



## PURIFICACIÓN DE GLICEROL OBTENIDO A PARTIR DE SÍNTESIS DE BIODIESEL DE ACEITE CRUDO DE ALGODÓN.

W. G. Morales<sup>1</sup>, N. Polich<sup>1</sup>, A. Sequeira<sup>1</sup>, E. Chamorro<sup>1</sup>, E. Herrero<sup>2</sup>.

<sup>1</sup>Grupo de Investigación en Química Orgánica Biológica (QUIMOB)

Facultad Regional Resistencia – UTN – French 414 C.P. H3500CHJ – Resistencia

Tel. 03722-432928 – Fax 03722-432683 e-mail: [wmorales@fre.utn.edu.ar](mailto:wmorales@fre.utn.edu.ar).

<sup>2</sup>Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ),

Facultad Regional Córdoba – UTN- Cruz Roja Argentina esq. Maestro López, Ciudad Universitaria, C.P. X5016ZAA,

Córdoba [citeq@scdt.frc.utn.edu.ar](mailto:citeq@scdt.frc.utn.edu.ar)

**RESUMEN:** El biodiesel se obtiene mediante una reacción de transesterificación, donde se desplaza un grupo oxidrilo por un éster, específicamente entre un triglicérido y un alcohol de bajo peso molecular para dar una mezcla de metil ésteres y glicerol. Este co-producto puede ser transformando un producto con valor agregado mediante su purificación. En este trabajo se presenta una vía de aplicación de diferentes etapas destinados a obtener glicerina purificada de calidad farmacéutica e industrial, convirtiendo al glicerol obtenido a partir de aceite crudo de semilla de algodón, en una materia prima que podría ser aplicada, por ejemplo, en procesos biotecnológicos destinados a obtener otros biocombustibles o bien otros productos de interés industrial. Con la metodología planteada se recuperó un 28 % de la masa tratada como glicerol puro (98% de pureza) y pudo observarse glicerina que se separa de la reacción lleva un 17 % de biodiesel.

**Palabras clave:** glicerol, biodiesel, transesterificación, aceite de algodón.

### INTRODUCCIÓN

A nivel internacional la acelerada disminución de los recursos fósiles y su consecuente impacto en el aumento del precio de los combustibles ha conducido a la urgente necesidad de desarrollar de manera masiva el uso de las energías renovables: solar, eólica, hidráulica, biomasa, etc. Una de las alternativas para hacer frente a la demanda de combustibles de origen fósil, especialmente para el sector agrícola y de transporte, es la utilización de la biomasa para producir biodiesel en particular obtenido a partir de semillas oleaginosas que no sean destinadas a la producción de alimento entre las que es posible citar al algodón (Sequeira et al., 2007).

El biodiesel consiste en mono – alquil ésteres de ácidos grasos de cadenas largas, derivados de materias primas renovables como aceites vegetales y grasas animales. El biodiesel tiene relativamente alto punto de inflamación (150 °C), lo que lo hace menos volátil y más seguro para el transporte y manejable que el diesel de petróleo. Sus propiedades lubricantes puede reducir el desgaste de los motores y extender la vida útil de los mismos. Las ventajas del uso de biodiesel como fuente alternativa de energía son: i) decrece la contaminación del aire por emisiones, ii) no incrementa el contenido de CO<sub>2</sub> en el aire; iii) eficiente recurso para la re-utilización de residuos y iv) disminución del volumen de importación de combustible de origen fósil. Además es biodegradable, no tóxico, y esencialmente libre de sulfuros y aromáticos (Carreto C. et al. 2004).

En el presente hay varios métodos de producción de biodiesel, por ejemplo dilución, microemulsificación, pirólisis y transesterificación. La transesterificación es la más utilizada y aplicable a la producción industrial. La transesterificación es una reacción química que requiere un mol de grasa o aceite vegetal con tres moles de alcohol para formar ésteres y glicerol. La reacción requiere de un catalizador para aumentar la velocidad de reacción y rendimiento. Dado que la reacción es reversible se utiliza un exceso de alcohol para desplazar el equilibrio hacia los productos. El catalizador utilizado puede ser alcalino, ácido o enzimático (Gerper J.V., 2005).

