

EVALUACIÓN DE PROCESOS DE TRANSFORMACIÓN DE GLICERINA

Carrazo, Paola María¹; González Estévez, Virginia²; Picchio, Matías Luis³

¹ Alumno Ing. Química FRVM UTN e-mail: paocarraro@gmail.com

² Alumna Ing. Química FRVM UTN e-mail: virgi.ge@gmail.com

³ Alumna Ing. Química FRVM UTN e-mail: matip877@hotmail.com

Tutor: Mg. Luis A. Toselli.

Grupo de Investigación en Simulación para Ingeniería Química (GISIQ), Facultad Regional Villa María, Universidad Tecnológica Nacional.

RESUMEN

La sustancia química glicerol o glicerina, como se conoce comúnmente, es un líquido viscoso incoloro e inodoro de sabor dulce, derivado de fuentes naturales. Es una de las sustancias químicas más versátiles conocidas por el hombre. Sus aplicaciones tradicionales abarcan el mercado de farmacéuticos, cosméticos y pastas dentífricas, alimentos, cigarrillos, manufactura de uretanos y en menor proporción la producción de lacas, barnices, tintas, adhesivos, plásticos sintéticos, celulosa regenerada, explosivos, etc. También está siendo cada vez más empleado como sustituto del propilenglicol.

En la actualidad, la glicerina es principalmente un subproducto de una gran variedad de procesos industriales, entre los cuales, en los últimos años ha cobrado gran importancia el proceso de producción de biodiesel. El acelerado crecimiento de la industria ha generado un excedente de glicerina que aumenta amenazadoramente, haciendo necesario un análisis de las alternativas existentes y el desarrollo de nuevas, para tratarla de manera de obtener productos con mayor valor agregado. En la elaboración de ácido esteárico a partir de sebo vacuno también se la obtiene como producto secundario, siendo éste el proceso que dio lugar al planteo de qué hacer con la glicerina del cual se ocupa el presente trabajo. Concretamente, consiste en una recopilación bibliográfica que permita realizar una revisión de los procesos de transformación de la glicerina actualmente existentes para la obtención de los productos principales evaluando las ventajas y desventajas de cada uno para seleccionar aquel que reúna las mejores condiciones.

Palabras Claves: Glicerol, glicerina, usos, aplicaciones, procesamiento.

1. INTRODUCCIÓN

El petróleo es la principal fuente de energía utilizada en el planeta, pero su disponibilidad es limitada y en los últimos tiempos ha cobrado gran interés la búsqueda de nuevas fuentes renovables de energía. Los biocombustibles, como el etanol y el biodiesel, constituyen las opciones más prometedoras para la sustitución de los combustibles fósiles. El biodiesel es producido a partir de grasas animales y aceites vegetales generando cerca de un 10% en peso de glicerol como el subproducto principal. [1]

Al no haber aumentado la demanda de glicerina en la misma magnitud que su producción se ha generado un exceso que puede convertirse en un problema ambiental debido a que no puede depositarse en el medioambiente sin haber sido tratada.

Además este incremento en su volumen ha generado una sobreproducción mundial que ha repercutido fuertemente en su precio, lo que se ve reflejado en su evolución a lo largo de los años como puede apreciarse en la Figura 1. Esto, agravado por la baja calidad comercial, elimina la alternativa de venderla, lo que muchas veces imposibilita llevar a cabo nuevos proyectos debido a la gran reducción en la rentabilidad de los mismos.

Toda esta problemática ha provocado que muchos investigadores se interesen en encontrar y desarrollar nuevas alternativas para utilizar la glicerina o para tratarla de manera de obtener otro producto.

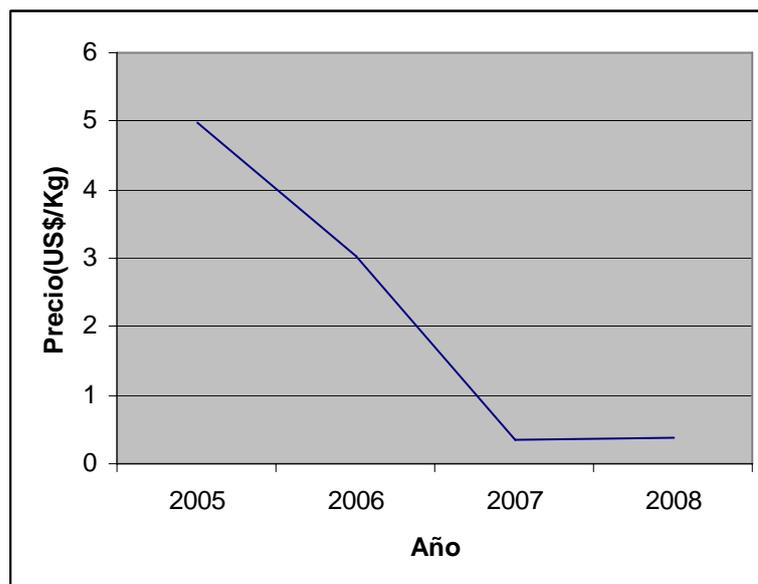


Figura 1. Evolución del precio de la glicerina a partir de 2005 hasta 2008. [2]

2. OBJETIVOS

El objetivo del trabajo consiste en elegir, a partir de una revisión de los procesos de transformación de glicerina y de sus posibles aplicaciones, la mejor opción.

