración de glicerol en agua**



La conductividad del agua disminuye debido a que la molécula de glicerol posee tres grupos hidroxilos los cuales tienen una carga negativa haciéndolo un electrolito débil.

Los electrolitos débiles difieren de los fuertes por el escaso número de iones que aquellos dan al disolverse, mientras que éstos se disocian completamente.

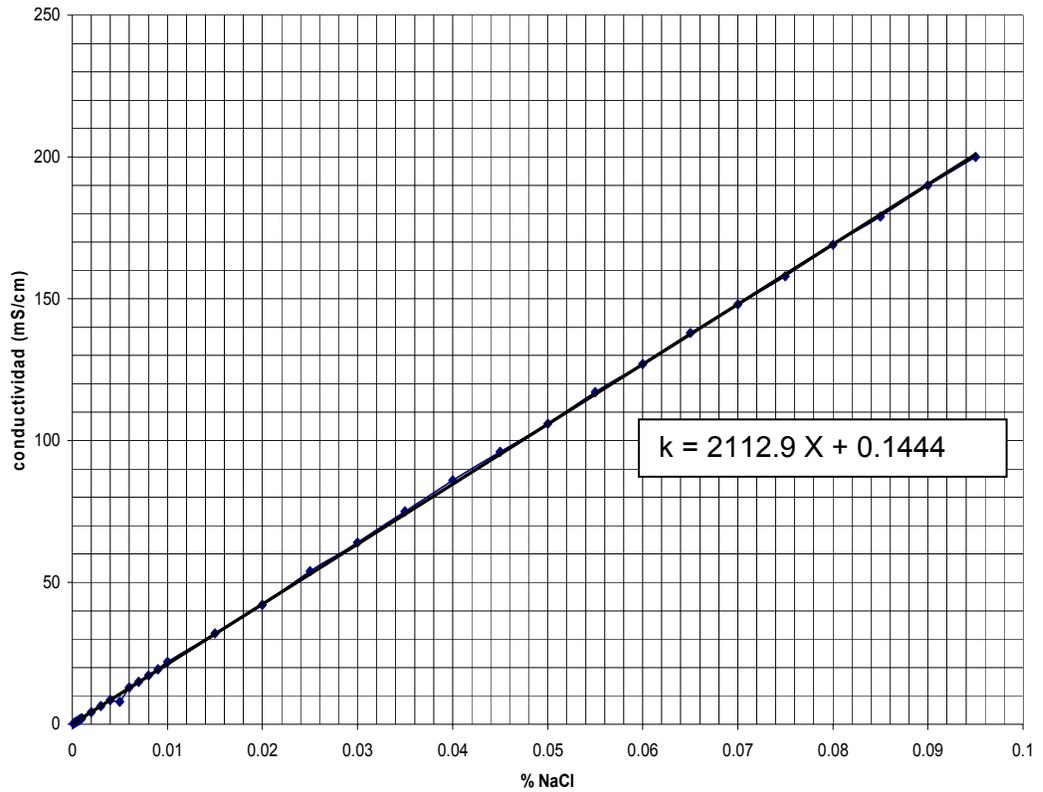
#### Conductividad en cloruro de sodio – agua

Al saber que las muestras de agua en estudio no contienen solamente glicerol, sino que son un compuesto de glicerol-sal-agua en diferentes concentraciones, y habiendo determinado anteriormente cómo el glicerol afecta la conductividad del agua, en esta sección se muestran los resultados de las mediciones realizadas a una solución agua-sal para determinar el comportamiento de la conductividad. En la tabla VIII, se muestran las mediciones realizadas a distintas concentraciones de cloruro de sodio.

**Tabla VIII. Conductividad de NaCl a distintas concentraciones**

<b>NaCl % (p/p)</b>	<b>Conductividad mS/cm</b>
0.01	22
0.015	32
0.02	42
0.025	54
0.03	64
0.035	75
0.04	86
0.045	96
0.05	106
0.055	117
0.06	127
0.065	138
0.07	148
0.075	158
0.08	169
0.085	179
0.09	190
0.095	200

**Figura 5. Conductividad de agua vrs concentración de solución de sal**



Es posible observar que a medida que aumenta la concentración de cloruro de sodio o sal común en el agua, aumenta su conductividad, en otras palabras la concentración de sal y la conductividad del agua, son directamente proporcionales. Esto sucede debido a que la sal es un electrolito fuerte, conduce muy bien la corriente eléctrica. La correlación entre ambas variables muestra que su dependencia es lineal, por lo que se calculó la ecuación de regresión lineal para obtener la concentración de NaCl en agua si se conoce su conductividad.