Como consecuencia del aumento de la producción de biodiesel, en los últimos años, el precio del glicerol en el mercado fue decreciendo. Sin embargo, no hay estudios del potencial beneficio de la incorporación de un proceso de purificación del mismo a las plantas de biodiesel y la consiguiente incorporación de un negocio anexo. Es decir la transformación de un residuo, que a futuro se convertirá en un inconveniente medioambiental, en un producto con valor agregado. Sin embargo, la glicerina representa un co-producto muy valioso que de ser refinada a grado puro o farmacológico puede llegar a cubrir algunos costos operativos de una planta productora de biodiesel (Morales W. et al., 2008).

La glicerina obtenida como co-producto de la transesterificación tiene un rendimiento del 10 %, teóricamente de cada 100 l de aceite se obtiene 10 litros de glicerol crudo o impuro. A la vez, esta glicerina cruda obtenida como co-producto del biodiesel posee aproximadamente un 50-60 % de glicerol puro (1,2,3 - propanotriol) y 20-25 % de metanol y el resto es residuo consistente en agua, catalizador alcalino, jabones, restos de aceite y alquil ésteres.

El producto purificado, comúnmente llamado glicerol, debe ser líquido incoloro, inodoro y viscoso. La glicerina pura tiene aplicaciones en formulaciones farmacéuticas, en cosmetología, tiene además diversas aplicaciones como componente de polímeros, se ha utilizado en la producción de resinas alquídicas que es un elemento importante para revestimientos de superficies y tintas de impresión y en la industria textil se utiliza para diversos fines.

Tras la reacción de transesterificación, existen sustancias que acompañan a la glicerina (agua, sales y materia orgánica no glicerina, MONG, formada por jabones, ácidos grasos libres y otras impurezas) por lo que es necesario mínimamente purificar esta glicerina para poder darle valor comercial. La glicerina purificada se obtiene tras sucesivas etapas, que pueden estar en diferente orden, en función del tipo de proceso utilizado, y que están constituidos por la desmetanolización (o aprovechamiento del alcohol en exceso con que se trabaja en la reacción), la rotura ácida con el objeto de liberar nuevos ácidos grasos que son empleados nuevamente en la reacción de esterificación, la separación de las fracciones orgánica (ácidos grasos) de la acuosa (glicerina), la separación de las sales formadas en la neutralización y la evaporación con el objeto de incrementar el título en glicerol de la glicerina finalmente obtenida (Morales W. et al. 2007).

En este trabajo se presenta una vía de aplicación de diferentes etapas que involucran operaciones y procesos propios de la Ingeniería Química destinados a obtener glicerina purificada de calidades farmacéuticas e industriales convirtiendo al glicerol, coproducto de la obtención de biodiesel a partir de aceite crudo de semilla de algodón, de un residuo en una materia prima que podría ser aplicada, por ejemplo, en procesos biotecnológicos destinados a obtener otros biocombustibles o bien otros productos de interés industrial.

## **MATERIALES Y MÉTODOS**

Los ensayos de purificación de la glicerina se realizaron con muestras obtenidas a partir de la transesterificación de aceite crudo de semillas de algodón utilizando catálisis alcalina (hidróxido de sodio) y diferentes relaciones de aceite:alcohol, el alcohol utilizado para la transesterificación fue metanol (Morales et al., 2009), (Morales et al., 2008).

El glicerol obtenido de las reacciones mencionadas posee un aspecto marrón oscuro, brillante y de consistencia sólida. Las muestras utilizadas fueron obtenidas en reacción de transesterificación durante los años 2007, 2008 y 2009. Todas separadas por año y analizadas individualmente. Para cada uno de los ensayos realizados se tomaron alícuotas de 50 g cada uno, las cuales fueron sometidas al proceso de purificación.

Dado que las muestras se hallaban en estado sólido se disolvieron en una proporción de agua igual al peso del sólido. Esta muestra presentaba dos fases líquidas; se desechó la capa superior orgánica (gomosa y oscura). La capa inferior fue almacenada para realizar los distintos ensayos.

Todas las muestras fueron previamente homogeneizadas y en el caso de la glicerina obtenida en el año 2009 que fue conservado en recipiente bien cerrado, se realizó la recuperación del metanol a través de una destilación simple.

Una vez obtenida la glicerina pura se caracterizó a través de las siguientes determinaciones físico-químicas: densidad (IRAM N° 5504, viscosidad utilizando viscosímetro digital NDJ-8S modelos Brookfield LDV-E según Norma IRAM 5506. La pureza de las muestras de glicerol recolectado se evaluó a través de cromatografía gaseosa con detector FID. Para ello se utiliza un cromatógrafo de gases Shimadzu modelo GC 14B, con una columna del tipo capilar ZB- 5HT Inferno de 15 m de longitud, diámetro interno de 0,32 mm y film 0,10  $\mu\text{m}$ , con la siguiente programación de temperatura: temperatura inicial 60 °C (1 min.), hasta 150°C, a 15 °C/min., hasta 230°C a razón de 7 °C/min hasta 300 °C (10 min.). Temperatura del inyector 300 °C y detector 320 °C.

