

Caracterización de la glicerina obtenida en la elaboración de biodiésel a partir de aceite usado y propuesta para su nuevo uso; y recuperación del metanol a escala laboratorio

UNIVERSIDAD DEL VALLE DE GUATEMALA

Facultad de Ingeniería



Caracterización de la glicerina obtenida en la elaboración de biodiésel a partir de aceite usado y propuesta para su nuevo uso; y recuperación del metanol a escala laboratorio

Trabajo de graduación en modalidad de tesis presentado por

María Cristina Hurtado Murga
para optar al grado académico de Licenciada en Ingeniería
Química

Guatemala

2017

Vo. Bo.:

(f)

(Ing. Gamaliel Zambrano)

Tribunal Examinador:

(f)

(Ing. Gamaliel Zambrano)

(f)

(Ing. Cristián Rossi)

(f)

(Ing. Juan José Lira)

Fecha de aprobación: Guatemala, 04 de diciembre de 2017

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a Dios, por darme fuerza y prosperidad durante cada etapa de mi vida, siendo mi apoyo espiritual en cada logro y tropiezo a lo largo del camino.

A mi asesor, Ingeniero Gamaliel Zambrano, por su orientación y total disponibilidad, haciendo posible la realización de este trabajo.

A los del departamento de Ingeniería Química, por su constante atención y ayuda en el Laboratorio de Operaciones Unitarias y por animarme todos los días, haciéndome sentir parte de una familia.

Al Ingeniero Cristián Rossi y a los demás catedráticos, por su motivación para aprender más sobre la industria y por su gran ejemplo, como los grandes profesionales que son.

A mis amigos dentro y fuera de la universidad por su ánimo y consejos para llegar hasta donde estoy hoy.

A mi familia, principalmente a mi mamá y mi hermana Daniela, mis hermanos y abuelos, por su cariño y apoyo incondicional a lo largo de esta etapa y por formarme en la persona que soy hoy.

A mi papá, por siempre haber creído en mí y por ser mi diaria inspiración.

ÍNDICE

Agradecimientos	viii
Listado de cuadros	xiii
Listado de figuras	xix
Resumen	xxi
I. Introducción	1
II. Objetivos	3
III. Justificación	5
IV. Marco teórico	7
A. Combustibles líquidos	7
1. Biocombustibles	7
a. Biodiésel	8
1) Emisiones del biodiésel	9
B. Glicéridos	9
1. Ácidos grasos	10
C. Reacción de transesterificación de biodiésel	11
1. Glicerina	12
a. Purificación de la glicerina	12
D. Disoluciones	13
1. Escala de pH	14
a. Ácidos y Bases	14
E. Métodos de separación	15
1. Filtración	15
2. Sedimentación	16
3. Centrifugación	16
4. Cromatografía de gas	16
5. Destilación	17
F. Caracterización	18
1. Humedad	18
2. Cenizas	18
3. Decoloración con carbón activado	19
a. Filtros cartucho de carbón activado	19
G. Usos de la glicerina	20
1. Glicerina como combustible	21
a. Emulsión de glicerina cruda con combustible	21
2. Glicerina en la saponificación	22
3. Mercado para la glicerina	23
H. Metanol	23
1. Condensación del metanol	24
2. Metanol a partir de biodiésel y de glicerina	24
a. Pureza del metanol	25

V. Antecedentes	27
VI. Metodología	29
A. Proceso de purificación de glicerina	29
B. Caracterización de la glicerina	31
VII. Resultados	35
VIII. Discusión	39
IX. Conclusiones	49
X. Recomendaciones	51
XI. Bibliografía	53
XII. Anexos	57
A. Datos originales	57
1. Lote 1	58
2. Lote 2	66
3. Lote 3	71
B. Datos calculados	78
C. Cálculo de muestra	82
D. Análisis de error	86
E. Figuras	87

LISTADO DE CUADROS

Cuadro 1. Comercio general en 2017 para la Industria Manufacturera para importaciones de glicerina cruda en Guatemala	5
Cuadro 2. Análisis típicos para algunos combustibles líquidos del petróleo.....	7
Cuadro 3. Clasificación de biocombustibles.....	8
Cuadro 4. Especificaciones de calidad para cada grado de glicerina	13
Cuadro 5. Ejemplos de reacciones de neutralización con el ácido, la base y sus productos.	14
Cuadro 6. Operaciones downstream de separación involucradas en la purificación de glicerina cruda.....	15
Cuadro 7. Producción de biodiésel y de glicerina en el Laboratorio de Operaciones Unitarias.....	27
Cuadro 8. Densidad de la glicerina cruda para el control de calidad en producciones de biodiésel en el Laboratorio de Operaciones Unitarias.....	27
Cuadro 9. Densidad del aceite usado utilizado para las producciones de biodiésel de las que se muestrearon los lotes 1, 2 y 3	27
Cuadro 10. Acidificación con ácido sulfúrico de los tres lotes en la primera etapa de purificación.....	29
Cuadro 11. Neutralización con NaOH y KOH para los tres lotes durante la purificación	30
Cuadro 12. Condiciones y condensados obtenidos de la destilación de cada lote durante la purificación	30
Cuadro 13. Condiciones y sales separadas de la centrifugación de cada lote durante la purificación.....	30
Cuadro 14. Condiciones y glicerina filtrada durante la decoloración con el filtro cartucho de carbón activado	31
Cuadro 15. Listado de equipos usados y especificaciones	33
Cuadro 16. Listado de reactivos usados y su pureza	33
Cuadro 17. Caracterización en rangos con valores promedios con desviación estándar de la glicerina purificada	35
Cuadro 18. Caracterización en rangos y valores promedio con desviación estándar de la glicerina cruda.....	35
Cuadro 19. Condensados recuperados por destilación durante la purificación de la glicerina de los lotes 1, 2 y 3.....	35
Cuadro 20. Concentración de metanol en los condensados recuperados de los lotes 1, 2 y 3.....	35

Cuadro 21. Valores del rendimiento de operación en cuanto al manejo de glicerina en cada etapa del proceso de purificación y en el proceso de purificación global vía los dos métodos de decoloración.....	36
Cuadro 22. Producción de biodiésel y de glicerina en el Laboratorio de Operaciones Unitarias.....	57
Cuadro 23. Densidad de la glicerina cruda para el control de calidad en producciones de biodiésel en el Laboratorio de Operaciones Unitarias.....	57
Cuadro 24. Densidad del aceite usado utilizado para las producciones de biodiésel de las que se muestrearon los lotes 1, 2 y 3.....	57
Cuadro 25. Caracterización estandarizada de la glicerina en tres grados de pureza	58
Cuadro 26. Muestra de glicerina tomada para el lote 1	58
Cuadro 27. Acidificación de una pequeña muestra del lote 1 con ácido sulfúrico al 20%.....	59
Cuadro 28. Acidificación de la muestra del lote 1 con ácido sulfúrico al 20%	59
Cuadro 29. Neutralización del Lote 1 con NaOH diluido en 100 mL	59
Cuadro 30. Condensados y glicerina obtenidos luego de la destilación en un reactor a 110°C del lote 1	60
Cuadro 31. Condensados obtenidos luego de una segunda destilación a escala laboratorio a 80°C del lote 1	60
Cuadro 32. Sólidos filtrados del lote 1 luego de la destilación a 110°C.....	60
Cuadro 33. Glicerina del lote 1 para ser centrifugada	61
Cuadro 34. Glicerina del lote 1 centrifugada	61
Cuadro 35. Sales separadas luego de la centrifugación del lote 1	61
Cuadro 36. Muestra de glicerina purificada del lote 1 a decolorar con un filtro de carbón activado	61
Cuadro 37. Glicerina del lote 1 decolorada con un filtro cartucho de carbón activado.....	62
Cuadro 38. Glicerina del lote 1 a decolorar con pellets de carbón activado.....	62
Cuadro 39. Glicerina del lote 1 decolorada con pellets de carbón activado	63
Cuadro 40. Código de color de la glicerina del lote 1 decolorada por el filtro de cartucho de carbón activado	63
Cuadro 41. Potencial de hidrógeno para la glicerina del lote 1 decolorada por el filtro de cartucho de carbón activado.....	63
Cuadro 42. Datos para medir la densidad y la gravedad específica para la glicerina del lote 1 decolorada por el filtro de cartucho de carbón activado	64
Cuadro 43. Medición de humedad a 110°C para la glicerina del lote 1 decolorada por el filtro de cartucho de carbón activado	64

Cuadro 44. Crisoles llevados a peso constante a 400°C para prueba de cenizas de la glicerina del lote 1	64
Cuadro 45. Prueba de cenizas a 750°C para la glicerina del lote 1 decolorada por el filtro de cartucho de carbón activado.....	65
Cuadro 46. Datos para medir la densidad y la gravedad específica para la glicerina del lote 1 decolorada por pellets de carbón activado	65
Cuadro 47. Medición de humedad a 110°C para la glicerina del lote 1 decolorada por pellets de carbón activado.....	65
Cuadro 48. Muestra tomada para el lote 2 para iniciar la purificación.....	66
Cuadro 49. Acidificación del lote 2 con ácido sulfúrico al 20%	66
Cuadro 50. Glicerina del lote 2 luego de ser decantada.....	66
Cuadro 51. Neutralización del lote 2 con KOH diluido en 100 mL de agua destilada	66
Cuadro 52. Glicerina del lote 2 luego de la destilación a 90°C	67
Cuadro 53. Condensados obtenidos de la destilación del lote 2.....	67
Cuadro 54. Datos de las sales recuperadas de los viales para la centrifugación de la glicerina del lote 2	67
Cuadro 55. Sales separadas de la centrifugación del lote 2.....	68
Cuadro 56. Glicerina del lote 2 centrifugada	68
Cuadro 57. Glicerina purificada del lote 2 para decolorar con pellets de carbón activado.....	68
Cuadro 58. Glicerina purificada del lote 2 filtrada de los pellets de carbón activado para decolorar en un filtro cartucho de carbón activado	69
Cuadro 59. Glicerina decolorada en un filtro cartucho de carbón activado	69
Cuadro 60. Potencial de hidrógeno para la glicerina del lote 2 decolorada por el filtro de cartucho de carbón activado.....	69
Cuadro 61. Datos para medir la densidad y la gravedad específica para la glicerina del lote 2 decolorada por el filtro de cartucho de carbón activado	70
Cuadro 62. Medición de humedad para la glicerina del lote 2 decolorada por el filtro de cartucho de carbón activado.....	70
Cuadro 63. Crisoles llevados a peso constante a 400°C para la prueba de cenizas de la glicerina del lote 2	70
Cuadro 64. Prueba de cenizas a 750°C para la glicerina del lote 2 decolorada por el filtro de cartucho de carbón activado.....	71
Cuadro 65. Muestra de glicerina tomada para la purificación del lote 2.....	71
Cuadro 66. Acidificación de la muestra del lote 3 con ácido sulfúrico al 30%	71
Cuadro 67. Neutralización del lote 3 con NaOH diluido en 100 mL de agua destilada	72
Cuadro 68. Glicerina neutralizada del lote 3 luego de una destilación a 90°C	72