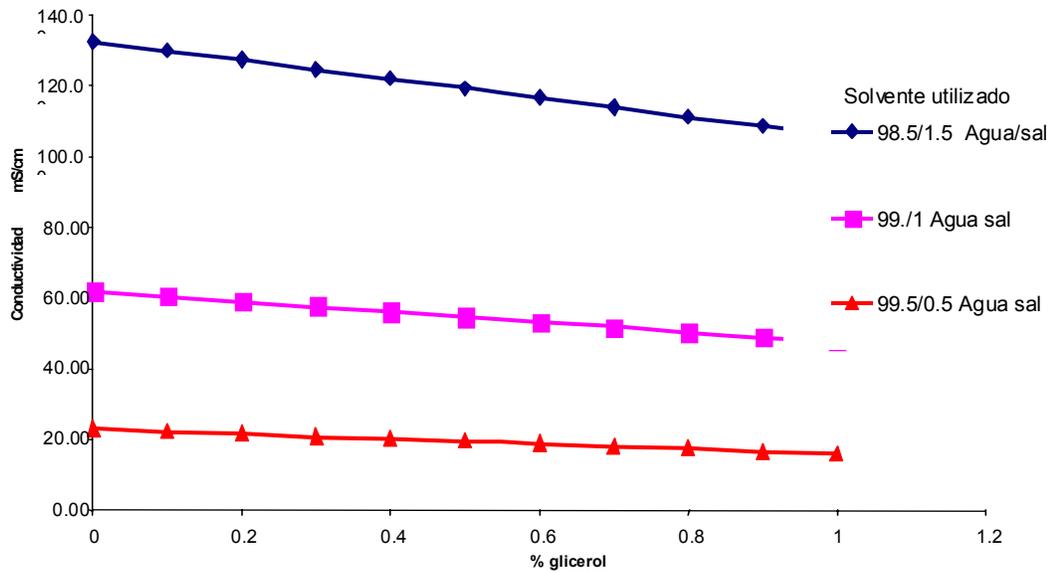
#### **4.3.4. Conductividad en glicerol-cloruro de sodio - agua**

Como el principal objetivo de este estudio es llegar a determinar las fugas de glicerol estableciendo una relación entre la conductividad y la cantidad de glicerol contenido en las aguas de enfriamiento. Se decidió hacer unas mediciones de las muestras tomadas del proceso para ver su comportamiento en cuanto al contenido de estos tres componentes y la conductividad encontrándose. El contenido de dichas aguas es principalmente agua, glicerol y sal, pero el efecto que causa la presencia del glicerol y el efecto de la presencia de la sal sobre la conductividad a la solución son contrarias.

Las concentraciones de los componentes no se mantienen constantes de una muestra a otra, precisamente por las condiciones del proceso, esto se pudo observar pues se obtuvieron para una misma muestra con similar o igual cantidad de glicerol diferentes datos de conductividad. Al hacer la relación se pudo observar que, como bien se describió en las secciones 4.3.2 y 4.3.3., el glicerol tiende a bajar la conductividad

Con respecto a la concentración de sal o cloruro de sodio se puede decir que el efecto del glicerol sobre la conductividad es despreciable, así que al tener muestras de diferentes concentraciones de sal se le incorporó a cada muestra glicerol y así se obtuvieron las figuras 6, 7 y 8 por medio de las cuales es posible encontrar la cantidad de glicerol, siempre y cuando se tengan las concentraciones de sal y la medición de la conductividad por los métodos fisicoquímicos anexo2 y sección 4.2. Lo conveniente de estas dos últimas mediciones es que son métodos fáciles y rápidos que pueden hacerse en línea.