La composición de glicerol y las trazas de impurezas fue determinada cromatografía gaseosa. Se utilizó un cromatógrafo de gases Shimadzu GC 14B, con una columna de tipo ZB-5HT INFERNO (0,32mm ID x 0.10  $\mu\text{m}$  espesor de film x 15m de longitud). Se usó nitrógeno como gas carrier a un caudal de 1 mL/min y la siguiente programación de temperatura: 60 °C, durante 1 minuto, con un primer rango de aumento de temperatura de 15 °C/min hasta alcanzar 150°C, allí se mantuvo por 1 minuto, luego en un segundo rango se aumentó la temperatura 7 °C/min hasta alcanzar 230 °C manteniéndose a esta temperatura por 1 min, y por ultimo un tercer rango se temperatura de 30 °C/min hasta alcanzar 320°C manteniendo ésta temperatura por 10 min. La temperatura del inyector fue de 300°C y la del detector (FID) 340°C.

Las muestras se purificaron utilizando dos procedimientos diferentes de operaciones, el primero según el esquema del diagrama de bloques que se muestra en la figura 1 y el segundo que se muestra en la figura 2.

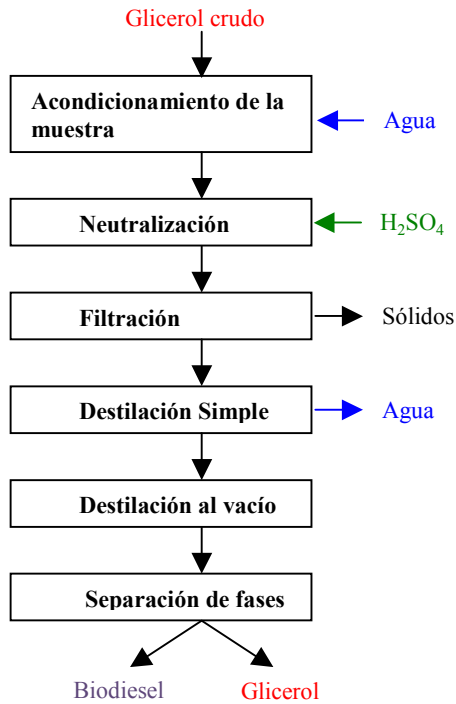


Figura 1: Primer Procedimiento de purificación de Glicerol.