Cuadro 69. Condensados obtenidos de la destilación de la glicerina del lote 3	72
Cuadro 70. Sales separadas por decantación de la glicerina del lote 3.....	73
Cuadro 71. Datos de las sales recuperadas de los viales para las dos corridas de centrifugación de la glicerina del lote 3	73
Cuadro 72. Sales separadas de la centrifugación de la glicerina del lote 3.....	74
Cuadro 73. Glicerina centrifugada del lote 3	74
Cuadro 74. Glicerina del lote 3 para ser decolorada con un filtro cartucho de carbón activado	74
Cuadro 75. Glicerina del lote 3 decolorada con un filtro de cartucho de carbón activado.....	75
Cuadro 76. Glicerina purificada del lote 3 para ser decolorada con pellets de carbón activado	75
Cuadro 77. Glicerina del lote 3 decolorada con pellets de carbón activado	76
Cuadro 78. Código de color de la glicerina del lote 3 decolorada por el filtro de cartucho de carbón activado	76
Cuadro 79. Potencial de hidrógeno para la glicerina del lote 3 decolorada por el filtro de cartucho de carbón activado.....	76
Cuadro 80. Datos para medir la densidad y la gravedad específica para la glicerina del lote 3 decolorada por el filtro de cartucho de carbón activado	77
Cuadro 81. Medición de humedad para la glicerina del lote 3 decolorada por el filtro de cartucho de carbón activado.....	77
Cuadro 82. Crisoles llevados a peso constante a 400°C para la prueba de cenizas de la glicerina del lote 3	77
Cuadro 83. Prueba de cenizas a 750°C para la glicerina del lote 3 decolorada por el filtro de cartucho de carbón activado.....	78
Cuadro 84. Volumen de ácido sulfúrico al 99% a utilizar para preparar una solución al 20% para el lote 1 y el lote 2, y al 30% para el lote 3	78
Cuadro 85. Concentración de NaOH y KOH para la neutralización del lote 1, 2 y 3 de la glicerina purificada	78
Cuadro 86. Ácido sulfúrico agregado a la glicerina cruda de los lotes 1, 2 y 3.....	79
Cuadro 87. Glicerina neutralizada tras la primera etapa de purificación de los lotes 1, 2 y 3.....	79
Cuadro 88. Masa de pellets de carbón activado calculada para decolorar glicerina purificada de los lotes 1, 2 y 3	79
Cuadro 89. Densidad y gravedad específica de la glicerina purificada de los lotes 1, 2 y 3 ..	79
Cuadro 90. Masa de glicerina y cenizas para la prueba de cenizas de la glicerina purificada de los lotes 1, 2 y 3	80

Cuadro 91. Sales separadas en etapas del proceso de purificación para los lotes 1, 2 y 3...	80
Cuadro 92. Caracterización de la glicerina purificada de los lotes 1, 2 y 3	81
Cuadro 93. Caracterización de la glicerina cruda de los lotes 1, 2 y 3.....	81
Cuadro 94. Caracterización de la glicerina decolorada con pellets de carbón activado del lote 1.....	81
Cuadro 95. Rendimientos de operación en cada etapa de purificación de la glicerina de los lotes 1, 2 y 3	82

LISTADO DE FIGURAS

Figura 1. Principales usos de la glicerina a nivel mundial para productores a gran escala.....	6
Figura 2. Formación de un triglicérido contenido en un aceite vegetal	9
Figura 3. Ácido graso (a) saturado: ácido estérico, (b) insaturado: ácido oléico cis e (c) insaturado: ácido oleico trans	10
Figura 4. Reacción de transesterificación para la obtención de biodiésel	11
Figura 5. Esquema de la reacción de transesterificación, mostrando reactivos y productos	12
Figura 6. Sedimentación de partículas de distinta densidad y/o tamaño en una centrifugación diferencial.....	16
Figura 7. Productores principales de la glicerina a nivel mundial.....	23
Figura 8. Principales usos de la glicerina a nivel mundial para productores a gran escala....	23
Figura 9. Presencia del metanol en la reacción de transesterificación del biodiésel	25
Figura 10. Balance de masa para cada etapa del proceso de purificación de la glicerina cruda del lote 1.....	37
Figura 11. Balance de masa para cada etapa del proceso de purificación de la glicerina cruda del lote 2.....	37
Figura 12. Balance de masa para cada etapa del proceso de purificación de la glicerina cruda del lote 3.....	38
Figura 13. Curva de calibración de metanol para el cromatógrafo de gases para el análisis del metanol condensado de los lotes 1, 2 y 3	87
Figura 14. Curva de calibración de isopropanol para el cromatógrafo de gases para el análisis del metanol condensado de los lotes 1, 2 y 3	88
Figura 15. Ficha técnica de los pellets de carbón activad utilizados para la decoloración de la glicerina	89

RESUMEN

El principal objetivo fue purificar y caracterizar glicerina cruda obtenida como subproducto de la producción de biodiésel a partir de aceite reciclado en el Laboratorio de Operaciones Unitarias y recuperar el metanol presente en la glicerina por medio de evaporación para ser reutilizado en futuras producciones de biodiésel. Se describe una metodología para la purificación que consiste en neutralizar, decantar, filtrar, destilar, centrifugar y decolorar la glicerina. Se tomaron muestras de glicerina de tres distintas producciones de biodiésel en los meses de junio y agosto. Se caracterizó con base a las siguientes propiedades físicas y químicas: pH, color, densidad, gravedad específica, contenido de glicerol, contenido de cenizas, contenido de sales y humedad. Los resultados de la caracterización indican que se obtuvo glicerina de baja pureza categorizándola como glicerina cruda; teniendo un contenido promedio de glicerol de $30.39 \pm 14.16\%$ (m/m). Se recuperó metanol a una concentración promedio de $60.94 \pm 19.17\%$ (v/v) en los condensados de los tres lotes. Las etapas más críticas durante la purificación fueron la acidificación y neutralización y la decoloración con carbón activado por la formación de una capa sólida indeseada en la glicerina y por el mal contacto interfacial con el carbón activado; esto afectó el rendimiento en estas etapas y la caracterización de la glicerina purificada. Para darle un valor agregado a la glicerina cruda se recomienda utilizarla como fuente de energía quemándola como combustible y como materia prima para fabricar jabón sólido. Se recomienda también caracterizar la glicerina según el aceite reciclado que se haya utilizado para la transesterificación.

I. INTRODUCCIÓN

El biodiésel es un biocombustible líquido producido a partir de aceites vegetales y grasas animales. Se produce a través de una reacción de transesterificación a partir de un aceite y un alcohol ligero generando glicerina como subproducto. El metanol es el alcohol ligero que participa en la transesterificación y es uno de los reactivos de mayor producción en la industria. La glicerina es un compuesto constituido por glicerol y agua en distintas proporciones.

La glicerina cruda que resulta del biodiésel contiene restos de metanol, ácidos grasos, jabones, agua y elementos pesados como el magnesio, calcio, fósforo y azufre. El metanol es uno de los componentes principales presentes pues se necesita un exceso de este para lograr una transesterificación completa. No es una glicerina pura por la alta variedad de componentes que contiene, por lo que tiene un bajo valor comercial. Para poder utilizarla se le deben eliminar dichos componentes hasta quedar glicerina a una alta concentración.

La purificación de la glicerina es el primer paso para llegar a utilizarla en algún proceso industrial y darle un valor agregado como producto nuevo. Se purifica siguiendo procesos de neutralización, evaporación, decantación, filtración y decoloración. El metanol en exceso se recupera evaporándolo a unos 65°C, aproximadamente. Este procedimiento de purificación se realiza con el objetivo de llevar la glicerina a un grado comercial y determinar sus propiedades físicas y químicas mediante una caracterización.

En el presente trabajo se inicia con el contexto nacional de la producción de glicerina y sus usos a nivel mundial. Luego, en el marco teórico se explica sobre el biodiésel, la reacción de transesterificación, los compuestos orgánicos y la glicerina, los métodos de separación, las propiedades a medir en la caracterización de la glicerina, el comportamiento del metanol y el mercado actual de la glicerina. Se describen antecedentes numéricos y bibliográficos importantes para calcular los resultados obtenidos y se detallan los pasos de la metodología para purificar y caracterizar la glicerina y recuperar el metanol, a escala laboratorio.

La metodología propuesta fue efectiva para llevar la glicerina a un máximo nivel de pureza bajo las condiciones de operación, aunque dicho nivel de pureza no fuera para un uso comercial. Dos etapas durante la purificación actuaron como cuello de botella en el proceso. Se recuperó metanol a través de destilaciones simples y luego se analizó por cromatografía de gases para conocer la concentración de este. El nuevo uso de la glicerina radica en el aprovechamiento de su contenido energético como combustible en un motor diésel.

II. OBJETIVOS

A. General

Purificar y caracterizar la glicerina obtenida como subproducto del biodiésel usando distintos métodos que involucran neutralización, destilación, centrifugación y decoloración; y recuperar el metanol del proceso de producción de biodiésel en el Laboratorio de Operaciones Unitarias calentando la mezcla glicerina-metanol.

B. Específicos

1. Determinar las propiedades de la glicerina una vez purificada, a escala laboratorio, siguiendo una metodología propuesta con neutralización, destilación, centrifugación, cromatografía gaseosa y decoloración.
2. Llevar la glicerina a un nivel máximo de pureza bajo las condiciones en las que se opere la metodología de purificación que se presenta, dándole un valor agregado y distinguiéndola del resto en el mercado, para luego comercializarla.
3. Realizar el balance de masa para el proceso de purificación de la glicerina cruda de las muestras extraídas de las tres producciones de biodiésel con el fin de cuantificar reactivos y productos en cada una de las etapas.
4. Recuperar el metanol presente en la glicerina a través del condensador instalado en la planta de biodiésel para luego recircularlo, aumentando la rentabilidad en el proceso de producción de biodiésel.

III. JUSTIFICACIÓN

Según la Asociación Promotora de Combustibles Renovables de Guatemala (ACR), en Guatemala se cuenta con una capacidad instalada de producción de biodiésel de alrededor de 15 mil litros por día, utilizando como materia prima aceite reciclado (IICA, 2010). Esa cifra muestra que es un biocombustible cuya demanda ha ido creciendo en el mercado durante los últimos años, siendo una alternativa para disminuir la dependencia de combustibles fósiles, como lo son la gasolina y el diésel. Disminuye el impacto ambiental, pero para lograrlo de una manera más completa y eficiente deben también tomarse en cuenta el uso de los subproductos generados.

Al incrementar la producción de biodiésel, también lo hace la producción de glicerina y últimamente, esta ha crecido exponencialmente. Aproximadamente, de 100 kg de biodiésel producido un 10% es glicerina. De acuerdo con los 15 mil litros por día, mencionados al inicio sobre la producción en Guatemala de biodiésel, esto equivaldría a 1,500 litros al día de glicerina. Se ha llegado a cierto punto en el que la producción supera a la demanda, saturando el mercado, por lo que el precio de la glicerina se ha venido abajo. Además, la disminución de precio se ve afectada por la falta de nuevos campos de aplicación bien desarrollados que le agreguen valor a la glicerina (ARPEL e IICA, 2009).

Según el Banco de Guatemala la importación de glicerina cruda se realiza mensualmente, aunque no en gran cantidad (Cuadro 1) pero indica que el mercado nacional requiere glicerina cruda y que su producción en una planta de biodiésel puede ser factible a nivel económico (Banco de Guatemala, 2017).

Cuadro 1. Comercio general en 2017 para la Industria Manufacturera para importaciones de glicerina cruda en Guatemala

Mes	Importación (US\$)
Enero	0
Febrero	1,620.00
Marzo	0

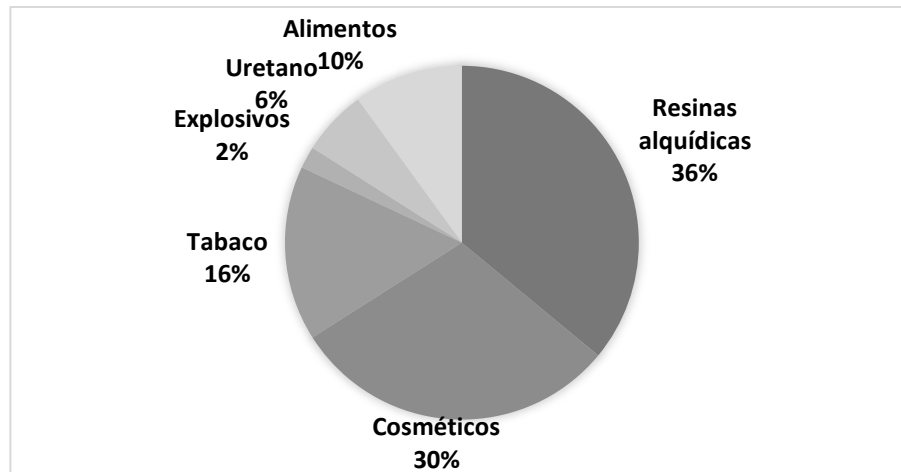
(Banco de Guatemala, 2017)

Su purificación es algo fundamental para poder utilizarla de forma comercial; las aplicaciones convencionales se desarrollan en una amplia rama de industrias: farmacéutica, cosméticos y alimentos, como se puede observar en el Figura 1. Usos no convencionales que se están aplicando en el presente son: (ARPEL e IICA, 2009)

1. Desmoldantes
2. Alimentación animal
3. Anticongelante
4. Sustitución de polioles

5. Alimentación a procesos bioquímicos
6. Obtención de productos químicos (poligliceroles, epíclorhidrina, triacetín)
7. Combustible
8. Lubricante
9. Velas

Figura 1. Principales usos de la glicerina a nivel mundial para productores a gran escala



(Grompone, 2011)

El metanol que queda en exceso en la glicerina se debe separar para así poderlo recircular al proceso y utilizarlo de nuevo para activar la transesterificación. Su punto de ebullición de 65°C es mucho menor al de la glicerina, 260°C. Esto hace posible una simple separación calentando la mezcla glicerina-metanol.