**Figura 6. Conductividad de la solución de glicerol con diferentes concentración de sal y agua.**



**Donde las concentraciones de los solventes son:**

	Agua	Sal	Conc. %
<b>A</b>	<b>98.5</b>	<b>1.5</b>	<b>0.063</b>
<b>B</b>	<b>99.0</b>	<b>1.0</b>	<b>0.03</b>
<b>C</b>	<b>99.5</b>	<b>0.5</b>	<b>0.01</b>

**Tabla IX. Conductividad de mezcla agua-sal- de glicerol**

% glicerol añadido	k (mS/cm) (solvente A)	k (mS/cm) (solvente B)	k (mS/cm) (solvente C)
0	132.69	61.96	23.11
0.1	130.04	60.51	22.40
0.2	127.39	59.06	21.69
0.3	124.73	57.61	20.98
0.4	122.07	56.16	20.27
0.5	119.40	54.71	19.56
0.6	116.73	53.26	18.86
0.7	114.05	51.81	18.15
0.8	111.37	50.36	17.44
0.9	108.69	48.91	16.73
1	106.00	48.18	16.02

La figura 6 demuestra que el comportamiento de la conductividad para diferentes concentraciones de cloruro de sodio para el rango de glicerol estableciendo (0 – 3.1%) es lineal, lo que permite que por medio de extrapolación e interpolación se puedan obtener más gráficos que puedan incluir los rangos de cloruro de sodio (0.01-1.02%) que es el rango de concentraciones posibles a obtener durante el proceso. Esto se muestra en las figuras 7 y 8 y los datos se muestran en la tabla X.

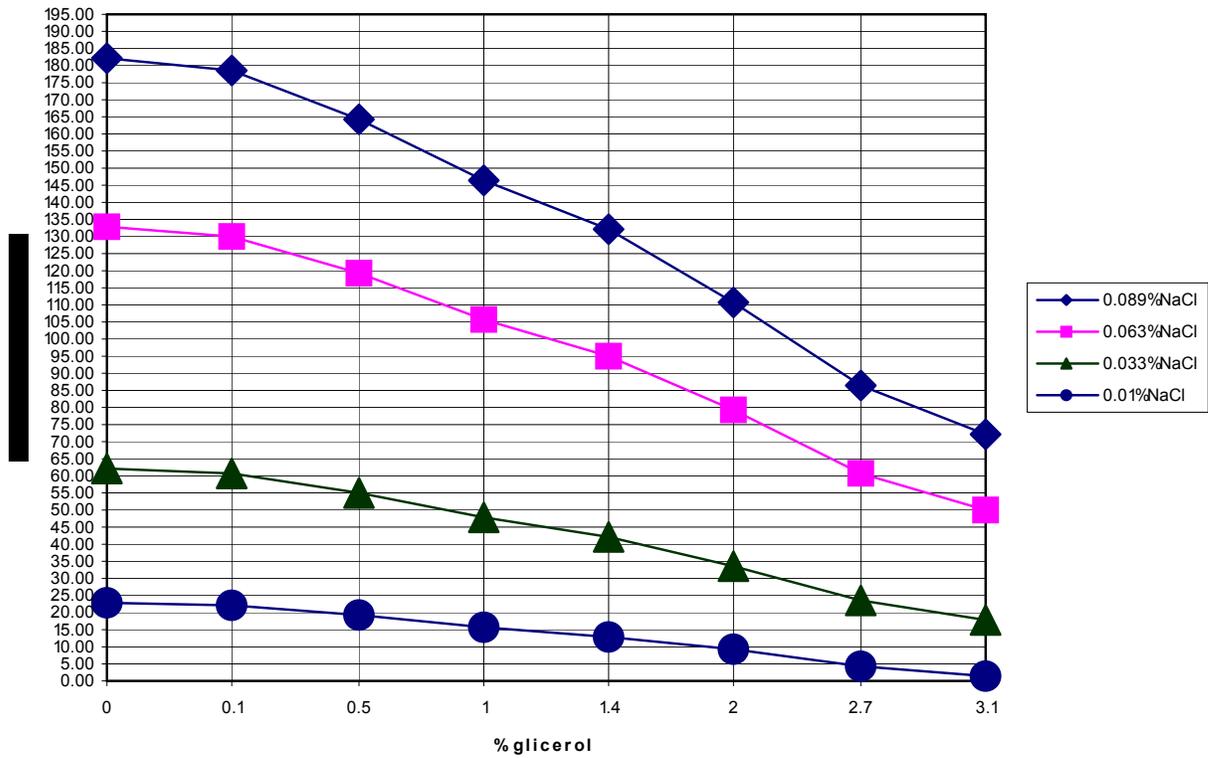
**Tabla X. Conductividad para soluciones con concentraciones de cloruro de sodio - agua(0.01%-1%) y glicerol (0- 3.1%)**