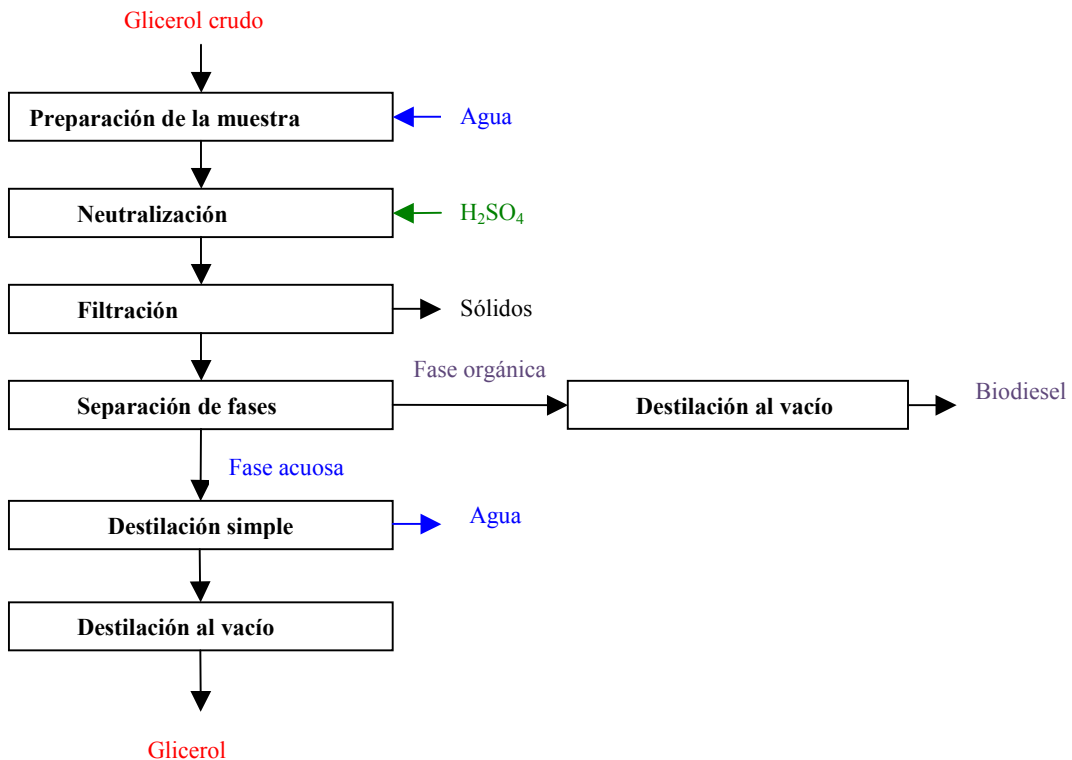


Figura 2: Segundo Procedimiento de purificación de Glicerol.

*Acondicionamiento de la muestra:* en ambos casos, las muestras de glicerina sólida fueron diluidas en la misma proporción en peso de agua destilada. Se trabajó con 50 g de glicerol y 50 g de agua destilada. La disolución se hizo con agitación suave y un leve calentamiento hasta 30 °C, la razón de realizar una disolución acuosa es que se necesita neutralizar la muestra de glicerol que tiene cantidades importantes de hidróxido de sodio (catalizador homogéneo de la transesterificación).

*Neutralización:* En ambos casos, una vez diluida la muestra, se determinó el pH inicial, el cual en todos los casos fue de carácter básico en el orden de pH: 10, lo cual era de esperar ya que la glicerina cruda también tiene residuos del catalizador utilizado en la transesterificación.

Luego, para neutralizar con la consecuente formación y precipitación de sales se agregó ácido sulfúrico concentrado hasta alcanzar un pH ligeramente ácido (pH:6). La neutralización se realizó a temperatura ambiente y con agitación, agregando gota a gota ácido y controlando con un peachímetro.

Con el agregado de ácido se observa que la muestra se aclara, tornándose de aspecto lechoso en todos los ensayos, esto se debió a la formación de pequeño precipitado que da el aspecto de una suspensión coloidal.

Una vez alcanzado el pH 6, se continuó agitando durante 15 minutos. Se dejan reposar las muestras y se observó la formación de 2 fases, la más oscura en la parte superior corresponde a la fase orgánica insoluble en agua.

No se observaron precipitados en el fondo del recipiente pero si en algunos casos partículas blancas en la interfase.

La neutralización se ensayó con ácido fosfórico, ácido clorhídrico y ácido sulfúrico, dando mejores resultados éste último ya que se logró separar un mayor porcentaje de impurezas, obteniéndose una fase acuosa más clara.

*Filtración:* Luego de neutralizadas las muestras de glicerol crudo, en ambos esquemas, fueron filtradas dos veces, para ello se utilizó trampa de vacío y embudo butchner y papel de filtro. En todos los casos se observó muy poco precipitado en el papel de filtro de la segunda filtración.

También se observaron distintos aspectos de sólidos filtrados según el ácido utilizado para la neutralización. En los ensayos realizados con la glicerina sin tiempo de almacenamiento, se omitió esta etapa ya que no se formaron sólidos en la etapa de neutralización.

*Destilación Simple:* Siguiendo el primer esquema de trabajo, en esta etapa se separa toda el agua agregada en la etapa de acondicionamiento de la muestra, las condiciones operativas fueron: presión atmosférica, Temperatura del baño: 130-150°C, Temperatura del balón: 105°C, agitación a altos rpm, tiempo aproximado de 1,5 h.

Con esta destilación conseguimos concentrar la glicerina, pero ésta aún presenta impurezas coloreadas y restos de biodiesel por lo que es necesario realizar una destilación al vacío para finalmente lograr glicerina con un alto grado de pureza.

*Destilación al vacío del glicerol:* La destilación a alto vacío se realizó con una bomba para este fin, las condiciones operativas fueron las siguientes: presión de vacío: 720 -730 mmHg, temperatura del baño: 160-180°C, temperatura del balón: 130-140°C, agitación y tiempo aproximado de 40 minutos.