La producción más limpia es la aplicación continua de una estrategia ambiental preventiva e integrada que se aplica a los procesos, productos y servicios a fin de aumentar la eficiencia y reducir los riesgos para los seres humanos y el ambiente (CGP+L, 2016). Esta consiste en el uso eficiente de materias primas, agua y energía y en la reducción de generación de desechos. Al practicarla aumenta la rentabilidad y reduce costos de producción.

En conclusión, se consideran tres mercados mayoritarios para la aplicación de la glicerina: el energético, el suplemento alimenticio y la industria química y de fertilizantes. Al recircular el metanol y utilizar la glicerina, se estaría aprovechando la materia prima y los subproductos. Por lo tanto, se aplica producción más limpia en el proceso de producción de biodiésel y se agrega rentabilidad al mismo, generando una cantidad mínima de desechos al purificar la glicerina.

IV. MARCO TEÓRICO

A. COMBUSTIBLES LÍQUIDOS

Los principales combustibles líquido se obtienen a partir de una destilación fraccional de petróleo crudo; el petróleo crudo es una mezcla de hidrocarburos y derivados de hidrocarburos. Estos combustibles contienen azufre, nitrógeno, oxígeno, vanadio, níquel y arsénico. Deben pasar procesos de refinación como la desulfurización, hidrogenación, cracking para ya ser categorizados como combustibles. Algunas de las características bajo las que se clasifican son el punto de flasheo, el residuo de carbón que contenga, las cenizas, la viscosidad cinemática y la gravedad específica (Perry y Green, 1984).

Cuadro 2. Análisis típicos para algunos combustibles líquidos del petróleo

Composición (%)	Fuel oil 1	Fuel oil 2	Fuel oil 3
Carbón	86.4	87.3	86.47
Hidrógeno	13.6	12.6	11.6
Oxígeno	0.01	0.04	0.27
Nitrógeno	0.003	0.006	0.24
Azufre	0.09	0.22	1.35
Ceniza	< 0.01	< 0.01	0.02
Relación C/H en peso	6.35	6.93	7.42

(Perry y Green, 1984)

1. **Biocombustibles.** Un biocombustible es una fuente de energía que proviene de biomasa, ya sea sólida, líquida o gaseosa. Estos se clasifican según su estado físico, el origen de la biomasa para producirlo, su uso y el proceso de conversión del biocombustible.

Cuadro 3. Clasificación de biocombustibles

Según el estado físico	Biocombustibles sólidos: leña, caña de azúcar
	Biocombustibles líquidos: biodiésel, bioetanol, aceites vegetales
	Biocombustibles gaseosos: biogás y gasógeno
Según el origen	Agro combustibles: bioetanol y biodiésel de cultivos anuales como caña de azúcar, remolacha, maíz, girasol y palma
	Dendrocombustibles: leña
Según el uso final	Biocombustibles para generar energía térmica: leña, biogás
	Biocombustibles para generar energía eléctrica: cascarilla de arroz, biogás, bagazo de caña, biodiésel para generadores
	Biocombustibles para transporte: biodiésel y bioetanol
Según el proceso de conversión	Procesos químicos: biodiésel por transesterificación
	Procesos térmicos: residuos forestales para combustión directa, gas de pirólisis
	Procesos bioquímicos: biogás por fermentación anaeróbica, etanol

(ARPEL e IICA, 2009)

a. **Biodiésel.** El biodiésel es un biocarburante líquido producido a partir de aceites vegetales y grasas animales, nuevos o usados, mediante un proceso industrial de transesterificación. Este es un combustible renovable que reemplaza al diésel, causando una disminución en la dependencia del petróleo (Biodisol, 2008).

Según la ASTM (American Society for Testing and Material Standard), el biodiésel se establece como un conjunto de ésteres monoalquílicos de ácidos grasos de cadena larga derivados de lípidos renovables, como lo son los aceites vegetales y grasas animales, empleado en motores de ignición de compresión (Robles y Quesada, 2013).

Las propiedades de los ésteres que lo componen son casi las mismas que las del gasóleo en cuanto a la densidad, tienen un mayor número de cetano, una viscosidad dos veces mayor a la del gasóleo, y además un punto mayor de inflamación. Es por esto que se puede mezclar con el gasóleo para el uso en motores e incluso llegar a sustituirlo totalmente si se logra adaptar perfectamente (ARPEL e IICA, 2009).

Se utilizan notaciones diferentes según el porcentaje de biodiésel en la mezcla con gasóleo: B100, B30, B15, B3 si se utiliza un 100%, 30%, 15% o 5% de biodiésel, respectivamente, en la mezcla de combustibles utilizada (ARPEL e IICA, 2009).

1) Emisiones del biodiésel. El biodiésel, B100, tiene menores emisiones de CO₂ que el diésel de petróleo. Por unidad de trabajo desarrollado en un motor de ómnibus, disminuye las emisiones en un 78.45%. El B20 tiene 15.66% menos emisiones que el diésel. Es notable que sí hay una disminución en las emisiones de dióxido de carbono al consumir biodiésel en motores de automóviles y buses (ARPEL e IICA, 2009).

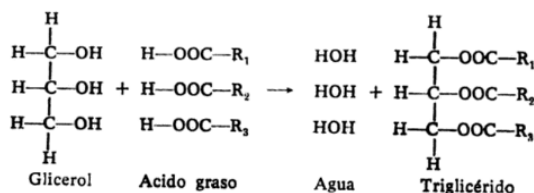
Para el óxido de carbono (CO), el B100 reduce su emisión en un 35% a comparación del diésel de petróleo. En general, el biodiésel reduce las emisiones de CO por el escape de los automóviles en un 46% (ARPEL e IICA, 2009).

Por otro lado, las emisiones de óxidos nitrosos (NO_x) son mayores al consumir biodiésel. El B100 y el B20 generan un 13% y un 2.67% más respecto al diésel de petróleo, respectivamente. Esto se debe a las mayores emisiones por el caño de escape de los vehículos (ARPEL e IICA, 2009).

B. GLICÉRIDOS

Los aceites vegetales están compuestos por triglicéridos. Estos están conformados por la condensación de una molécula de glicerol y tres ácidos grasos dando como resultado tres moléculas de agua y un triglicérido. Si los tres ácidos grasos son idénticos se obtiene un triglicérido simple y si son diferentes, un triglicérido mixto; las grasas son glicéridos mixtos generalmente (Bailey, 1984).

Figura 2. Formación de un triglicérido contenido en un aceite vegetal



(Bailey, 1984)

Los ácidos de una grasa tienden a repartirse uniformemente entre las moléculas de glicéridos, siendo esta la regla de distribución uniforme. Sin embargo, esto depende de la cantidad de ácidos grasos presentes, si éstos se encuentran en pequeñas cantidades, si ocupan una tercera parte del contenido o si ocupan dos terceras partes del total de ácidos grasos presentes (Bailey, 1984).

Esto se ve reflejado de mejor manera en las grasas derivadas de las semillas vegetales. Ahora, las grasas provenientes de aceites animales tienen la tendencia a tener los ácidos saturados agrupados, formando glicéridos totalmente saturados. La composición de ácidos grasos en aceites vegetales y animales es similar. Los aceites de semillas contienen cantidades significativas de triglicéridos, siendo esta una buena fuente para la transesterificación en la producción de biodiésel (Bailey, 1984).

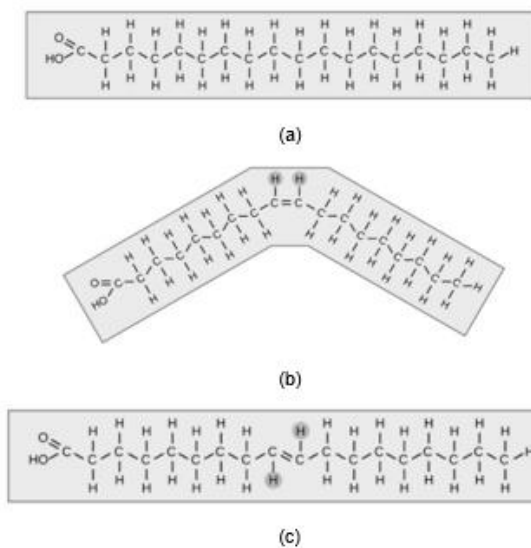
Los ácidos grasos constituyen la mayor parte del peso molecular de la molécula, un 95% aproximadamente. Comprenden una parte activa y tienen una gran influencia en el carácter de los glicéridos por lo que la química de los aceites y las grasas es una extensión de aquella de los ácidos grasos (Bailey, 1984).

1. **Ácidos grasos.** Los aceites y las grasas de origen vegetal y animal son una materia prima muy importante y de mucho potencial en la industria química. Las transformaciones de estas moléculas ocurren en el grupo funcional del triglicérido. Esta transformación es la que sucede en la transesterificación cuando se libera un ácido graso y un metil éster (Limen).

Molecularmente hablando, un ácido graso es una molécula larga con hidrocarburos que al final contiene un grupo carboxilo (COOH). Los ácidos grasos se nombran según el número de átomos de carbono y de doble enlaces que tenga en su cadena molecular. Si un ácido graso contiene únicamente enlaces simples, es decir, no contiene enlaces dobles, significa que se encuentra saturado con hidrógeno; no soporta la adición de más moléculas de hidrógeno. Si un ácido graso contiene enlaces dobles en la cadena de hidrocarburos se le llama insaturado; estos son líquidos a temperatura ambiente, o sea aceites. Y los ácidos grasos saturados a temperatura ambiente son las grasas. Los ácidos insaturados son usualmente de origen vegetal (Limen).

En la industria de alimentos los aceites se hidrogenan artificialmente para volverlos semi sólidos y así obtener una consistencia deseable para procesar productos alimenticios. Al hidrogenarlos artificialmente, se burbujea gas y los dobles enlaces de configuración *cis* se vuelven enlaces dobles de configuración *trans*. Las configuraciones *cis* y *trans* indican como está conformada la molécula alrededor del enlace doble. Este tipo de aceites es el que se recicla para la producción de biodiésel (Limen).

Figura 3. Ácido graso (a) saturado: ácido estérico, (b) insaturado: ácido oléico *cis* e (c) insaturado: ácido oleico *trans*



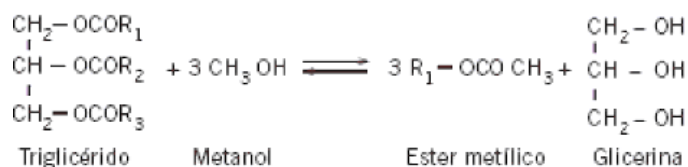
(Limen)

C. REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN DE BIODIÉSEL

Para la obtención de biodiésel se da una reacción de transesterificación. Esta comprende una secuencia de reacciones donde inicialmente, una molécula de triacilglicerol en el aceite vegetal reacciona con tres moléculas de alcohol; esta se degrada primero a diacilglicerol, luego a monoacilglicerol y, por último, en glicerina. Y es en cada una de estas etapas de degradación que se genera una molécula de éster metílico que es biodiésel (Robles y Quesada, 2013).

En otras palabras, la transesterificación consiste en convertir los triglicéridos de un aceite vegetal o animal en ésteres mediante un alcohol, ya sea metanol o etanol, y una base como catalizador que puede ser hidróxido de sodio o hidróxido de potasio. El biodiésel resultante de la reacción química corresponde a múltiples ésteres de distintos ácidos grasos en distintas proporciones. Al utilizar metanol para la transesterificación el biodiésel estará compuesto por ésteres metílicos.