	1.02%NaCl	0.910%NaCl	0.618%NaCl	0.512%NaCl	0.459%NaCl	0.30%NaCl	0.221%NaCl	0.089%NaCl	0.063%NaCl	0.033%NaCl	0.01%NaCl
0	2099.82	1880.66	1277.97	1058.81	949.23	620.49	456.12	182.17	132.69	61.96	23.11
0.1	2062.32	1847.04	1255.02	1039.74	932.10	609.18	447.72	178.62	130.04	60.51	22.40
0.5	1911.60	1711.92	1162.80	963.12	863.28	563.76	414.00	164.40	119.40	54.71	19.56
1	1721.36	1541.40	1046.51	866.55	776.57	506.63	371.66	146.71	106.00	48.18	16.02
1.4	1570.31	1405.97	954.04	789.71	707.54	461.03	337.78	132.36	95.36	42.02	13.19
2	1343.10	1202.29	815.06	674.25	603.84	392.62	287.02	111.00	79.34	33.52	8.93
2.7	1078.02	964.66	652.91	539.54	482.86	312.82	227.79	86.09	60.66	23.60	3.97
3.1	926.55	828.87	560.25	462.57	413.73	267.21	193.95	71.85	49.98	17.93	1.14

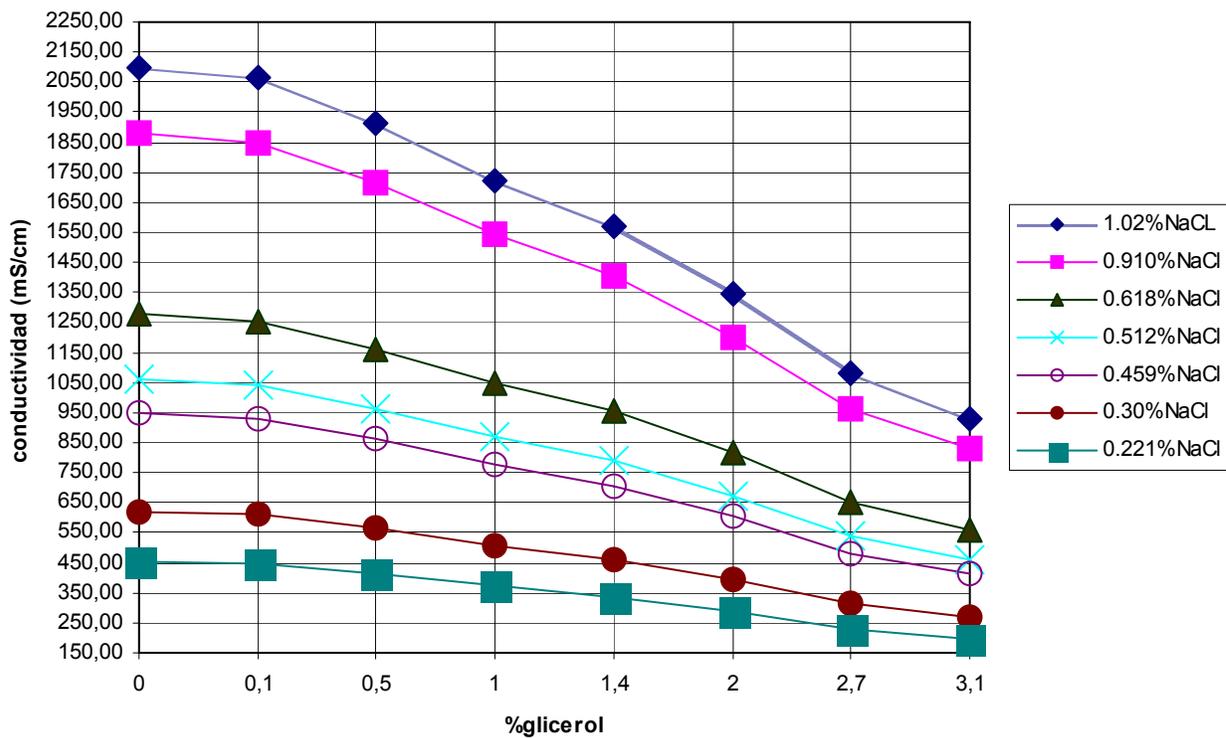
**Tabla XI. Ecuaciones lineales**

%Cloruro de sodio	Ecuaciones	Correlación lineal
	donde X=%glicerol , Y=Conductividad en mS	
0.010%	$X = 23.1079 - Y / 7.0873$	$r=-0.9999999$
0.033%	$X = 61.9816 - Y / 14.2058$	$r=-0.999947$
0.063%	$X = 132.7087 - Y / 26.6852$	$r=-0.9999997$
0.089%	$X = 182.2018 - Y / 35.5939$	$r=-0.9999997$
0.221%	$X = 456.2048 - Y / 84.5925$	$r=-0.9999997$
0.300%	$X = 620.6053 - Y / 113.9910$	$r=-0.9999997$
0.459%	$X = 949.4095 - Y / 172.7894$	$r=-0.9999997$
0.512%	$X = 1059.01103 - Y / 192.3887$	$r=-0.9999997$
0.618%	$X = 1278.2119 - Y / 231.5866$	$r=-0.9999997$
0.910%	$X = 2100.2208 - Y / 378.5821$	$r=-0.9999997$
1.020%	$X = 1881.0181 - Y / 339.3830$	$r=-0.9999997$

**Figura 7. Conductividad para soluciones cloruro de sodio- agua (0.01%-0.089%) y glicerol**



**Figura 8. Gráfica de conductividad para soluciones cloruro de sodio- agua(0.2-1%) y glicerol.**



Con esta información se puede llegar a determinar el rango de medición del conductímetro a comprar (0-2500mS), no importando si es portátil o estacionario.

