



VALORIZACIÓN DE LA GLICERINA CRUDA OBTENIDA COMO PRODUCTO SECUNDARIO EN LA PRODUCCIÓN DE BIODIESEL

¹Shainshka Johnson, ²Sebastián Vásquez Bonilla y ³Nicanor Yao

¹Universidad de Panamá, FACINET, Escuela de Química; ²Universidad de Panamá, FACINET, LIDI, Tel. (507)523-6227, Cel. (507)6604-1122.

E-mail:svasquezb@cwpanama.net; ³Centro Experimental de Ingeniería, UTP

RESUMEN

La glicerina obtenida de la producción de biodiesel fue purificada por destilación fraccionada a presión reducida, lográndose un producto que superó las normas ASTM D1257-07 para la glicerina industrial. Se evaluó la utilización de la glicerina cruda como materia prima para la producción de jabón sólido, jabón en pasta y jabón líquido. Los análisis de laboratorio demostraron que los jabones en pasta y líquidos presentaron propiedades comparables a diversos jabones comerciales, con la ventaja de que en su utilización mostraron mejores propiedades para mejorar las condiciones de la piel luego de utilizarse. También se aprovecharon las propiedades lubricantes y humectantes de la glicerina cruda, ensayándola como curador y como en estructuras de concreto. En el desencofrado se observaron algunas ventajas técnicas y ambientales sobre otros productos, como el aceite de motor usado. Al utilizarse como curador se observó que aumentaba la resistencia de las estructuras donde era aplicada. Se concluye que estas aplicaciones de la glicerina cruda le ofrece un valor agregado a este subproducto, haciendo más rentable la producción de biodiesel.

PALABRAS CLAVES

Biodiesel, glicerina cruda, jabón, curador, desencofrado.

ASBTRACT

The glycerin obtained from the biodiesel production was purified by fractioned distillation at reduced pressure, where it was achieved a product superior to the norms ASTM D1257-07 for industrial glycerin. Crude glycerin was tested as raw material for the production of solid soap, using 40 g of NaOH, diluted in 250 mL of water, for each liter of methanol free glycerin, at 60 – 70 °C. The soap was reformulated as paste soap, and liquid soap. Laboratory analysis demonstrated that paste and liquid soaps presented similar properties to several commercial soaps, with the advantage that they improve the skin conditions after they were used. The lubricant and moisture properties of the crude glycerin were also used, testing it in the cure and mold stripping of concrete structures. The stripping was made with some technical and environmental advantages, as it was compared with other products, as used motor oils. Its use as curer showed that it increased the resistance of the structures where it was applied. It is concluded that these applications of crude glycerin offer a value-added to this byproduct, making more profitable the biodiesel production.

KEYWORDS

Biodiesel, crude glycerin, soap, curer, mold stripping.

INTRODUCCIÓN

Con el desarrollo de la producción de biodiesel por la transesterificación del aceite vegetal con metanol en medio básico, la producción de glicerina, que se obtiene como subproducto de este proceso, ha crecido tanto que su precio ha bajado a niveles tales que ha provocado que algunas plantas de glicerina sintética tengan que cerrar operaciones. La sobreoferta de glicerina ha sido tal que ha motivado la realización investigaciones para la producción de biodiesel por otros medios, como enzimáticos, en los que no se produzca glicerina (Hernández-Martín *et al.*, 2008).

De enero a diciembre del 2007, el precio de la glicerina cruda subió de 11 a 33 centavos el kilogramo, demostrándose una recuperación de esta industria, posiblemente debido a las nuevas aplicaciones y derivados que de ella se obtienen como propilenglicol, epiclorohidrina ácido oxálico, gliceraldehído, acroleína, etc.; sumado a su conversión directa a productos de mayor valor agregado como monoglicéridos,

entre otros. La lista es tan extensa que se pronostica que la glicerina se podría convertir en la principal fuente natural de materia prima química.