Figura 4. Reacción de transesterificación para la obtención de biodiésel



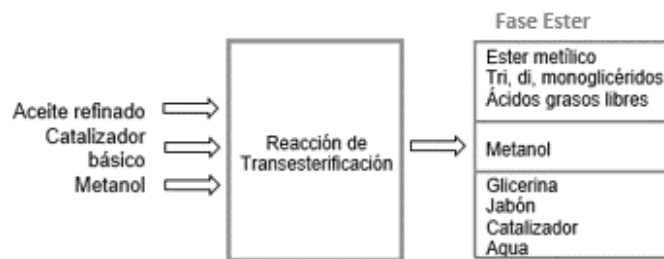
(ARPEL e IICA, 2009)

La principal materia prima para la producción de biodiésel es el aceite; se utilizará aceite usado para el proceso. Este debe pasar por una serie de etapas para poder ingresar a la transesterificación como aceite refinado. El aceite es sometido a desgomado, filtración, neutralización y secado para que cumpla con las características necesarias para producir un biodiésel con ciertas especificaciones. Al final del refinamiento, el aceite no debe tener sólidos en suspensión, debe tener muy poca acidez (< 1%) y un mínimo de humedad (< 0.5%) (ARPEL e IICA, 2009).

Estequiométricamente durante la transesterificación, el rendimiento másico es igual a la unidad por lo que se obtiene la misma masa de biodiésel que la masa de aceite inicial. La estequiometría entre el alcohol y la glicerina es similar por lo que inicialmente, se requiere una cantidad de alcohol igual al 10% de la masa del aceite (ARPEL e IICA, 2009).

La reacción de transesterificación se da en presencia de un catalizador básico y a una temperatura entre 40°C y 110°C. Durante la reacción se dan reacciones secundarias, dando paso a subproductos no deseados que contaminan los ésteres del biodiésel. Esto disminuye el rendimiento de la reacción y hace necesaria una purificación posterior del biodiésel resultante (ARPEL e IICA, 2009).

Figura 5. Esquema de la reacción de transesterificación, mostrando reactivos y productos



(ARPEL e IICA, 2009)

En la producción de biodiésel, la cantidad de glicerol (glicerina anhidra) equivalente como subproducto es igual al 10% en peso de los materiales grasos empleados.

Al finalizar la transesterificación se tienen varios subproductos en el reactor que necesitan ser separados del biodiésel o éster. Se encuentran restos del aceite refinado que no reaccionó (mono, di y triglicéridos), glicerina, metanol adicionado en exceso, restos del catalizador básico, jabón y agua como resultado de las reacciones secundarias. Primero que todo, se debe separar la fase del biodiésel de la fase de la glicerina. Y segundo, se purifica la fase del biodiésel para retirar cualquier impureza remanente (ARPEL e IICA, 2009).

1. **Glicerina.** La glicerina cruda es el subproducto de la fabricación de biodiésel y posee un bajo valor comercial por contener impurezas; estas impurezas son jabón, agua y sales. El glicerol es propanotriol con la fórmula química $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$ (Grompone, 2011). La glicerina llevada a un grado comercial es un producto constituido únicamente por glicerol y agua; su pureza se define con base a la concentración de glicerol en la solución.

Su composición inicialmente como glicerina cruda depende de la materia prima utilizada y de las condiciones del proceso de producción de biodiésel. Cada molécula de grasa o aceite utilizada con la cadena de ácidos grasos que contenga es la responsable de llevar sales y metales pesados a la glicerina (Posada-Duque y Cardona-Alzate, 2010).

a. **Purificación de la glicerina.** Luego de la producción de biodiésel, se separan ambas fases por decantación o centrifugación. El líquido de arriba siendo el biodiésel y el de abajo, la glicerina. El biodiésel se lava con agua y se seca para ya tener el producto final. Las aguas del lavado y la glicerina se purifican para poder recuperar el metanol (Posada-Duque y Cardona-Alzate, 2010).

La glicerina cruda que resulta de la producción de biodiésel es altamente tóxica si no se retira el metanol. Tiene una alta viscosidad, una alta concentración iónica y un color oscuro y fuerte. Purificada a un grado técnico, la glicerina está libre de metanol, jabones y sales. Y la glicerina refinada es un producto de estándar farmacéutico para utilizarse en alimentos, cosméticos y productos farmacéuticos (Posada-Duque y Cardona-Alzate, 2010).

Cuadro 4. 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 (@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 esteres	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

(Posada-Duque y Cardona-Alzate, 2010)

D. DISOLUCIONES

Una solución está compuesta por un soluto y un disolvente. El agua es el disolvente más abundante por lo que se utiliza con frecuencia. La mayor parte de solutos son electrolitos, es decir que forman iones al disolverse en agua o en algún otro disolvente. Los electrolitos fuertes se ionizan por completo, mientras que los electrolitos débiles se ionizan parcialmente. Una disolución de un electrolito fuerte o débil conduce la electricidad con mayor o menor fuerza, respectivamente. Algunos solutos que actúan como electrolitos fuertes son algunos ácidos inorgánicos como el ácido nítrico, ácido sulfúrico y el ácido clorhídrico, los hidróxidos alcalinos y la mayoría de sales. Algunos solutos que actúan como electrolitos débiles son muchos de los ácidos inorgánicos como el ácido carbónico, ácido fosfórico y el ácido bórico, los ácidos orgánicos, amoníaco, haluros, cianuros y tiocianatos (Skoog, *et. al.* 2010).

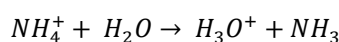
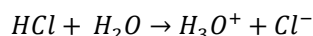
La solubilidad es una medida de qué tanto se puede disolver un soluto en un disolvente. Esta representa qué tan a fin es una sustancia en un solvente. La solubilidad depende de la temperatura, aumentando la solubilidad a medida que la temperatura incrementa.

1. Escala de pH. Para determinar el grado de disociación de algún soluto en una disolución se utiliza la escala de pH. El pH es el potencial de hidrógeno, es una medición de la actividad de iones de hidrógeno la cual depende de la concentración de dichos iones (Skoog, et. al. 2010).

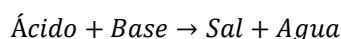
La escala de pH mide que tan ácida o alcalina es una solución dependiendo de los iones de hidrógeno presentes. Un pH de 7 es neutral, soluciones con pH mayores a ese valor son alcalinas o básicas y soluciones con un pH menor a ese valor son ácidas (Bitesize, 2014).

a. Ácidos y Bases. Un ácido es una sustancia que dona protones y una base es aquella que acepta los protones. Una sal es aquella sustancia que se produce al reaccionar un ácido con una base. Algunos ejemplos son cloruro de sodio, sulfato de sodio y acetato de sodio. Una reacción ácido-base es una reacción de neutralización (Skoog, et. al. 2010).

Un ácido fuerte es aquel que reacciona completamente con el disolvente de manera que no quedan moléculas del soluto sin disociarse. Los ácidos débiles reaccionan de forma incompleta resultando en disoluciones con cantidades del producto y del ácido original. Al disociarse un ácido fuerte en agua, esta forma la base más débil y viceversa. Entre ácidos fuertes comunes están HCl, HClO₄, H₂SO₄ y HNO₃. Entre bases fuertes comunes están NaOH, KOH, Ba(OH)₂ y los hidróxidos cuaternarios de amonio (Skoog, et. al. 2010). A continuación, se ilustra lo mencionado con un ácido fuerte y un ácido débil que forman una base débil (Cl⁻) y una base fuerte (NH₃) al disolverse en agua.



La reacción general de una neutralización o una reacción ácido-base es la siguiente:



De esta manera, la sal producida se puede predecir. Si el ácido que reacciona es ácido clorhídrico, la sal será un clorato; si el ácido que reacciona es ácido nítrico, la sal será un nitrato (Bitesize, 2014).

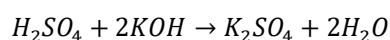
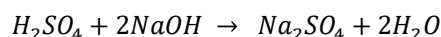
Cuadro 5. Ejemplos de reacciones de neutralización con el ácido, la base y sus productos

Ácido	Base	Producto 1 (sal)	Producto 2
Ácido clorhídrico	Óxido de cobre	Cloruro de cobre	Agua
Ácido sulfúrico	Hidróxido de sodio	Sulfato de sodio	Agua
Ácido nítrico	Hidróxido de calcio	Nitrato de sodio	Agua

(Bitesize, 2014)

Durante el proceso de purificación de la glicerina se da una neutralización con ácido sulfúrico e hidróxido de sodio o hidróxido de potasio. Se forman sales conteniendo sulfatos y

esto las insolubiliza para luego poderlas separar con más facilidad. Se representa por las siguientes reacciones químicas:



E. MÉTODOS DE SEPARACIÓN

En ingeniería se tienen dos divisiones generales: operaciones *upstream* y operaciones *downstream*. Las operaciones *upstream* están constituidas por fermentaciones únicamente. Las operaciones *downstream* son conformadas por purificaciones o separaciones. Estas últimas involucran varios pasos y operaciones unitarias; las condiciones del proceso son sumamente importantes pues influyen positiva o negativamente las características de los productos a obtener (Harrison, *et. al.* 2003).

Para la purificación de la glicerina cruda del biodiésel las operaciones downstream que se ven involucradas son las siguientes, según la etapa de separación de cada una:

Cuadro 6. Operaciones downstream de separación involucradas en la purificación de glicerina cruda

Etapa	Objetivo	Operación unitaria
Separación de partículas insolubles	Remover células o partículas insolubles y reducir el volumen	Filtración Sedimentación
Aislamiento del producto	Remover materiales con propiedades diferentes del producto deseado y reducir volumen	Precipitación
Purificación	Remover impurezas restantes, que tienen propiedades físicas o químicas similares al producto deseado	Cromatografía

(Harrison, *et. al.* 2003)

1. Filtración. La filtración se utiliza para separar partículas o solutos de una solución según su tamaño de partícula al fluir bajo un diferencial de presión a través de un medio poroso. Esta separación ocurre en la primera etapa de purificación de bioproductos cuando este se encuentra en una solución acuosa de gran volumen (Harrison, *et. al.* 2003).

La filtración convencional consiste en el flujo de la solución en dirección perpendicular a la membrana de separación del filtro, bajo un diferencial de presión. Resulta en la formación de una capa de sólidos (torta) que queda adherida a la membrana o al material con el que se esté filtrando la solución (Harrison, *et. al.* 2003).

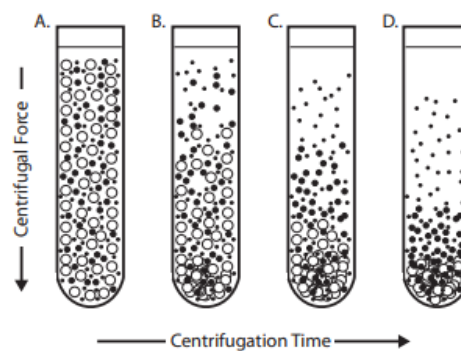
Como medio de filtrado se utilizan tejidos, telas o pantallas metálicas. Para esto se debe tomar en cuenta el tamaño de partícula a filtrar; el orificio o los poros del medio filtrante deben ser menor al tamaño de partícula que se desea separar de la solución (Harrison, *et. al.* 2003).

2. **Sedimentación.** La sedimentación es el movimiento de partículas en un campo de inercia. Los campos de inercia son la aceleración de la gravedad o la aceleración centrífuga. La fuerza motriz en este método es la diferencia de densidades que hace posible la separación del soluto o partícula de interés. Si la densidad de la partícula es igual a la del solvente, la velocidad de sedimentación es cero por lo que no se obtendrá separación alguna (Harrison, *et. al.* 2003).

3. **Centrifugación.** La centrifugación es un método de separación que utiliza la fuerza centrífuga generada a través de un rotor en movimiento para separar partículas biológicas como macromoléculas, células, virus, etc. La aceleración centrífuga empleada resulta en un millón de veces mayor a la fuerza gravitacional en la tierra. Existen tres principales tipos de centrifugación: diferencial, isopícnica y por zona. Los primeros dos tipos separan las partículas con base a su tamaño mientras que la centrifugación isopícnica separa con base a su densidad (Harrison, *et. al.* 2003).

Para la purificación de la glicerina se utiliza la centrifugación diferencial para separar las sales presentes. La muestra se somete a fuerza centrífuga que permite que las partículas sedimenten. Este tipo de centrifugación permite una sedimentación gradual según la densidad y el tamaño de las partículas; así es como se separan las partículas de gran tamaño de las de pequeño tamaño (Frei, 2011).