Debido a que no es posible encontrar una relación directa entre el glicerol y la conductividad sin saber la concentración de cloruro de sodio presente, es obvio que se tendrá que seguir analizándolo por el método fisicoquímico, y por medio de los gráficos se pueden obtener datos no tan exactos ni precisos pero los suficientes para poder tomar decisiones rápidas, mejorándolos con la experiencia.

#### 4.3.5 Procedimiento de control

- a. Tomar la muestra de los puntos de muestreo establecidos (sellos, torre o condensados): abrir la llave y llenar un matraz (*beacker*) de 250ml con el agua de muestra. Anotar en el cuadro del apéndice 1. Nota: es muy importante al iniciar el turno hacer la medición al agua de alimentación del sistema de enfriamiento, la cual determinará el contenido de glicerol mínimo que se pueda encontrar durante el proceso .
- b. Al tener la muestra en el matraz o *beacker*, tomar el conductímetro e introducirlo según los pasos mostrados en 3.3.2.1 y anotar la medición en el formato.
- c. Hacer el análisis de cloruro de sodio por medio del método descrito en el anexo 2, anotar el dato en el formato.
- d. Teniendo los dos datos anteriores tomar una de las figuras 7 u 8 dependiendo de las concentraciones encontradas y con la ayuda de una regla ver el estimado de glicerol presente o simplemente calcule según la ecuación mostrada en dichas figuras.
- e. Si el porcentaje de glicerol esta dentro de las especificaciones (0–0.5% max.) anotar el dato en el formato de control.
- f. Si el porcentaje de glicerol obtenido está fuera de las especificaciones (mayor que 0.6%) anotar el dato en el formato y corregir según las siguientes acciones:

- ✓ Determinar la causa del alto contenido de glicerol: esto se logra haciendo las mediciones de conductividad de los tres puntos de muestreo ( incluir el agua de alimentación) para determinar dónde se encuentra la fuente del glicerol que según la sección 4.2.1, 4.2.2 y 4.2.3 se puede tener una guía para las acciones correctivas. Todo dato anotar en el formato de control.
  
- ✓ Para acciones correctivas seguir las instrucciones de la tabla XI y seguir las condiciones establecidas de la tabla X.