3. DESARROLLO Y DISCUSIÓN

La elección de la mejor alternativa entre las posibles aplicaciones y procesos de transformación de glicerina, no puede basarse en un grupo reducido de criterios debido a que cada una de ellas presenta características singulares que requieren análisis particulares.

3.1. Procesos de transformación del glicerol

3.1.1. Esterificación con ácidos carboxílicos y glicerólisis

La esterificación del glicerol con ácidos carboxílicos produce monoacilgliceroles (MAGs) y diacilglicerol (DAG). Los MAGs son moléculas anfipáticas muy usadas como surfactantes no iónicos y como emulsionantes. [3]

Tanto los MAGs como los DAGs son ampliamente usados como aditivos alimentarios en productos lácteos, de panadería, margarinas y salsas. En la industria cosmética son empleados como agentes de textura para mejorar la consistencia de cremas y lociones. Además, debido a sus excelentes propiedades lubricantes y plastificantes, los MAGs son empleados en la industria textil y en el procesamiento de aceites con aplicaciones en varios tipos de maquinaria. Actualmente se producen industrialmente tanto a través de glicerólisis química continua de grasas y aceites a alta temperatura (220 -250°C), empleando catálisis alcalina bajo una atmósfera nitrogenada, como a través de la esterificación directa del glicerol con ácidos grasos. Estos procesos catalíticos requieren catalizadores básicos como KOH, NaOH o Ca(OH)₂ y llevan a la formación de monoglicéridos de pureza limitada, debido a la presencia de subproductos como di y triglicéridos y jabones. Por esta razón, los MAGs destinados a alimentación deben ser sometidos a destilación. Un enfoque alternativo involucra lipasas inmovilizadas. Un ejemplo es la síntesis de MAGs usando la lipasa *Staphylococcus simulans* inmovilizada en CaCO₃ en un sistema libre de solventes.

Una comparación entre los procesos tradicionales y los enzimáticos para la producción de MAG, muestra claramente las ventajas del bioproceso en términos de una mayor selectividad (y

menos pérdidas) y temperaturas y presiones más bajas. Como los costos de las enzimas pueden reducirse en un factor de tres por las economías de escala, este proceso y otros similares basados en el uso de lipasas, podrían encontrar aplicación comercial en reacciones de transesterificación a gran escala.

La naturaleza continua del nuevo proceso de producción del nitrato de glicerilo reduce los costos de elaboración, y el quipo convencional usado, su seguridad inherente, el aumento del rendimiento de la nitración, la eliminación de corrientes de deshecho peligrosas, el ahorro de energía térmica y la mejorada pureza del producto, todo contribuye a su viabilidad técnica y económica.

La metodología es versátil y puede ser aplicada a la preparación de MAGs y DAGs a partir de ácidos grasos.

El DAG se encuentra naturalmente como un componente minoritario en grasas y aceites comestibles de varias fuentes. Estudios recientes de sus propiedades nutricionales y sus efectos dietarios sugieren que el DAG podría cumplir un rol importante en la reducción de los niveles de triacilglicerol (TAG), y como resultado, podría producir un decremento en el peso corporal y en la masa de grasa visceral. La producción de DAG usando lipasas se basa en la esterificación del glicerol con ácidos grasos en un medio libre de solvente. Esto constituye un avance en la esterificación tradicional en solventes orgánicos.

Debido a la baja temperatura a la que se produce la reacción (25° C), la esterificación sin solvente consume demasiado tiempo. Un enfoque mejor para la producción a escala industrial consiste en usar una temperatura de 50° C con remoción continua de agua.

3.1.2. Carboxilación a Carbonato de glicerol

El carbonato de glicerol (CG) es un líquido polar incoloro. Al no ser tóxico y tener un elevado punto de ebullición, el CG es un solvente muy útil de plásticos y resinas como celulosa, acetato, nylon, nitrocelulosa y poliacrilonitrilo. También presenta un alto potencial como biolubricante, debido a su adhesión a las superficies metálicas y su resistencia a la oxidación, la hidrólisis y la presión. Puede ser preparado directamente y con altos rendimientos a partir de glicerol y carbonato de dimetilo en un reactor catalizado por lipasas.

Otro método para obtener carbonatos derivados del glicerol es llevado a cabo mediante la reacción entre glicerol y urea lo que da como producto CG con buena productividad a una temperatura comprendida entre 90 y 220° C en presencia de un ácido de Lewis (catalizador). El segundo paso, más lento, requiere una sal como sulfato de zinc como catalizador. [3]

Otros métodos incluyen una transesterificación con carbonato de etileno o carbonatos dialquílicos.

El método que emplea lipasas presenta la ventaja de ser directo frente al método alternativo que se realiza en dos pasos.

Al ser relativamente económico, el CG podría servir como fuente de nuevos materiales poliméricos.

3.1.3. Nitración

Cuando el glicerol es tratado con agentes nitrantes, forma una solución que contiene dinitroglicerol. Esta solución es posteriormente tratada con un agente ciclante, el dinitroglicerol es convertido en nitrato de glicerilo que puede ser polimerizado a poli(nitrato de glicerilo) (PNG).