Finalizada la destilación al vacío se observan dos fases bien definidas en el destilado, la superior de biodiesel y la inferior de glicerina pura.



*Figura3: Destilado obtenido de la filtración al vacío realizado por el primer procedimiento de purificación de Glicerol*

*Separación de fases:* La separación de fases del destilado se realizó con ampolla de decantación. La capa superior inmiscible en agua, se determina en placa cromatográfica que se trata de biodiesel. La capa inferior, mucho más densa y miscible en agua, correspondiente a glicerina.

En el segundo esquema de trabajo, todos los ensayos se repitieron siguiendo la misma metodología solo que luego de la filtración se separan las fases presentes y se las destila por separado.

*Caracterización de la glicerina purificada:* Se determinó la densidad (IRAM 5504) e índice de refracción tanto de la glicerina como del biodiesel obtenido de la destilación al vacío, según normas estándares.

## **RESULTADOS**

En el figura 4 se puede observar que del total de la muestra tratada se recupera en promedio el 46,5 % de la masa total tratada, consistiendo el recuperado en glicerol puro y biodiesel, el resto son pérdidas sin valor económico (sales, gomas, jabón, etc).

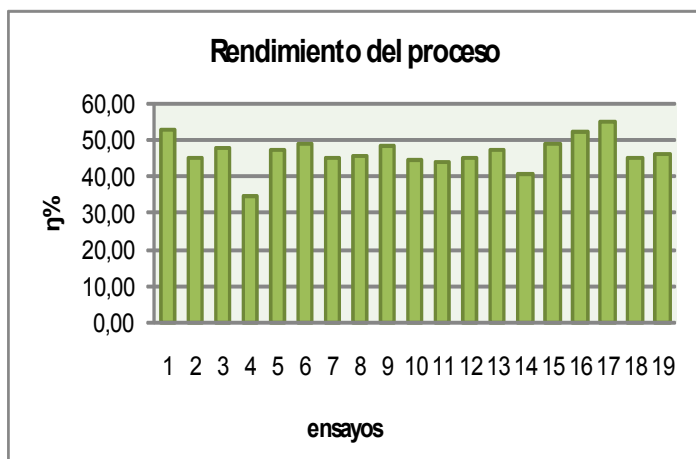


Figura 4: Rendimiento del proceso.

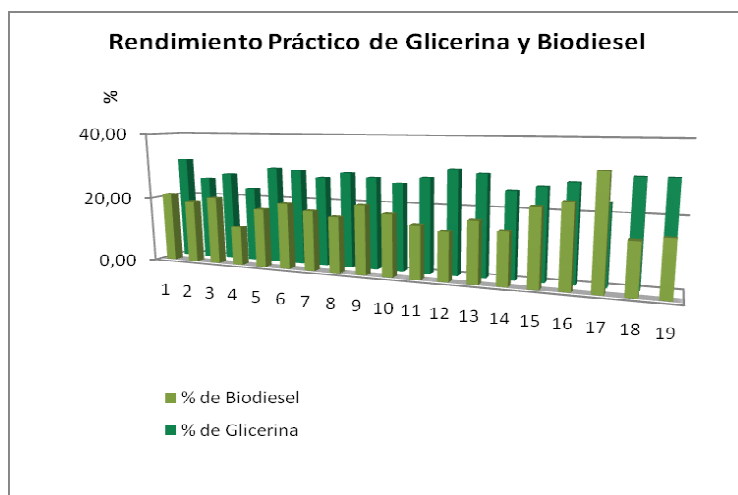


Figura 5: Rendimiento práctico de glicerina y biodiesel respectivamente.

En el figura5 se puede observar el porcentaje recuperado tanto de glicerol puro como de biodiesel, donde hay en promedio un 28 % de glicerol puro y 17% de biodiesel.

En la tabla 1 se puede observar los resultados de las determinaciones que se realizaron al glicerol, tanto de densidad a 20 °C como índice de refracción, ambos valores corresponden a glicerol puro, que según la norma IRAM 4184 define 4 tipos de glicerol, entra dentro del tipo I: Químicamente pura “Glicerina destilada”.

Glicerina Purificada		
	Valores de Literatura	Resultados experimentales
<b>Densidad (g/cm<sup>3</sup>)</b>	1,258	1,25
<b>Índice de refracción</b>	1,473	1,469
<b>Viscosidad (Pa.s)</b>	1,5	1,59

Tabla 1: caracterización de glicerol. Resultados de caracterización

De las determinaciones realizadas de viscosidad se halló en promedio es de xxx cP, valor que coincide con el valor teórico. De la cromatografía gaseosa que se realizó (figura 6 o 4) se halló que la pureza de las muestras finales poseía un contenido de glicerol del 98 % en promedio, que coincide con el glicerol tipo I.