**Tabla XII. Condiciones de operación para evaporador de doble efecto**

Condiciones de operación	Primer evaporador	Segundo evaporador
Presión vapor medio de calentamiento	30psig	0 psig
Temperatura de vapor medio calentamiento	135 C	100C - 105C
Temperatura del vapor de evaporación	100C -105C	50C-65C
Presión de operación	75mm Hg	92 mmHg
Temperatura del líquido en evaporación	105C	60C

Fuente: MET Tech Transfer Department, **MET TIL K-755-00**, p.57

**Tabla XIII. Acciones correctivas para un evaporador de doble efecto**

Problema	Causa-explicación del problema	Acción correctiva recomendada
Escapes de la masa del proceso hacia adentro de elementos defectuosos del equipo de transferencia de calor	Antes de cada arranque del evaporador, revisar el condensado en el equipo de transferencia de calor para determinar la presencia de los iones de cloruro. Si dichos iones están presentes revisar si el equipo de transferencia de calor puede tener fugas.	Durante el arranque revisar el equipo de transferencia y hacer los arreglos necesarios (soldadura, etc) según el manual Gallaratesi
Arrastre	La conductividad es ideal para detectar este tipo de problema pues percibe la sal de la glicerina en el material arrastrado. Los evaporadores están diseñados para ser operados a las temperaturas y presiones recomendadas y los niveles recomendados de líquidos en el evaporador. Los deflectores en el evaporador y el separador de arrastre, controlan el arrastre si cumplen con estas condiciones	Revisar el estándar de los controles de operación y llegar a ellos según el manual del equipo Gallaratesi
Sobre ebullición	La sobrebullición de espuma y/o líquido puede deberse a: la mala calidad de la lejía tratada. (b) Cambios en el contenido de agua de la lejía tratada alimentada al evaporador	Tener un control de las características de la lejía tratada y si es necesario hacer mejoras al proceso de tratamiento de lejía para evitar alimentar los evaporadores con este tipo de lejía.
Ebullición súbita	La ebullición súbita del líquido es usualmente el resultado de cambios repentinos en la temperatura y/o presión absoluta de operación. Es importante recordar que si la presión de operación sube repentinamente, la velocidad de evaporación cae repentinamente y el calor suministrado para evaporar el agua, se acumula en el líquido del evaporador. Entonces cuando la presión de evaporación regresa rápidamente a lo normal, el calor acumulado en el líquido se disipa en un estallido de vapor como una explosión que envía el líquido fuera del evaporador, a través del separador y hasta el tubo de cola donde se pierde.	Mantener los manómetros calibrados y bien identificados con el control visual para poder regresar rápidamente a las condiciones preestablecidas por el fabricante las cuales se encuentran en el manual Gallaratesi y consisten en manipular las válvulas de presión.
Vapor de glicerina perdido al sistema de vacío	A medida que la evaporación continúa hacia el punto donde el líquido remanente alcanza la composición de glicerina completamente cruda, la concentración de glicerina del vapor es relativamente baja. Si la evaporación se continúa más allá de este punto, la concentración de glicerina del vapor aumenta rápidamente ya que es una función exponencial de la concentración de glicerina en el líquido remanente.	Esto se evita operando el evaporador a las condiciones prescritas, de manera que la evaporación se termine en el punto adecuado
Descomposición térmica de la glicerina	La literatura científica más vieja cita la descomposición térmica como una causa de pérdida de glicerina durante la evaporación, si la temperatura es muy alta.	Operar siempre dentro de los márgenes de temperatura y presión absoluta preestablecidos. Si el evaporador no puede ser operado dentro de los márgenes de la presión debe controlarse no aumentando la temperatura de operación. Reparar la causa de pérdida de vacío y corregirla.