El polímero PNG es potencialmente adaptable para usar en explosivos, generadores de gas y en pirotecnia. Su síntesis industrial generalmente sigue un procedimiento de tres etapas, que involucra la nitración de epicloridrina (obtenida a partir del glicerol), seguida de la ciclación de la epicloridrina nitrada usando una base para formar nitrato de glicerilo. En el tercer paso, el nitrato de glicerilo se polimeriza para dar el PNG. Este medido es peligroso y no resulta rentable para la producción industrial a gran escala. Un método seguro y relativamente económico para producir nitrato de glicerilo en grandes cantidades con la suficiente pureza como para convertirlo en PNG sin destilación posterior, ha sido desarrollado. Se hacen reaccionar en forma continua ácido nítrico y glicerol en un primer reactor para producir 1, 3-dinitroglicerol. La corriente de salida se hace reaccionar con un exceso de NaOH en un segundo reactor para neutralizar el exceso de ácido nítrico. La corriente de salida de este reactor pasa a un decantador que separa la fase orgánica

inmiscible de la solución acuosa alcalina. Las bajas temperaturas a las que se lleva a cabo este proceso representan una considerable ventaja sobre el proceso convencional, que comúnmente tiene lugar a temperaturas mucho mayores. [3]

La adición de un solvente orgánico como diclorometano diluye y modera las reacciones, y constituye una significativa medida de seguridad, al absorber el calor de reacción, ya que ebulle antes de que se alcancen temperaturas peligrosas. Además, el solvente orgánico hirviendo estabiliza la reacción y la hace apropiada para uso comercial. El nitrato de glicerilo producido es lo suficientemente puro como para usarlo directamente en la producción de PNG. Esto evita la costosa y riesgosa purificación requerida por otros procesos de producción.

Otros polímeros (poliésteres) pueden obtenerse a través de la policondensación entre el glicerol y el ácido ftálico. [4]

3.1.4. Eterificación de glicerol

El glicerol no puede agregarse directamente a los combustibles convencionales, debido a que es higroscópico y su alta polaridad hace que sea insoluble en estos. Los polímeros de glicerol a altas temperaturas son causantes de la obstrucción de motores de combustión interna. Por otro lado las moléculas oxigenadas tales como el metil terbutil eter (MTBE), son aditivos valiosos por sus propiedades antidetonantes y de alto octanaje. Particularmente los éteres de terbutil glicerol (GTBEs) son excelentes aditivos y ofrecen considerable potencia para reformulaciones de diesel y biodiesel. Una mezcla de 1,3-di-, 1,2-di- y 1,2,3-tri-terbutil glicerol, soluble en combustibles no polares, puede ser incorporada en combustibles diesel con 30 - 40% de aromáticos. Estas proporciones significativamente reducen las emisiones de hidrocarburos, monóxido de carbono y aldehídos. El GTBE produce un combustible de alto octanaje, pero al ser una molécula ramificada causa caída en el número de cetano. [5]

Los combustibles diesel oxigenados son de importancia para la conformidad ambiental y eficiencia de motores diesel. En general, la adición de estos éteres tiene un efecto positivo en la calidad de combustibles diesel y ayuda a la reducción de humos, partículas de óxidos de carbono y compuestos de carbono en motores de escape.

Los glicerol-éteres de alquilo son sintetizados por eterificación de alquenos, particularmente isobutileno, en presencia de catalizador ácido a una temperatura de 50-150^a C y relaciones molares de glicerol-isobutileno alrededor de 1:2. La mezcla reaccionante inicial consiste en un sistema de dos fases, una fase polar rica en glicerol y la otra fase de hidrocarburos rica en oleofina, también contiene di éteres y tri éteres de glicerol.

La eterificación de glicerol con isobutileno en fase líquida sin solvente, catalizado por resinas ácidas como zeolitas, ayudan a completar la reacción.

3.1.5. Polimerización a poliglicerol

El poliglicerol es un poliol altamente ramificado. Es un líquido claro, viscoso, altamente soluble en agua y en solventes polares orgánicos tales como metanol y es no volátil a temperatura ambiente. Es altamente viscoso aumentando ésta con el peso molecular. Un número de poligliceroles están comercialmente disponibles para aplicaciones que van desde cosméticos a medicamentos controlados. La biocompatibilidad es una característica de estructuras poliéteres alifáticos que contienen al final del grupo hidroxilo, incluyendo poliglicerol o polietileno glicoles (PEGs), los cuales son aprobados para una gran variedad de aplicaciones médicas y biomédicas.

La eterificación parcial de poliglicerol con ácidos grasos da rendimientos de materiales anfífilas los cuales tienen un comportamiento como nanocápsulas. Estas pueden por ejemplo ser incorporadas a moléculas polares y luego solubilizarse en un medio ambiente no polar. [3]

1.3.6. Glucosilación a glucosil glicerol

El glucosil glicerol (Glc-GL) es encontrado en comidas fermentadas tradicionales de Japón. El Glc-GL es un glucósido no reducido exhibiendo la mitad de la dulzura del azúcar, tiene alta estabilidad térmica, bajas reacciones de Maillard, baja higroscopicidad, alta capacidad de retención de agua, alta digestibilidad y es no cancerígeno. Su uso en comidas y bebidas se espera que aumente, ya que es probable que resulte útil en la reducción de la ingesta calórica. [3]

El Glc-GL es producido por un proceso enzimático basado en la enzima *Candida tropicalis*, una alfa glucosidasa con almidón como sustrato donante, o glucanotransferasa ciclodextrina. Concentraciones de 30%(p/v) de glicerol y 20%(p/v) de almidón soluble son las más eficientes para garantizar la transglicosilación.

1.3.7. *Deshidratación a acroleína*

La acroleína es un versátil intermediario en la industria química, que puede ser obtenida por deshidratación del glicerol. Puede ser polimerizada en resinas acrílicas y constituye la base de los polímeros superabsorbentes, ampliamente empleados en el mercado de la higiene del bebé.