Figura 6. Sedimentación de partículas de distinta densidad y/o tamaño en una centrifugación diferencial



(Frei, 2011)

4. **Cromatografía de gas.** La cromatografía es un método de separación que se basa en la diferencia de velocidad de los componentes de una solución compleja a medida que estos son transportados a través de una fase estacionaria por una fase móvil (gaseosa o líquida). Esto permite la separación, la identificación y la determinación de componentes químicos (Harrison, *et. al.* 2003).

La cromatografía de gas es una técnica de separación en la que se ven involucradas una fase estacionaria líquida y una fase móvil gaseosa. La muestra de la que se desea separar algún componente se inyecta en la fase gaseosa y se volatiliza al ir pasando por la fase líquida; la muestra y ambas fases siguen el recorrido a través de una columna. Cada componente de

la muestra reside algún tiempo en la fase móvil y estacionaria, dependiendo de la afinidad relativa que tenga cada uno de ellos en las fases. Emergen al final de la columna distribuyéndose de acorde a la concentración que haya en cada fase y al tiempo de residencia en las mismas. La distribución de la concentración de cada componente se muestra en forma de picos. La concentración en la fase gaseosa de cada pico se convierte en una señal eléctrica, la cual se procesa por un integrador para cuantificarla (Harrison, *et. al.* 2003).

La función de la columna es permitir la partición de los componentes de la muestra entre la fase móvil y la estacionaria. La fase líquida contribuye a esto estando en forma de película delgada con un área superficial accesible para la fase gaseosa que va pasando. La distribución de cada componente en la muestra en ambas fases se describe con un coeficiente de distribución: (Skoog, *et. al.* 2010).

$$K_D = \frac{\text{concentración en fase líquida}}{\text{concentración en fase gaseosa}} = \frac{C_L}{C_g}$$

El resultado de esta separación se observa en una gráfica o diagrama que representa la señal eléctrica en función del tiempo y la concentración de cada soluto frente al tiempo de elución. Los picos generados en la gráfica representan los componentes de la muestra. El área debajo de los picos es proporcional a la concentración de cada soluto. La elución representa el proceso en el que los solutos son arrastrados a través de la fase estacionaria y el eluyente es el disolvente que los transporta. El factor de retención es la cantidad de tiempo que pasa un soluto en la fase estacionaria en relación con el tiempo que pasa en la fase móvil (Skoog, *et. al.* 2010).

Las variables que afectan la eficiencia de la columna son: (Skoog, *et. al.* 2010)

- Velocidad de flujo de la fase móvil
- Coeficiente de difusión de la fase móvil
- Coeficiente de difusión de la fase estacionaria
- Factor de retención
- Diámetro de las partículas del empaquetamiento
- Espesor del recubrimiento líquido de la fase estacionaria

5. Destilación. La destilación es un proceso de separación para la recuperación de solventes y químicos de desechos industriales. Es una operación unitaria que utiliza tratamiento térmico para separar compuestos volátiles al aplicarles valor, es decir, evaporándolos. Hay cuatro distintos procesos de destilación: destilación batch, destilación fraccionada, destilación de película delgada y destilación evaporación (Pavia, *et. al.* 2013).

La destilación es una técnica de separación mecánica que se basa en una diferencia de volatilidad de compuestos. En la propiedad física de las sustancias en la que se basa es el punto de ebullición; es una técnica efectiva para purificar muestras líquidas cercanas o estables en su punto de ebullición. Las moléculas del soluto que se desea evaporar reúnen

suficiente energía para pasar de un estado líquido al estado gaseoso. Estando en estado gaseoso se introducen de nuevo a la fase líquida formando un condensado, que es luego lo que se recupera de la destilación (Pavia, *et. al.* 2013).

Los aparatos para una destilación simple incluyen un matraz de destilación, donde se ingresa la mezcla multicomponentes, un condensador y un recipiente para coleccionar el líquido destilado. El componente volátil se evapora y pasa por un condensador que lo lleva a un estado líquido para ser recolectado (Pavia, *et. al.* 2013).

F. CARACTERIZACIÓN

La caracterización consiste en la medición de diferentes propiedades físicas y químicas que sirven como parámetros para determinar la pureza y calidad de la mezcla de interés. Las propiedades descritas a continuación son de gran utilidad para poder establecer el grado de pureza de la glicerina cruda.

1. **Humedad.** El contenido de humedad es una medida que se utiliza para representar la saturación del aire cuando hay vapor de agua presente. El contenido de agua en la glicerina afecta la pureza de esta, su vida útil en cuanto a la desintegración química y su estado físico (Duran, 2011).

2. **Cenizas.** El contenido de cenizas es una medida total de los minerales presentes; los minerales indican la cantidad presente de componentes inorgánicos como Ca, Na, K y Cl. Las cenizas son el producto de la eliminación del material orgánico y el agua. El contenido de cenizas define de cierta manera la calidad de la muestra ya que depende de la concentración y el tipo de minerales presentes en las cenizas; influye en su apariencia, textura y estabilidad (McClements, 2003).

Existen dos métodos analíticos para determinar el contenido de cenizas: por base seca y por base húmeda. Para la caracterización de la glicerina se utilizará el método por base seca. Entre sus ventajas está que requiere pocos reactivos, se pueden analizar varias muestras simultáneamente y es seguro para el analista. En sus desventajas se encuentra que toma de 12-24 horas el análisis y que puede haber pérdida de minerales volátiles a las altas temperaturas (Cu, Fe, Pb, Hg, Ni y Zn) (Skoog, *et. al.* 2010).

Este procedimiento requiere de un horno de mufla o una mufla con capacidad de mantener temperaturas hasta los 1100°C y con resistencias en sus paredes de nicrom (70% níquel y 30% cromo). Durante el proceso, agua y otros compuestos volátiles se vaporizarán y algunas sustancias orgánicas se quemarán en presencia de oxígeno en el aire (CO₂, H₂O y N₂). Los minerales presentes se convertirán en óxidos, sulfatos, fosfatos, clorados y silicatos (Skoog, *et. al.* 2010).

3. **Decoloración con carbón activado.** El carbón activado es un polvo de estructura porosa, que le confiere una elevada capacidad de adsorción. La adsorción es una propiedad que al entrar en contacto un líquido o gas con el carbón activado, permite que este retenga moléculas o iones en su superficie. Está hecho de varios materiales, esto incluye al lignito a la hulla bituminosa y a cáscaras carbonizadas de madera y coco. El carbón se activa a altas temperaturas en presencia de vapor, dióxido de carbono o aire. Esto crea una estructura porosa, proporcionando una superficie grande de entre 500-1,500 m²/g (Dailey, 2016).

Es muy utilizado para el tratamiento de agua potable y también para el tratamiento de efluentes de un proceso. En el caso de la glicerina cruda, una de las propiedades del carbón activado es la decoloración donde elimina sustancias orgánicas, algunas inorgánicas, metales pesados, compuestos orgánicos volátiles y cualquier agente que contribuya con colores no deseados (Lenntech).

Al tratar la glicerina con carbón activado esta se convierte en glicerina refinada. El carbón activado debe ser de alta y estable pureza con baja cantidad de iones metálicos lixiviables. Esto contribuirá a remover impurezas orgánicas que degradan la glicerina y que causen olores y colores no deseados (Lenntech).

El proceso para la adsorción ocurre en tres pasos: macro transporte, micro transporte y adsorción. Cada tipo de carbón activado tiene su isoterma de adsorción, la cual se define por la función de Freundlich: (Lenntech)

$$\frac{x}{m} = K_f C_e^{1/n}$$

Donde:

$\frac{x}{m}$ es la sustancia adsorbida (x/g de carbón activo)

C_e es la diferencia de concentración

K_f y n son constantes específicas

a. **Filtros cartucho de carbón activado.** La función principal de estos filtros es remover macromoléculas de materia orgánica, óxidos y residuos clorados. Su eficiencia depende del tamaño y la distribución del carbón activado. También, al decrecer el pH y la temperatura la adsorción se vuelve más eficiente (Donaldson, 2009).

El diseño de estos filtros asegura una distribución óptima del flujo, yendo la mezcla a filtrar de afuera hacia adentro del filtro. Minimizan la pérdida de presión y aseguran un aprovechamiento completo del material del filtro. Su aplicación se encuentra entre las siguientes industrias: (Donaldson, 2009)

- Química
- Petroquímica

- Alimentos
- Farmacéutica
- Bebidas
- Purificación de aire
- Purificación de oro y metales

Su aplicación principal se encuentra en tratamiento de agua. El diseño de estos filtros depende de la concentración de sólidos suspendidos, aceite, grasas, COD y BOD contenidos en el agua a filtrar (Donaldson, 2009).

G. USOS DE LA GLICERINA

El glicerol contenido en la glicerina es compatible con muchos compuestos químicos, tiene gran estabilidad bajo condiciones normales en almacenamiento, no es tóxico y es biodegradable. Físicamente, la glicerina es incolora, inodora, viscosa y altamente soluble en agua y en alcohol. Tiende a solidificarse a bajas temperaturas y es higroscópica, es decir, absorbe humedad fácilmente. Soluciones de glicerina y agua resisten temperaturas muy bajas y por su higroscopicidad, es apta para humectación y plasticidad. Además de esto, la glicerina no es tóxica para el sistema digestivo y no irrita la piel (excepto a concentraciones muy elevadas); incluso tiene un sabor dulce (SDA, 1999). Esto genera aplicaciones de uso en productos alimenticios y cosméticos.

Actualmente, se comercializan dos soluciones de glicerina: glicerina cruda al 80% y glicerina farmacéutica al 99.5% de pureza. La glicerina cruda contiene dicho porcentaje de glicerol y este es soluble en agua y alcohol, pero no en hidrocarburos y ésteres. Es de gran estabilidad bajo condiciones normales de almacenamiento y es biodegradable. La glicerina de 99% de pureza es la que se puede considerar para usos farmacéuticos, cosméticos y alimentarios. También hay una glicerina grado Kosher, utilizada para productos en la comunidad judía (Grompone, 2011).

La glicerina grado USP es la dictada por la Farmacopea de los Estados Unidos (*United States Pharmacopea*), empleada únicamente para productos farmacéuticos; aproximadamente de 99.5%, destilada y blanqueada. La glicerina también se utiliza para formar nitroglicerina, sustancia que compone la dinamita al mezclarse con sustancias inertes y porosas (Grompone, 2011).

La glicerina cruda puede ser utilizada para producir lo siguiente: (Hernández, *et. al.* 2015)

- Fertilizante
- Alimentación animal directo e indirecto (pellets)
- Combustible en pellets
- Combustible directo en calderas
- Bioetanol
- Pirólisis

- Procesos de fermentación microbiana (propanodiol, hidrógeno, bioetanol, ácido succínico)
- Aditivo para combustibles (GTBE)

1. **Glicerina como combustible.** Aprovechando el potencial de la glicerina, esta se puede utilizar como combustible líquido en hornos industriales. Su combustión es difícil por la cantidad de impurezas que contiene pues dañan el motor y hacen ineficiente la combustión. Estas impurezas son agua, sales, material orgánico y cenizas. Otra complicación es su alta temperatura de autoignición requiriendo de mucha temperatura para quemar glicerina cruda; su número de cetano es cero. Otro inconveniente es que si se da una combustión incompleta se generan emisiones de acroleína, un compuesto irritante y cancerígeno. Estas emisiones de acroleína se compararon con las emisiones de NO_x para combustibles fósiles y con la glicerina cruda, las emisiones de NO_x se reducen un 35%. En 2013, la glicerina cruda tenía un costo de \$0.08 – 0.15/lb y los combustibles fósiles un costo de \$0.88 – 1.00/lb (Eaton, *et. al.* 2013).

La densidad y el alto contenido de oxígeno en la glicerina ofrecen un gran potencial para una combustión limpia con bajas emisiones, a comparación del diésel. La glicerina contiene un poder calorífico menor al diésel o al biodiésel; su consumo de energía es aproximadamente de 0.57 kg/kWh. Como combustible no es tóxico, es inodoro, no es volátil, es soluble en agua, no está clasificado como un líquido inflamable y funciona como lubricante dentro del motor. Está disponible en grandes volúmenes por la vasta producción de biodiésel que se tiene en la actualidad, teniendo el potencial de expandirse como combustible a un precio razonable (McNeil, *et. al.* 2012).

a. **Emulsión de glicerina cruda con combustible.** Como combustible suelto presenta muchas complicaciones y requiere modificaciones de motores y de equipos que se traducen a alta inversión y altos costos para la empresa que desee implementar su uso como combustible.

