



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
ZARAGOZA

PURIFICACIÓN DE LA GLICERINA CRUDA, OBTENIDA COMO  
SUBPRODUCTO A PARTIR DE LA SÍNTESIS DEL BIODIESEL

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA

Víctor Manuel Pichardo Morales



MÉXICO, D.F.

2012

**JURADO ASIGNADO:**

PRESIDENTE:        Profesor: I. Q. Eduardo Loyo Arnaud  
VOCAL:              Profesor: Dr. M. Javier Cruz Gómez  
SECRETARIO:        Profesor: M. en Q. Cecilia Sugina Matsubara Oda  
1er. SUPLENTE:     Profesor: I. Q. Ismael Bautista López  
2º SUPLENTE:        Profesor: M. en C Fausto Calderas García

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

Universidad Nacional Autónoma de México  
Facultad de Química, Conjunto E  
Laboratorio 212

**Asesor del tema:** Dr. M. Javier Cruz Gómez.

**Sustentante:** Víctor Manuel Pichardo Morales

## *A mis Padres y Hermanos*

*A mi madre María Helena Morales Luna, gracias por todo el amor, apoyo y comprensión que me has brindado a lo largo de todos estos años, gracias por tu gran fuerza y valentía, por tu incansable lucha y por ser la gran mujer y madre de la que siempre estaré orgulloso.*

*A mi padre, Víctor Manuel Pichardo, por ser un gran hombre lleno de virtudes, por tu esfuerzo que día a día realizas para ver cumplidos nuestros sueños, me enorgullece enormemente tener un padre como tu al que siempre he admirado.*

*A mis hermanos, Jacob, Sandra y Emir, gracias por estar a mi lado por la confianza y el apoyo que siempre me brindan y por los innumerables momentos que hemos pasado juntos; porque la vida no sería la mismas sin ustedes.*

*A mi sobrina Ariadna Yareli, que con su alegría e inocencia trae luz a nuestras vidas.*

*A mi compañera y el amor de mi vida, gracias por estar siempre conmigo en los momentos más felices y tristes de mi vida, por ser el ángel que dios me dio, gracias Rosita.*

*Son muchas las personas especiales a la que me gustaría agradecer su amistad, apoyo, ánimo y compañía en las diferentes etapas de mi vida. Algunas se encuentra aquí conmigo otras en mis recuerdos. Sin importar en donde estén o si algún día llagan a leer esta dedicatoria quiero darles las gracias por formar parte de mi vida por todos y cada una de ustedes que me han dejado un aprendizaje, por todo lo que me han brindado.*

## **Agradecimientos**

A mi Director de Tesis, Dr. M. Javier Cruz Gómez, del que tanto he aprendido, mi más sincero agradecimiento por su inmenso apoyo y confianza que en mi depósito.

A la Ing. Química, Fabiola S. Alcántar González, por su contribución para que este trabajo de tesis se llevara a cabo.

A la Ing. Cecilia Rodríguez Martínez, Jefe del Depto. De Control de Calidad, RYMSA. Por el apoyo y la confianza que tan amablemente me brindo.

Una mención especial, al Biól. José Misael Vicente Hernández, por sus valiosos comentarios y su apoyo para concluir este trabajo.

A mis compañeros y amigos por su amistad y de quienes me llevo miles de recuerdos y aventuras de mi estancia en la universidad, para ellos:

Gabriel espinosa, Roberto Adiel Flores, Isaac Asiain, Maximino Portillo, José Pedro Maurilio, Alfonso Zaragoza, Juan Zamudio, José Luis cárdenas, Raúl Muños, Edgar Ramírez, Edgardo López, Jaime Islas, Pedro Reyes, Marco Antonio Osorio, Mauro Quenrri, Balmore Hernández, Jorge García, Javier Ordaz, Alejandro Cruz, Cesar Paredes, Estela Hernández, Julio Armas, Montserrat López, Nanncy Tabaco, Vitorino Reyes, Luis Jiménez, Fabián Pucheta, Eduardo Banderas, Pablo Medina, entre muchos más.

A la UNAM.

A la FES Zaragoza.

Al laboratorio 212 de la facultad de química.

## ÍNDICE

CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN	01
1.1 Objetivos	10
1.1.1 Objetivo General	10
1.1.2 Objetivos Específicos	10
CAPÍTULO 2 MARCO TEÓRICO	11
2.1 Energía en México	11
2.1.1 Estructura del sector energético mexicano	12
2.1.2 Panorama de la energía en México	13
2.1.3 Problemática y Alternativas	17
2.2 Biodiesel	21
2.2.1 Biodiesel en México	23
2.3 Producción industrial de glicerol	24
2.4 Glicerol y su mercado	26
2.5 Tipos de glicerina	27
2.6 Caracterización de las glicerinas	29
2.7 Purificación del glicerol	30
2.8 Usos del glicerol	32
2.9 Productos químicos de valor agregado a partir del glicerol	35
2.10 Oportunidades y desafíos para el glicerol	37
CAPÍTULO 3 METODOLOGÍA	42
3.1 Proceso de purificación de la glicerina cruda	42
3.1.1 Pesar la glicerina cruda	43
3.1.2 Extracción líquido-líquido de la glicerina cruda	43
3.1.3 Separación de fases	47
3.1.4 Deshidratar la glicerina	48
3.1.5 Filtrar a vacío la glicerina	49
3.1.6 Secar las sales inorgánicas del catalizador	50
3.1.7 Destilación a vacío de la glicerina semi-refinada	50
3.1.8 Caracterizar y cuantificar la glicerina refinada	51

CAPÍTULO 4 RESULTADOS	52
4 Resultados	52
4.1 análisis de resultados	60
CONCLUSIONES	64
RECOMENDACIONES	64
BIBLIOGRAFÍA	65
ANEXOS	70
Tabla A1 Propiedades físico químicas de la glicerina	70
Tabla A2 Propiedades del biodiesel vs diesel de petróleo	71
Tabla A3 Densidades de glicerina a 20°C respecto a su pureza en partes por millón	72
Figura B1 Certificado de calidad	73

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1	Reacción de producción de biodiesel.	4
Figura 1.2	Fases de la reacción de transesterificación.	5
Figura 1.3	Diagrama de flujo de algunas de las posibilidades de tratamiento de glicerina	6
Figura 1.4	Diagrama de flujo de la transesterificación	7
Figura 1.5	Productos que pueden contener glicerina o sus derivados	8
Figura 2.1	Producción Nacional de Petróleo Crudo	19
Figura 2.2	Reacción de transesterificación para producir biodiesel	22
Figura 2.3	Proyección global de la producción de glicerol	25
Figura 2.4	Calidades de la glicerina	27
Figura 2.5	Principales usos del glicerol	32
Figura 2.6	Reacciones a partir del glicerol	36
Figura 3.1	Proceso de purificación de la glicerina cruda	42
Figura 3.2	Extracción líquido-líquido con n-hexano	44
Figura 3.3	Extracción líquido-líquido con agua	45
Figura 3.4	Separación de fases	47
Figura 3.5	Deshidratación de la glicerina	48
Figura 3.6	Filtración al vacío la glicerina	49
Figura 3.7	Sistema de destilación a vacío	50
Figura 4.1	Espectro de infrarrojo del glicerol puro	57
Figura 4.2	Espectro de infrarrojo del glicerol purificado en la destilación 1	58
Figura 4.3	Espectro de infrarrojo del glicerol purificado en la destilación 2	59
Figura 4.4	Espectro de infrarrojo del glicerol purificado en la destilación 3	60
Figura 4.5	Espectro de infrarrojo del monoglicerido	61

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1	Reservas totales de hidrocarburos entre los años 1998-2008	13
Tabla 2.2.	Producción de energía primaria	14
Tabla 2.3.	Principales sectores consumidores de energía en el 2007 y 2008	15
Tabla 2.4.	Energías renovables en el balance energético de México	16
Tabla 2.5	Energías renovables en la producción de energía primaria	18
Tabla 2.6	Principales propiedades físicas del glicerol	27
Tabla 2.7	Especificaciones de calidad para cada grado de glicerina	28
Tabla 2.8	Perfil de ácidos grasos de los aceites vegetales y usados	29
Tabla 3.1	Extracción líquido-líquido con n-hexano	44
Tabla 3.2	Extracción líquido-líquido con agua	46
Tabla 4.1	Resultados de las pruebas de extracción con n-hexano	52
Tabla 4.2	Resultados de la deshidratación de la glicerina semi-refinada	53
Tabla 4.3	Resultado de la filtración a vacío	54
Tabla 4.4	Condiciones y resultados de la destilación a vacío	55



## ABREVIATURAS

° C	Grados celsius
A	Agua
ASTM	American Society for Testing Materials
CFE	Comisión Federal de Electricidad
cm <sup>-1</sup>	Centímetros recíprocos, magnitud de frecuencia
CNSNS	Comisión Nacional de Seguridad Nuclear y Salvaguardas
CONAE	Comisión Nacional para el Ahorro de Energía
CRE	Comisión Reguladora de Energía
DOF	Diario Oficial de la Federación
GC	Glicerina cruda
GTBE	Gliceril-tert-butil-éter
H	Hexano
IFP	Instituto de Petróleo Francés
INEGI	Instituto Nacional de estadística Y Geografía
ININ	Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares
IR	Infrarrojo
kW	Kilovatios
mL	Mililitros
mol	Constante de Avogadro
mong	Material orgánico no-glicerol

Pemex	Petróleos mexicanos
PEP	Pemex Exploración y Producción
PGPB	Pemex Gas y Petroquímica Básica
PIB	Producto Interno Bruto
PIE	Productores Independientes de Electricidad
PJ	Petajoules
PMI	Pemex internacional
PPQ	Pemex petroquímica
PR	Pemex refinación
RYMSA	Resinas y Materiales S.A. de C.V.
SENER	Secretaria de Energía
USP	United States Pharmacopea
WVO	waste vegetable oil

## **RESUMEN**

Las agotadas reservas de petróleo y la necesidad de disminuir la contaminación ambiental intensificaron el desarrollo de combustibles renovables como el biodiesel.

Debido a que su uso ha sido legislado en muchos países, el aumento en su producción provocará excedentes de la glicerina sin calidad comercial, obtenida como subproducto, en la síntesis del biodiesel.

En este trabajo se dio a la tarea de desarrollar un método físico químico para su purificación, mediante una extracción líquido-líquido, una separación de fases, una deshidratación, una filtración a vacío y una destilación a vacío obteniendo así una glicerina con una pureza y un valor comercial.

Además se considera que la metodología desarrollada en este trabajo puede ser aplicada al menos parcialmente, en las industrias productoras de biodiesel, en función de la relación costo-beneficio positiva de esta metodología.

Se determinó que los co-productos que pueden ser separados de la glicerina cruda procedente de la reacción de transesterificación son: la glicerina semi-refinada, los ácidos grasos libres, una mezcla de sales (remanentes del catalizador), los triglicéridos, el alcohol, el agua y también el biodiesel, que puede ser reprocesado después de ser utilizado.

## **CAPÍTULO 1.- INTRODUCCIÓN**

En un contexto global, las reservas de petróleo agotadas y la creciente demanda por parte de las distintas comunidades por disminuir los serios problemas de contaminación ambiental asociados al uso de los derivados del petróleo, en los últimos años ha intensificado la búsqueda y desarrollo de nuevas fuentes de combustibles de tipo renovable como son los biocombustibles, cuya finalidad es reemplazar de manera gradual los combustibles utilizados actualmente, además de dar cumplimiento a las estrictas regulaciones ambientales en cuestión de contaminación ambiental.

Los biocombustibles son un término con el cual se denomina a cualquier tipo de combustible que se derive de la biomasa (organismos recientemente vivos o sus desechos metabólicos).

Existen tres tipos de biocombustibles: los líquidos: biodiesel y bioetanol; los gaseosos: biogás y gas pobre; y los sólidos: madera, ramas de árboles, raíces, astillas, aserrín, carbón vegetal, entre otros. De ellos, los más conocidos son el biodiesel, obtenido de aceites vegetales, soya, girasol, maní, etc., o bien de grasas animales y el bioetanol producido a base de caña de azúcar y maíz entre otros. (Knifton et al., 1994) Los biocombustibles se pueden utilizar ya sea solos o en combinación con los combustibles convencionales, como ejemplos, podemos mencionar el biodiesel, etanol, metanol, biogás y carbón vegetal.

Numerosos países como Brasil, EUA, Alemania, Francia, Italia, Argentina, China, República Checa, Austria, Dinamarca, Eslovaquia, España, entre otros han implementado una legislación que obliga a las refinerías, encargadas de la producción y comercialización de combustibles, que éstos contengan cantidades legisladas de biocombustibles. Las distintas legislaciones prevén además un incremento gradual de dichas cantidades para los próximos años (Tyson, 2004).

Por ejemplo, la Comisión Europea promueve una política para implementar mezclas del 2% para el año 2005, aumentando a 5.75% para el 2010 y alcanzando el 20% en el 2020. Mientras que Estados Unidos actualmente substituye el 2% de combustible diesel convencional por biodiesel, esto podría aumentar a mezclas más altas alcanzando el 20% en los próximos años, cuando los costos de producción sean más competitivos (Tyson et al., 2004).

En el caso de México, éste cuenta con un gran potencial para el desarrollo de energías renovables, como son la hidroeléctrica, la geotérmica, la eólica, la solar, la mareomotriz y la energía de la biomasa, las cuales deben ser impulsadas para beneficio de todos los mexicanos.

Considerando la relevancia y el interés con la que particularmente han cobrado los bioenergéticos en nuestro país, el 1 de febrero de 2008 fue publicado en el Diario Oficial de la Federación el decreto por el que se expide la Ley de Promoción y Desarrollo de los Bioenergéticos, la cual contempla la elaboración del Programa de Producción Sustentable de Insumos para Bioenergéticos y de Desarrollo Científico y Tecnológico, así como del Programa de Introducción de Bioenergéticos.

A su vez, el artículo 12 del Reglamento de la Ley de Promoción y Desarrollo de los Bioenergéticos, publicado en el Diario Oficial de la Federación el 18 de junio de 2009, prevé el establecimiento de una estrategia para la coordinación de acciones a partir de las cuales se desarrollarán los bioenergéticos (DOF,2008).

Algunas de las iniciativas oficiales orientadas a promover las energías limpias y renovables son las siguientes:

- La construcción de la hidroeléctrica "El Cajón" en el estado de Nayarit, el segundo más grande del país después de Chicoasén, en el estado de Chiapas,

con una capacidad equivalente al 2% respecto a la producción nacional de energía (CFE) .

- Un generador de metano a partir de residuos vegetales en la ciudad de Monterrey.
- Instalación de una planta de producción de biodiesel a partir de semillas de jatropha en el estado de Michoacán. Este proyecto se lleva a cabo por profesores de la Universidad Autónoma del Estado De México, con apoyo del gobierno del Estado (Thran y Weber, 2006).

Un importante esfuerzo para impulsar los biocombustibles en México se desarrolló en el Centro de Estudios de Energía en el Instituto Tecnológico de Estudios Superiores de Monterrey, con el apoyo de la empresa del Grupo Energéticos S. A. Ellos construyeron una planta comercial para producir biodiesel a partir de grasa animal.

Estos pocos casos indican que en México no existe un plan o política nacional para estimular la producción y el uso de energías renovables. Además, el apoyo financiero nacional para la investigación científica ha sido muy reducido haciendo imposible pronosticar un mejor escenario para los próximos años. Para el 2010 los recursos para la investigación serían de alrededor de 0.34 % con respecto al Producto Interno Bruto (PIB), mientras que las instituciones internacionales recomiendan el 1.5% a fin de impulsar el crecimiento económico en los países en desarrollo: sin embargo, éste fue el presupuesto más pequeño dado para la investigación en México durante los últimos veinte años (Thran y Weber, 2006).

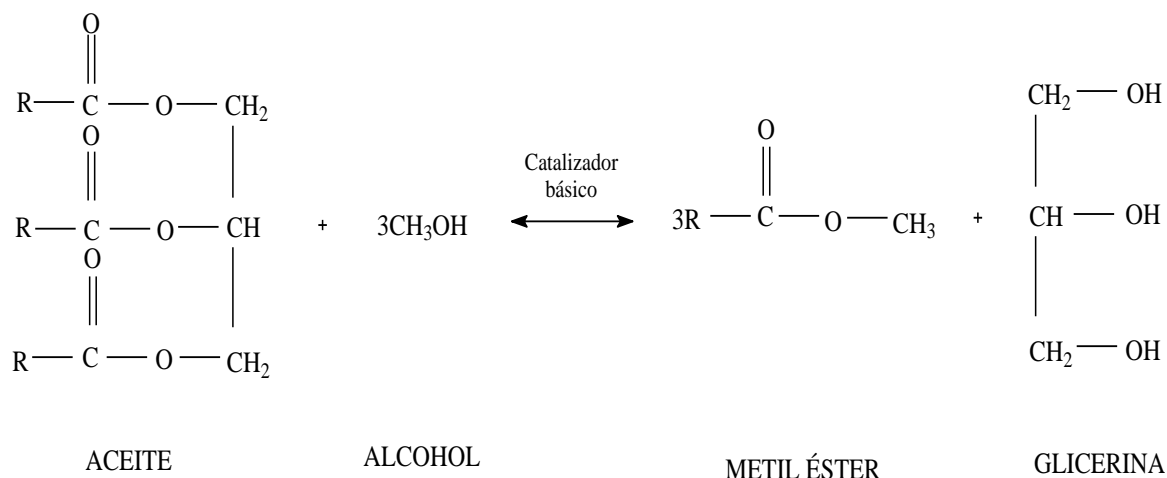
Otros ejemplos que podemos mencionar son el caso de Brasil, en donde el Gobierno Federal estableció que a partir del 2008, el biodiesel deberá ser añadido al diesel en un 2% y a partir del 2013 el porcentaje se elevará al 5%. La Unión Europea (UE) publicó su nuevo plan energético que promueve fuertemente el uso de biocombustibles para el transporte y la producción de electricidad. Este plan

implica un corte obligatorio de la nafta y el diesel con biocombustible del 10%, o aún más, 12,5% para el 2020 (ya se ha planteado un corte voluntario del 5,75% para el 2010). (Portal de la ecología, 2007)

Este nuevo marco legislativo obliga a un aumento continuo de la capacidad instalada de producción de biodiesel para los próximos años y al consecuente suministro de la materia prima necesaria.