La acroleína es un químico explosivo y muy tóxico que requiere manejos estándares de seguridad. La aplicación más significativa es como herbicida para el control de plantas acuáticas. Mata a las células de las plantas destruyendo la integridad de la membrana celular, y también por su afinidad con los grupos sulfhídricos, provocando la desnaturalización de las enzimas vitales. Además es usado en la manufactura de 3-metilpropionaldehído (MMP), un precursor (por reacción con HCN) de la metionina, un aminoácido esencial requerido por los animales para satisfacer las necesidades nutricionales para el crecimiento apropiado, la salud y la reproducción. La reacción de hidratación es favorecida a bajas temperaturas y la de deshidratación a altas temperaturas. Para obtener acroleína hay que utilizar temperaturas suficientemente altas o vacío parcial. La reacción puede llevarse a cabo en fase líquida o gaseosa y se sabe que es catalizada por ácidos. [3]

Al llevar a cabo la reacción en presencia de oxígeno, es posible obtener conversiones más altas de glicerol mediante la inhibición, en primer lugar, de la formación de los subproductos, especialmente los procedentes de la hidrogenación de los productos deshidratados, como propanaldehído y hidroxipropano y, en segundo lugar, la desactivación del catalizador, mediante la reducción de la formación de coque. La proporción de oxígeno es elegida para no permitir la inflamabilidad de todas las etapas, en la práctica, esto significa que no se debe permitir que la proporción de oxígeno sobrepase el 7% de los gases involucrados en la reacción, que implican una mezcla de glicerina, agua, oxígeno y gases inertes.

Otro método de síntesis se basa en la reacción con agua supercrítica como el medio de reacción, con lo que se puede obtener acroleína con un 84% de selectividad y una conversión del 40% de glicerol por adición de 5mM de ácido sulfúrico al agua a 623K y 34.5MPa. Una versión mejorada de este método, es la reacción catalizada por sulfato de zinc en el agua supercrítica (573-663K, 25-34MPa, 10-60 s) que otorga 75% de selectividad de acroleína y 50% de conversión de glicerol.

Por último, aproximadamente el 80% de la selectividad de acroleína y el 90% de conversión de glicerol ha sido obtenido mediante la realización de la reacción a presión en condiciones supercríticas (673K y 34.5MPa) con ácido sulfúrico como catalizador. El rendimiento de la acroleína puede ser mejorada por crecientes concentraciones de glicerol y ácido sulfúrico y por el aumento de las presiones.

La acroleína anteriormente era producida por la oxidación de propileno, pero debido al aumento del precio de este, la producción a partir de glicerol resulta actualmente más atractiva.

1.3.8. *Oxideshidratación a ácido acrílico*

El ácido acrílico puede ser producido por una reacción de oxideshidratación de glicerol en presencia de oxígeno molecular. La reacción de oxidación junto con una reacción endotérmica de deshidratación, proporciona el mejor equilibrio térmico para el proceso global.

El reactor consta de dos lechos catalíticos, el primero con una base sólida de catalizador de zirconio tungsteno y el segundo con una mezcla de W-Sr-V-Cu-Mo. [3]

1.3.8. *Deshidratación a 3-Hidroxipropionaldehído*

Es un precursor para muchos productos químicos, incluyendo acroleína, ácido acrílico, 1,3 propanodiol; y es usado también para la producción de polímeros. Puede ser producido a través del glicerol. La producción biotecnológica tiene varias ventajas sobre los métodos químicos y puede llevarse a cabo utilizando una solución acuosa de glicerol, a temperatura ambiente o a 37°C bajo presión normal. [3]

Los rendimientos obtenidos por vía enzimática son de 80-85%; más altos que los obtenidos por síntesis química. Bacterias como Klebsiella (Aerobacter), Citrobacter, Enterobacter y Clostridium Lactobacillus han sido identificadas adecuadas para el proceso.

El 3-HPA presenta actividad antimicrobiana hacia una amplia gama de agentes patógenos, y se utiliza como conservante de alimentos y como auxiliares terapéuticos en la industria farmacéutica.

1.3.10. Reducción del Glicerol

El principal producto derivado de la reducción del glicerol es el 1,2-propanodiol. El 1,2-propanodiol es uno de los productos básicos más importante de la industria química, tradicionalmente obtenido a partir del óxido de propileno. Las rutas biológicas permiten la reducción a 1,3-propanodiol, un importante monómero que puede ser polimerizado con ácido terftálico para producir fibras de poliéster. El diol puede producirse por dehidroxilación selectiva del glicerol a través de una hidrogenólisis química o reducción biocatalítica. [6]

1.3.11. Hidrogenólisis a Propilenglicol

En presencia de un catalizador metálico e hidrógeno, el glicerol puede ser hidrogenado a 1,2-propanodiol (propilenglicol), 1,3-propanodiol o etilenglicol.

La producción del propilenglicol por hidrogenólisis del glicerol es un proceso utilizado comercialmente. El método se basa en la hidrogenólisis sobre un catalizador de cromo-cobre, acompañado de una destilación reactiva.

La reacción procede a través de la formación de un compuesto intermedio, acetol (hidroxiacetona). En la primera etapa se produce acetol relativamente puro por deshidratación del glicerol y en una segunda etapa el acetol es hidrogenado a 1,2-propanodiol. Este método produce propilenglicol con rendimientos superiores al 90% y con un costo más bajo que a partir de derivados del petróleo.