La emulsión consiste en dos líquidos inmiscibles en donde uno de ellos ingresa en forma de gotas en dispersión. Su objetivo es unir dos líquidos que son inmiscibles (Mize, *et. al.* 2013). Se usa un gran esfuerzo cortante para dispersar partículas del líquido y crear una dispersión en forma de gotas a micro escala. En el caso de la glicerina cruda, la emulsión es de glicerina-diésel o glicerina-gasolina. La emulsión preparada no es estable, pero se ha investigado ampliamente y se han encontrado emulsiones que son estables durante un período de tiempo considerado. (Eaton, *et. al.* 2013)

Para que la emulsión sea eficiente se utilizan moléculas surfactantes que estabilizan la tensión superficial entre ambos compuestos; se agregan de un 2-4% en volumen de estos surfactantes. El propósito de los surfactantes, a parte de la estabilización, es eliminar o reducir la unión o fusión de las gotas dispersadas. Para determinar el surfactante adecuado se debe medir el HLB (balance hidrofílico-lipofílico). El HLB es una medida del grado de afinidad al agua (hidrofílico) o al aceite (lipofílico). De esto dependerá si la emulsión se realiza

dispersando la glicerina cruda en el combustible o viceversa. Si el valor es entre 8 y 16, el surfactante favorece la dispersión en agua; si el valor es entre 4 y 6, favorece la dispersión en aceite (Mize, *et. al.* 2013).

Para poder trabajar la glicerina en una emulsión se le deben retirar componentes como el metanol, ácidos grasos, material orgánico y cenizas. Se tienen establecidos dos surfactantes: Span 80 con un HLB de 4.3 y Tween 80 con un HLB de 15. Estos se utilizaron para crear emulsiones de glicerina y gasolina. Para una combustión completa y eficiente de la glicerina, se debe agregar un 50% en volumen de la gasolina. El utilizar gasolina o diésel en la emulsión hace posible la adaptación del motor o el horno en el que se vaya a quemar ya que las líneas de tuberías y el sistema de bombeo no se vería afectado en el cambio de la formulación del combustible. Se ha logrado quemar esta mezcla en calderas de aceite usado a nivel industrial (Mize, *et. al.* 2013).

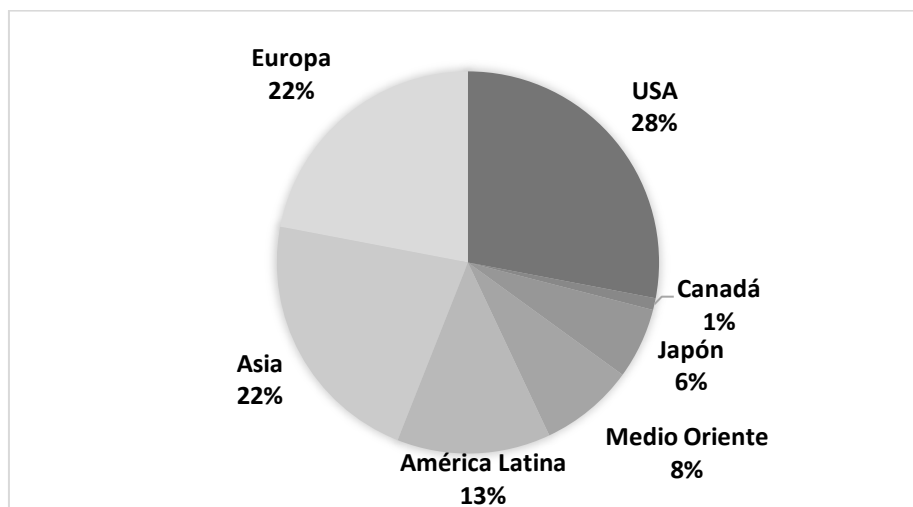
2. Glicerina en la saponificación. La saponificación ocurre al reaccionar aceite y un álcalis, comúnmente hidróxido de sodio o soda cáustica; es una reacción en medio básico. Esta reacción ocurre tras la disociación de una grasa en un medio alcalino (NaOH). Las grasas que se separan del aceite se unen al álcalis formando sales sódicas de ácidos grasos. Es la reacción entre el triglicérido y el hidróxido lo que caracteriza a la saponificación (Kirk-Othmer, 2007).

El jabón se define como un cristal líquido lamelar con un contenido del 70% en masa de jabón. Se dice ser un cristal líquido ya que sus propiedades a nivel molecular son tales como las de un líquido y es un sólido por tener una forma definida a nivel macro. Su fabricación consiste en tres etapas: saponificación, lavado y adecuación (Kirk-Othmer, 2007).

La glicerina es un producto de la saponificación y al mismo tiempo, se puede utilizar para la fabricación de más jabón. Esto se logra debido a los ácidos grasos que no reaccionaron por completo en la primera saponificación, que quedaron en la glicerina. Por lo tanto, se hace una segunda saponificación con la glicerina para aprovechar los ácidos grasos que aún contiene (Kirk-Othmer, 2007).

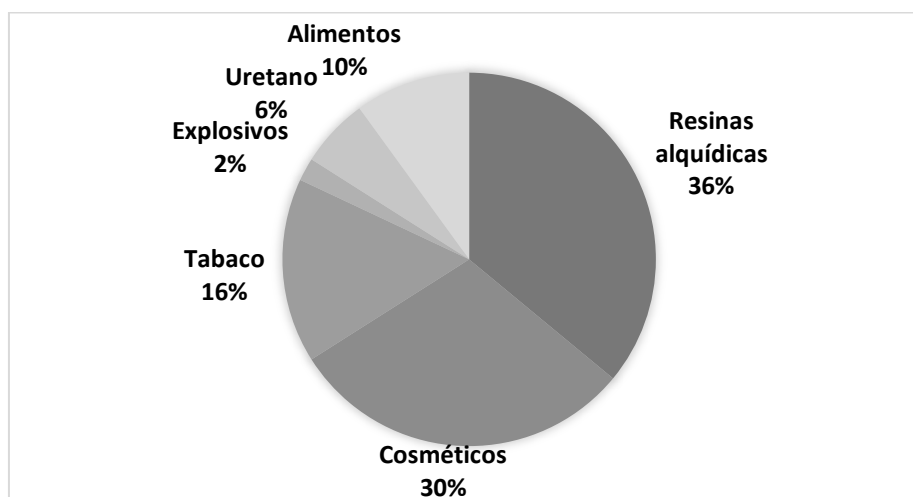
3. Mercado para la glicerina

Figura 7. Productores principales de la glicerina a nivel mundial



(Grompone, 2011)

Figura 8. Principales usos de la glicerina a nivel mundial para productores a gran escala



(Grompone, 2011)

H. METANOL

El metanol es un alcohol muy sencillo y de los reactivos de mayor producción en la industria. En la transesterificación, el metanol es el alcohol que provoca dicha reacción (Meza, Armijo y Franco, 2007).

Para la reacción de transesterificación existe la posibilidad de utilizar metanol o etanol como el alcohol que reaccione con el triglicérido. La ventaja del metanol frente al etanol en dicho proceso resulta tras varios factores: (ARPEL e IICA, 2009)

- Tecnología disponible
- Menor complejidad en el proceso

- Menor volumen de alcohol recircula
- Separación con menos dificultad en la mezcla alcohol/agua

El poder obtener el etanol por medios renovables tiene una gran ventaja sobre el metanol. Sin embargo, para un reemplazo del metanol se deberá desarrollar tecnología que haga más eficiente el proceso de acuerdo al biodiésel producido y a los costos involucrados (ARPEL e IICA, 2009).

1. **Condensación del metanol.** El metanol se puede separar o recuperar mediante un calentamiento relativamente sencillo. Al remover el metanol, se disminuye la toxicidad y flammabilidad que pueda tener el biodiésel y la glicerina producidos. Esto simplifica el manejo de dichos productos y ayuda a disminuir costos en materia prima. El proceso de condensación del metanol consiste en un cambio de fase; el gas evaporado cambia de fase líquida a fase gaseosa al disminuir su temperatura (Kamerosky, *et. al.* 2014).

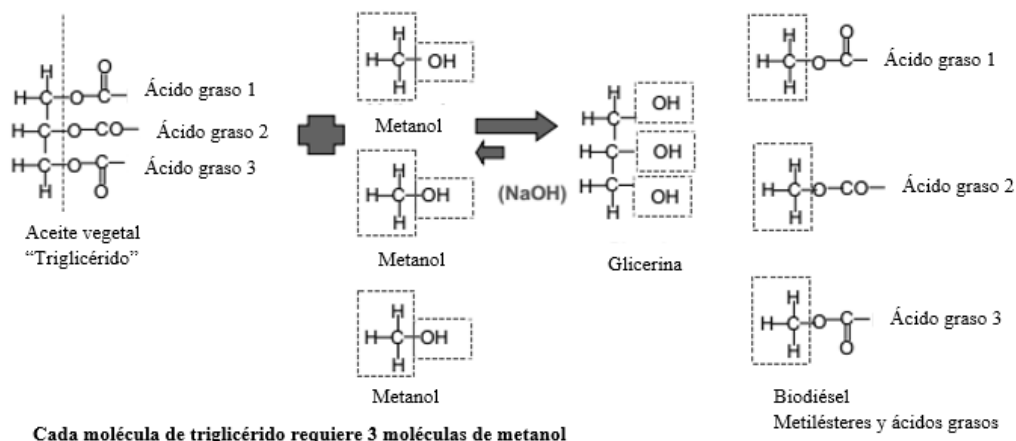
Para lograr el cambio de fase se lleva al metanol a su punto de ebullición que es alrededor de 70°C mediante un calentamiento. Al evaporarse, se pasa por un condensador dentro del cual circula agua fría o a temperatura ambiente. El intercambio de calor entre el agua y el metanol como vapor lo lleva a cambiar a una fase líquida. Es acá cuando se recolecta metanol líquido, listo para reutilizarse en la transesterificación (Kamerosky, *et. al.* 2014).

2. **Metanol a partir de biodiésel y de glicerina.** En general, se recupera un mayor volumen de metanol a partir de la glicerina, que a partir del biodiésel ya que este ingresa en exceso para la transesterificación y al final, se une con la glicerina. El biodiésel contiene un 3-5% de metanol el cual se separa con el agua del lavado de biodiésel, previo a ser entregado como producto final. Este está clasificado como tóxico y peligroso y un exceso en el mismo es peligroso para el consumidor (Kamerosky, *et. al.* 2014).

La glicerina contiene metanol, por el exceso de este para lograr la transesterificación, y agua. Para separar ambos, se calienta la glicerina hasta 115°C. De esta manera, se evaporan ambos compuestos mezclándose el vapor de agua y de metanol. En los condensados, el metanol se diluye con el agua (Kamerosky, *et. al.* 2014). Se calienta hasta esa temperatura ya que supera el punto de ebullición del metanol (70°C) y del agua (100°C).

Se puede ver a continuación el papel que juega el metanol dentro de la transesterificación y porqué está este presente en la glicerina y en el biodiésel.

Figura 9. Presencia del metanol en la reacción de transesterificación del biodiésel



(Schmidt, 2008)

a. Pureza del metanol. El metanol recuperado se necesita a cierto grado de pureza para poder reutilizarse en el proceso de producción de biodiésel, de lo contrario puede generar problemas en la transesterificación. Se produciría biodiésel de baja calidad y jabón a cantidades más elevadas de lo normal: esto se debe a que el contaminante en el metanol es usualmente agua.

Para determinar su pureza se necesita un hidrómetro y un termómetro. El hidrómetro determina el grado de alcohol que contiene al insertarse en la mezcla. Este se inserta en la muestra de metanol y en su escala se leerá la concentración de metanol presente (Utah Biodiésel Supply Blog, 2009).

A la temperatura que se encuentre, se determina la gravedad específica y se compara con el porcentaje de alcohol que indica el hidrómetro. Se compara con el valor de la gravedad específica al ser un metanol 100% puro. Para el biodiésel es recomendable utilizar metanol con un 97% de pureza como mínimo (Utah Biodiésel Supply Blog, 2009).

V. ANTECEDENTES

Cuadro 7. Producción de biodiésel y de glicerina en el Laboratorio de Operaciones Unitarias

Producciones mensuales	8
Aceite utilizado en cada producción(kg)	150
Biodiésel producido % (m/m)	80
Glicerina producida en cada producción (kg)	24

Nota: Estos datos fueron proporcionados por el administrador de la planta de producción de biodiésel como un aproximado.