Dado que el costo final de un producto es fundamental para poder determinar la viabilidad de su proceso de producción, el aprovechamiento de los subproductos es muy importante puesto que permite reducir los costos.

En el caso de la producción del biodiesel, que son ésteres metílicos obtenidos por transesterificación de grasas y aceites con metanol, según el esquema que se muestra en la **figura 1.1**. (Aimaretti et al. 2008) Siendo la glicerina el principal subproducto de esta reacción; sin embargo para que sea útil es necesario que cuente con una calidad adecuada la cual permita que se utilice en otros procesos o bien pueda ser comercializada.



R= Radical oleato, linoleato, linolenato, palmitato, etc.

**Figura 1.1** Reacción de producción de biodiesel. (Aimaretti et al. 2008).

La producción de biodiesel, conduce a la formación de los productos que se separan en dos fases líquidas como puede verse en la **figura 1.2**. Además de los principales productos como son el biodiesel (color amarillo) y la glicerina (color café), definidas claramente en dos fases, se tienen diversas impurezas que deben ser eliminadas.



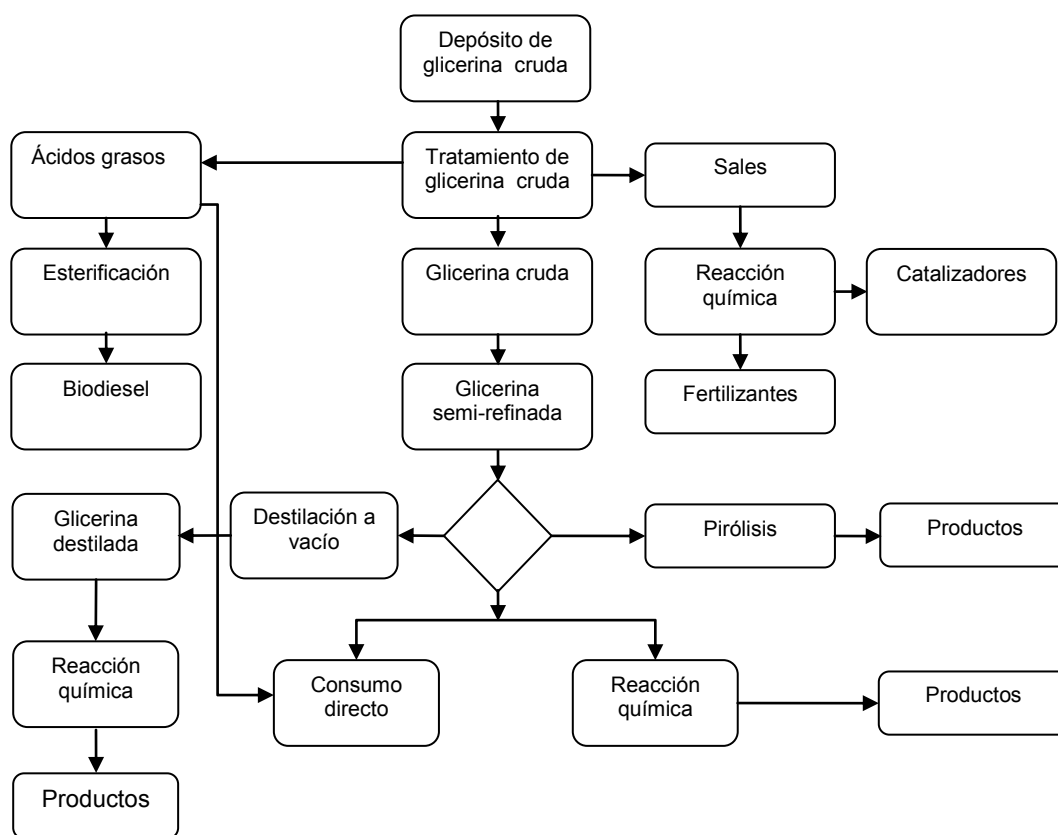
**Figura 1.2** Fases de la reacción de transesterificación.

La purificación del biodiesel se basa en el lavado y el secado del producto. La etapa de lavado se hace generalmente con la adición de agua al biodiesel o con un agente de purificación utilizado para la eliminación de la mayoría de las impurezas presentes en el biocombustibles, tales como jabón, alcohol, restos de catalizador (iones metálicos), y otros compuestos solubles que eventualmente pueden estar presentes en los biocombustibles.

La etapa de secado consiste en eliminar el agua de los biocombustibles. En el caso de las plantas de producción, la etapa de secado se hace calentando el producto a temperaturas superiores a los 100 °C para eliminar el agua mediante evaporación. En plantas más complejas la presión del sistema se reduce y el agua se retira con temperaturas inferiores a 100 ° C. En algunos casos, se sustituye el agua por un agente de limpieza anhidro como una arcilla o un silicato, que puede ser práctico para la purificación del biodiesel, ya que impiden las reacciones de saponificación y elimina la adición de agua al sistema (Grace Division, 2007).

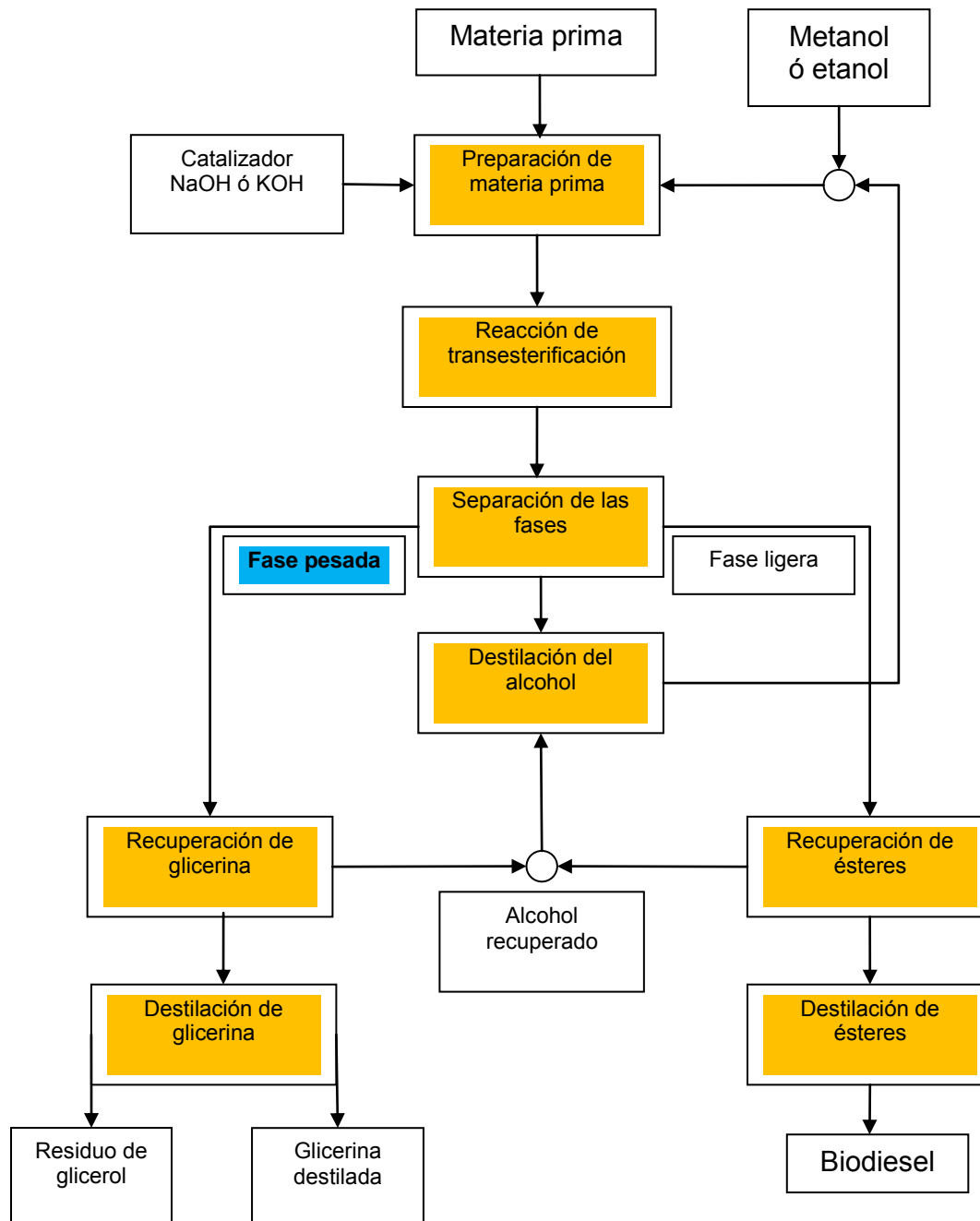


Teniendo en cuenta las características de los residuos, se desarrolló una metodología para transformar la glicerina cruda, obtenida de la reacción de transesterificación de grasa animal, a un producto vendible en lugar de un desecho. Entre las posibilidades de purificar la glicerina cruda, se presenta el diagrama de flujo en la **Figura 1.3**.



**Figura 1.3** Diagrama de flujo de algunas de las posibilidades de tratamiento de glicerina

En la **figura 1.4** se presenta el proceso de transesterificación para la producción de biodiesel (Filho, 2003).



**Figura 1.4:** Diagrama de flujo de la transesterificación (Filho, 2003).

En las **figuras 1.2 y 1.4** se muestran la fase pesada o fase de glicerina cruda, la cual es de nuestro interés debido a que este trabajo se enfoca a la purificación de dicha fase.

Diferentes autores tienen nombres distintos para la fase que contiene la glicerina, en este trabajo se adoptó el término de "glicerina cruda" para la glicerina que es separada de la reacción de transesterificación de la grasa animal; mientras que el término de "glicerina semi-refinada" se aplica cuando se lleva a cabo la extracción y el término de "glicerina refinada" se da cuando la glicerina semi-refinada es purificada.

La glicerina cruda separada de la reacción de transesterificación tiene una baja pureza. Según Van Gerpen el nivel de pureza de la glicerina cruda es de alrededor del 15%, lo cual provoca que la glicerina no cumpla con la pureza de una glicerina de valor comercial. La glicerina cruda extraída del proceso de transesterificación, contiene un gran volumen de saponificación de ácidos grasos, agua, catalizador y alcohol.

Los productos y sectores del mercado que pueden ser atendidos por las diferentes técnicas para refinar la glicerina cruda se ilustra brevemente en la **figura 1.5**. Estos son: productos farmacéuticos, los combustibles, agroquímicos, cosméticos, la industria del tabaco, entre otros mercados y productos que aún se encuentran por explorar.



**Figura 1.5** Productos que pueden contener glicerina o sus derivados.

En la actualidad, se conocen distintas aplicaciones posibles para la glicerina y sus derivados, que se comercializan según su grados de calidad; pero no existen aún propuestas de usos definidos para la glicerina obtenida como subproducto del biodiesel, debido a que ésta no cumple el estándar mínimo de calidad y su costo de purificación conduce a un producto económicamente poco viable.

Sumado a lo anterior, como resultado del creciente mercado del biodiesel, se produce un aumento inevitable en la oferta de glicerina. Sin embargo, la demanda de la misma para las aplicaciones tradicionales no aumenta de la misma forma por lo que se ha producido un exceso de oferta de glicerina en el mercado que provoca la disminución de su valor de venta.

En este sentido, la problemática actual se enfoca en el desarrollo de un método para su purificación, que permita la utilización de la glicerina obtenida como subproducto de la síntesis del biodiesel.

## **1.1 OBJETIVOS**

### **1.1.1 OBJETIVO GENERAL**

Llevar a cabo la purificación de la glicerina cruda obtenida de la reacción de transesterificación del proceso de biodiesel

### **1.1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

Desarrollar una metodología de purificación para la glicerina cruda con la finalidad de obtener una glicerina comercial.

Determinar los productos que pueden ser separados y obtenidos a partir de la purificación de la glicerina cruda.

## **CAPÍTULO 2.- MARCO TÉORICO**

### **2.1 Energía en México**

El petróleo es actualmente la fuente principal de energía en México así como en otros países, siendo ampliamente utilizado en el transporte urbano. Sin embargo, el uso de biocombustibles no se ha visto favorecido por este sector. Uno de los biocombustibles utilizados es el biodiesel, el cuál es un combustible producido a partir de energías renovables. Las fuentes renovables de energía representan una alternativa para resolver los problemas relacionados con los recursos no renovables.

Petróleos Mexicanos ha estimulado la extracción y exportación por encima de los procesos de refinamiento y petroquímica en los últimos años. La producción de gas y petróleo se ha aumentado ligeramente, pero no las refinerías y plantas petroquímicas. Al mismo tiempo, Pemex ha pagado impuestos al gobierno por alrededor de 64.33% por encima de sus propios ingresos por ventas, según el Banco de México. Como consecuencia, Pemex no tiene capacidad para reinvertir o desarrollar nuevos proyectos. Por esta razón Pemex no puede participar en el desarrollo de las energías renovables como Petrobras en Brasil y Shell en Holanda.

Pemex informó que la producción de petróleo de "Cantarell" ha representado alrededor del 60% de la producción petrolera nacional alcanzando su máximo en 2006, mientras que en el 2007 la producción empezó a decrecer. Por esta razón, el país podría enfrentar dificultades para satisfacer las necesidades de energía, lo cual provocaría que México se convirtiera en un país importador de petróleo y tecnologías para la producción de energías renovables.

### **2.1.1 Estructura del sector energético mexicano**

El sector energético mexicano se divide en tres grandes áreas (SENER; 2008<sup>1</sup>):

1.- El subsector de hidrocarburos que tiene como principal entidad a Petróleos Mexicanos (Pemex), conformada por cinco subsidiarias: Pemex Exploración y Producción (PEP), Pemex Refinación (PR), Pemex Gas y Petroquímica Básica (PGPB), Pemex Petroquímica (PPQ) y Pemex Internacional (PMI). El Instituto Mexicano del Petróleo, entidad paraestatal, da apoyo tecnológico a Pemex y labora muy cerca de éste. Además de estas entidades públicas, de acuerdo al Reglamento de Gas Natural publicado en 1995, las empresas privadas son las encargadas del transporte y distribución del gas natural.

2.- El subsector de electricidad que tiene como principal entidad la Comisión Federal de Electricidad (CFE), que genera casi el 100% de la energía eléctrica del país, además de transportar y distribuir ésta.

De acuerdo a las modificaciones a la Ley del Servicio Público de Energía Eléctrica en 1992, en el presente existen varias empresas privadas que generan energía eléctrica para CFE (Productores Independientes de Electricidad, PIE), así se abre la posibilidad de que empresas privadas importen o exporten electricidad. El Instituto de Investigaciones Eléctricas da apoyo tecnológico en materia de electricidad a las dos entidades antes mencionadas, así como a Pemex y otras entidades públicas y privadas.

3.-Existen cuatro entidades que norman y/o promueven diferentes aspectos del sector energético. La Comisión Reguladora de Energía (CRE), la Comisión Nacional de Seguridad Nuclear y Salvaguardas (CNSNS), la Comisión Nacional para el Ahorro de Energía (CONAE) y el Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ) que realiza investigaciones y desarrollos científicos y tecnológicos en el área de las aplicaciones de la energía nuclear.

La economía del país depende de los hidrocarburos (petróleo, condensados y gas natural) en un 90.85%, incluyendo la exportación de crudo.

El consumidor final más demandante es el sector transporte con 41.27% del consumo final, excluyendo al sector energético, mientras que el sector industrial, consume solamente el 28.02%.

### 2.1.2 Panorama de la energía en México

México es un país con 103,263,388 (INEGI, 2009) habitantes, que ha explotado sus pozos de petróleo, por lo que sus reservas han disminuido a lo largo de los años, como se muestra en la **tabla 2.1**, esta es una realidad que ha afectado la estabilidad económica y política del país.

**Tabla 2.1.** Reservas totales de hidrocarburos entre los años 1998-2008 (En millones de barriles de petróleo crudo equivalente).

<b>Año</b>	<b>Reservas totales de Hidrocarburos</b>	<b>Reservas probadas de Hidrocarburos</b>
1998	56,504.80	35,196.90
1999	57,741.20	34,179.50
2000	58,204.10	34,103.80
2001	56,154.00	32,614.40
2002	52,951.00	30,837.50
2003	50,032.20	20,077.30
2004	48,041.00	18,895.20
2005	46,914.10	17,649.80
2006	46,417.50	16,469.60
2007	45,376.30	15,514.20
2008	44,482.70	14,717.20

Fuente: SENER, 2008<sup>1</sup>.



En la **tabla 2.2** se pueden observar los tipos de energía que se generan en México y la cantidad consumida. En 2008, la producción de energía primaria sumó 10,500 petajoules (PJ), se redujo 0.2 % con respecto a la registrada en 2007. También se puede observar que México depende en un 62.1 % del petróleo como fuente de energía, siendo éste el porcentaje más alto (SENER, 2008<sup>2</sup>).

**Tabla 2.2.** Producción de energía primaria en PJ

Tipo de energía	Año 2007	Año 2008	Variación porcentual 2007-2008 (%)	Estructura porcentual 2007 (%)	Estructura porcentual 2008 (%)
Carbón	251.24	230.43	-8.3	2.4	2.2
Petróleo crudo	6,923.36	6,520.85	-5.8	65.8	62.1
Condensados	107.2	91.45	-14.7	1	0.9
Gas natural	2,436.30	2,745.87	12.7	23.2	26.2
Nucleoenergía	114.49	106.64	-6.9	1.1	1
Hidroenergía	268.18	386.78	44.2	2.5	3.7
Geoenergía	73.43	70.17	-4.4	0.7	0.7
Energía eólica	2.46	2.54	3.1	0	0
Gabazo de caña	99.56	99.13	-0.04	0.9	0.9
Leña	246.75	246.31	-0.02	2.3	2.3
Total	10,522.97	10,500.16	-0.2	100	100

En la **tabla 2.3** se muestran los sectores consumidores de energía durante los años 2007 y 2008 en PJ y el porcentaje que esto representa del total consumido. Así como la diferencia que existió entre un año y otro. Se muestra que el mayor consumo de energía se da en el sector de transporte incrementando éste hasta un 12.4 % para el año 2008.