Hay dos ventajas principales en este nuevo proceso. Primero el catalizador de cobre-cromo se puede usar para convertir glicerol crudo sin purificación adicional, considerando que otro tipo de catalizadores como los metales nobles son envenenados fácilmente por contaminantes como los cloruros. Segundo el acetol formado como producto intermedio es un importante monómero utilizado en la industria de la fabricación de polioles. [3]

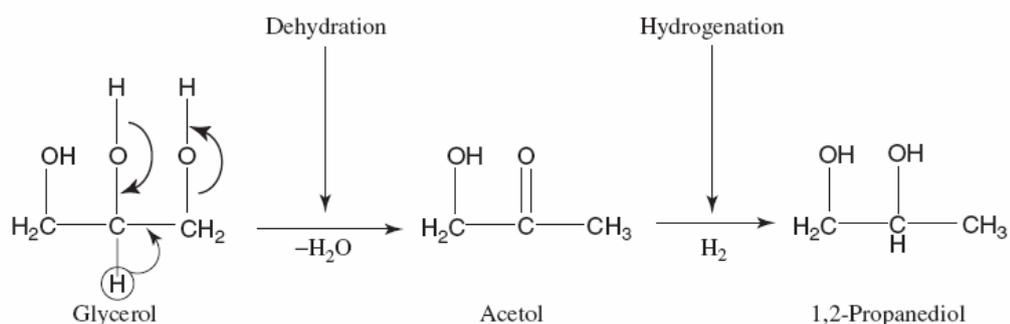


Figura 2. Hidrogenólisis del glicerol. Formación del acetol (compuesto intermedio).

1.3.12. Dehidroxilación a 1,3-Propanodiol

El 1,3-propanodiol (PDO) comúnmente es producido a partir de derivados del petróleo como el óxido de etileno, utilizando catálisis química.

Recientemente se desarrolló un proceso sintético para la producción de PDO a partir de glicerol a través de una dehidroxilación selectiva. El proceso transforma selectivamente el grupo oxhidrilo central del glicerol en un grupo tosiloilo y luego se remueve el grupo transformado por hidrogenólisis catalítica. El método consiste en tres etapas: acetalización, tosilación y detosilación. Comparado con el grupo oxidrilo el grupo tosiloilo es un mejor grupo saliente y más fácil de remover con un ion hidruro. La primera etapa es la acetalización del glicerol con

benzaldehído. Su propósito es proteger el primer y tercer grupo oxidrilo del propanotriol de modo que solo el grupo central sea tosilado en la segunda etapa. La segunda etapa es la tosilación del grupo oxidrilo desprotegido del glicerol acetilado para transformarlo en un buen grupo saliente. La etapa final de la conversión es la detosiloxilación, seguida de una reacción de hidrólisis. La reacción de detosiloxilación remueve el grupo oxidrilo central tosilado mientras que la reacción de hidrólisis desprotege el primer y tercer grupo oxidrilo. Esta reacción se completa con una hidrogenación en presencia de un catalizador de un metal de transición. [3]