Cuando la glicerina se obtiene de la producción de biodiesel a partir de aceite vegetal usado, como en efecto es la tendencia mundial, su purificación o conversión directa a otros productos es más complicada; por lo que usualmente se recurre a métodos enzimáticos o microbiológicos (Johnson *et al.*, 2007; Yang *et al.*, 2012) para su transformación a productos de mayor valor agregado como propilenglicol, ácido cítrico, hidrógeno, polihidroxialcanoatos, ácido docosahexaenoico, etc. o a su utilización directa en diversas aplicaciones, como suplemento alimenticio de animales y como fertilizante orgánico de suelos. Una de las aplicaciones más utilizada artesanalmente de la glicerina cruda consiste en la producción de jabón, particularmente jabón en barra.

La industria farmacéutica es la que mayormente utiliza glicerina en Panamá, seguida de la alimentaria. Ambas hacen uso de su propiedad edulcorante y humectante. También es utilizada como lubricante en maquinarias donde lubricantes minerales son inaceptables. Contamos con varias empresas que producen biodiesel a pequeña escala, pero no se tiene mucha información sobre el destino que le dan a la glicerina que producen. Biocar, S.A., sin embargo, nos ha manifestado que utiliza parte de su glicerina para producir jabón para uso interno y para algunas empresas amigas. Gran parte de su glicerina se encuentra almacenada, por lo que se vislumbra que los problemas de la sobreoferta de glicerina también será una realidad en Panamá, particularmente por la recién aprobada ley de biocombustible en Panamá (Ley 42, del 20 de abril de 2001), con la que se espera que se desarrolle la producción de biodiesel en nuestro medio.

El presente trabajo se realizó con el objetivo de evaluar la opción de purificar, por destilación fraccionada a presión reducida, la glicerina obtenida en la producción de biodiesel a partir de aceite vegetal usado; así como evaluar su utilización, sin purificar, en la producción de jabón y en su aplicación directa como curador y como desencofrante

en estructuras de concreto. Curadores son materiales que se colocan sobre la superficie del concreto, con la intención de evitar su rápido endurecimiento, lo cual bajaría su resistencia a la compresión. Desencofrantes son lubricantes que se colocan en la superficie de los moldes de estructuras de concreto para facilitar su remoción. Estas últimas aplicaciones se diseñaron luego de observar los trabajos de Rossi *et al.*, 2006, quienes utilizaron la glicerina tanto como aditivo en el concreto, como en la molienda del clinker.

MATERIALES Y MÉTODOS

Purificación de la glicerina:

Procedimiento: La glicerina cruda fue primeramente acidulada al papel tornasol con HCl 6M, para separar los ácidos grasos que contenga en un embudo de separación; seguida de su neutralización con NaOH 0,1 M. 500 cm³ de esta glicerina libre de ácidos grasos se transfirieron a un balón de destilación de 1 L y se procedió a calentar hasta que el destilado tuviese 100 °C. Dicho destilado contiene metanol y fue reutilizado para la producción de biodiesel. La destilación se continuó, pero a presión reducida (15-20 mmHg), descartándose la fracción que destiló a menos 135 °C. La glicerina destiló a 135 – 140 °C. La glicerina obtenida tenía una coloración amarillenta, que se eliminó al re-destilarla con una columna de fraccionamiento de 20 platos teóricos. Para la caracterización del producto final se utilizó la metodología de la norma ASTM D1257-07, para la glicerina industrial.

Producción de jabón:

Procedimiento: 2,5 L de glicerina cruda fueron destilados en un balón de destilación de 5 L, para eliminar todo el metanol. A la glicerina todavía caliente, se le adicionó 250 cm³ de NaOH 4 M por cada litro de glicerina libre de metanol. Posteriormente se agregó 12.5 cm³ de aromatizante (aceite esencial de pino navideño producido en nuestro laboratorio). Luego de adicionado el aromatizante, el producto fue vertido en 6 recipientes de 475 cm³ y dejado endurecer hasta el día siguiente. Para la producción de jabón líquido se realizó el mismo

procedimiento, con la diferencia de que se utilizaron 3 partes de agua por cada parte de glicerina, y el producto final fue tamizado para eliminar los grumos de jabón formados.