**Tabla 2.3.** Principales sectores consumidores de energía en el 2007 y 2008 en PJ.

Sectores consumidores de energía	Año 2007	Año 2008	Variación porcentual 2008/2007 (%)	Estructura porcentual 2007%	Estructura porcentual 2008%
Consumo no energético total	275.08	286.31	4.1	5.7	5.6
Petroquímica de Pemex	167.76	175.03	4.3	3.5	3.4
Otras ramas	107.32	111.28	3.7	2.2	2.2
Consumo energético total	4555.51	4814.92	5.7	94.3	94.4
Residencial comercial y publico	893.03	900.84	0.9	18.5	17.7
Transporte	2158.9	5427.54	12.4	44.7	106.4
Agropecuario	134.05	144.75	8	2.8	2.8
Industrial	1369.53	1341.79	-2	28.4	26.3
Consumo final total	4830.59	5101.23	5.6	100	100

Fuente: SENER, 2008<sup>2</sup>.

En la **tabla 2.4** se observa como las fuentes de energía renovables han tenido altibajos durante su desarrollo, mientras que la **tabla 2.5** muestra la aportación de las energías renovables en la producción de energía primaria, la cual de manera general ha aumentado, con excepción de la leña. Esto puede deberse a medidas ambientales que prohíben la deforestación de áreas naturales, ya que esta forma de energía es principalmente explotada por las zonas rurales de nuestro país.

**Tabla 2.4.** Energías renovables en el Balance Energético de México en PJ.

	Año 1998	Año 1999	Año 2000	Año 2001	Año 2002	Año 2003	Año 2004	Año 2005	Año 2006	Año 2007	Año 2008
Total	9551.02	9435.81	9702.95	9778.02	9669.37	10135.95	10390.54	10691.29	10633.62	10,522.97	10,500.16
Carbón	199.41	203.85	226.7	223.2	220.27	192.89	198.85	216	230.7	251.24	230.43
Hidrocarburos	8592.15	8387.54	8644.73	8766.6	8719.08	9223.43	9429.72	99653.89	9568.38	9,466.86	9,358.16
Petróleo crudo	6562.91	6351.47	6619.79	6811.69	6798.98	7228.47	7432.56	7573.78	7304.4	6,923.36	6,520.85
Condensados	145.9	124.92	130.71	137.66	121.99	153.17	178.34	183.67	141.13	107.2	91.45
Gas natural	1883.33	1911.15	1894.24	1817.26	1798.11	1841.8	1818.81	1896.67	2122.86	2,436.30	2,745.87
Electricidad primaria	411.61	502.25	493.51	445.72	422.34	381.65	421.81	469.97	490.38	458.55	566.12
Nucleoenergía	100.47	108.26	90.33	96.7	106.97	114.87	100.63	117.88	119.42	114.49	106.64
Hidroenergía	252.96	336.15	342.07	291.82	259.05	205.06	254.39	278.43	303.55	268.18	386.78
Geoenergía	58.13	57.78	61.03	57.13	56.25	61.66	66.72	73.6	66.96	73.43	70.17
Energía eólica	0.05	0.06	0.08	0.07	0.07	0.05	0.06	0.05	0.45	2.46	2.54
Biomasa	347.87	342.17	338.01	342.49	337.68	337.98	340.17	351043	344.16	346.31	345.44
Gabazo de caña	99.28	91.98	88.04	93	88.65	89.42	92.06	103.78	96.96	99.56	99.13
Leña	248.59	250.19	249.97	249.5	249.03	248.57	248.11	247.65	247.2	246.75	246.31

Fuente: SENER, 2008<sup>2</sup>.

### 2.1.3 Problemática y Alternativas

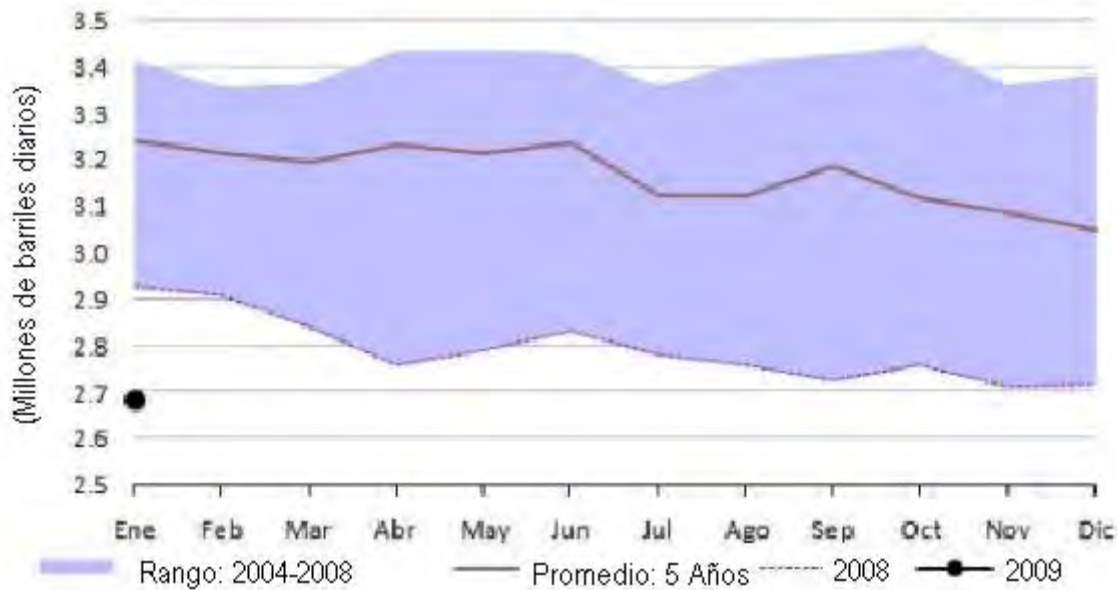
En enero de 2009 la producción de petróleo crudo promedio fue de 2,791,000 barriles diarios, 8.3 % menos que en enero de 2008, debido a que durante el periodo de enero a julio del 2008 se registró una disminución del 10 % en la cantidad de barriles diarios de crudo producido en nuestro país, con respecto al mismo periodo en el año 2007, esta problemática actual, sumada a los problemas ambientales, ha dado pie a la búsqueda de alternativas para producir energía (Ovando M. I. 2007).

Lo anterior se explica debido a la disminución del 34.1 % en la producción del Activo Integral Cantarell, con un promedio de 818 millones de barriles diarios. En 2008, éste activo aportó el 37.2% de la producción total de petróleo crudo y continúa siendo el de mayor importancia en la producción nacional. En lo que respecta a la producción mundial de crudo, en enero de 2009 fue de 71,830 miles de barriles diarios, de los cuales México aportó el 3.8%, de acuerdo con cifras de la Agencia Internacional de Energía.

En la **figura 2.1** se observa una constante caída en la producción nacional de petróleo crudo, pero el consumo energético total aumentó un 7.3 % entre los años 2006 y 2007. Si la demanda continua en aumento y la caída de la producción es constante no podemos seguir dependiendo de una sola fuente de producción de combustibles. Es importante incrementar el uso de combustibles provenientes de fuentes renovables, de manera más constante como se aprecia en la **tabla 2.5**.

**Tabla 2.5** Energías renovables en la producción de energía primaria

Fuentes Características	2005	2006	2007	2008	Variación porcentual (%) 2008/2007
Calentadores solares planos Instalados en dicho año (m <sup>2</sup> ):	100,348	96,694	154,267	165,633	7.4
Total instalados (m <sup>2</sup> ):	742,992	839,686	993,953	1,159,586	16.7
Eficiencia promedio:	50%	50%	50%	50%	-
Radiación solar promedio (kJ/m <sup>2</sup> -día):	18,841	18,841	18,841	18,841	-
Disponibilidad de calor solar primario (PJ):	5.11	5.775	6.836	7.974	16.6
Generación (PJ):	3.507	3.913	4.525	5.584	23.4
Módulos fotovoltaicos					
Instalados en dicho año (kW):	515	1,056	901 872	-	3.2
Total instalados (kW):	16,577	17,633	18,534	19,406	4.7
Horas promedio de insolación (hrs./día)	6	6	5.2	5.2	-
Factor de planta:	25%	25%	25%	25%	-
Disponibilidad primaria de energía solar (PJ):	0.91	0.97	1.02	1.067	4.6
Generación (PJ):	0.0327	0.0347	0.0319	0.0334	4.7
Aerogeneradores de electricidad					
Instalados en dicho año (kW):	5	8	12	85,000	> 100%
Total instalados (kW):	2,542	2,550	2,562	87,562	> 100%
Factor de capacidad medio:	40%	40%	40%	40%	-
Generación (PJ):	0.0321	0.0322	0.0323	1.104	> 100%
Aerobombas de agua (papalotes de agua)					
Instalados en dicho año (kW):	4	5	7	7	-
Total instalados (kW):	2,176	2,181	2,188	2,195	0.3
Factor de capacidad medio:	25%	25%	25%	25%	-
Generación (PJ):	0.0172	0.0172	0.0172	0.0173	-



**Figura 2.1.** Producción Nacional de Petróleo Crudo (SENER, 2007).

México es un gran productor de energía primaria y un exportador neto de la misma. De hecho, como se reporta en el Balance Nacional de Energía producimos 10,500 petajoules (energía primaria) y consumimos 7,314 petajoules en el año 2008, lo que permitió una exportación del 33 por ciento de la energía primaria que producimos.

Sin embargo, reducir nuestra dependencia en las actuales fuentes primarias de energía nos permitirá fortalecer la seguridad energética de la nación. La diversificación de las fuentes primarias de energía son fundamentales para una política energética seria y las energías renovables presentan ventajas en este sentido. La bioenergía es un área que debe ser explorada y es necesario que sea impulsada su participación en la matriz energética nacional.

Si bien es verdad que la presencia de estas alternativas de energía ha existido desde hace muchos años, ahora se ha vuelto necesario hacer a estas alternativas verdaderamente viables para desarrollarlas en todo el mundo.

El desarrollo de la industria ha dependido de los combustibles fósiles, debido a que su costo de producción es más bajo, por lo que ha desplazado a otras fuentes de energía.

Actualmente se ha incrementado la preocupación por la posible extinción a mediano plazo de las reservas fósiles y la preocupación por el medio ambiente, lo que ha modificado la situación y ha aumentado el interés en la búsqueda de nuevas fuentes de energía.

Por esta razón es necesario plantear alternativas energéticas, ya que el depender de una fuente no renovable como es el combustible fósil, limita la capacidad de producción de energía en un futuro no muy lejano.

La propuesta radica en hacer rentable la producción del biodiesel, con el fin de utilizar energías renovables, ya que éstas tienen ventajas como:

- Contribuir a solucionar los problemas de cambio climático.
- Diversificar el mercado energético.
- Posicionarse estratégicamente en el mercado, desarrollando una nueva industria energética.
- Garantizar la seguridad energética y la diversidad del suministro energético.
- Reducción de los costos en los equipos de energías renovables.

Además el uso de las energías renovables representa:

- Nuevas fuentes de empleo.
- Mayores exportaciones.
- La reactivación de muchas industrias tradicionales.
- Fortalecimiento del aparato científico-técnico del país ya que alentaría la vinculación de la industria con los centros de investigación y desarrollo tecnológico.

## **2.2 Biodiesel**

El biodiesel es una alternativa cada vez más común como energético, debido a que la escasez y el impacto ambiental que representan los energéticos fósiles va en aumento, por lo que la producción de este bioenergético está basada en la sustentabilidad de su producción.

Se denomina biodiesel (metil-éster de ácidos grasos), al producto resultante de la reacción química entre los aceites vegetales con alcoholes como el metanol o el etanol mediante la transesterificación.

El biodiesel sustituye como combustible limpio y renovable a los derivados del petróleo, concretamente al diesel, ofreciendo ventajas sustentables ya que reduce las emisiones de gases que provocan el efecto de invernadero, por ejemplo, el uso de una tonelada de biodiesel, evita la producción de 2.5 toneladas de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) y elimina las emisiones de SO<sub>2</sub> si se usa el biodiesel al 100% en los motores, evitando de esta manera las lluvias ácidas. (World Watch Energy Agency, 2004).

La producción mundial de biodiesel desde 1993 a 2003 creció a una tasa del 28.5 % anual, de 38 a 467 millones de galones, mientras la producción de bioetanol creció a una tasa del 6.7% anual en el mismo periodo de tiempo, alcanzando en el año de 2003, los 5 mil 770 millones de galones (Brandini, 2008).

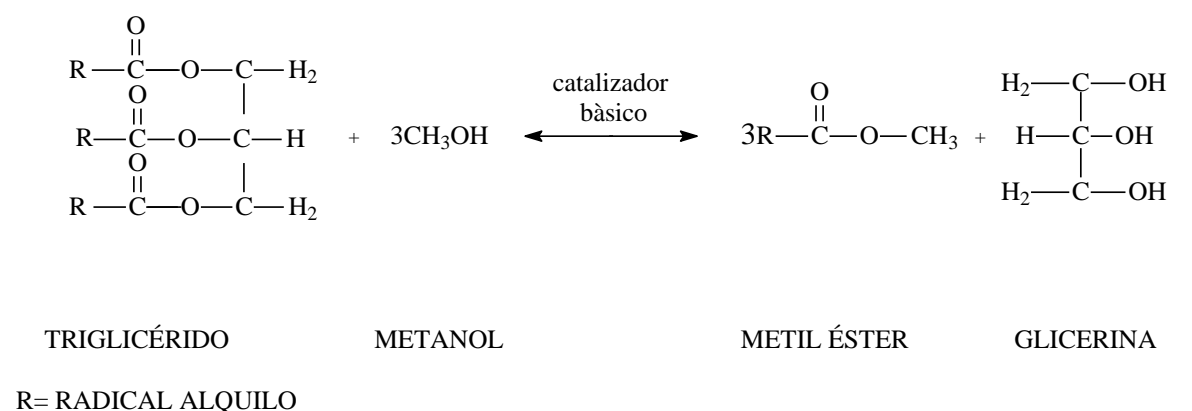
Los orígenes del biodiesel se remontan a la invención del motor diesel por Rudolf Diesel quién entre los años de 1889 y 1895 desarrolló el motor de ignición por compresión conocido como "El motor diesel". En un inicio la combustión de motor se hacía con una gran variedad de aceites, incluido el aceite destilado de petróleo y el aceite de cacahuete (Joshua y Kaia Tickell, 1999).

En la región norte de Europa se vio que era mucho más económico fabricar combustible para motores de compresión a base de petróleo, que obtener este tipo de combustible a partir de cultivos de oleaginosas, dado que el rendimiento de



éstas últimas era pobre en términos de la relación entre la energía usada para cultivar plantas de aceite vegetal y la energía proporcionada por dicho aceite una vez tratado. Desde entonces, las modificaciones que se habían hecho al motor se enfocaron al funcionamiento de éste utilizando aceites menos viscosos que el aceite vegetal, es decir, los obtenidos del petróleo.

El biodiesel es un combustible generado a partir de aceites vegetales o grasas animales mediante un proceso químico llamado transesterificación. Para llevarlo a cabo se utiliza un alcohol y un catalizador obteniendo glicerina y biodiesel como productos de la reacción (Gutiérrez, G. F., 2006). La forma general de la reacción de transesterificación se muestra en la **figura 2.2**.



**Figura 2.2.** Reacción de transesterificación para producir biodiesel.

La materia prima para producir el aceite utilizado para la producción de biodiesel en algunos casos puede ser utilizada como comestible. Al biodiesel producido con aceite proveniente de productos comestibles como el maíz y la soya se les llama biodiesel de primera generación mientras que al biodiesel producido de materia prima no comestible como el aceite de *Jatropha* se denomina biodiesel de segunda generación.

Las características específicas del biodiesel (100%) se establecen en la norma ASTM D6751-08. El biodiesel no únicamente puede ser utilizado como combustible al 100%, sino que se puede utilizar en proporciones del 5%-20% en volumen con diesel de petróleo, como un aditivo a los combustibles fósiles, a los cuales les proporciona lubricidad (Quigley R., 2007).

### **2.2.1 Biodiesel en México**

La producción de biodiesel a escala comercial puede ser factible en México en el mediano plazo de realizar acciones integrales que deben incluir aspectos técnicos, económicos y ambientales, mediante acuerdos pactados con el sector agrario, agroindustrial así como un esfuerzo importante en investigación y desarrollo tecnológico.

El biodiesel puede producirse a partir de una gran variedad de cultivos oleaginosos, de grasas animales, aceites y grasas recicladas. Se han estudiado como insumos para este combustible a la semilla de colza, soya, jatropha, girasol, y cártamo, así como el uso de grasa animal y aceite reciclado. (SENER, 2006).

El análisis económico muestra que en todos los casos los precios de producción del biodiesel son mayores que el costo de oportunidad del diesel comercializado por Pemex. En este sentido, la situación en México no es muy diferente de la de otros países, pero es más evidente dado el bajo costo del diesel de petróleo, el cual cuenta incluso con subsidios especiales dentro del sector agrícola.

Los costos de producción del biodiesel tienen un rango de entre \$5.3 a \$12.4 pesos por litro equivalente. Los cultivos más competitivos son la palma, girasol y soya. La jatropha es promisorio pero debe resolverse el problema de los contaminantes en la glicerina y otros subproductos generados en el proceso. Los costos de los insumos agrícolas entre el 59% y 91% de los costos de producción del biodiesel. En muchos casos, como la soya, estos costos dependen en gran medida de la posibilidad de vender los subproductos agrícolas.

De manera inmediata, la introducción del biodiesel en México podría basarse sobre todo en el uso de materias primas de bajo costo como aceites y grasas recicladas. En el mediano plazo se requerirán esquemas de incentivos para la introducción del biodiesel de manera masiva a fin de permitir la sustitución de

entre el 2 % y 5 % del diesel de petróleo después del 2012. Para lograr estas metas se necesita un plan de desarrollo del mercado de este combustible que contemple aspectos como: establecer de manera inmediata el marco legal por ejemplo, una directiva de biodiesel con metas claras, estándares nacionales para este combustible e incentivos a la producción agrícola y comenzar a desarrollar una industria nacional de producción de biodiesel, incluyendo actividades de capacitación, investigación y desarrollo. Asimismo, se necesita aumentar de manera muy significativa el área de cultivos oleaginosos, puesto que nuestro país no cubre actualmente ni siquiera la demanda de aceites comestibles (SENER, 2006).