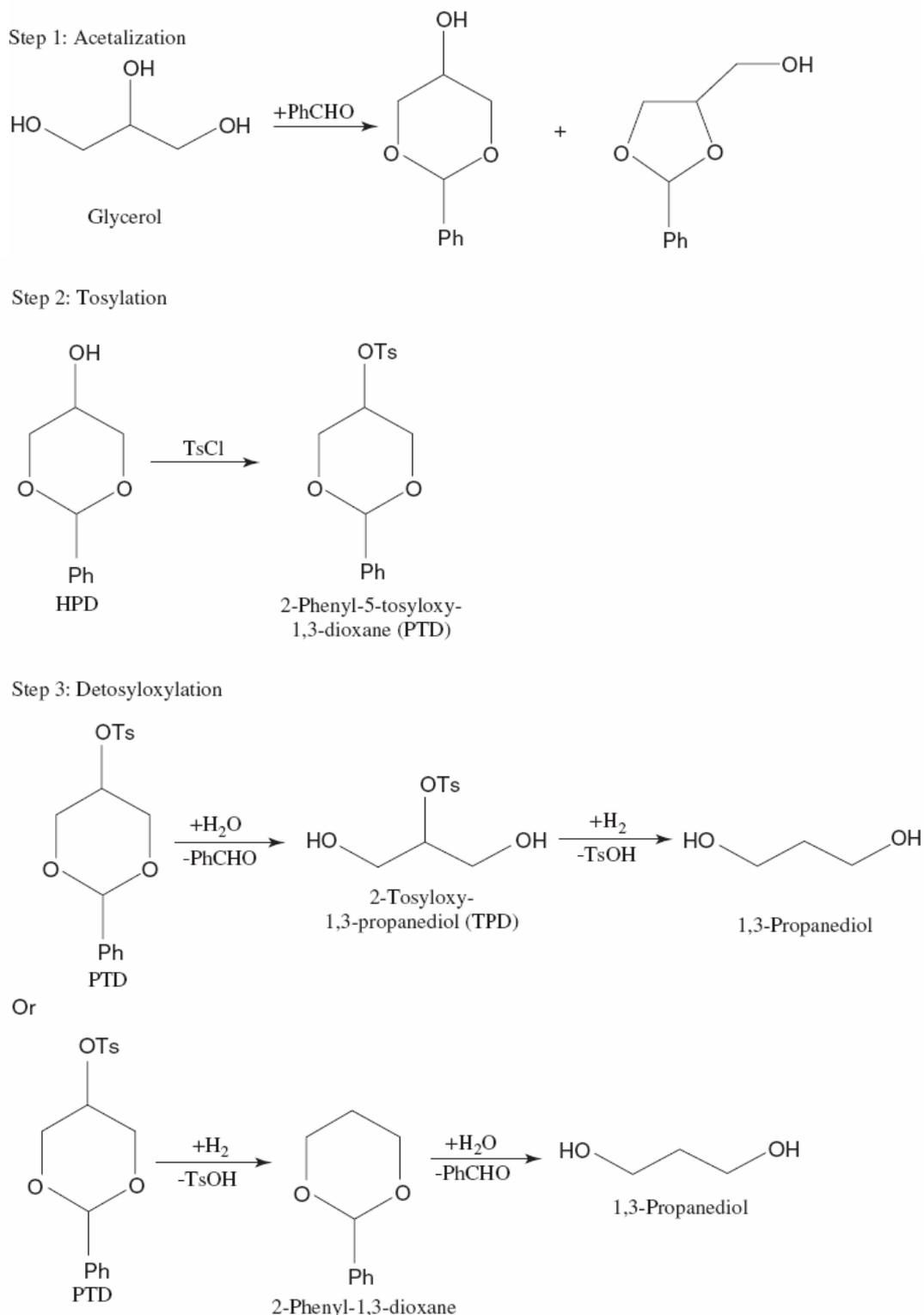


Figura 3. Etapas del proceso sintético para la producción de PDO.

1.3.13. Reducción Biológica a PDO

El glicerol puede servir como materia prima para la producción fermentativa del PDO. La fermentación utiliza cepas de los grupos Citrobacter, Enterobacter, Lactobacillus, Klebsiella y Clostridium.

En cada caso el glicerol es convertido a PDO en una secuencia de reacciones catalizadas por enzimas y en dos etapas. En la primera etapa la enzima deshidratasa cataliza la conversión del glicerol a 3-hidroxi-propanal (3-HPA) y agua. En la segunda etapa el 3-HPA se reduce a PDO por medio de la enzima oxidoreductasa. El 1,3-propanodiol no es metabolizado por las bacterias y como resultado se acumula en el medio. [3]

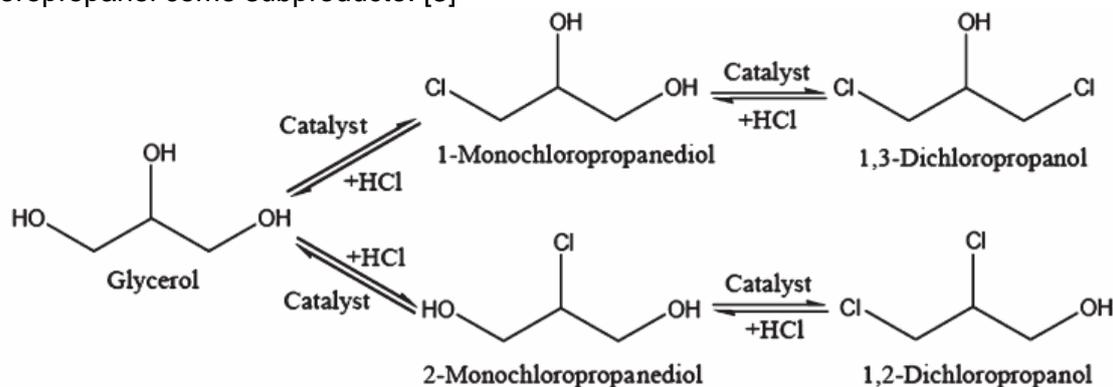
El proceso biológico para la producción de PDO tiene una baja eficiencia metabólica y utiliza glicerol relativamente caro.

1.3.14. Cloración del glicerol

Los estudios de la halogenación del glicerol se centran en la formación de 1,3-dicloro-2-propanol, un intermediario en la síntesis de epiclorhidrina, por hidroclicación directa.

El 1,3-dicloro-2-propanol es el isomero de preferencia porque la epiclorhidrina, formada por su dehidroclicación, es muy importante comercialmente. Por condensación con un poliol como el bifenol, la epiclorhidrina hace posible una estructura lineal que se conserva en los polímeros éter obtenidos de ella, incluyendo las resinas epoxi que son comercialmente valiosas.

El proceso de hidroclicación del glicerol tiene una selectividad pobre y muy baja productividad. El mismo involucra la reacción del glicerol con ácido clorhídrico en presencia de ácido acético como catalizador. La cloración inicial da primeramente el 1-monocloropropanodiol y agua, junto con pequeñas cantidades de 2-monocloropropanodiol. Esto es seguido de una segunda cloración a partir de la cual se obtiene 1,3-dicloropropanol, con moderadas cantidades de 1,2-dicloropropanol como subproducto. [3]



3.1.15. El glicerol como una plataforma para biocombustibles

Desde el punto de vista industrial y de innovación, el mayor logro de la nueva química del glicerol es el proceso de reformado en fase acuosa (RFA), en el cual el glicerol es convertido a hidrógeno y monóxido de carbono (gas de síntesis). La formación de gas de síntesis es crucial para la biorefinería, ya que el gas puede ser utilizado como una fuente de combustibles y productos químicos empleando el proceso Fischer-Tropsch, ofreciendo una alternativa a los combustibles líquidos derivados del petróleo.