A los jabones sólidos se les determinó pH, solubilidad, alcalinidad total y humedad siguiendo métodos adoptados por el Laboratorio de Análisis Industriales, S. A., LAISA. Las pruebas de campo se realizaron ofreciendo los productos al personal de aseo de la Facultad de Ciencias Naturales, Exactas y Tecnología de la Universidad de Panamá, así como a las cafeterías de la Universidad de Panamá, para que los utilizaran en todas las actividades de limpieza posible. También se ofrecieron a familiares y amigos, con la misma intención.

Usos en construcción:

Procedimientos:

Desencofrado: Con la ayuda de un paño limpio y seco, la glicerina cruda, libre de metanol, fue esparcida en las superficies internas de varios moldes de cilindro y viguetas. Una vez verificada la fluidez del concreto preparado, por medio de un equipo de revenimiento, la mezcla se vertió en los moldes. La remoción de los moldes se realizaron a las 48 horas, evaluándose, empíricamente, la facilidad con que se realizaba el proceso. Concluida la remoción de los moldes, se procedió al lavado de los mismos, para observar el estado de las superficies, tanto de las estructuras de concreto como de los moldes.

Curado: La preparación del concreto se realizó en la misma forma como se indicó en el ensayo de desencofrado. Luego de 45 minutos de haberse vertido el concreto a los cilindros y viguetas, una delgada capa de la glicerina fue esparcida en la superficie de algunas de las mezclas ya fraguadas, dejando otras como referencia. El proceso se realizó en la mañana, al mediodía y en la tarde. Para la determinación de las resistencias de las piezas de concreto se utilizó la norma ASTM 39/C 39M05 para la compresión de cilindros y la ASTM C78-02 para la flexión de las viguetas.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Purificación de la glicerina:

La destilación directa de la glicerina cruda presentó muchos problemas técnicos, por lo que se optó por la separación previa de los ácidos grasos presente en ella, representando un 43 % por volumen. 12 % del destilado correspondió a metanol, 35 % a glicerina y el resto (10 %) correspondió a agua, biodiesel y residuos en el balón de destilación.

El Cuadro 1 presenta los resultados de los análisis de la glicerina pura conforme a la norma ASTM D1257-07. Los datos muestran que superaron con creces la norma. El color de la muestra 1 se debió a que no se esperó suficiente tiempo para la colecta del destilado, por lo que para los siguientes destilados se esperó un tiempo adicional. Para la viscosidad cinemática se utilizó el método ASTM D445, a 40 °C.

Cuadro 1. Análisis de la glicerina purificada por destilación fraccionada a presión reducida (15-20 mmHg). La muestra 1 fue obtenida de la primera destilación realizada. La muestra 2 fue de otra destilación, en la que se esperó un tiempo adicional, 5 min., para la colecta del destilado.

Ensayo	Muestra 1	Muestra 2	Límite
Densidad (g/cm ³)	1,2607	1,2608	---
Humedad (%)	0,028	0,094	2,0
Cenizas sulfatadas (%)	0,0088	0,0036	0,1
Acidez total (mg KOH/g muestra)	0,10	0,11	0,3
Color	20	15	20
Viscosidad cinemática (cSt)	186.2	192.4	179.2

Usos de la glicerina cruda:

En la producción de jabón: El Cuadro 2 muestra los resultados del análisis realizado a los jabones sólido y líquido obtenidos. El menor pH observado para el jabón sólido, a pesar de estar más concentrado,

se atribuye a que su determinación se realizó a una pasta del mismo, por lo que las sales de los ácidos grasos no disueltos no contribuyeron en el pH. Prueba de ello es que la alcalinidad total sí fue mayor en el jabón sólido. Los pH de los jabones se compararon con los pH de productos comerciales similares, observándose que se encontraban dentro de los rangos de pH de dichos productos, ya que el pH de desengrasantes líquidos industriales osciló entre 11 y 13, mientras que el pH de jabones cosméticos locales osciló entre 9,99 y 10,25.

Cuadro 2. Análisis de los jabones obtenidos.