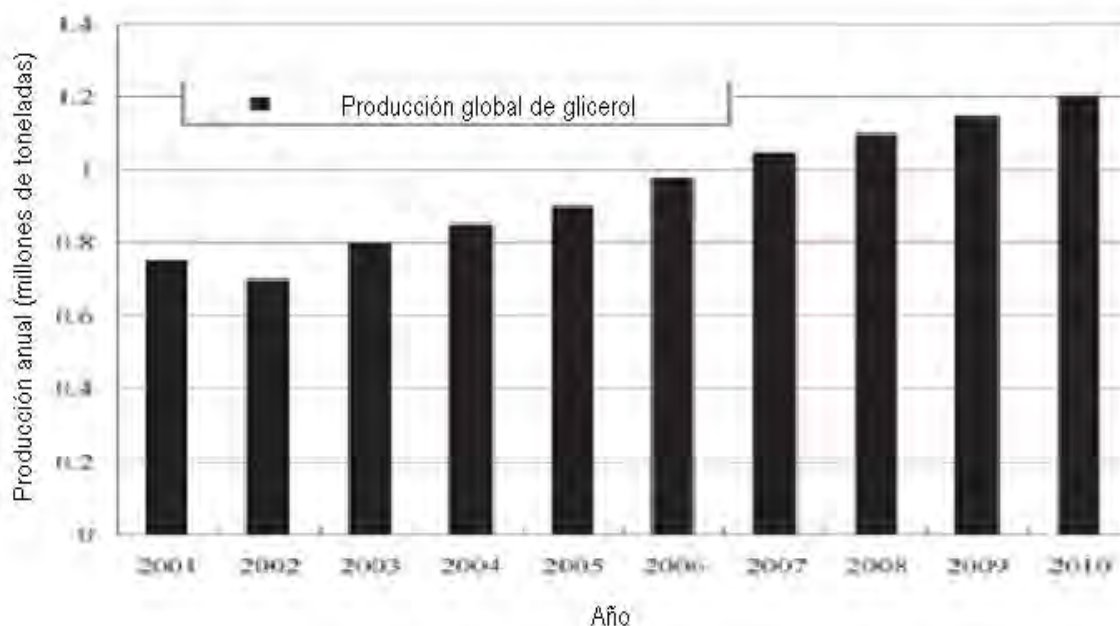
### **2.3 Producción industrial de glicerol**

El glicerol se puede encontrar en forma natural como ésteres de ácidos grasos y también como intermediario en el metabolismo de los organismos vivos tradicionalmente, el glicerol es obtenido como subproducto en cuatro diferentes procesos: fabricación de jabón, producción de ácidos grasos, producción de grasas y fermentación microbiana (Kirk-Othmer, 2001).

El glicerol se puede obtener a partir de biomasa mediante la hidrólisis o metanólisis de los triglicéridos. Las reacciones para la transformación directa de aceites vegetales y grasas animales en metilesteres y glicerol son ya conocidas; sin embargo, para llevar a cabo la producción de biodiesel se ha tenido que investigar y desarrollar durante los últimos 10 años el proceso para obtener este biocombustible, el cuál ha sido obtenido mediante la transesterificación de triglicéridos, usando aceites vegetales como la rabina soya y girasol. (Chowdury J. y Fouky K., 1993; Meher L., 2006).

El glicerol se genera normalmente en una relación de 1 mol de glicerol por cada 3 moles de metilester sintetizados; es decir aproximadamente 10 % en peso del total del producto. (McCoy M., 2006).

De acuerdo a una proyección realizada por Procter & Gamble se espera que la producción de biodiesel vaya en aumento, como se muestra en la **figura 2.3** por lo que los mercados han reaccionado debido a que se tiene una creciente disponibilidad de glicerol. Aunque la producción global del biodiesel es aún limitada por lo que el precio del glicerol ha caído rápidamente lo cuál podría desestabilizar el mercado de productos oleoquímicos. Estudios han demostrado que el mercado del glicerol es muy limitado por lo que un aumento en la producción de biodiesel causaría una disminución del 60% de su valor actual.



**Figura 2.3** Proyección global de la producción de glicerol estimada por Procter & Gamble.

Por otra parte, de acuerdo a pronósticos económicos se ha demostrado que los costos de producción netos del biodiesel pueden reducir de 0.63 dólares por litro a 0.35 dólares por litro, al considerar el valor agregado del subproducto, que en este caso es el glicerol (Tyson et al. 2004).

## **2.4 Glicerol y su mercado.**

Los precios de la glicerina refinada han permanecido casi sin cambios durante los últimos años, mientras que la saturación del mercado con glicerina cruda ha hecho caer vertiginosamente sus precios. Por esto, últimamente han estado aumentando los usos alternativos para la glicerina cruda y la capacidad para refinarla.

A partir de 2006 la sobreoferta obligó a los productores de biodiesel a que recibieran precios de venta de hasta dos centavos de dólar por libra o incluso menores precios por el subproducto crudo. Aunque para mediados de 2007 ya se alcanzaron precios de entre seis y diez centavos por libra de glicerina sin refinar (Ito *et al.* 2005). Además, el mercado y los precios de la glicerina refinada se han mantenido fuertes, con una recuperación de 30 a 40 centavos por libra, dependiendo de la calidad y grado de pureza (Ito *et al.* 2005).

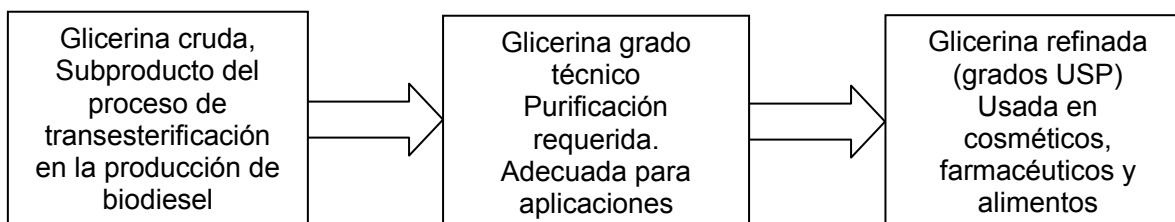
El mercado de la glicerina cruda seguirá siendo débil en la medida en que se tengan disponibles grandes existencias de este componente no refinado. Una alternativa para generar valor a esta corriente y quizá la más elemental de todas es su refinación en glicerina técnica, grado alimentario o farmacéutico. Por otro lado, se están desarrollando usos alternativos para este abundante biomaterial.

Una vez comercializadas estas tecnologías, se aumentaría el potencial para mejorar la economía de la producción del biodiesel. Estos proyectos van desde la producción de etanol a partir de glicerina cruda (Ito *et al.* 2005) hasta el análisis del valor nutritivo de la glicerina en la alimentación del ganado (Groesbeck *et al.* 2008).

Diferentes revisiones sobre las rutas de transformación de glicerol han mostrado la importancia comercial de la glicerina y su potencial como posible materia prima para sintetizar componentes de valor agregado como son los obtenidos por oxidación, hidrogenólisis, eterificación, pirolisis y gasificación, así como las rutas de transformación biotecnológica (Duane, 2007; Zheng, Chen y Shen, 2008; Da-Silva, Mack y Contiero, 2009).

## 2.5 Tipos de glicerina

Comercialmente se pueden encontrar tres tipos principales de glicerina en función de su grado de pureza: glicerina cruda, glicerina grado técnico y glicerina refinada (grado USP). La **Figura 2.4** presenta los tres tipos, así como las concentraciones de glicerol que cada una contiene y el tipo de aplicaciones para las cuales son efectivas.



**Figura 2.4** Calidades de la glicerina

Fuente: (Posada, Cardona y Cetina, 2009)

La **Tabla 2.6** presenta algunas propiedades fisicoquímicas del glicerol como un punto de referencia para comparar las diferentes calidades de la glicerina, mientras que la **Tabla 2.7** resume las principales especificaciones de calidad y los umbrales para los contaminantes presentes en estas glicerinas.

**Tabla 2.6** Principales propiedades físicas del glicerol

Apariencia	Incoloro a marrón	Densidad de vapor	3.17 (aire = 1)
Solubilidad en agua	Soluble	Punto de <i>flash</i>	> 160 °C
Olor	Inodoro a suave	Punto de ebullición	290 °C
Gravedad específica	1.26 (agua = 1)	Punto de fusión	17.9 °C
Presión de vapor	0.0025 mm Hg a 50 °C	Peso molecular	92.1 g mol <sup>-1</sup>

Fuente: (Posada, cardona y cetina, 2009)

**Tabla 2.7** Especificaciones de calidad para cada grado de glicerina

Propiedades	Glicerina cruda	Glicerina grado técnico	Glicerina refinada grado USP (99.7%)
Contenido de glicerol	40%-88%	98% mín.	99.7%
Ceniza	2% máx.	NA	NA
Contenido de humedad	NA	2% máx.	0.3% máx.
Cloruros	NA	10 ppm máx.	10 ppm máx.
Color	NA	40 máx. (Pt-Co)	10 máx. (APHA)
Gravedad específica	NA	1.262 (a 25 °C)	1.2612 mín.
Sulfato	NA	NA	20 ppm máx.
Análisis	NA	NA	99%-101% (base seca)
Metales pesados	NA	5 ppm máx.	5 ppm máx.
Componentes clorados	NA	30 ppm máx.	30 ppm máx.
Residuos de ignición	NA	NA	100 ppm máx.
Ácidos grasos y esterres	NA	1 máx.	1.000 máx.
Agua	12% máx.	5% máx.	0.5% máx.
pH (solución 10%)	4-9	4-9,1	NA
Residuos orgánicos	2% máx.	2% máx.	NA

Fuente: (SRS Engineering Corporation, 2008).

La glicerina cruda contiene una gran cantidad de metanol, agua, jabones y sales. Normalmente tiene un contenido de glicerol entre 40% y 88% en peso. La glicerina cruda es el subproducto obtenido durante el proceso de producción de biodiesel.

La glicerina grado técnico es un producto de alta pureza con la mayoría de sus contaminantes completamente removidos. La glicerina grado técnico está libre de metanol, jabones, sales y otros componentes extraños.

La glicerina refinada es un producto de calidad farmacéutica adecuada para usarla en alimentos, cuidado personal, cosméticos, productos farmacéuticos y otras aplicaciones especiales.

## 2.6 Caracterización de las glicerinas

La glicerina cruda posee un valor muy bajo en el mercado a causa de sus impurezas. La composición de esta glicerina varía dependiendo de la materia prima utilizada y de las condiciones del proceso de producción de biodiesel. La composición química de las diferentes grasas y aceites utilizados para fabricar biodiesel presentan algunas diferencias entre sí. Cada molécula de grasa o aceite contiene un esqueleto de tres carbonos y cada uno de esos carbonos tiene acoplada una cadena de ácidos grasos. Estas cadenas son las que reaccionan con el alcohol durante la producción de biodiesel.

Las grasas y aceites generalmente contienen más de diez tipos de ácidos grasos, los cuales tienen entre 12 y 22 carbonos, pero los que están en mayor proporción presentan cadenas entre 16 y 18 carbonos. Algunos de estos ácidos grasos son saturados, monoinsaturados y poliinsaturados (Belén-Camacho, 2004). Dentro de los límites de las especificaciones, los diferentes grados de saturación pueden afectar algunas propiedades del biodiesel como combustible. Estas características deben ser tenidas en cuenta al elegir la materia prima que se va a utilizar. Un biodiesel “perfecto” se obtendría sólo a partir de ácidos grasos monoinsaturados. **La Tabla 2.8** presenta el perfil de ácidos grasos para los aceites vegetales de mostaza (variedades IdaGold y PacGold), colza, canola, crambe, soja y para un aceite de desecho de cocina (*waste vegetable oil* [WVO]) (Thompson, 2006).

**Tabla 2.8** Perfil de ácidos grasos de los aceites vegetales y usados

Composición (% en peso)							
Ácidos grasos	IdaGold	PacGold	Colza	Canola	Soja	Crambe	WVO
Palmítico (16:0)	2,8	3,1	2,9	4,5	10,7	2,0	18,7
Estearico (18:0)	1,0	1,6	1,0	1,8	4,3	0,9	6,3
Oleico (18:1)	24,8	23,9	13,7	60,7	24,9	17,9	40,5
Linoleico (18:2)	10,3	21,6	11,8	19,1	51,6	8,1	28,0
Linolénico (18:3)	9,4	9,9	7,5	9,5	7,3	4,5	1,5
Eicósico (20:1)	10,7	12,1	8,7	1,8	0,2	3,7	...
Erúcico (22:1)	34,7	22,1	48,5	0,9	...	54,1	...



La glicerina cruda se ha usado como aditivo o suplemento para la alimentación de animales (Groesbeck *et al.* 2008). Los análisis nutricionales han mostrado que las glicerinas obtenidas a partir de aceites de primer uso son principalmente carbohidratos, las cuales pueden mezclarse con las comidas de alto contenido proteínico para ser utilizadas como suplemento alimenticio. Por otro lado, la glicerina obtenida a partir de los WVO, tienen un mayor contenido de grasa, por lo que es más útil como complemento de la grasa. Pero el mercado del glicerol es muy amplio, al igual que sus aplicaciones más tradicionales, ya sea como aditivo o como material crudo, como se muestra a continuación.

## **2.7 Purificación del glicerol**

En la práctica, la pureza del glicerol es una opción económica en la producción del biodiesel, lo cual representa un reto tecnológico. Actualmente, la mayoría de las plantas del biodiesel utilizan un sistema de catálisis homogéneo operado mediante lotes o de manera continua, las cuáles al llevar a cabo el proceso de transesterificación producen como subproducto un glicerol que contiene metanol, agua, sales inorgánicas (residuo de catalizador), ácidos grasos, mono -, di- y triglicéridos sin reaccionar, metilesteres y material orgánico no-glicerol (mong) dependiendo del proceso del biodiesel (Yori *et al.* 2007; Chiu *et al.* 2005).

Como tal el glicerol crudo tiene una pureza estimada del 50% por lo que son pocas las aplicaciones directas con las que cuenta provocando un valor bajo y su disposición es difícil debido al contenido de metanol que presenta se considera éste es un residuo peligroso.

Otros tratamientos para los subproductos del glicerol generalmente implican la neutralización y el reciclaje para quitar el exceso de metanol, catalizador y jabón (Chiu *et al.* 2005). Una opción es utilizar el hidróxido de potasio como catalizador en la reacción y ácido fosfórico para neutralizar formando una sal de potasio, la cuál puede ser utilizada como fertilizante. Seguido de la acidulación y separación

de los ácidos grasos libres, el metanol en el glicerol puede ser removido por evaporación usando vacío. Dependiendo del tipo de proceso de separación utilizado, la pureza final del glicerol es de 80 –95 % (Bournay et al. 2005)

El glicerol crudo se vende típicamente a la industria de refinación de glicerol a un bajo precio. La mayoría del glicerol (97%) usado es producto de la industria de refinación del glicerol con una pureza de más del 97%; sin embargo, usando una destilación a vacío ó intercambio iónico se puede obtener una pureza del 99.5% al 99.7% aunque estos procesos son caros y comúnmente las plantas pequeñas de biodiesel consideran el glicerol como desecho.

Recientemente ha demostrado que al usar catalizadores de ácidos de Lewis se reducen las sales ácidas por lo que el costo de biodiesel se reduce y se obtiene una mayor calidad en los ésteres y el glicerol que se pueden separar posteriormente (Di Serio et al., 2005)

Por otra parte el Instituto de Petróleo Francés (Institut Français du Pétrole, IFP) anunció la construcción de una planta de biodiesel con una capacidad de 160,000 toneladas por año de biodiesel, la cual se basaría en un proceso de catálisis heterogéneo, ya que de acuerdo a las pruebas experimentales preliminares realizadas en la planta piloto, han demostrado que es posible producir biodiesel y glicerol puro al 98%, libre de cualquier contaminante (Bournay et al., 2005).

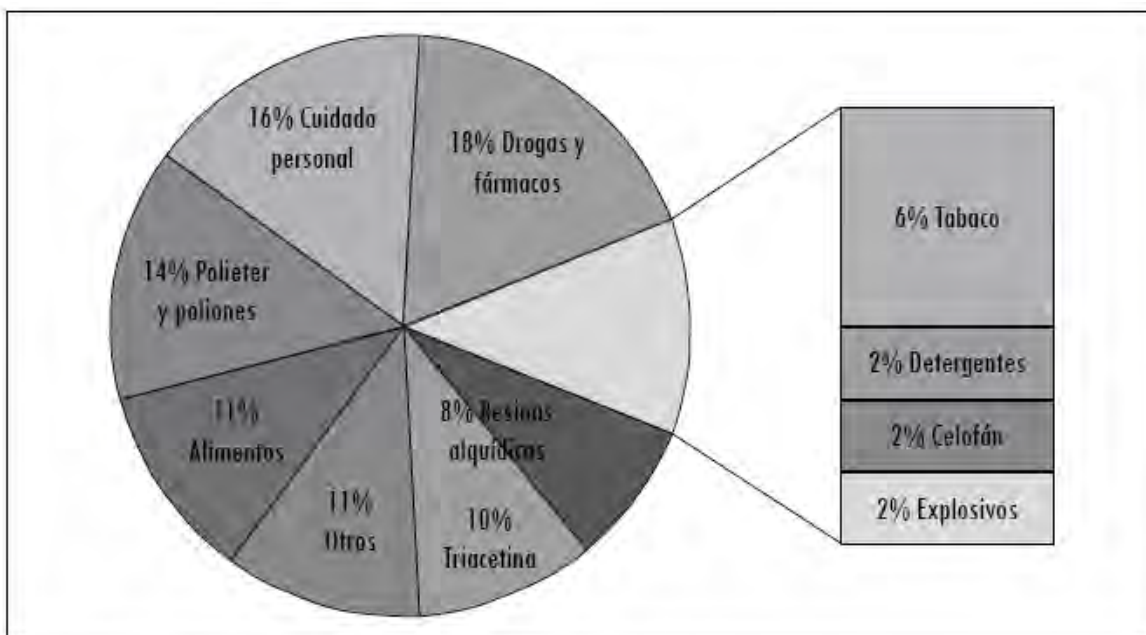
A pesar de estos avances, la producción proyectada de glicerol crudo durante los próximos 5 años excederá la demanda comercial actual del glicerol purificado y por lo tanto, el glicerol crudo se venderá como materia prima para los usos tradicionales tales como farmacéutico, cosméticos y el sector alimenticio, lo cuál no resulta una buena opción para la industria del biodiesel.