Un proceso similar de RFA permite obtener hidrógeno combustible a partir del glicerol con bajas concentraciones de CO. [3]

3.1.16. Producción de Hidrógeno vía RFA

El RFA genera de manera eficiente hidrógeno fácilmente purificable por reacción del glicerol con agua para formar hidrógeno y dióxido de carbono.



La corriente de gas proveniente del RFA puede utilizarse directamente como combustible para motores de combustión interna, turbinas de gas o células de combustible. Además de su uso como combustible, el hidrogeno es un componente clave en muchos procesos químicos. Este es particularmente el caso de la producción de fertilizantes de amonio, y también en las refinerías de petróleo para mejorar las fracciones de más baja calidad. Además es importante en la fabricación del vidrio, vitaminas, productos de cuidado personal y productos alimenticios. [7]

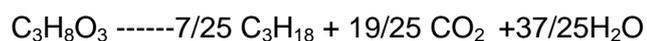
El residuo de glicerol crudo derivado de la fabricación del biodiesel es una materia prima ideal para el proceso de RFA.

1.3.16. Producción de combustibles hidrocarbonados vía RFA.

Se pueden producir alcanos líquidos directamente a partir de glicerol en un sistema reactor de dos lechos utilizando un proceso integrado que consiste de un RFA seguido de un único reactor para la conversión Fischer-Tropsch. El glicerol puede convertirse de esta manera en gas de síntesis de acuerdo la reacción:



La operación a bajas temperaturas proporciona la oportunidad de unir esta conversión endotérmica del glicerol con la síntesis exotérmica Fischer-Tropsch para producir combustibles líquidos. [3]



3.2. Aplicaciones directas del glicerol

3.2.1. Utilización de la glicerina como alimento balanceado para ganado vacuno y porcino

Los elevados precios de los cereales, entre otras causas, por el auge de la producción de biodiesel, promueve la búsqueda de alternativas más baratas y de mayor disponibilidad para la alimentación de animales. Por lo tanto la glicerina, producto obtenido por la industria química en el procesado de grasas y producción de biodiesel, es un ingrediente muy atractivo en la alimentación de ganado vacuno y porcino. Estudios realizados demuestran que no se han encontrado grandes diferencias entre animales alimentados con maíz y alimentados con glicerina. [8]

3.2.2. Polioles como aditivos para cemento

Los materiales de construcción para la manufactura de edificios, calles y puentes constituyen uno de los mercados de mayor volumen en la actividad humana.

Los cementos hidráulicos se producen calcinando una mezcla de materiales calcáreos y argiláceos que comprenden piedra caliza, arena, esquisto, arcilla y mineral de hierro para producir un "clinker" sintético.

Dentro de los cementos hidráulicos, los tipos Portland son los más importantes en términos de volumen de producción. El clinker se mezcla con la cantidad necesaria de yeso y se tritura en una molidora hasta que se alcanza un estado finamente dividido con una amplia superficie de contacto para producir el cemento terminado. Esta operación de molienda consume una gran cantidad de energía. [3]

Una práctica común en la industria del cemento es agregar pequeñas cantidades de aditivos de molienda durante la trituración para reducir la fricción entre partículas. Esto se traduce en una reducción de la energía necesaria para moler el clinker al tamaño de partícula requerido.

Un problema importante en la manipulación de los materiales del tipo del cemento se encuentra en el envasado del producto molido. Luego de la molienda, muchos cementos de vuelven semirígidos cuando se los compacta o se los somete a vibración y no fluyen bajo un esfuerzo mecánico consistente. Bajando el "grado de apelmazamiento", la energía requerida para iniciar el flujo es de suprema importancia al momento de descargar el polvo de cemento de los silos de almacenaje y de los camiones.

Los polioles solubles, principalmente glicoles y poligliceroles, y los ésteres de glicerol con ácido acético son aditivos muy útiles de cemento que actúan facilitando la molienda y reduciendo el grado de apelmazamiento. Esto reduce el costo de la manufactura de cemento al disminuir las fuerzas atractivas entre las partículas de cemento que causan la aglomeración. Son agregados al cemento durante la molienda dando como resultado un aumento en la fluidez del cemento y una disminución del grado de apelmazamiento, un aumento en la eficiencia de la molienda, una reducción en los costos de energía y una reducción en los costos de manipulación y bombeo.

Otro asunto importante que se mejora con el agregado de aditivos es la rotura de la superficie del cemento Portland que aparece bajo los efectos del viento, baja humedad y alta temperatura. Un factor adicional que se corrige con el agregado de aditivos es la fuerza de compresión que es la capacidad de un artículo de cemento para soportar presiones. Cuando se alcanza la fuerza de compresión crítica, se generan fracturas en la superficie que pueden causar que el artículo se quiebre.

3.2.3. El glicerol como agente antiqiebres y a prueba de agua

El glicerol puro da buenos resultados como mejorador de la fuerza de compresión, pero su uso industrial fue descartado en el pasado por el alto costo del material puro. El glicerol también ha sido empleado en conjunto con materiales poliméricos formadores de films para prevenir roturas en la superficie.