Cuadro 8. Densidad de la glicerina cruda para el control de calidad en producciones de biodiésel en el Laboratorio de Operaciones Unitarias

Fecha	Tipo de aceite reciclado utilizado	Densidad (kg/L)
11/07/17		1.01
11/07/17		1.02
17/07/17	Mezcla de aceite de centro	1.03
25/07/17	comercial conocido y	1.03
02/08/17	empresa nacional	1.00
03/08/17		1.02
07/08/17		1.04
09/08/17	Aceite de empresa de	1.02
14/08/17	alimentos	1.02
18/08/17	Mezcla de aceite de centro	1.02
21/08/17	comercial conocido y	1.03
22/08/17	empresa nacional	1.03

Nota: Estos valores se obtuvieron de las mediciones de densidad que se realizan para cada producción de biodiésel como control de calidad, por estudiantes de la universidad.

Cuadro 9. Densidad del aceite usado utilizado para las producciones de biodiésel de las que se muestrearon los lotes 1, 2 y 3

Aceite reciclado	Densidad (kg/L)
Mezcla de aceite de centro comercial conocido y empresa nacional	0.916
Empresa de alimentos reconocida	0.893

Nota: Estos valores se obtuvieron de las mediciones de densidad del aceite reciclado que ingresa a la universidad antes de producir biodiésel, realizadas por estudiantes de la universidad.

Posada-Duque, C y Cardona-Alzate, C (2010) analizan la refinación de la glicerina obtenida como coproducto de la producción de biodiésel. Evalúan las tres calidades de la

glicerina en el mercado que son: glicerina cruda comercial, glicerina grado técnico y glicerina refinada. Simulan el esquema de purificación para obtener glicerina en los tres grados comerciales y demuestran que es posible la recuperación de metanol a una pureza de 99% en peso. Los resultados muestran que es factible económicamente la purificación de la glicerina.

McNeil, *et. al.* (2012) analizan diferentes rutas para la utilización de la glicerina, teniendo una producción que excede la demanda por ser un coproducto del biodiésel. La baja eficiencia al utilizar la glicerina como un aditivo al combustible diésel no es del todo la mejor propuesta. Por lo tanto, han desarrollado un ciclo de combustión que se puede adaptar a cualquier líquido con un bajo número de cetano, como lo es la glicerina, en un motor de ignición-compresión. Discuten los resultados de una combustión de glicerina en este tipo de motor.

VI. METODOLOGÍA

A. PROCESO DE PURIFICACIÓN DE GLICERINA

Se tomó una muestra de glicerina de tres distintas producciones de biodiésel para tener resultados significativos estadísticamente. El primer lote fue una muestra de 5 L de la producción de finales de mayo, el segundo fue una muestra de 800 mL del 30 de agosto y el tercero fue de 850 mL del 20 de agosto. La metodología que a continuación se presenta se detalla con base al primer lote.

Se ingresó la glicerina cruda a un reactor con capacidad de 5 L. Se acidificaron los 5 L con 300 mL de ácido sulfúrico al 20% para solidificar ácidos grasos presentes, manteniendo un pH cercano a 6. Para el lote 1 y lote 3 se utilizó una solución de ácido sulfúrico al 20% m/m y para el lote 2, una solución al 30% m/m.

Para determinar la cantidad de ácido a agregar a la glicerina para las neutralizaciones previamente mencionadas se utilizó la siguiente ecuación, en donde se calcula el volumen de ácido sulfúrico para iniciar la purificación de una muestra de 250 mL de glicerina. Luego se escaló dicho volumen de ácido a la muestra que se desea neutralizar.

$$C_1V_1 = C_2V_2 \quad (\text{Ec. 1})$$
$$(99\%)V_1 = (20\%)(250 \text{ mL})$$
$$V_1 = 50.50 \text{ mL de ácido sulfúrico al 99\%}$$

Cuadro 10. Acidificación con ácido sulfúrico de los tres lotes en la primera etapa de purificación

Lote	Ácido sulfúrico (mL)	pH
1	290.91	6.48
2	47	6.642
3	3	5.8

Nota: Estos valores se cuantificaron durante las pruebas realizadas. Los valores están sin incertidumbres ya que el propósito es observar la proporción de reactivos y productos y las condiciones de operación de cada lote. Para observarlo de manera global, referirse a los balances de masa en las figuras 10, 11 y 12.

Se separó sólidos suspendidos en la mezcla por medio de una decantación, la cual tardó 15 días para el lote 1. Para los lotes 2 y 3, esta tomó un par de días. Durante la decantación se forman dos fases: la superior corresponde a ácidos grasos libres y la inferior a la fase acuosa del glicerol y sales. Se separaron las fases para trabajar únicamente el glicerol y desechar los ácidos grasos.

Se neutralizó la glicerina con hidróxido de sodio diluido en agua destilada hasta alcanzar un pH cercano a 7; esto eliminó ácidos grasos disueltos restantes y neutralizó el ácido sulfúrico presente. Se utilizó NaOH para el lote 1 y 3 y KOH, para el lote 2.

Cuadro 11. Neutralización con NaOH y KOH para los tres lotes durante la purificación

Lote	NaOH (g)	KOH (g)	pH
1	11.458	--	6.48
2	--	5.0716	6.642
3	2.6417	--	5.8

Nota: Estos valores se cuantificaron durante las pruebas realizadas. Los valores están sin incertidumbres ya que el propósito es observar la proporción de reactivos y productos en cada etapa y las condiciones de operación para cada lote. Para observarlo de manera global, referirse a los balances de masa en las figuras 10, 11 y 12.

Se destiló la fase neutralizada calentando la glicerina a 110°C por dos horas para insolubilizar las sales presentes; se conectó el reactor a un condensador en donde se separó el metanol y agua evaporados. El reactor contaba con una camisa para mantener la temperatura constante. Para los lotes 2 y 3, se realizó una destilación simple por tratarse de muestras menores a 1 litro.

Cuadro 12. Condiciones y condensados obtenidos de la destilación de cada lote durante la purificación

Lote	Temperatura (°C)	Glicerina por destilar (mL)	Glicerina por destilar (g)	Condensados (mL)	Condensados (g)
1	110	5,000	5,227	75	90.40
2	90	800	320	24	19.77
3	90	850	879	40	21.62

Nota: Estos valores se cuantificaron durante las pruebas realizadas; la temperatura indicada es el valor máximo que se alcanzó durante cada destilación. Los valores están sin incertidumbres ya que el propósito es observar la proporción de reactivos y productos y las condiciones de operación para cada lote. Para observarlo de manera global, referirse a los balances de masa en las figuras 10, 11 y 12.

Se centrifugaron 500 mL de la glicerina decantada para separar las sales insolubles, utilizando una centrífuga marca Damon/iec Division, por 20 minutos a 15 rpm.

Cuadro 13. Condiciones y sales separadas de la centrifugación de cada lote durante la purificación

Lote	Revoluciones por minuto (rpm)	Glicerina por centrifugar (g)	Sales (g)
1	15	2,060	685.5
2	10	300.85	79.6
3	10	673.9	13.2

Nota: Estos valores se cuantificaron durante las pruebas realizadas. Los valores están sin incertidumbres ya que el propósito es observar la proporción de reactivos y productos y las condiciones de operación para cada lote. Para observarlo de manera global, referirse a los balances de masa en las figuras 10, 11 y 12.

Se calentaron 500 mL de la glicerina centrifugada hasta 80°C en un beaker con agitación constante. Se ingresaron a un filtro de cartucho de carbón activado. El filtro cartucho tenía

dimensiones de 50 cm de largo y 7.3 cm de diámetro. Se calentó y agitó otra muestra de 150 mL de la glicerina cruda y se agregó un 10% (m/m) de pellets de carbón activado.

Cuadro 14. Condiciones y glicerina filtrada durante la decoloración con el filtro cartucho de carbón activado

Lote	Ingresos	Glicerina por filtrar (mL)	Glicerina filtrada (mL)
1	5	500	45
2	3	200	30
3	3	300	25

Nota: Estos valores se cuantificaron durante las pruebas realizadas. Los ingresos representan la cantidad de veces que la muestra de glicerina fue ingresada al filtro hasta notar un cambio en su coloración. Los valores están sin incertidumbres ya que el propósito es observar la proporción de reactivos y productos y las condiciones de operación para cada lote. Para observarlo de manera global, referirse a los balances de masa en las figuras 10, 11 y 12.

B. CARACTERIZACIÓN DE LA GLICERINA

1. Color . Con la glicerina decolorada, se observó la guía de pantone y se delimitó el rango de color adecuado para la muestra. Se comparó con dicho rango y se determinó el color con el código que indicaba el pantone.

2. pH. Se calibró el potenciómetro Accumet Basic, AB15 Plus marca Fisher Scientific con las tres soluciones buffer que este proporciona (la ácida, la neutra y la básica) en beakers de 150 mL. Insertar el potenciómetro en cada una de las soluciones y calibrar el equipo.

Se procedió a insertar el potenciómetro en la glicerina decolorada. Se determinó el pH indicado en la pantalla con su debida incertidumbre. Se realizó la medición en triplicado para mayor precisión y exactitud.

3. Humedad. Se realizó la prueba en triplicado en una balanza de humedad marca Ohaus, modelo MB120. Se ingresó una muestra mayor a los 0.5 g de glicerina en la balanza de humedad, sobre papel aluminio. Se ajustó la balanza a 110°C y luego de una hora aproximadamente se obtuvo la medida de humedad indicada por la balanza.

4. Densidad y gravedad específica. Se utilizó una balanza analítica marca BOECO y tomando en cuenta su incertidumbre para los valores de las masas a calcular. Se pesó el picnómetro vacío y anotar su masa (m_p). Se tomó como fluido de referencia agua destilada y se llenó el picnómetro con agua. Se anotó su masa (m_a); se evitó la formación de burbujas y se secó el picnómetro por fuera si el agua se llegaba a rebalsar. Luego, se llenó el picnómetro con la glicerina y se anotó su masa (m_g). Se tomó la temperatura ambiente con un termómetro para determinar la densidad del agua (ρ_a). Así la densidad de la glicerina sería:

$$\rho_g = \frac{m_g - m_p}{m_a - m_p} * \rho_a \quad (\text{Ec. 2})$$

Cuando la muestra de glicerina era menor a los 40 mL la densidad se determina por un método más sencillo. Se taró una probeta en la balanza analítica y se anotó el peso indicado. Luego, el cociente entre ese peso y el volumen de muestra en la probeta dio como resultado la densidad de la glicerina.

Determinar la gravedad específica de la glicerina:

$$\text{gravedad específica} = \frac{\rho_g}{\rho_a} \quad (\text{Ec. 3})$$

5. Cenizas. Esta prueba se realizó en triplicado y se inició llevando tres crisoles a peso constante. Se tomó el peso inicial de cada crisol en una balanza analítica marca BOECO. Se les ingresó a la mufla y se calentaron a 400°C durante tres horas. Cada hora se sacaron los crisoles y se pesaron; hasta que el peso no varió en más de 0.2 g se les consideró en peso constante.

Se siguió el método estandarizado de la ISO 2098-1972 en el cual se pesó una muestra de glicerina de 1 g dentro de cada uno de los crisoles. Esta fue la masa inicial antes de ingresarse a la mufla ($m_{inicial}$). Se dejaron durante tres horas a 750°C y luego se obtuvo el peso final ($m_{cenizas}$). Para calcular el porcentaje de cenizas presentes en cada crisol:

$$\% \text{ Cenizas} = \frac{m_{inicial}}{m_{cenizas}} * 100 \quad (\text{Ec. 4})$$

6. Sales. El cálculo del contenido de sales presentes en la glicerina se realizó con el balance de masa de cada etapa de la purificación. Se debe sumar el contenido de sales en masa separado de la glicerina en las etapas en las que se haya podido separar. Estas pueden ser decantación y centrifugación.