Los nuevos procesos para obtener una alta purificación del glicerol son necesarios, así como el glicerol con una alta pureza para de esta manera realizar los procesos de catálisis selectiva.

## 2.8 Usos del glicerol

Las aplicaciones comerciales tradicionales del glicerol están relacionadas con su uso como aditivo o como material crudo, en productos alimenticios, tabaco, fármacos, para la síntesis de trinitroglicerina, resinas alquídicas y poliuretanos (Posada, Cardona y Cetina, 2009), como muestra la **Figura 2.5**

**Figura 2.5** Principales usos del glicerol



Fuente: (Pagliario, 2008).

Actualmente la cantidad de glicerol que se destina a aplicaciones técnicas es de alrededor de 160,000 toneladas y se espera un crecimiento anual de 2,8% (Yazdani y González, 2007).

Hay una gran variedad de sectores que utilizan el glicerol, entre las que se encuentra el sector alimenticio, farmacéutico, cosmético, lubricantes, etc. Por lo que a continuación se describirán con más detalle cada uno de los sectores.

Sector alimenticio: El glicerol como alimento, es fácil de digerir y no es tóxico, se utiliza como saborizante y colorante de productos. Además el glicerol es usado como solvente, agente humectante e ingrediente del almíbar. En dulces y helados,

el glicerol retarda la cristalización del azúcar y es usado como medio de transferencia de calor en contacto directo con los alimentos congelados y es usado como lubricante en maquinaria usada para el procesado de alimentos.

Además, los poligliceroles y los ésteres de poliglicerol han incrementado su uso en los alimentos, particularmente en mantecas y margarinas.

#### Farmacia:

Se emplea el glicerol en medicamentos para la tos y anestésicos (como solución de glicerol-fenol), tratamientos de oído y medios de cultivo bacteriológico.

Sus derivados son utilizados como tranquilizantes, por ejemplo la nitroglicerina es un vasodilatador en espasmos coronarios y el glicerol de almidón es usado en ungüentos.

#### Cosméticos:

El glicerol en el área de cosméticos, es usado en muchas cremas y lociones para mantener la piel suave y reemplazar la humedad de la piel. Es ampliamente usado en las pastas dentales para mantener la suavidad deseada, la viscosidad y dándole brillo a la pasta.

#### Tabaco:

En el proceso del tabaco, el glicerol forma una parte importante de la solución esparcida sobre el tabaco antes de que las hojas sean cortadas en tiras y empacadas. Junto con otros agentes saborizantes, es aplicado en un porcentaje del 2.0 % en peso al tabaco, para evitar que las hojas se vuelvan quebradizas y se desmoronen durante el proceso. Permaneciendo en el tabaco, el glicerol ayuda a retener la humedad previniendo que se seque, e influencia el quemado del tabaco.

Es usado también en el procesado de goma de mascar de tabaco para añadirle dulzura, prevenir la deshidratación y como plastificante en los papeles de los cigarros.

#### Materiales para empacar y envolver:

En las envolturas para carne y tipos especiales de papeles, como papel a prueba de grasa, se añade el glicerol como plastificante para darles flexibilidad y

elasticidad; ya que el glicerol es completamente compatible con los materiales usados, por lo que es absorbido por ellos y no se cristaliza o volatiliza apreciablemente.

#### Lubricantes:

El glicerol puede ser usado como lubricante en lugares donde no se recomienda el uso del aceite. Se recomienda para compresores de oxígeno porque es más resistente a la oxidación que los aceites minerales. También se usa como lubricante en bombas expuestas a fluidos como gasolina o benceno, que se pueden disolver en lubricantes aceitosos.

En alimentos, farmacia y manufactura cosmética, donde hay contacto con el lubricante, el glicerol puede ser usado para remplazar los aceites. El glicerol es usado como lubricante frecuentemente por su alta viscosidad y habilidad para fluir a bajas temperaturas, lo que lo hace invaluable sin modificaciones.

Para incrementar su poder lubricante, se dispersa en el polvo de grafito finamente dividido. Su viscosidad se puede disminuir adicionando agua, alcohol o glicoles y se puede incrementar por medio de polimerización o mezcla con almidón; las pastas con estas composiciones se pueden utilizar en empaques de juntas de tuberías, en líneas de gas o aplicaciones similares.

#### Juntas y productos de corcho:

Las láminas y juntas hechas de corcho y pegamento, requieren un plastificante que posea algo de acción humectante para que puedan ser flexibles y elásticos. El glicerol es usado porque tiene una baja presión de vapor, no es extraído con aceites y gasas, es absorbido realmente por el corcho y es compatible con el pegamento. Además para tapones sellantes que entran en contacto con los alimentos, se necesita cumplir con la no toxicidad que posee el glicerol.

## 2.9 Productos químicos de valor agregado a partir del glicerol

El glicerol puede ser producido comercialmente por la fermentación de azúcares como la glucosa y la fructosa ó como subproducto de la conversión industrial de lignocelulosa en etanol (Rogers et al., 2005). Análisis técnicos y económicos muestran que la coproducción de glicerol con etanol reduce los costos de producción y aumenta las ganancias ( Wyman, 2003; Landucci et al., 1994). Por lo tanto, utilizar glicerol para la síntesis de productos químicos de valor agregado es de gran importancia industrial, no sólo porque se puede formar glicerol en grandes cantidades durante el proceso de biodiesel, sino porque también el glicerol es un comestible no tóxico además de ser un compuesto biosustentable y biodegradable (Chiu et al., 2005; Bournay et al., 2005).

En el pasado, la mayoría de los productos se basaron en glicerol no-modificado ó glicerol con simples modificaciones como la producción de compuestos químicos más complejos y más costosos. Actualmente, el bajo costo del glicerol puede permitir grandes oportunidades en diferentes mercados como son los polímeros, éteres y otros compuestos finos. Desde un punto de vista técnico, el glicerol tiene una estructura multifuncional y propiedades que pueden ser adaptadas por varias reacciones como se muestra en la **figura 2.6**

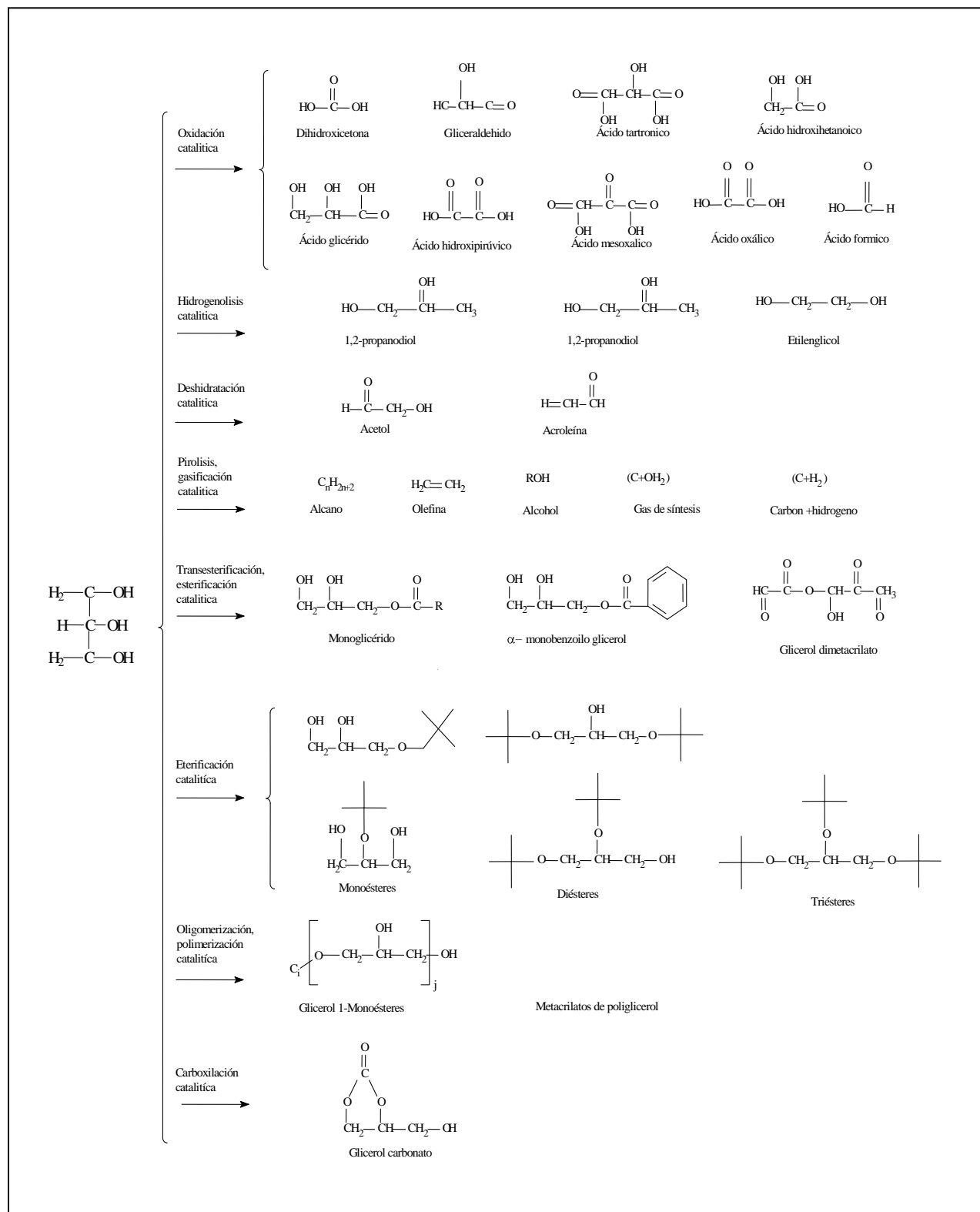


Figura 2.6 Reacciones a partir del glicerol

En un futuro cercano, la conversión potencial de los recursos renovables en productos básicos comerciales que pueden facilitar la sustitución de los productos derivados del petróleo. Por otra parte, la conversión de glicerol a hidrógeno ó gas pueden contribuir aún más al uso de las energías limpias renovables, por lo que está claro que un gran número de productos químicos puede derivarse del glicerol. En lo que esto respecta, la catálisis representa una tecnología química con un enfoque limpio o verde en la activación y utilización de glicerol.

Recientemente, una serie de nuevos procesos de conversión catalítica han transformado el glicerol en sustancias químicas útiles como se reporta en la literatura.

Esta revisión examina los acontecimientos más recientes de la conversión catalítica selectiva del glicerol a productos químicos prometedores y combustibles. Trabajos previos han mostrado un gran potencial para el establecimiento de una variedad de nuevos procesos catalíticos y de los productos de glicerol. Como una consecuencia de esto existen nuevas oportunidades y desafíos para la investigación y la industria para mejorar tanto los materiales catalíticos y las tecnologías necesarias para la transformación eficiente de glicerol en productos comerciales.

## **2.10 Oportunidades y desafíos para el glicerol**

La utilización de glicerol para la síntesis de productos químicos de valor agregado es un tema de gran interés industrial debido a que durante la producción de biodiesel a partir de triglicéridos naturales se pueden formar grandes cantidades de glicerol, el cuál es considerado como un residuo por lo que es necesario que éste sea utilizado.

Su utilización eficaz será un factor clave que puede promover la comercialización del biodiesel así como su desarrollo, además es también una parte del desafío global dirigido a mejorar la producción de sustancias químicas comerciales a



través de la transformación catalítica de recursos biosustentables empleados como sustitutos de los combustibles fósiles y productos químicos de calidad.

Hay una gran variedad de procesos posibles para la conversión de glicerol en productos químicos útiles. Como es el caso de la oxidación del glicerol, la cuál ha sido ampliamente estudiada en los últimos años, especialmente en el ámbito académico. Aunque en la mayoría de los casos, una buena selectividad hacia los productos deseados con una conversión alta de glicerol sigue siendo difícil debido a la funcionalidad de la molécula de glicerol con los grupos hidroxilo debido a la falta de catalizadores óptimos o a que se desconocen las condiciones óptimas de reacción.

Sin embargo, se han llevado a cabo muchas investigaciones sobre la oxidación, esterificación y transesterificación del glicerol a productos más valiosos, mientras que los estudios realizados para la hidrogenólisis y carboxilación del glicerol son pocos. Algunos procesos se han utilizado industrialmente desde hace décadas, como es el caso de los ésteres grasos del glicerol, donde los catalizadores utilizados son generalmente homogéneos. Al igual para la deshidratación catalítica del glicerol a la acroleína se utiliza un proceso de catálisis homogénea. Estos procesos catalíticos homogéneos causan una grave contaminación, corrosión y elevados costos de producción. Nuevos catalizadores sólidos estables bajo condiciones de reacción son altamente deseables para el futuro.

Hasta el momento se han realizado extensos estudios y algunos resultados alentadores en el desarrollo de nuevos procesos catalíticos para la conversión de glicerol, donde sólo un pequeño número de catalizadores han sido probados aunque las condiciones de reacción aún no han sido completamente optimizadas sobre catalizadores específicos. Por esta razón, hay un gran desafío por aumentar la selectividad y el rendimiento, lo cual presenta una excelente oportunidad a los investigadores en catálisis y nanomateriales para encontrar catalizadores de alta actividad específicamente para la conversión de glicerol a productos útiles. Los

catalizadores homogéneos necesitan ser sustituidos ó remplazados para evitar problemas derivados de la separación y purificación de los productos.

Además, los productos químicos de valor agregado tales como glicidol (2,3-epoxi-1-propanol) pueden ser particularmente interesantes, ya que este producto químico ha sido convencionalmente sintetizado a partir de la epiclorhidrina un producto de la clorinación de alcohol alílico. La conversión de glicerol a carbonato de glicerol es una ruta alternativa significativa económica para la producción de glicidol.

Esto tendría una enorme implicación para poder reducir el costo del glicidol así como la gama de productos que se producen a partir de éste. Epiclorhidrina, que en el pasado se utilizó para producir glicerol, ahora puede ser producida a partir del glicerol como por ejemplo, Epicerol <sup>TM</sup> (McCoy, 2006).

Tradicionalmente, el alto precio de glicerol limitaba de manera económica estas transformaciones, con excepción de los productos utilizados en los mercados con un alto valor de mercado como son los aditivos de cosméticos, precursores de aminoácidos ó quelantes de metales selectivos. Debido al precio que presenta actualmente el glicerol, nuevos productos especialmente polímeros, serán cada vez más derivados del glicerol.

La polimerización de oxidación asistida del glicerol será un nuevo campo de la polimerización en medio acuoso mediante oxidación asistida que puede ser aplicada para la generación de compuestos polihidroxilados. Esto permitirá llevar a cabo el desarrollo de la oleoquímica utilizando las grasas como recursos renovables. Otros productos de oxidación selectiva pueden encontrar aplicaciones como estructuras análogas de ácido poliláctico y nuevos tipos de nylon (Morton et al., 2000).

Por otra parte, se espera también que la conversión de glicerol a combustibles crezca; por ejemplo, convertir el glicerol a  $H_2$  o llevar a cabo la síntesis de gas es una circunstancia muy prometedora. El uso de aditivos a base de glicerol han mejorado las propiedades de la gasolina por lo que es una de las posibilidades que actualmente está siendo explorada para utilizar esta materia prima renovable. Usar el glicerol para producir aditivos de combustibles, por ejemplo, gliceril-tert-butil-éter (GTBE) y derivados del acetilado de glicerol como son los aditivos de la gasolina ó el diesel, pueden también ofrecer un mercado importante para los recursos de biomasa.

Un tema crucial en la actualidad es si la producción del biodiesel en el futuro es viable económicamente, específicamente por el uso del glicerol en subproductos y corrientes de residuos (Haas et al., 2006). Posteriormente, uno de los desafíos reales es que el glicerol obtenido como subproducto de la industria del biodiesel es crudo e impuro. Frente a la gran cantidad de glicerol crudo producido por los procesos actuales, aparecen cuatro nuevos retos para su comercialización:

- 1) Nuevas aplicaciones y productos basados en el uso directo del glicerol crudo necesitan ser encontrados.
- 2) Desarrollar procesos de purificación rentable para purificar el glicerol crudo proveniente del proceso de biodiesel.
- 3) Una separación de glicerol crudo mediante una conversión catalítica.
- 4) Una conversión directa biocatalítica usando glicerol crudo debe ser investigada y desarrollo para hacerlo viable económicamente.

Como se ha indicado, para mejorar la viabilidad económica de la industria de los biocombustibles es necesario crear nuevas aplicaciones del glicerol crudo; sin embargo, un proceso continuo de catálisis heterogénea es una alternativa para

obtener un glicerol de alta calidad más que utilizar un proceso continuo de catálisis homogénea. Éste provee una mejor posibilidad para convertir el glicerol crudo en productos químicos de valor agregado, energía (Shibasaki-Kitakawa et al., 2007) y provee una alternativa más viables económicamente para producir biocombustibles (Chiu et al., 2006).

Es prudente señalar que en la mayoría de los procesos catalíticos selectivos es difícil utilizar directamente el glicerol crudo ya que contiene altos niveles de contaminantes. En este caso, las transformaciones biológicas podría ayudar a disminuir las desventajas de la catálisis química (por ejemplo productos bajo especificación usan altas presiones y/o temperaturas, las cuáles imposibilitan el uso del glicerol crudo con altos niveles de contaminantes, etc.), mientras que ofrece una oportunidad de sintetizar una gran variedad de productos.

Los bajos precios del glicerol son muy competitivos con los azúcares y los carbohidratos en la producción de productos químicos y combustibles a través de la fermentación microbiana (Yazdani y Gonzalez, 2007; Ma F. y Hanna, 1999) Además un proceso catalítico para la producción del biodiesel puede mejorar la purificación de los subproductos del glicerol crudo y métodos para llevar a cabo la refinación y conversión a glicerol necesitan ser desarrollados.