Pequeñas cantidades de glicerol también pueden ser empleadas en un aditivo para mejorar las características "a prueba de agua" del concreto. Un aditivo químico tiene un determinado número de aditivos; una mezcla acuosa de ellos puede agregarse al cemento fresco usado para reparar estructuras viejas de concreto. [3]

3.2.4. Glicerol crudo como mejorador de la calidad y ayudante en la molienda

El glicerol crudo proveniente de la producción de biodiesel es un excelente mejorador de la calidad del cemento, aumentando su resistencia a la compresión. Algunas pruebas fueron llevadas a cabo y en todos los casos los resultados indicaron que el glicerol crudo con un 5% de NaCl y con algo de color confiere propiedades mecánicas y químicas similares o mejoradas respecto a aquellas conferidas por el glicerol puro.

El segundo beneficio en orden de importancia del glicerol como aditivo para cemento, consiste en su uso en la tecnología de molienda. El empleo de bajos niveles de glicerol, tanto en su estado puro como crudo, como subproducto de la producción de biodiesel, aporta mejoras significativas en las propiedades mecánicas de la molienda de un amplio rango de diferentes clinkers para cemento. [3]

3.2.5. El glicerol como conservante celular

La criopreservación es un método que ha producido grandes progresos en las ciencias biológicas. Todas las células, tejidos y organismos sometidos a bajas temperaturas tienen sus actividades metabólicas suprimidas. En estas circunstancias los procesos de envejecimiento y deterioro celular disminuyen o cesan y el tejido puede ser conservado, por un largo período de tiempo en un estado de "animación suspendida".

Existen varias sustancias crioprotectoras, siendo el glicerol una de las más utilizadas para el almacenamiento de células. Estos productos protegen a las células, revistiéndolas. [9]

Este hecho ya está siendo empleado en la conservación de tejidos humanos. La esclera humana es uno de los tejidos preservados más utilizados debido a su estabilidad estructural. Se han estudiado los efectos producidos por su conservación en glicerol comprobándose que mantiene su integridad bajo estas condiciones. [10]

4. CONCLUSIONES

Después de la revisión de los diferentes procesos se decidió que la alternativa mas conveniente para el tratamiento de la glicerina, es el Reformado en fase acuosa, el cual comprende tanto la producción de hidrogeno relativamente puro, como la obtención de hidrocarburos líquidos a partir de la síntesis Fischer-Tropsch. Los productos obtenidos de reformado pueden utilizarse como combustibles alternativos a los derivados del petróleo, sin embargo la aplicación del hidrogeno esta limitada por las modificaciones que se le deben realizar a los automóviles. Este hecho se ve compensado por las diversas aplicaciones del hidrogeno en la industria química.

Por otro lado los hidrocarburos líquidos pueden emplearse directamente en motores de combustión interna.

El glicerol crudo se adapta muy bien como materia prima para el proceso de reformado en fase acuosa, por lo que este método cierra el ciclo de producción de biocombustibles, al obtenerse como resultado del tratamiento del principal subproducto de la producción de biodiesel, otro biocombustible.

REFERENCIAS

- [1] Nora Aimaretti, Luciana Intilángelo, Adrianan Clementz, Julianan Ansaldi, Juan Carlos Yori. Aprovechamiento de la glicerina obtenida durante la producción de biodiesel. *Invenio*, Junio de 2008. Vol. 11, Número 020. Universidad del Centro Educativo Latinoamericano. Rosario, Argentina. Pp 137 – 144.
- [2] Cobus Group.
- [3] Mario Pagliaro, Michele Rossi. *The Future of Glicerol: New Uses of a Versatile Raw Material*. 2008. Published by The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK. ISBN: 978-0-85404-124-4.
- [4] Danilo Hansen Guimarães, Michel de Meireles Brioude, Raigens da Paz Fiúza, Luis Antônio Sanches de Almeida Prado, Jaime Soares Boaventura, Nadia Mamede José. Synthesis and characterization of polyesters derived from glycerol and phthalic acid. *Mat. Res.* vol.10 no.3 São Carlos July/Sept. 2007. Print version ISSN 1516-1439.
- [5] Camila R. B. da Silva; Válter L. C. Gonçalves; Elizabeth R. Lachter; Claudio J. A. Mota. Etherification of glycerol with benzyl alcohol catalyzed by solid acids. *J. Braz. Chem. Soc.* vol.20 no.2 São Paulo 2009. Print version ISSN 0103-5053
- [6] Fabien Barbirato, El Hassan Himmi, Thierry Conte and André Bories. 1,3-propanediol production by fermentation: An interesting way to valorize glycerin from the ester and ethanol industries. Volume 7, Issues 2-3, January 1998, Pages 281-289
- [7] Sushil Adhikari, Sandun D. Fernando and Agus Haryanto. Hydrogen production from glycerin by steam reforming over nickel catalysts. Volume 33, Issue 5, May 2008, Pages 1097-1100.
- [8] G. Della Casa, D. Bochicchio, V. Faeti, G. Marchetto, E. Poletti, A. Rossi, A. Garavaldi, A. Panciroli and N. Brogna. Use of pure glycerol in fattening heavy pigs. Volume 81, Issue 1, January 2009, Pages 238-244.
- [9] Paulo C A Souza, Carina Elisei, Cleber o soares, Carlos L Massard. Criopresercación de Plasmodium (Novyella) juxtannucleare con glicerol. *Parasitol. Al día 24* (1-2): 1-6. Santiago, ene 2000. Versión impresa ISSN 0716-0720
- [10] Tarciso Schirmbeck, Antonio Augusto Velasco e Cruz. Biomechanical and histological evaluation of glycerol-preserved human sclerae. *Arq. Bras. Oftalmol.* vol.70 no.6 São Paulo Nov./Dec. 2007. *Print version* ISSN 0004-2749