Ensayo	Jabón sólido	Jabón líquido
pH	10,38	12,03
Alcalinidad total (% Na ₂ O)	5,24	4,18
Humedad (%)	20	---

El jabón en barra producido resultó muy suave e higroscópico, por lo que se optó por reformularlo como jabón en pasta, y fue utilizado como lavaplatos por personal de las cafeterías de la Universidad de Panamá. Ellas manifestaron su satisfacción por sus excelentes propiedades para cortar las grasas y por la suavidad de sus manos luego de utilizarse. El jabón en barra se usó en el taller de mecánica de la Universidad de Panamá, de quienes también se obtuvieron buenos testimonios sobre su capacidad para eliminar la grasa mineral propia de la actividad de la mecánica automotriz y de las condiciones de la piel luego de su uso. El jabón líquido fue utilizado para limpieza de todo tipo, tanto en las cafeterías como en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Panamá; de quienes también se obtuvieron buenos comentarios, muy particularmente sobre su poder para eliminar malos olores de los baños. No obstante, se observó cierta inestabilidad de este jabón luego de varias semanas de almacenamiento (formación de grumos y ligero olor a amoníaco).

En construcción: El uso de la glicerina cruda como desencofrante fue exitoso, al lograrse remover sin dificultad los moldes de las estructuras de concreto, con la ventaja de que tanto los moldes como las estructuras se pudieron lavar sin dificultad y sin dejar manchas en las

estructuras. Esto no es posible cuando se utilizan otros productos, como el aceite de motor usado, como es frecuente en esta actividad. El Cuadro 3 muestra las resistencias a la compresión de los cilindros y a la flexión de las viguetas en las que se aplicó la glicerina como curador. Los resultados muestran que la glicerina cruda no sólo cumplió su función como curador, sino que lo hizo en una forma similar a otros productos locales utilizados para estos propósitos; con la ventaja adicional de que por ser biodegradable es más amigable para el ambiente.

Cuadro 3. Resistencias de estructuras de concreto con y sin glicerina cruda como curador. Para los cilindros se realizaron resistencias a la compresión y para las viguetas se realizaron resistencias a la flexión. El “patrón” no usó curador.

		7 días		14 días	
Tipo de concreto		Carga (kN)	Resistencia (N/mm ²)	Carga (kN)	Resistencia (N/mm ²)
Vigueta	Patrón	13,89	1,79	17,8908	2,310
	Muestra	16,11	2,08	19,8307	2,565
Cilindro	Patrón	85,30	10,36	92,90	11,46
	Muestra	89,90	10,92	95,50	11,77

CONCLUSIONES

La glicerina cruda obtenida en la producción de biodiesel puede utilizarse directamente como curador o como desencofrante, requiriendo solo de la eliminación del metanol, que puede ser reutilizado en la producción de biodiesel. También puede ser utilizada como materia prima para la producción de jabón, obteniéndose productos que no sólo poseen propiedades limpiadoras similares o superiores a otros productos en el mercado, sino que demostraron ser más suaves para la piel. La glicerina obtenida ofrece un valor agregado a la producción de biodiesel.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos a Saybolt Core Laboratory por su apoyo en el análisis de la glicerina purificada, a LAISA, S.A. por su apoyo en el análisis de los jabones obtenidos, al Centro Experimental de la Universidad Tecnológica de Panamá por brindarnos sus facilidades para los ensayos como curador y desencofrado en la glicerina cruda, al Taller de vidrio de la UP, por su apoyo en la construcción del sistema de destilación, al personal de aseo de las cafeterías y de la Facultad de Ciencias Naturales, Exactas y Tecnología y al Taller de Mecánica de la Universidad de Panamá, por apoyarnos en los ensayos de campo de los jabones producidos y a Biocar, S.A. y el Laboratorio SAR, por sus atinadas asesorías para el desarrollo de este trabajo.

REFERENCIAS

Aimaretti, N., L. Intilángelo, A. Clementz, J. Ansaidi & J. Yori. 2008. Aprovechamiento de la glicerina obtenida durante la producción de biodiesel, *Rev. Cient. Redalyc Invenio* 11(20): 137-144.