## CAPÍTULO 3 METODOLOGÍA

### 3.1 Proceso de purificación de glicerina cruda

Para llevar a cabo el desarrollo experimental se utilizó como materia prima glicerina cruda, obtenida de la reacción transesterificación de la grasa animal, proporcionada por la empresa Resinas y Materiales S.A. de C.V. (RYMSA), a continuación se describe a detalle el procedimiento que se llevó a cabo en cada una de las etapas para poder purificar la glicerina cruda.

En la **figura 3.1** se muestra el proceso de purificación de la glicerina cruda, el cuál consiste en las siguientes etapas: pesar la glicerina cruda, mezclar la glicerina cruda con hexano, separar la fase orgánica, deshidratar la glicerina, filtrar a vacío, destilar a vacío, caracterizar y cuantificar la glicerina pura.



**Figura 3.1** Proceso de purificación de la glicerina cruda

A continuación se describen cada una de las etapas para poder llevar a cabo el proceso de purificación de la glicerina cruda. Sin embargo, de acuerdo a la etapa del proceso que se tenga, la glicerina recibe un nombre como en el caso de la glicerina que es separada de la reacción de transesterificación de la grasa animal recibe el nombre de "glicerina cruda", mientras que el término de "glicerina semi-refinada" se aplica cuando se lleva a cabo la extracción líquido-líquido y se da el nombre de "glicerina refinada" cuando la glicerina semi-refinada es purificada.

### **3.1.1 Pesar la glicerina cruda**

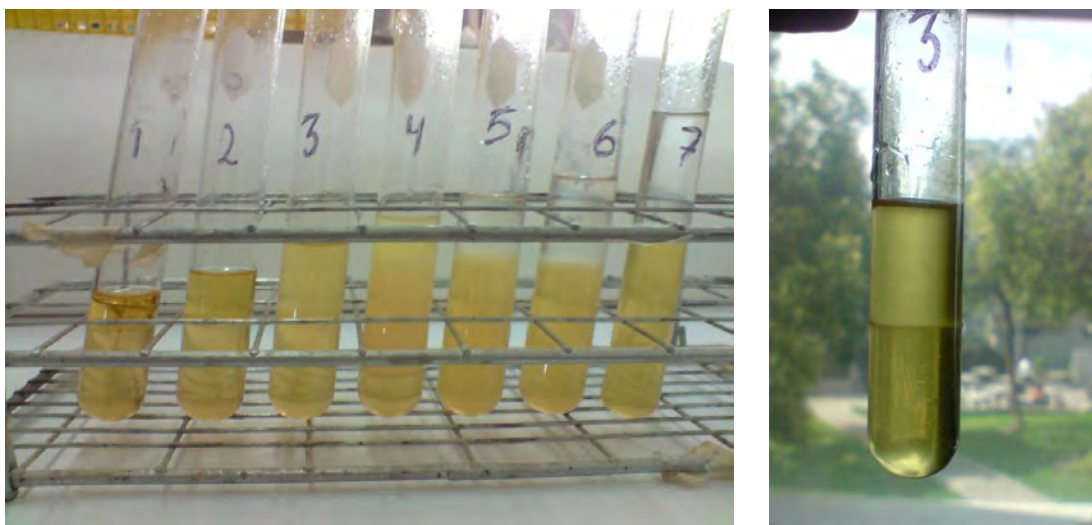
Para tener un control de la muestra con la cual se va a trabajar, es necesario pesar la muestra de glicerina en una balanza analítica y colocarla en un matraz Erlenmeyer, que tenga una capacidad mayor que la de la glicerina ya que en éste se va adicionar el disolvente para llevar a cabo la extracción líquido-líquido.

### **3.1.2 Extracción líquido-líquido de la glicerina cruda**

La extracción líquido-líquido consiste en separar una o varias sustancias disueltas en un disolvente mediante su transferencia a otro disolvente insoluble o parcialmente insoluble en el primero, en este caso se tiene la glicerina cruda obtenida del proceso de producción del biodiesel a partir de la transesterificación de las grasas y aceites, la cual contiene una mezcla de metanol, agua, sales inorgánicas como es el residuo del catalizador, ácidos grasos libres, mono-, di- y triglicéridos sin reaccionar, ésteres metílicos, y una variedad de otros materiales orgánicos que varían en cantidad, dependiendo del proceso de producción del biodiesel. Por lo que para eliminar todos estos compuestos de la glicerina cruda se llevó a cabo la extracción líquido-líquido mediante un disolvente polar como el agua y un disolvente no polar como el hexano.

Para conocer la cantidad de disolvente a utilizar se llevó a cabo diferentes relaciones de disolventes y se mantuvo constante la cantidad de glicerina cruda, con el fin de conocer la relación adecuada de disolvente y glicerina cruda que se

necesitaba para obtener la mayor extracción posible de contaminantes así como el disolvente que sería más útil, como se muestra en la **figura 3.2**.



**Figura 3.2** Extracción líquido-líquido con n-hexano

La **tabla 3.1** se muestran los resultados obtenidos con hexano, donde se colocó 10 mL de glicerina cruda (GC) y de 2 a 14 mL de hexano (H), el método que se ocupó para llevar a cabo la caracterización de la glicerina fue mediante infrarrojo (IR).

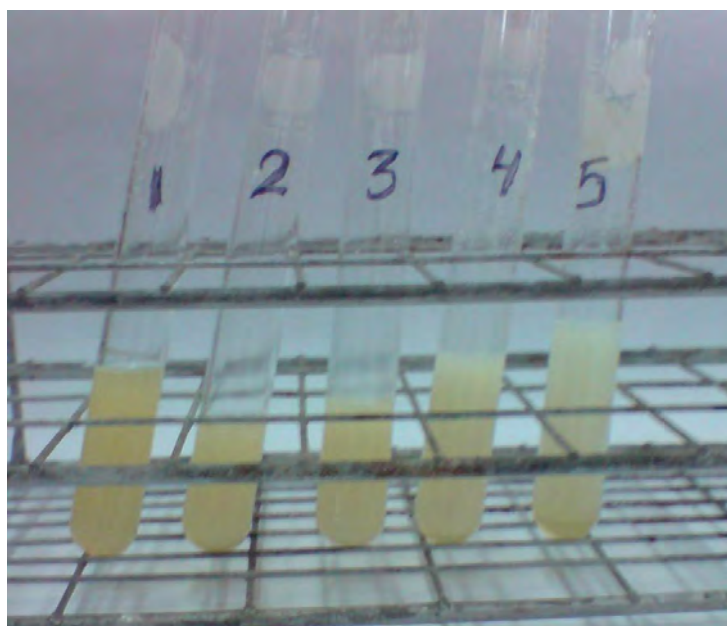
**Tabla 3.1** Extracción líquido-líquido con n-hexano

Muestra	Mezcla	Relación	Descripción de la mezcla	Glicerina semi-refinada obtenida (mL)
1	2 mL de H en 10 mL de GC	$2/10=0.2$	Se formó una emulsión	No se obtiene glicerina semi-refinada
2	4 mL de H en 10 mL de GC	$4/10=0.4$	Se formó una emulsión	No se obtiene glicerina semi-refinada
3	6 mL de H en 10 mL de GC	$6/10=0.6$	Separación de fases	4.8
4	8 mL de H en 10 mL de GC	$8/10=0.8$	Separación de fases	3.5
5	10 mL de H en 10 mL de GC	$10/10=1$	Líquido lechoso de color hueso	2.8
6	12 mL de H en 10 mL de GC	$12/10=1.2$		1.5
7	14 mL de H en 10 mL de GC	$14/10=1.4$		No se obtiene glicerina semi-refinada

Como se puede observar en la **tabla 3.1** se obtiene que la mayor cantidad extraída de glicerina semi-refinada es cuando se tiene una relación de 0.6, es decir se tiene que colocar un 60% de hexano para obtener la mayor cantidad de glicerina semi-refinada.

En la **tabla 3.2** se tienen los resultados de la extracción líquido-líquido con agua, donde se consideró colocar 2 mL de glicerina cruda y de 2 a 5 mL de agua (A) además se hizo una mezcla considerando una relación de 0.5 pero ésta se emulsionó.

La **figura 3.3**. Muestra las extracciones líquido-líquido con agua en donde se puede observar como las diferentes mezclas se emulsionan tomando una apariencia lechosa y la cantidad de glicerina semi-refinada es muy poca.



**Figura 3.3.** Extracción líquido-líquido con agua



**Tabla 3.2** Extracción líquido-líquido con agua

Muestra	Mezcla	Relación	Descripción de la mezcla	Glicerina semi-refinada obtenida (mL)
1	2 mL de A en 4 mL de GC	$2/4=0.5$	La mezcla se emulsiona.	No se obtiene glicerina semi-refinada
2	2 mL de A en 2 mL de GC	$2/2=1.0$	La mezcla se enturbia.	Se obtiene una pequeña cantidad de glicerina semi-refinada
3	3 mL de A en 2 mL de GC	$3/2=1.5$	La mezcla se enturbia.	Se obtiene una pequeña cantidad de glicerina semi-refinada.
4	4 mL de A en 2 mL de GC	$4/2=2.0$	La mezcla se emulsiona, al cabo de unos minutos volvió a su estado líquido.	No se obtiene glicerina semi-refinada
5	5 mL de A en 2 mL de GC	$5/2=2.5$	La mezcla se emulsiona, al cabo de unos minutos volvió a su estado líquido.	No se obtiene glicerina semi-refinada

Como se puede observar en la **tabla 3.2** al ocupar agua como disolvente para la extracción líquido-líquido no resulta viable ya que la cantidad que se obtiene de glicerina semi-refinada es muy poca.

### 3.1.3 Separación de fases

Una vez homogenizada la muestra se coloca en un embudo de separación y se adiciona n-hexano en una relación de 0.6 hasta que las fases se separen, como se muestra en la **figura 3.4**, la fase inferior es la glicerina semi-refinada, la fase superior es el n-hexano con los contaminantes extraídos y en la fase intermedia se forma jabón.



**Figura 3.4** Separación de fases

#### **3.1.4 Deshidratar la glicerina**

Después de la separación de las fases se coloca la glicerina semi-refinada en un matraz Erlenmeyer de boca esmerilada para proceder a la deshidratación, esta etapa tiene como finalidad eliminar la humedad así como recuperar los remanentes contenidos de metanol.

Esta deshidratación se realizó mediante el rotavapor de la marca BÜCHI modelo 461, como se muestra en la **figura 3.5**, calentando a una temperatura de aproximadamente 96 °C ya que lo que se desea es retirar el agua, metanol y remanentes del biodiesel contenido en la muestra.



**Figura 3.5** Deshidratación de la glicerina

### **3.1.5 Filtrar a vacío la glicerina**

Ya que se ha deshidratado la glicerina cruda, ésta se somete a una filtración a vacío para eliminar los sólidos provenientes de las sales inorgánicas del catalizador.

Esto se consigue colocando la glicerina semi-refinada en un embudo Buchner plano utilizando papel filtro acoplado al fondo. El embudo se coloca sobre un matraz kitazato conectado a la línea de vacío, que succiona la glicerina dentro del matraz, quedando las sales atrapada entre los poros del papel filtro. Este procedimiento se realiza cuando la glicerina aun está caliente para facilitar la filtración, como se muestra en la **figura 3.6**.



**Figura 3.6** Filtración al vacío la glicerina

### **3.1.6 Secar las sales inorgánicas del catalizador**

Estas sales son obtenidas de la filtración, para llevar a cabo el secado de estas sales se ocupa el desecador durante 24 horas, posteriormente se pesan y se cuantifican.

### **3.1.7 Destilación a vacío de la glicerina semi-refinada**

Ya que se ha filtrado la glicerina semi-refinada, ésta se somete a una destilación a vacío. Para llevarla a cabo, la glicerina se vierte en un matraz esmerilado de tres bocas, en una boca se colocó el vacuómetro, en la segunda se colocó un termómetro y la tercera boca se ocupó para conectar la columna de destilación (la cual tiene adaptado un refrigerante). La columna se rellena con empaques de vidrio, en la parte superior se pone un tapón con un adaptador para un termómetro, como se muestra en la **figura 3.7**.



**Figura 3.7** Sistema de destilación a vacío

Colocar un termómetro, con su respectivo adaptador, en el refrigerante, para medir la temperatura en el domo. El matraz está soportado en una canastilla de calentamiento y esta a su vez se conectó a un reóstato para regular el calentamiento.

Se utilizó una bomba de vacío ALCATEL No. 321275 con trampas de vapor (vasos dewar los cuales deben contener hielo durante la destilación) y se selló todo el sistema con parafilm para evitar fugas en el sistema.

El procedimiento que se llevó a cabo para operar el sistema de destilación a vacío consistió en montar el sistema como se muestra en la **figura 3.6** en seguida se acciona la bomba de vacío y poco a poco se abre la llave que conecta el sistema

con la bomba. Para que la columna se caliente más rápido es conveniente cubrirla con fibra de vidrio con el fin de mantener el sistema a temperatura constante.

El tiempo de destilación se mide a partir de que cae la primera gota de destilado, además se registra la temperatura del matraz y del domo de la columna. La destilación finaliza cuando hay una variación considerable en las temperaturas que se estén midiendo.

Para poder desmontar el sistema, es necesario que el matraz de destilación se enfríe, después se apaga la bomba de vacío y finalmente, se abre la válvula de la bomba poco a poco para romper el vacío.

### **3.1.8 Caracterizar y cuantificar la glicerina refinada**

Una vez que se obtuvo la glicerina refinada de la destilación a vacío se caracterizó mediante IR, teniendo como referencia un IR de glicerina purificada al 99.9% de la marca Fermont y la cuantificación de la glicerina refinada se realizó mediante la medición de volumen.

## CAPÍTULO 4 RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

### 4 Resultados

En este capítulo se muestran los resultados globales de la metodología para la purificación de la glicerina cruda, obtenida del proceso de producción del biodiesel, así como un análisis comparativo. Como se mencionó en la metodología se determinó la relación de disolvente/volumen de glicerina necesario para llevar a cabo la extracción líquido-líquido donde esta fue de 0.6 hexano/glicerina cruda, es decir, el 60% de hexano de la glicerina cruda.

En la **tabla 4.1** se muestran los resultados de las cuatro experimentaciones más representativas del trabajo, donde lo que se varió fue la cantidad de glicerina cruda a purificar.

**Tabla 4.1** Resultados de las pruebas de extracción con n-hexano

Líquido de extracción	Experimento 1	Experimento 2	Experimento 3	Experimento 4*
Volumen de n-hexano para la extracción L-L (mL)	120.00	120.00	240.00	240.00
Volumen de glicerina cruda para la extracción L-L (mL)	200.00	200.00	400.00	400.00
Relación (n-hexano/glicerina cruda)	0.60	0.60	0.60	0.60
Numero de fases generadas	3	3	3	3
Fase Superior	n-hexano con contaminantes	n-hexano con contaminantes	n-hexano con contaminantes	n-hexano con contaminantes
Masa del n-hexano con contaminantes (g)	174.41	185.74	322.65	305.30
Volumen del n-hexano con contaminantes (mL)	200.00	213.00	370.00	350.00
Fase intermedia	Jabón	Jabón	Jabón	Jabón
Volumen de la fase de jabón (mL)	8.00	7.00	20	5
Fase inferior	Glicerina Semi-refinada	Glicerina Semi-refinada	Glicerina Semi-refinada	Glicerina Semi-refinada
Masa de la glicerina semi-refinada (g)	89.12	87.86	206.79	223.33
Volumen de la glicerina semi-refinada (mL)	112.00	100.00	250.00	270.00
% Glicerina extraída	56.00	50.00	62.50	67.50

Como se puede ver en la **tabla 4.1** el porcentaje obtenido de la glicerina semi-refinada fue de 50% a 62.50%, siendo en promedio de 56.75%, en la **tabla 4.2** se muestran los resultados obtenidos de la deshidratación de la glicerina semi-refinada obtenida de la extracción líquido-líquido.

**Tabla 4.2** Resultados de la deshidratación de la glicerina semi-refinada

	Experimento 1	Experimento 2	Experimento 3	Experimento 4*
Volumen de la glicerina semi-refinada (mL)	112.00	100.00	250.00	270
Volumen de la glicerina deshidratación (mL)	71.00	70.00	165.00	240
Masa de la glicerina deshidratación (g)	89.12	87.86	206.79	----
Densidad de la glicerina deshidratación (g)	1.26	1.26	1.25	----
Volumen del contenido del rotavapor (mL)	41.00	30.00	85.00	30

En la **tabla 4.2** se consideró el volumen del contenido del rotavapor como la cantidad de agua, metanol y remanentes del biodiesel contenida en la muestra que se eliminan al llevar a cabo la deshidratación, se determinó que la densidad de la glicerina semi-refinada una vez llevada a cabo la deshidratación fue de 1.25 a 1.26 g/mL, al comparar este dato con el de la glicerina comercial (1.261 g/mL) se tiene que el resultado es muy cercano, como se muestra en el anexo A.

En la **tabla 4.3** se muestra la cantidad de glicerina semi-refinada así como las sales inorgánicas provenientes del catalizador, donde el porcentaje de sales inorgánicas que se obtiene al llevar a cabo la filtración a vacío fue de 21.82 % a 29.43 % siendo en promedio de 25.52 %.



**Tabla 4.3** Resultado de la filtración a vacío

	Experimento 1	Experimento 2	Experimento 3	Experimento 4*
Masa de la glicerina deshidratación (g)	89.12	87.86	206.79	240
Masa de la glicerina filtrada a vacío (g)	69.55	61.99	153.66	240
Masa de las sales inorgánicas (g)	19.45	25.86	52.34	0
Sales inorgánicas obtenidas de la filtración (%)	21.82	29.43	25.31	0

En la **tabla 4.4** se muestran los resultados obtenidos de la destilación a vacío.