## CONCLUSIONES

1. Es posible determinar cuantitativamente el porcentaje de glicerol presente en las aguas del sistema de enfriamiento al conocer de ellas la conductividad y el porcentaje de cloruro de sodio.
2. Se estableció un procedimiento que permite a los operadores tomar acciones correctivas en línea, utilizando un conductímetro portátil y una gráfica (ecuación).
3. La ecuación que relaciona la conductividad con el porcentaje de glicerol presente en soluciones de concentración de cloruro de sodio constante es lineal.
4. No existe relación directa entre la conductividad y el porcentaje de glicerol presente en las aguas del sistema de enfriamiento de la etapa de evaporación.
5. El uso de un conductímetro portátil aunque es un método inexacto, es económico y útil para toma de decisiones en línea por los operadores.
6. En una solución de NaCl-glicerol-agua los efectos aportados por el contenido de glicerol y cloruro de sodio, sobre su conductividad son contrarios.

7. El presente estudio es aplicable para soluciones de rangos de:
  - a. Concentraciones de glicerol : 0.00 – 3.10%
  - b. Concentraciones de NaCl : 0.01 – 1.02%

## RECOMENDACIONES

1. Dar el entrenamiento necesario a los operadores de la planta continua de saponificación para que sean ellos los encargados de realizar las mediciones de conductividad y puedan tomar acciones correctivas en caso de que existiera un descontrol del proceso.
2. Controlar la etapa de evaporación de glicerina con una frecuencia mínima de 2 veces por turno y es imprescindible que sean registradas en el formato del anexo 4 para que con el historial se perfeccione el método aquí expuesto y con la experiencia sea posible determinar estándares.
3. Hacer evaluaciones del agua de enfriamiento al iniciar el día de trabajo, para poder tener referencia del contenido de glicerol presente en el sistema y poder detectar las variaciones reales durante el proceso.
4. Colocar un conductímetro en línea en la etapa de evaporación, después del separador de arrastre antes del sistema de vacío para poder determinar los escapes de masa del proceso hacia dentro de los elementos defectuosos del equipo de transferencia de calor o enfriamiento (arrastre, ebullición súbita y pérdidas de glicerina al sistema de vacío por sobrepasar la evaporación)
5. Calibrar el conductímetro diariamente, así como evitar hacer mediciones fuera del agua (muestra) para no descalibrarlo.

6. Limpiar el sistema de enfriamiento bimensualmente para poder tener un mejor control de las pérdidas de glicerol, así mismo implantar un sistema de mantenimiento preventivo/correctivo que permita evitar las fugas en el sistema que afectan las condiciones de operación.
7. Seguir este estudio para perfeccionar la técnica y tener más exactitud, así como evitar utilizarlo para condiciones muy concentradas, donde la conductividad ya no es representativa.
8. Utilizar un salinómetro (rango de medición arriba 1% NaCl) para determinar el porcentaje de NaCl como sustituto del método analítico descrito en este estudio.

## BIBLIOGRAFÍA

1. Austin George T., **Manual de procesos químicos en la industria**. 5ta. Edición en inglés, 1ª en español, Mc Graw Hill editorial, 2º tomo, p.646 .
2. Kirk Othmer, **Enciclopedia de tecnología química**, 2a edición en Inglés, Editorial Union Tipográfica Hispanoamericana, Mexico DF, Impreso en Mexico, Impresor Obrero Mundial, 1972,p.2550
3. McCabe,W: Smith,J. y Harriot, P, **Operaciones básicas de ingeniería química**, 4a. edición, Editorial McGraw-Hill, Mexico, 1991,p. 685
4. *MET Technology Transfer Department, MET Corporate R&D technical information letter , TIL Numbers K-750-01 & K-755-00, Edited by W. Chirash, Piscataway, New York EEUU, 1990.p.112*
5. *Perry, R., y green D, Perry's chemical engineer's handbook, 6th. Edition, United States of America; McGraw-Hill, 1984,6 tomos*
6. *Willard, H, Instrumental methods of analysis. 4th Edition. D. Van Nostrand Company, Inc. United States, 1969, p.180*
7. *Woolatt, E. The manufacture of soaps, other detergents and glycerin. 2d Edition. Ellis Horwood Limited, Gran Bretaña. 1985,p.425*

# APÉNDICE 1

**Figura 9: Formato de control en planta**

		Condiciones iniciales: (solo primer turno)								
		Lejía tratada	%Glic		siglas:		IEV, IIEV: evaporadores 1 y 2			
		alimentada:	%NaCl		Frecuencia de muestreo: 2 muestras por turno (inicio y medio turno)					
		Aguas de enfriamiento			condiciones de operación					
núm.	Fecha	MUESTRA [torre, sellos, condensados, agua de alimentación]	conductividad mS/cm	% NaCl	% glicerol	firma operador/turno	T(C)	P mmHg	nivel	observaciones
							IEV IIEV	IEV IIEV	IEV IIEV	
1										
2										
3										
4										
5										
6										
7										
8										
9										
10										
11										
12										