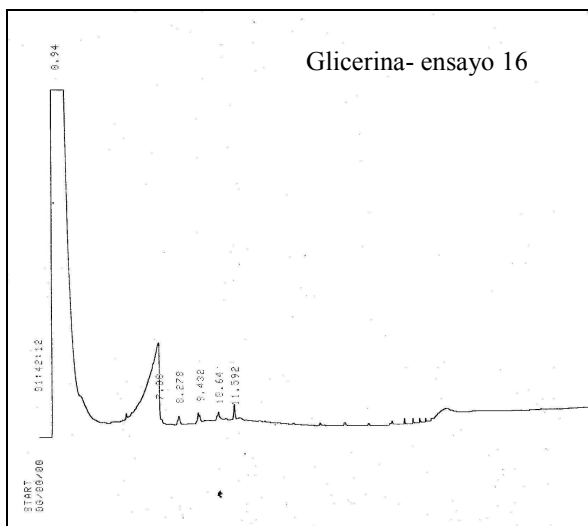


Figura 6: cromatograma de glicerina purificada.

## CONCLUSIONES

Durante estos trabajos se probaron dos metodologías destinadas a la purificación de glicerina, encontrándose que si bien ambas arrojaron resultados satisfactorios resultó más adecuada la segunda, que involucra la separación de las fases acuosa y oleosa previa a la destilación, ya que permitió mayor recuperación y mejor calidad de la glicerina purificada.

El método planteado es sencillo y permitió la recuperación de un 28 % de la masa tratada como glicerol puro y pudo observarse que la fase glicerina que se separa de la reacción lleva un 17 % de biodiesel, que con el método planteado es posible recuperarlo.

## REFERENCIAS

Sequeira A., Chamorro E., Morales W., Dagnino P., Cáseres M., Díaz A. (2007). Estudio Experimental sobre la optimización de la conversión de aceite de algodón en biodiesel. Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente, Editorial INENCO, ISSN 0329-5184, Volumen 11, Pag. 43.

Morales, W. Dagnino, P. Díaz, A. Sequeira, A. Chamorro, E.(2008). Tratamiento de aceite crudo de algodón para transesterificación alcalina. Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente. Vol.12, 6 pag. 95. ISSN 0329-5184.

Carraretto C., Maccor A., Mirandola A., Stoppato A., Tonon S. (2004). Biodiesel as alternative fuel: Experimental analysis and energetic evaluations. Energy 29 2195-2211.

Gerper J. V. (2005). Biodiesel processing and production, Fuel Processing Technology 86 1097-1107.

Morales, W. G.; Dagnino, P.; Díaz, A.; Polich, N.; Sequeira, A.; Chamorro, E. (2009). Proceso semicontinuo en la transesterificación de triglicéridos de semilla de algodón. ISBN 978-987-575-079-1. CLICAP.

Morales, W. G. Dagnino, P. Díaz, A. Sequeira, A. Chamorro, E. Herrero, E.(2009) Transesterificación de triglicéridos de algodón catalizada por álcalis. Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente. Vol. 13, 6 pag. 87. ISSN 0329-5184.

Morales, W. Dagnino, P. Diaz, A. Chamorro, E. y Herrero E. (2009). Estudio cinético de la metanolisis de triglicéridos de aceite de algodón. Congreso Nacional - 2do Congreso Iberoamericano Hidrógeno y Fuente Sustentables de Energía (HYFUSEN 2009).

## ABSTRACT

Biodiesel is produced by a transesterification reaction, which displaces a hydroxyl group by an ester, specifically between a triglyceride and a low molecular weight alcohol to give a mixture of methyl esters and glycerol. This co-product may be becoming a value-added product through purification. This paper presents a way of applying different stages for obtaining pharmaceutical grade purified glycerine and industrial, making the glycerol produced from crude oil, cotton seed, would put in a premium which could be applied, for example, biotechnological processes for obtaining other biofuels or other products of industrial interest. With the proposed methodology was recovered 28% of the mass treated as pure glycerol (98% purity) and was observed glycerin is separated from the reaction takes 17% of biodiesel.

**Keywords:** glycerol, biodiesel, transesterification, cotton seed oil.