**Tabla 4.4** Condiciones y resultados de la destilación a vacío

<b>TABLA DE TEMPERATURAS Y PRESIÓN DE VACIO, BALANCE DE MASA Y APARIENCIAS DEL DESTILADO</b>									
MUESTRA DE GLICEROL CRUDO	TEMPERATURA DEL FONDO (°C)	TEMPERATURA DEL DOMO (°C)	PRESIÓN (-mbar)	GLICERINA CRUDA (g)	FRACCIONES DEL DESTILADO				
					DESTILACIÓN DE LA GLICERINA			PERDIDAS	
					MASA (g)	% PESO	APARIENCIA	MASA (g)	% PESO
GC 1	128-125	118-120	79.58	240	48	20.00	liquido claro cristalino	13.55	5.65
GC 2	126-135	104-110	79.58	480	113	23.54	liquido claro cristalino	34.66	7.22
GC 3	130-138	111-125	79.58	242	50	20.66	liquido claro cristalino	11.98	4.95
GC 4*	165-210	38-47	79.58	240	---	---	---	---	---
PROMEDIO	130.33	114.66	79.58	---	---	21.40	---	---	5.94

Se aplicó la destilación al vacío para poder obtener los productos a una menor temperatura. La tabla 4.4 muestra los resultados obtenidos de glicerina cruda destilada, donde en promedio el 21.4 % fue de glicerina purificada., se considera éste fue un resultado aceptable ya que la cantidad contenida de glicerol en la glicerina cruda fue de 56.87 %.

\*Los resultados de la experimentación 4\* no se incluyen en el promedio, debido a que la muestra que se ocupó había sido almacenada por más de 6 meses obteniendo resultados diferentes a los esperados.

Al analizar la muestra número 4, ésta no dio los resultados esperados, aunque fue tratada de manera similar a las demás muestras ya que no fue posible obtener glicerol purificado mediante la destilación a vacío, esto se cree fue debido a que la mezcla contenida en el glicerol crudo estuvo almacenada por más de seis meses, por lo que la muestra pudo reaccionar durante este tiempo ya que el glicerol crudo por su propia naturaleza y por contener ácidos grasos, triglicéridos, metil ésteres de ácidos grasos, contaminantes y glicerina, provocó que se formara un monoglicérido.

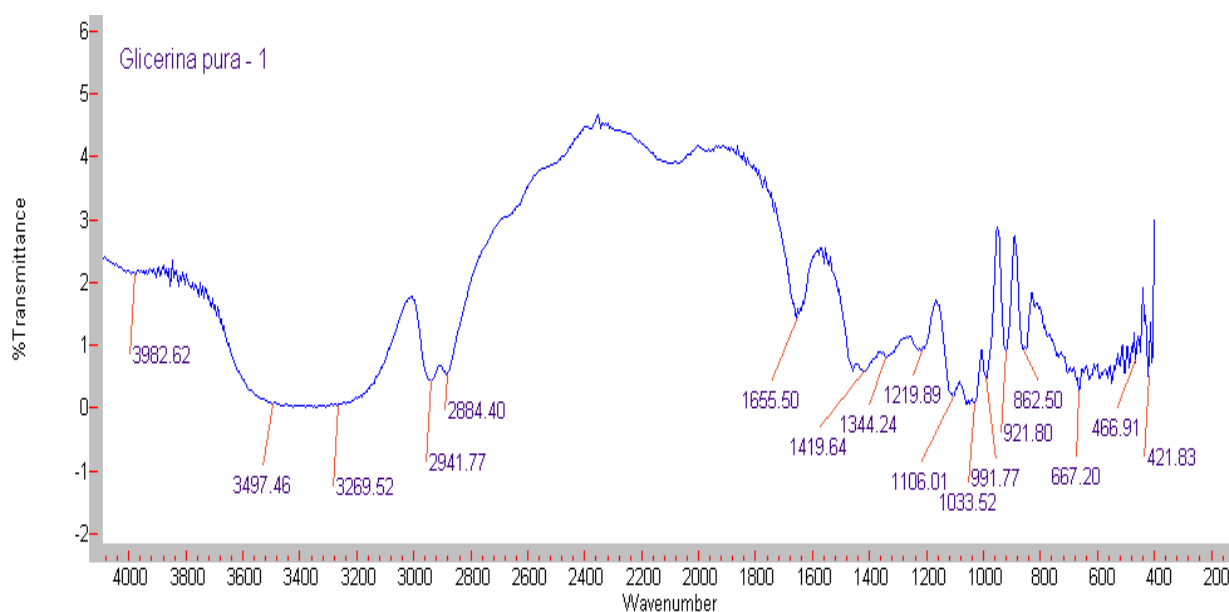
Los monoglicéridos se obtienen principalmente por cuatro procesos

- i) Transesterificación de triglicéridos o glicerólisis de grasas con glicerol.
- ii) Esterificación directa por reacción del glicerol con ácidos grasos.
- iii) Hidrólisis de los triglicéridos.
- iv) Transesterificación del glicerol con metil ésteres de ácidos grasos.

O probablemente y bajo condiciones idóneas se llevó a cabo una síntesis selectiva de monoglicéridos los cuáles utilizan rutas a partir de: i) apertura nucleofílica del anillo de glicidol (reacción de glicidol y ácido graso), ii) reacción de cetales y ácido graso, y iii) reacción de glicerol carbonato y ácido graso (Et al Cardona S., 2009).

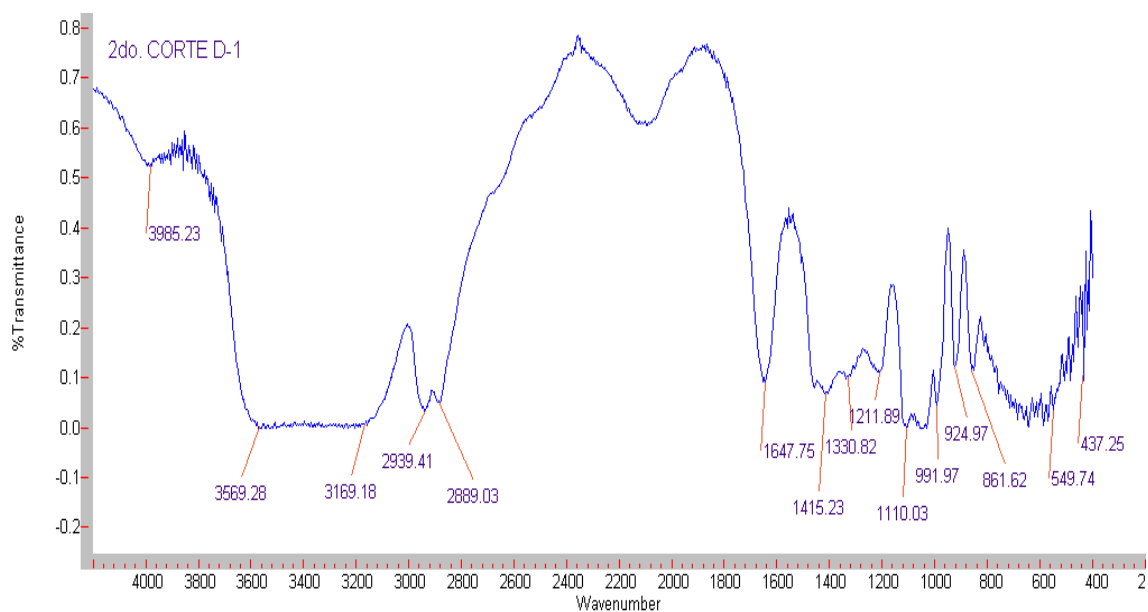
Para tener un parámetro de comparación en los IR de los compuestos obtenidos, se realiza el IR del glicerol puro.

La **figura 4.1** muestra el espectro de infrarrojo del glicerol puro donde se puede observar la banda de  $3497.46\text{ cm}^{-1}$ , propia del grupo hidroxilo, una banda dentada en  $2941.77\text{ cm}^{-1}$  que pertenece a los grupos metilos y metilenos, la banda de  $1655.5\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al grupo carbonilo, mientras que las bandas de  $1419.64\text{ cm}^{-1}$  y  $1344.24\text{ cm}^{-1}$  son las confirmaciones de los grupos metilos y metilenos. Se muestra también la banda de  $1219.89\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al grupo éter, las bandas en  $1106.01\text{ cm}^{-1}$  perteneciente al alcohol secundario, la de  $1033.52\text{ cm}^{-1}$  pertenece al alcohol primario. Mientras que la banda de  $921.80\text{ cm}^{-1}$  es la confirmación del grupo éter y la banda de  $862.50\text{ cm}^{-1}$  es la confirmación del grupo carbonilo.



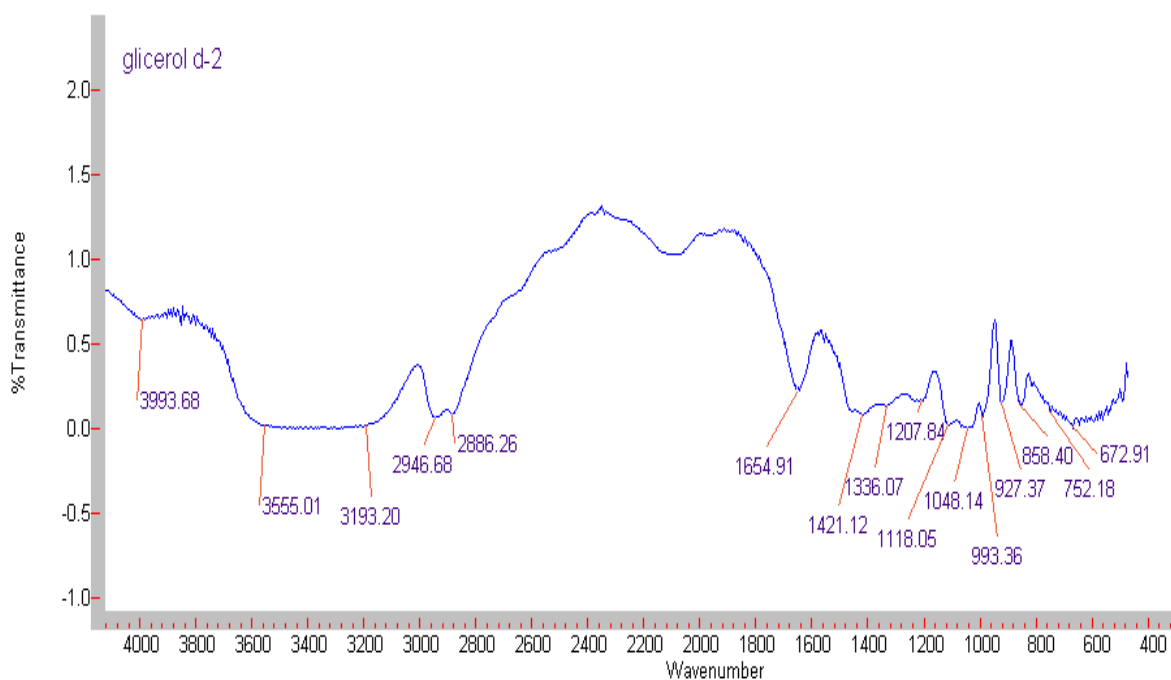
**Figura 4.1** Espectro de infrarrojo de glicerol puro.

En la **figura 4.2** se muestra el espectro de infrarrojo del glicerol purificado en la destilación 1, donde se puede observar la banda de  $3569.23\text{ cm}^{-1}$ , propia del grupo hidroxilo, una banda dentada en  $1415.23\text{ cm}^{-1}$  que pertenece a los grupos metilos y metilenos, la banda de  $1647.75\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al grupo carbonilo y las bandas de  $1415.23\text{ cm}^{-1}$  y  $1330.82\text{ cm}^{-1}$  son las confirmaciones de los grupos metilos y metilenos. Se muestran también la banda de  $1211.89\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al grupo éter, las bandas en  $1110.03\text{ cm}^{-1}$  perteneciente al alcohol secundario. Posteriormente, se observa la banda de  $924.97\text{ cm}^{-1}$  que es la confirmación del grupo éter y la banda de  $861.62\text{ cm}^{-1}$  que es la confirmación del grupo carbonilo.



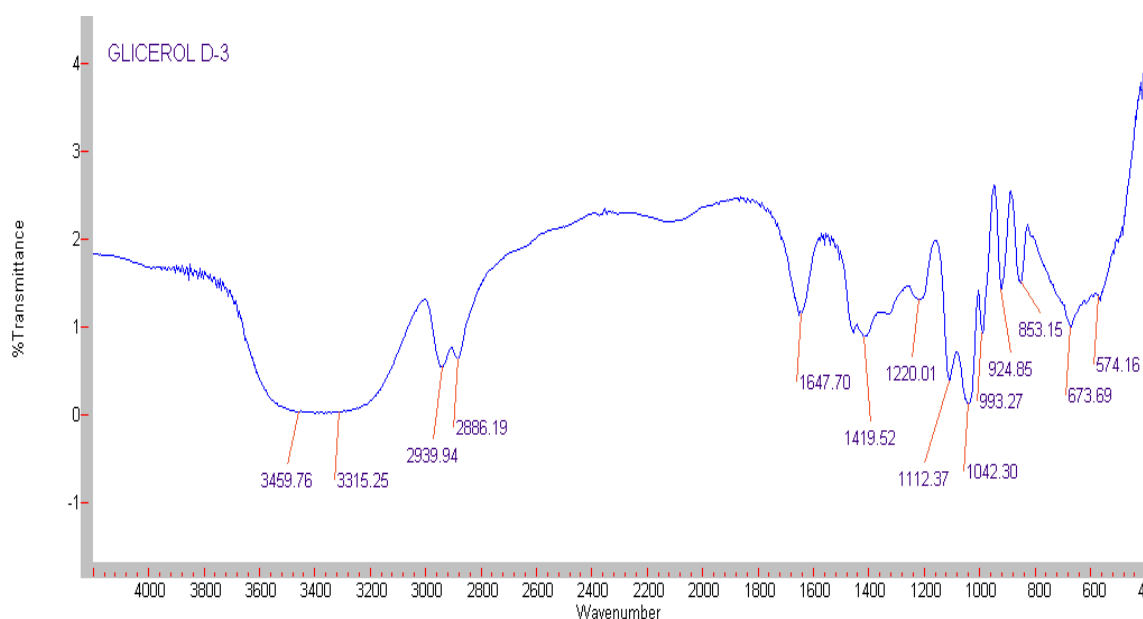
**Figura 4.2** Espectro de infrarrojo del glicerol purificado en la destilación 1.

En la **figura 4.3** se muestra el espectro de infrarrojo del glicerol purificado en la destilación 1, donde se puede observar la banda de  $3555.01\text{ cm}^{-1}$ , propia del grupo hidroxilo, una banda dentada en  $1421.12\text{ cm}^{-1}$  que pertenece a los grupos metilos y metilenos, la banda de  $1654.91\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al grupo carbonilo y la banda  $1336.07\text{ cm}^{-1}$  es la confirmación de los grupos metilos y metilenos. Se muestran también la banda de  $1207.84\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al grupo éter, las bandas en  $1118.05\text{ cm}^{-1}$  perteneciente al alcohol secundario y la de  $1048.14\text{ cm}^{-1}$  que pertenece al alcohol primario. Posteriormente, se observa la banda de  $927.37\text{ cm}^{-1}$  que es la confirmación del grupo éter y la banda de  $858.40\text{ cm}^{-1}$  que es la confirmación del grupo carbonilo.



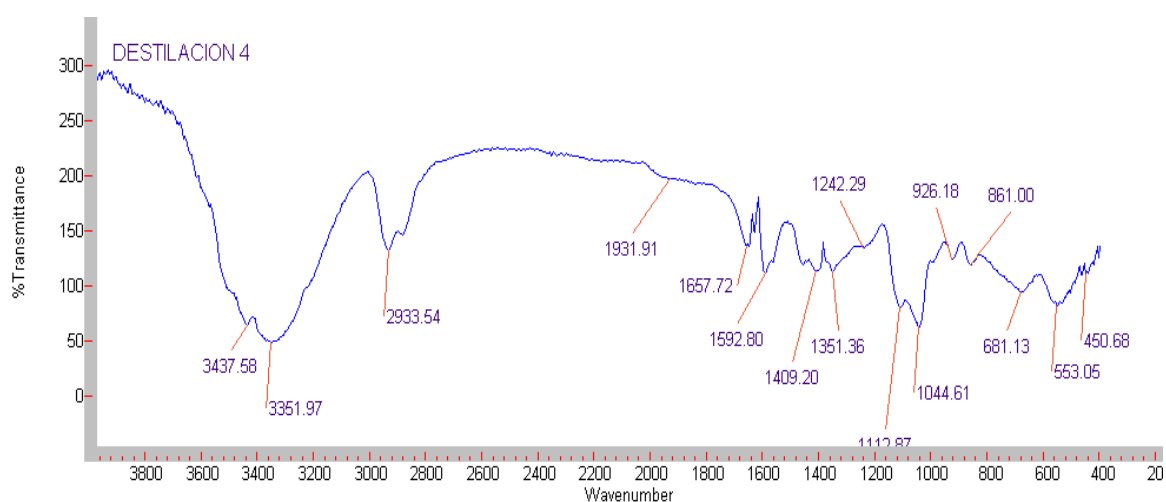
**Figura 4.3** Espectro de infrarrojo del glicerol purificado en la destilación 2.

La **figura 4.4** muestra el espectro de infrarrojo del glicerol puro donde se puede observar la banda de  $3315.25\text{ cm}^{-1}$ , propia del grupo hidroxilo, una banda dentada en  $2939.94\text{ cm}^{-1}$  que pertenece a los grupos metilos y metilenos, se muestra también la banda de  $1647.70\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al grupo carbonilo, las bandas de  $1419.52\text{ cm}^{-1}$  es la confirmación de los grupos metilos y metilenos. Se muestra también la banda de  $1220.01\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al grupo éter, las bandas en  $1112.37\text{ cm}^{-1}$  perteneciente al alcohol secundario y la de  $1042.30\text{ cm}^{-1}$  que pertenece al alcohol primario. Posteriormente, se observa la banda de  $924.85\text{ cm}^{-1}$  que es la confirmación del grupo éter y la banda de  $853.15\text{ cm}^{-1}$  que es la confirmación del grupo carbonilo.