Apesteuguía, MR. C. 2009. Catalytic processing of glycerol to fuels and chemical. *In: ICS Core Programme on Next Generation Biofuels and Bio-Based Chemicals*. ICS-UNIDO, 21-24 April 2009. Trieste, Italy.

Aponte, I. A. 2009. Separación y evaluación de los residuos de la producción de biodiesel a partir de aceite vegetal usado. Tesis de Licenciatura en Química. FACINET, Universidad de Panamá.

Cardona, S., R. González, A. Franco, F. Cardeño & L. Ríos. 2010. Obtención de monoglicéridos de aceite de ricino empleando glicerina refinada y cruda: estudio de las principales variables del proceso. *Rev. Cient. Redalyc*. Extraído de la Revista *Vitae*, Vol. 17, núm. 2, 2010. Universidad de Antioquia, Facultad de Química Farmacéutica. Medellín, Colombia. 128-134. Disponible en: <http://redalyc.uaemex.mx/src/inicio/ArtPdfRed.jsp?iCve=169815396003>

Ferrero, A., I. Rosa & E. Veneciano. 2009. Proceso de purificación de la glicerina obtenida del biodiesel a pequeña escala. Argentina,

Universidad Tecnológica Nacional. Facultad Regional Villa María, CITELEC. 7 p.

Ferretti, C. A. 2010. Valoración catalítica de glicerol: síntesis de monoglicéridos. Tesis de Doctorado. Universidad Nacional del Litoral, Facultad de ingeniería Química. Santa Fé, Argentina. II-3 – II-5.

Gaceta Oficial 26770, jueves, 21 de abril de 2011. Gobierno Nacional, República de Panamá. Ley N° 42, de 20 de abril de 2011, que establece lineamientos para la política nacional sobre biocombustibles y energía eléctrica a partir de biomasa en el territorio nacional.

Hernández-Martín, E. & C. Otero. 2008. Different enzyme requirements for the synthesis of biodiesel: Novozym[®] 435 and Lipozyme[®] TL IM. *ELSEVIER. Bioresour. Technol.* 99(2): 277-286.

Johnson, D. T. & K. A. Taconi. 2007. The glycerin glut: Options for the value-added conversion of crude glycerol resulting from biodiesel production. *Environ. Prog.*, 26: 338–348.

Johnson, S. 2012. Evaluación de potenciales usos de la glicerina obtenida en la producción de biodiesel. Tesis de Licenciatura en Química, FACINET, Universidad de Panamá, 76 p + anexos.

Joshua, 2006. Glycerin Soap Recipes. From the fryer to the fuel tank. New Orleans, Louisiana. Disponible en <http://www.electricitybook.com/glycerin-soap-recipes/>

Liu, X., P. R. Jensen & M. Workman. 2012. Bioconversion of crude glycerol feedstocks into ethanol by *Pachysolen tannophilus*. *Bioresour. Technol.* 104: 579-586.

OPTIM™ Glycerine - The Dow Chemical Company. Disponible en <http://www.dow.com/products/market/healthcare-and-medical/product-line/optim-glycerine/>

Rossi, M., M. Pagliaro, R. Ciriminna, C. & Della Pina, W. 2007. From glycerol to value-added products. *Angew. Chem. Int. Ed.* 46: 4434-4440.

Rossi, M., M. Pagliaro, R. Ciriminna, C. Della Pina, W. Kesber & P. Forni. 2006 Improved compression strength cement. WO2006051574. The Ohio State University. Turning crude glycerin into polyurethane foam and biopolyols. <http://ohioline.osu.edu/aex-fact/pdf/0654.pdf>

Yang, F., M. A. Hanna & R. Sun. 2012. Value-added uses for crude glycerol--a byproduct of biodiesel production. *Biotechnol. Biofuels* 5: 13.

Young N. & I. Fernando. 2009. Transformación química de la acroleína en productos útiles. Tesis de Licenciatura en Química. FACINET, Universidad de Panamá.

Recibido septiembre de 2012, aceptado agosto de 2013.