# ANEXO 1

**Figura 10. Método corporativo para determinar el glicerol**

## **DETERMINACIÓN DE GLICEROL LIBRE EN JABÓN POR EL MÉTODO DEL ÁCIDO PERYÓDICO**

### **ALCANCE**

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

### **PRINCIPIO**

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

### **EQUIPO A UTILIZAR**

- Agitador magnético
- Cristalería general

### **REACTIVOS**

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

### **MÉTODO O TÉCNICA DE ANÁLISIS**

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

## ANEXO 2

**Figura 11. Método corporativo para determinar la alcalinidad**

<b>DETERMINACION DE ALCALINIDAD LIBRE COMO <math>\text{Na}_2\text{O}</math></b>
<b>PROPÓSITO</b> <p>Este SPI permite determinar la alcalinidad libre o ácidos grasos libres e insaponificados como % de <math>\text{Na}_2\text{O}</math> en jabones.</p>
<b>ALCANCE</b> <p>Se aplica a viruta y a jabones como producto terminado. No incluye el procedimiento de análisis para el jabón elaborado en frío ni para la crema de afeitar.</p>
<b>EQUIPO A UTILIZAR</b> <ul style="list-style-type: none"><li>• Titulador automático</li></ul>
<b>REACTIVOS UTILIZADOS</b> <ul style="list-style-type: none"><li>• Solución de ácido clorhídrico (HCl) 0.1N</li></ul>
<b>MÉTODO O TÉCNICA DE ANÁLISIS</b> <ol style="list-style-type: none"><li>1. Pesar 1.5g de la muestra dentro de un Erlenmeyer de 250 ml.</li><li>2. Agregar 100 ml de agua destilada</li><li>3. Agitar vigorosamente</li><li>4. Colocar en el titulador automático</li><li>5. Seleccionar el programa "Alc Lejía", colocar el electrodo de pH combinado (indicador) y titular con HCl 0.1N.</li></ol>

## ANEXO 3

**Figura 12. Método corporativo para determinar cloruros**

<b>PORCENTAJE DE CLORURO COMO CLORURO DE SODIO EN JABONES Y PRODUCTOS DE JABONES</b>
<b>PROPÓSITO</b>
Determinar el porcentaje de cloruros en jabones y sus derivados como cloruro de sodio, por medio del método de Mohr.
<b>ALCANCE</b>
Aplicable a todas las lejías de jabones y glicerina.
<b>PRINCIPIO</b>
En el método de Mohr los cloruros son titulados con nitrato de plata usando cromato de potasio como indicador. El método se basa en la combinación de los iones cromato y la plata para formar un cromato de plata en el punto final, el cual es ligeramente soluble. Los ácidos grasos son previamente removidos por filtración luego de la hidrólisis.
<b>REACTIVOS UTILIZADOS</b>
<ul style="list-style-type: none"><li>• Indicador naranja de metilo</li><li>• Solución estándar de nitrato de plata 0.1N</li><li>• Ácido sulfúrico 1:3</li></ul>
<b>EQUIPO A UTILIZAR</b>
<ul style="list-style-type: none"><li>• <i>Beacker</i> o matraz, 250mL</li><li>• Titulador automático</li></ul>
<b>MÉTODO O TÉCNICA DE ANÁLISIS</b>
<ol style="list-style-type: none"><li>1. Pesar en un matraz o <i>beacker</i> 0.2 gramos de muestra</li><li>2. Agregar 100ml de agua y 2 ml ácido sulfúrico 1:3.</li><li>3. Agregar unas gotas de naranja de metilo hasta la aparición de una solución rosa.</li><li>4. Colocar en el titulador automático.</li><li>5. Seleccionar el programa "Sal Lejía", colocar los electrodos de plata (indicador) y el electrodo de pH como referencia y titular con Nitrato de Plata 0.1N.</li></ol>