**Figura 4.4** Espectro de infrarrojo del glicerol purificado en la destilación 3.

La **figura 4.5** muestra el espectro de infrarrojo del monoglicerido, donde se puede observar la banda de  $3437.58\text{ cm}^{-1}$ , propia del grupo hidroxilo, una banda dentada en  $2933.54\text{ cm}^{-1}$  que pertenece a los grupos metileno, la banda de  $1242.29\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al grupo éster, mientras que las bandas de  $1409.20\text{ cm}^{-1}$  y  $1351.36\text{ cm}^{-1}$  es la confirmaciones del grupo metileno. Se muestra también la banda de  $1112.87\text{ cm}^{-1}$  perteneciente al alcohol secundario, la de  $1044.61\text{ cm}^{-1}$  pertenece al alcohol primario. Mientras que la banda de  $861.00\text{ cm}^{-1}$  es la confirmación del grupo carbonilo



**Figura 4.5** espectro de infrarrojo del monoglicerido



#### 4.1 ANÁLISIS DE RESULTADOS

De los resultados mostrados, se pueden obtener las siguientes consideraciones sobre el proceso de purificación de la glicerina cruda obtenida de la reacción de transesterificación del proceso del biodiesel: el proceso desarrollado permite obtener una glicerina purificada. Además, dicho proceso es sencillo desde el punto de vista tecnológico y de los insumos utilizados.

Se purifico la glicerina cruda proveniente de la reacción de transesterificación del proceso de biodiesel mediante una serie de pasos los cuales fueron: una extracción líquido-líquido, una separación de fases, una deshidratación, una filtración a vacío y una destilación a vacío.

Se desarrolló una metodología de purificación para la glicerina cruda con la finalidad de obtener una glicerina comercial, mediante los pasos mencionados anteriormente.

Al realizar la extracción líquido-líquido con agua y n-hexano se determinó que el n-hexano era un mejor disolvente para llevar a cabo la extracción ya que permitía una mejor separación de fases y un mayor rendimiento.

En la separación de fases se determinó que se formaban tres fases; la fase superior formada de ácidos grasos libres, la fase intermedia donde se formaba jabón por la saponificación y la fase inferior de glicerina "semi-tratada", la cual presentaba un color caramelo con una tonalidad naranja, y un aspecto translucido con una pureza aproximada del 50%.

Al llevar a cabo la deshidratación, se eliminó en su mayoría el agua, el metanol y los remanentes del biodiesel contenidos en la muestra, así como restos del n-hexano usado en la extracción, los cuales se consideran contaminantes; una vez obtenida la glicerina semi-refinada y deshidratada se determinó su densidad la cual se encuentra entre 1.25 a 1.26 g/mL, al comparar este dato con el de la glicerina pura que es 1.261 g/mL, nos indica que la glicerina semi-refinada se trata de un producto con alto contenido de glicerina en su composición.

El proceso de filtración a vacío permitió obtener las sales inorgánicas provenientes del catalizador.

Con la destilación a vacío se logro hacer una separación de la glicerina a una menor temperatura la cual osciló entre 130.33 °C en el fondo y de 114.66 °C en el domo, muy por debajo de su punto de ebullición que es de 290 °C, ésto implica un ahorro considerable de energía, ya que con esta temperatura se garantiza que el glicerol no se descomponga ni pueda reaccionar con otros compuestos, ó que llegue a su punto de inflamación que es de 160 °C y este pueda desprender vapores no deseados.

El resultado de la destilación a vacío fue el esperado ya que se obtuvo una glicerina totalmente cristalina con características organolépticas similares a la de la glicerina pura: líquido cristalino, aspecto siruposo, Incoloro, sabor dulce. Y en el espectro de infrarrojo se aprecian los grupos funcionales propios de la glicerina pura y comercial. Haciendo un análisis comparativo entre, las especificaciones de calidad para cada grado de glicerina **Tabla 2.7** vs. El certificado de calidad **Figura B1**, se puede indicar que se obtuvo una glicerina grado USP. Donde el rendimiento obtenido de esta metodología fue de 21.4 % respecto a la glicerina cruda.

Se considera que la metodología desarrollada en este trabajo puede ser aplicada al menos parcialmente, en las industrias productoras de biodiesel, en función de la relación costo-beneficio positiva de esta metodología.

Se determinó que los co-productos que pueden ser separados a partir de la glicerina cruda procedente de la reacción de transesterificación son los siguientes: la glicerina semi-refinada, los ácidos grasos libres, una mezcla de sales (remanentes del catalizador), los triglicéridos, el alcohol, el agua y también el biodiesel, que puede ser reprocesado, lo que permite incrementar su rendimiento, además de darle mayor valor agregado al proceso de purificación de la glicerina.

## **CONCLUSIONES**

Este trabajo permitió establecer una metodología para la purificación de la glicerina cruda, pudiéndose aplicar total o parcialmente en una de las industrias productoras de biodiesel.

Se logró la purificación de glicerina cruda obtenida como subproducto de la síntesis de biodiesel, obteniendo una glicerina purificada con características similares a una glicerina grado USP.

El rendimiento en el proceso de extracción es de 56.75% respecto a la muestra a tratar.

El rendimiento en el proceso de deshidratación fue de 38.25% en esta etapa se obtiene una densidad promedio de: 1.256 g/ml resultado muy cercano al valor reportado en la bibliografía que es de, 1.261 g/ml. esto indica un alto contenido de glicerina.

En la filtración al vacío se obtuvo el porcentaje de sales inorgánicas que en promedio fue de 25.52 %.

El rendimiento en la destilación fue del 21.4% respecto a la muestra a tratar.

Las impurezas determinadas fueron: los ácidos grasos libres, una mezcla de sales (remanentes del catalizador), los triglicéridos, el alcohol, el agua y también el biodiesel remanente.

## **RECOMENDACIONES**

Se recomienda no dejar almacenada la muestra, como glicerol crudo, en caso de que sea necesario su almacenamiento para que este sea vendido a empresas dedicadas a la refinación del glicerol, se recomienda darle el tratamiento descrito anteriormente en este trabajo para que de esta manera la glicerina sea vendida como glicerina semi-refinada, ya que esta se puede vender a un mejor precio por su alto contenido de glicerol y así se evita la formación de otros compuestos.

## BIBLIOGRAFÍA

1. Aimaretti N., Intilángelo L., Clementz a., Ansandi J., Yori J., (2008) Aprovechamiento de la glicerina obtenida durante la producción de biodiesel. 137-144
2. Belén, D. et al. Características fisicoquímicas y composición en ácidos grasos del aceite extraído de semillas de tomate de árbol (*Cyphomandra betacea* Sendt) variedades roja y amarilla. *Grasas y Aceites*, 2004, vol. 55, núm. 4, pp. 428-433.
3. Bournay L., Casanave D., Delfort B., Hillion G. y Chodorge J. (2005). *Catal. Today*, 106, 190–192.
4. Brandini L. A. (2008). Tratamiento de glicerina cruda y subproductos obtenidos de la reacción de transesterificación de sebo bovino utilizado para la producción de biodiesel. Tesis de Maestría. Universidad Luterana de Brasil.
5. Cardona S., González R., Franco A., Cardeño F., Ríos L. (2010). Obtención de monoglicéridos de aceite de ricino empleando glicerina refinada y cruda. 129-130
6. Chiu C., Dasari M., Sutterlin W. y Suppes G. (2006). Dehydration of glycerol to acetol via catalytic reactive distillation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, 791–795.
7. Chiu C., Goff M. y Suppes G. (2005). *AIChE Journal.*, 51(4), 1274–1278.
8. Chowdury J. y Fouky K., (1993), *Chem. Eng.*, 100, 35–39.
9. Da-Silva, G. P.; Mack, M. y Contiero, J. Glycerol: a promising and abundant carbon source for industrial microbiology. *Biotechnology Advances*, 2009, vol. 27, núm. 1, pp. 30-39.

10. Di Serio M., R. Tesser, Dimiccoli M., Cammarota F., Nastasi M. y Santacesaria E., (2005), *Mol J. Catal. A: Chem.*, 239, 111–115.
11. DOF. (2008). Artículo 12 del Reglamento de la Ley de Promoción y Desarrollo de los Bioenergéticos. Cámara de Diputados del H. Congreso de la Unión, Nuevo Reglamento, 01-02-2008.
12. Duane, T.; Johnson, D. T.; Taconi, K. A. The glycerin glut: options for the value-added conversion of crude glycerol resulting from biodiesel production. *Environmental Progress*, 2007, vol. 2, núm. 4, pp. 338-348.
13. Filho, Afrísio Vieira Lima. (2003), O Biodiesel e a inclusão social. <[http://www.sfipec.org.br/artigos/tecnologia/BIODIESEL\\_2003.pdf](http://www.sfipec.org.br/artigos/tecnologia/BIODIESEL_2003.pdf)> [visitado el 20 enero 2010].
14. Grace Division. (2007), Grace Davison - Sílicas e Adsorventes - Biodiesel. <<http://www.gracedavison.com.br/br/produtos/biodiesel.htm>
15. Groesbeck, C. N. et al. (2008). Effect of crude glycerol on pellet mill production and nursery pig growth performance <http://www.icispricing.com> [visitado 12-09-2009].
16. Gutiérrez, G. F. (2006), Tesis: Optimización de la producción de biodiesel en la planta piloto del ITESM a partir de aceite vegetal usado. ITESM, Monterrey N.L, México, Pp. 10-13
17. Haas M., McAloon A., Yee W. y Foglia T., (2006), *Bioresour. Technol.*, 97(4), 671–678.
18. INEGI  
<http://www.inegi.org.mx/est/contenidos/espanol/rutinas/ept.asp?t=mpob02&c=3179> [visitado 16 de marzo del 2009].

19. ITO, T. et al. Hydrogen and ethanol production from glycerol-containing wastes discharged after biodiesel manufacturing process. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 2005, vol. 100, núm. 3, pp. 260-265.
20. Joshua y Kaia Tickell. (1999), *From the Fryer to the Fuel Tank: The complete guide to using vegetable oil as an alternative fuel*, Tickell Energy Consulting, Sarasota Florida, pp. 23
21. Karaosmanoglu F., Cigizoglu K., Tuter M. y Ertekin S., (1996), *Energy Fuels*, 10(4), 890–895.
22. Kirk-Othmer, (2001), *Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons, Inc., New York.
23. Knifton J. capture isobutylene with glycol (1994) *Chemtech*. May 43-46
24. Landucci R., Goodman B. y Wyman C., (1994), *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 45–46, 677–696.
25. Ma, Fangrui. y Hanna Milford., (1999), *Bioresource Technolgy.*, 70(1), 1–15. <http://www.pages.drexel.edu/~ajl23/Biodiesel01.pdf>
26. McCoy M., (2006), *Chem. Eng. News*, 84, 7.
27. Meher L., Vidya Sagar D. y Naik S., (2006), *Renewable Sustainable Energy Rev.*, 10, 248–268.
28. Morton D., Kiely D. y Appl J. (2000), *Polym. Sci.*, 77(14), 3085–3092.
29. Ovando M. I., (2007), *Producción de Biodiesel en El Soconusco, Chiapas a partir de Higuierilla (ricinus Sp.) y Piñón (Jatropha Sp.)*. Universidad Autónoma de Chiapas, 2edn, México, pp. 5-9.
30. Portal de la ecología (2007) *El desarrollo de los biocombustibles en Europa* <http://www.ecoportel.net/content/view/full/66450> [visitado 10 de Noviembre del 2011].

31. Pagliario, M. y Rossi, M. (2008), The future of glycerol: new usages for a versatile raw material. Cambridge: RSC Publishing.
32. Perry R., y Green D., (1984), Perry's chemical engineer's handbook, 6th. Edition, United States of America; McGraw-Hill.
33. Posada, J. A.; Cardona, C. A. y Cetina, D. M. (2009), Bioglicerol como materia prima para la obtención de productos de valor agregado. En Cardona, C. A. Avances investigativos en la producción de biocombustibles. Manizales: Artes Graficas Tizá, pp. 103-127.
34. Quigley R. (2007), Biodiesel: The good, the bad...and additives. In: Biofuels international, pp 70-72.
35. Rogers P., Jeon Y. y Svenson C., (2005), Process Saf. Environ. Prot., 83, 499-503.
36. SENER (2006). Potenciales y Viabilidad del Uso de Bioetanol y Biodiesel para el Transporte en México.
37. SENER (2008<sup>1</sup>). Prospectiva del mercado de petróleo crudo 2008-2017.
38. SENER (2008<sup>2</sup>), "Balance Nacional De Energía" México.
39. Shibasaki-Kitakawa N., Honda H., Kuribayashi H., Toda T., Fukumura T. y Yonemoto T., (2007), Bioresour. Technol., 98(2), 416-421.
40. SRS Engineering Corporation [web en línea]. (2008). <<http://www.srsbiodiesel.com/GlycerinSpecifications.aspx>> [Consulta: 05-09-2009].
41. SRS Engineering Corporation [web en línea]. (2008). <<http://www.energiaadebate.com/Articulos/Noviembre2008/SarmientoNov2008.htm>> [Consulta: 05-09-2009].

42. Thran, D., Weber, M., Muller Langer, R., Schroder, G., Probst, O. (2006). Estudio de Factibilidad GTZ-BID Sobre el Biodiesel como Combustible para el Transporte en México, Tecnológico de Monterrey.
43. Tyson K., Bozell J., Wallace R., Petersen E. y Moens L., (2004), Biomass Oil Analysis, Research Needs and Recommendations, NREL/TP-510-34796, 74–75.
44. Van Gerpen, Jon; Shanks, Jacqueline V.; Pruszko, Rudy. (2002), Biodiesel Production Technology. U.S. Department of Energy. <[www.nrel.gov/docs/fy04osti/36244.pdf](http://www.nrel.gov/docs/fy04osti/36244.pdf)>
45. Wyman C. E., (2003), Biotechnol. Prog., 19, 254–262.
46. Yazdani S. y Gonzalez R., (2007), Curr. Opin. Biotechnol., 18(3), 213–219.
47. Yori C., D'Ippolito S., Pieck C. y Vera C., (2007), Energy Fuels, 21, 347–353.
48. Zheng, Y.; Chen, X. y Shen, Y. Commodity chemicals derived from glycerol, and important biorefinery feedstock. Chemical Reviews, 2008, vol. 108, núm. 12, pp. 5253-5277.



## ANEXOS

### ANEXO A

**Tabla A1 Propiedades físico químicas de la glicerina**

Nombre (s)	Glicerol Glicerina 1,2,3-Propanotriol 1,2,3-Trihidroxipropano
Fórmula	$C_3H_8O_3/CH_2OH-CHOH-CH_2OH$
Masa molecular	92.09
Estado físico, aspecto	Líquido incoloro viscoso, higroscópico.
Peligros físicos	Ninguno
Vías de exposición	La sustancia se puede absorber por inhalación de sus nieblas.
Riesgo de inhalación	La evaporación a 20 °C es despreciable; sin embargo se puede alcanzar rápidamente una concentración molesta de partículas en el aire por pulverización.
Efectos de exposición de corta duración	La sustancia irrita los ojos, la piel y el tracto respiratorio
<b>Propiedades físicas</b>	
Punto de ebullición (se descompone)	290 °C
Punto de fusión	18-20 °C
Densidad relativa (agua =1)	1.261
Solubilidad en agua	Muy buena
Presión de vapor, Pa a 20 °C	< 0.1
Densidad relativa de vapor (aire = 1)	3.17
Punto de inflamación	160 °C
Temperatura de autoignición	400 °C

**Tabla A2 Propiedades del biodiesel vs diesel de petróleo**

<b>PROPIEDADES</b>	<b>BIODIESEL</b>	<b>DIESEL</b>
Norma de combustión	ASTM D975	ASTM PS121
Combustión	C12-C22 FAME	C10-C21 HC
Metilester	95.5-<98 %	---
Carbono (%peso)	77	86.5
Azufre (%peso)	0-0.0024	0.05 máx.
Agua (%peso)	0.5 % máx.	161
Oxigeno (%peso)	11	0
Hidrogeno (%peso)	12	13
No. De cetano	48-55	40-55
PCI (KJ/Kg)	37,700	41,860
Viscosidad cinemática (40°C)	1.9-1.6	1.3-4.1
Punto de inflamación (°C)	100-170	60-80
Punto de ebullición (°C)	182-338	188-343
Gravedad especifica (Kg/L) (60°C)	0.88	0.85
Relación de aire/combustible	13.8	15

Fuente: (SRS Engineering Corporation, 2008).

**Tabla A3 Densidades de glicerina a 20°C respecto a su pureza en partes por millón**

<b>% p/p</b>	<b>Densidad [g/cm<sup>3</sup>]</b>	<b>% p/p</b>	<b>Densidad [g/cm<sup>3</sup>]</b>
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., 1984).

## ANEXO B

Figura B1 Certificado de calidad



**RESINAS Y MATERIALES S.A DE C.V**

BOULEVARD MANUEL AVILA CAMACHO No. 1994-1101  
COL.SAN LUCAS TEPETLACALCO TLANEPANTLA  
EDO.DE MEXICO C.P 54055  
TEL.: 10-86-59-88 FAX.: 10-86-59-80

### CERTIFICADO DE CALIDAD


Fecha: 18/05/2012

Nombre del Producto:	Lote:	No.de Control:	Nombre de Cliente:
Glicerina purificada	—	1193/12	Víctor M. Pichardo

Análisis	Especificación	Resultado	Método
Índice de acidez mg KOH/g Acid number		7.1	ASTM D-4662-98 ASTM D-1045-95 PLASTIFICANTES
Color (Apha)		7.5	ASTM D-1045-95
% Humedad (Karl Fisher) % Water		0.5	ASTM D-1533-00
Gravedad especifica 20/20 °C Specific Gravity		1.261	ASTM D-1298-99 ASTM D-1045-95 PLASTIFICANTES

AC-82-03-03

Aprobado Por:

  
Ing. Cecilia Rodríguez Martínez  
Jefe del Dpto. Control de Calidad

PARA CUALQUIER DUDA O ACLARACIÓN SOBRE LA CALIDAD O DIFERENCIA DE PESO DE ESTE PRODUCTO, POR FAVOR COMUNIQUESE EN HORAS HABLES AL DEPARTAMENTO DE SERVICIO/SOPORTE A CLIENTES DE RESINAS Y MATERIALES S.A DE C.V

TELEFONO: 10-86-59-88, FAX: 10-86-59-80