7. Glicerol. El porcentaje de glicerol presente se determinó respecto a la diferencia en contenidos de sales y agua:

$$\text{Glicerol} = 100 - (A + B) \quad (\text{Ec. 5})$$

$$\text{Donde: } A = \% \frac{m}{m} \text{ agua y } B = \% \frac{m}{m} \text{ sales}$$

8. Concentración de metanol recuperado. La concentración de metanol en los condensados separados se determinó a través de un análisis de cromatografía de gas. Este realizó por analistas expertos del laboratorio de análisis instrumental de la universidad. Prepararon dos curvas de calibración con metanol e isopropanol para luego determinar la concentración de metanol en las muestras utilizando la ecuación de la recta de las calibraciones. Ambas curvas se pueden observar en las figuras 13 y 14.

Cuadro 15. Listado de equipos usados y especificaciones

Equipo	Marca	Capacidad	Corriente (mA)	Especificaciones
Balanza electrónica	OHAUS	2,000 g	110	Modelo V31XH2
Balanza electrónica	BOECO	220 g	110	Modelo BBA31
Estufa magnética	Thermo Scientific	1,000°C	110	Hasta 400 rpm y 500°C
Potenciómetro	Fischer Scientific	0 -14	110	Modelo AB15 plus
Centrífuga	Damon/iec Division	400 mL a 50 rpm	110	Hasta 15 rpm
Agitador Cowles	Cowles	2 L	220	A 2,000 rpm
Mufla	Thermo Scientific	1 – 1,100°C	220	Modelo F6010
Cartucho de carbón activado	N.D.	N.D.	N.A.	Alto: 20 in, 50 cm Diámetro: 5.3 cm

Nota: El agitador Cowles solo se utilizó con el lote 1, el resto de los equipos si se utilizaron para los tres lotes. Las especificaciones indican las condiciones a las que se operó cada equipo como condiciones máximas para los tres lotes.

Cuadro 16. Listado de reactivos usados y su pureza

Reactivo	Pureza
Ácido sulfúrico (H ₂ SO ₄)	99%
Hidróxido de sodio (NaOH)	100%
Hidróxido de potasio (KOH)	100%

Nota: El ácido sulfúrico se diluyó a soluciones del 20% y 30% m/m para los lotes 1, 3 y 2, respectivamente.

VII. RESULTADOS

Cuadro 17. Caracterización en rangos con valores promedios con desviación estándar de la glicerina purificada

Propiedad	Rango	Valor promedio	Desviación estándar
Color	131 – 146	138.6	10.61
pH	5.745 – 8.910	7.430	1.59
Densidad (kg/m ³)	900.53 – 1,076.64	994.35	88.62
Gravedad específica	0.903 – 1.076	0.990	0.08
Humedad (% m/m)	2.45 – 46.25	29.27	23.50

Nota: Los valores se calcularon a partir de la caracterización de cada lote individual que se puede observar en el Cuadro X. El rango para cada propiedad abarca la caracterización de los lotes individuales y el valor del color es para el lote 1 y 3, ya que para el lote 2 esta propiedad no se pudo medir.

Cuadro 18. Caracterización en rangos y valores promedio con desviación estándar de la glicerina cruda

Propiedad	Rango (% m/m)	Valor promedio (% m/m)	Desviación estándar
Sales (% m/m)	7.75 – 34.07	40.34	36.14
Cenizas (% m/m)	2.19 – 2.93	2.59	0.37
Glicerol (% m/m)	18.35 – 45.99	30.39	14.16

Nota: Estos valores se calcularon a partir de los balances de masa para cada lote, en figuras 10, 11 y 12. El rango para cada propiedad abarca la caracterización de los lotes individuales. Se asumió que todo lo retirado eran sales y que el contenido en glicerol era la diferencia en porcentaje, de la suma de los contenidos de sales y cenizas.

Cuadro 19. Condensados recuperados por destilación durante la purificación de la glicerina de los lotes 1, 2 y 3

Lote	Condensados (% m/m)
1	1.02 ± 0.0029
2	6.17 ± 0.0027
3	2.45 ± 0.01
Promedio	3.21 ± 2.66

Nota: Se calculó el metanol recuperado según el balance de masa para cada lote, en figuras 10, 11 y 12.

Cuadro 20. Concentración de metanol en los condensados recuperados de los lotes 1, 2 y 3

Lote	Metanol (% v/v)
1	80.538
2	60.05
3	42.227
Promedio	60.94 ± 19.17

Nota: El porcentaje de metanol es respecto al volumen total de la muestra de condensados analizada en el cromatógrafo de gases, que fue aproximadamente de 1 mL.

Cuadro 21. Valores del rendimiento de operación en cuanto al manejo de glicerina en cada etapa del proceso de purificación y en el proceso de purificación global vía los dos métodos de decoloración

Etapa	Rango (% m/m)	Valor promedio (% m/m)	Desviación Estándar
Destilación	78.15 – 98.27	90.08	10.57
Centrifugación	66.72 – 93.70	83.45	14.61
Decoloración con filtro cartucho	6.04 – 11.68	8.58	2.86
Decoloración con pellets	20.42 – 69.56	40.50	25.77
Purificación global con filtro cartucho	2.03 – 2.96	2.35	0.53
Purificación global con pellets	1.61 – 25.32	12.28	12.03

Nota: Estos rendimientos se calcularon según el balance de masa de cada lote, en las figuras 10, 11 y 12. Se calcularon dividiendo la masa de glicerina que sale dentro de la masa de glicerina que entra a cada etapa descrita. Están en porcentajes para representar mejor cómo se manejó la glicerina en cada etapa y en el proceso global, para poder identificar en qué etapas hubo más pérdidas.

Figura 10. Balance de masa para cada etapa del proceso de purificación de la glicerina cruda del lote 1

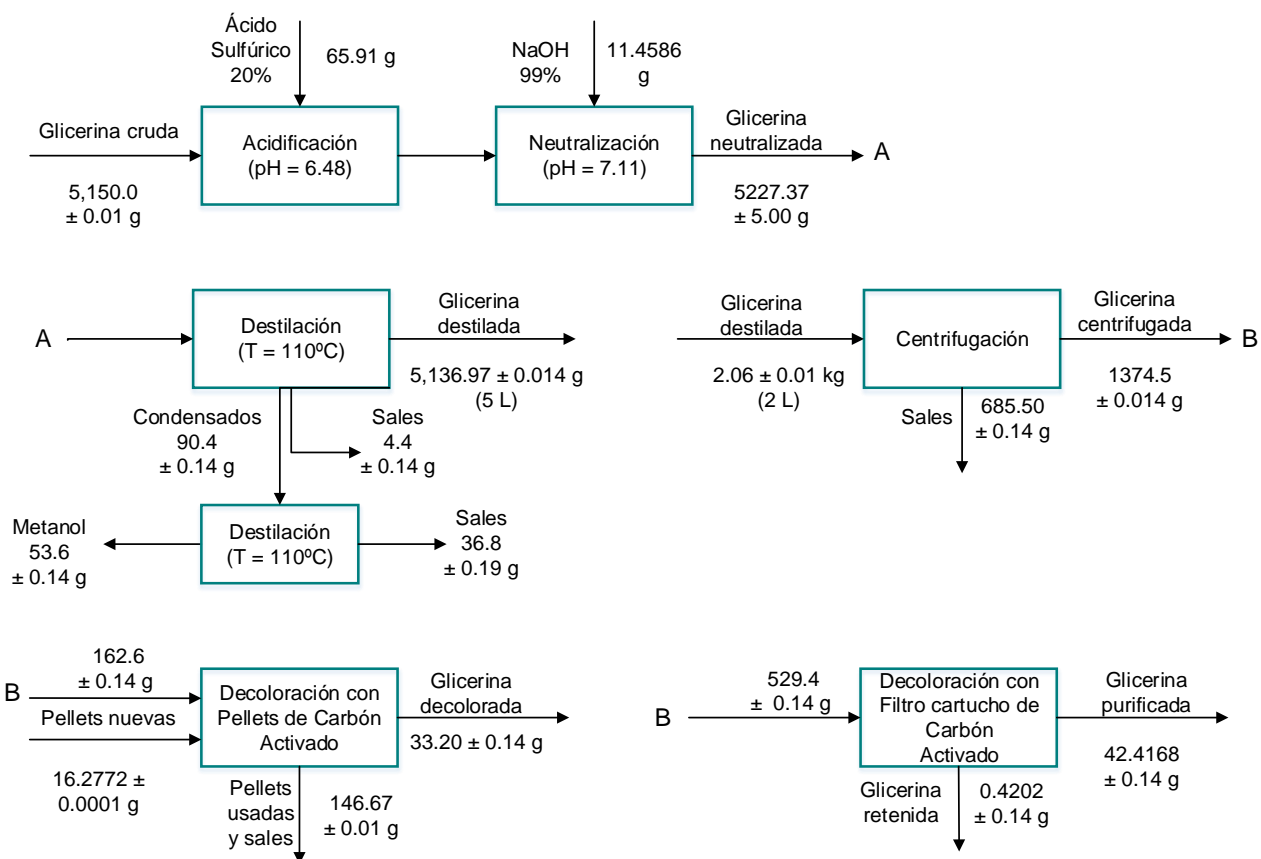


Figura 11. Balance de masa para cada etapa del proceso de purificación de la glicerina cruda del lote 2

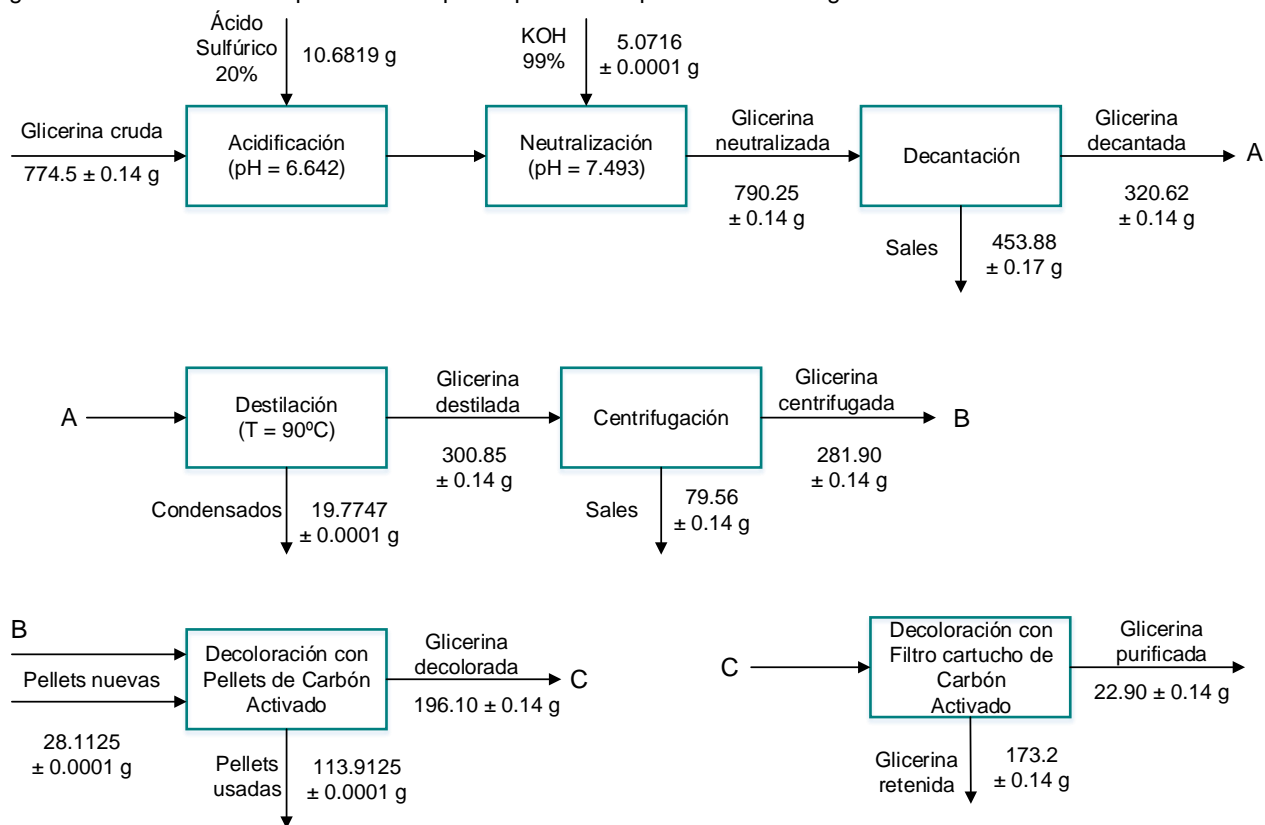
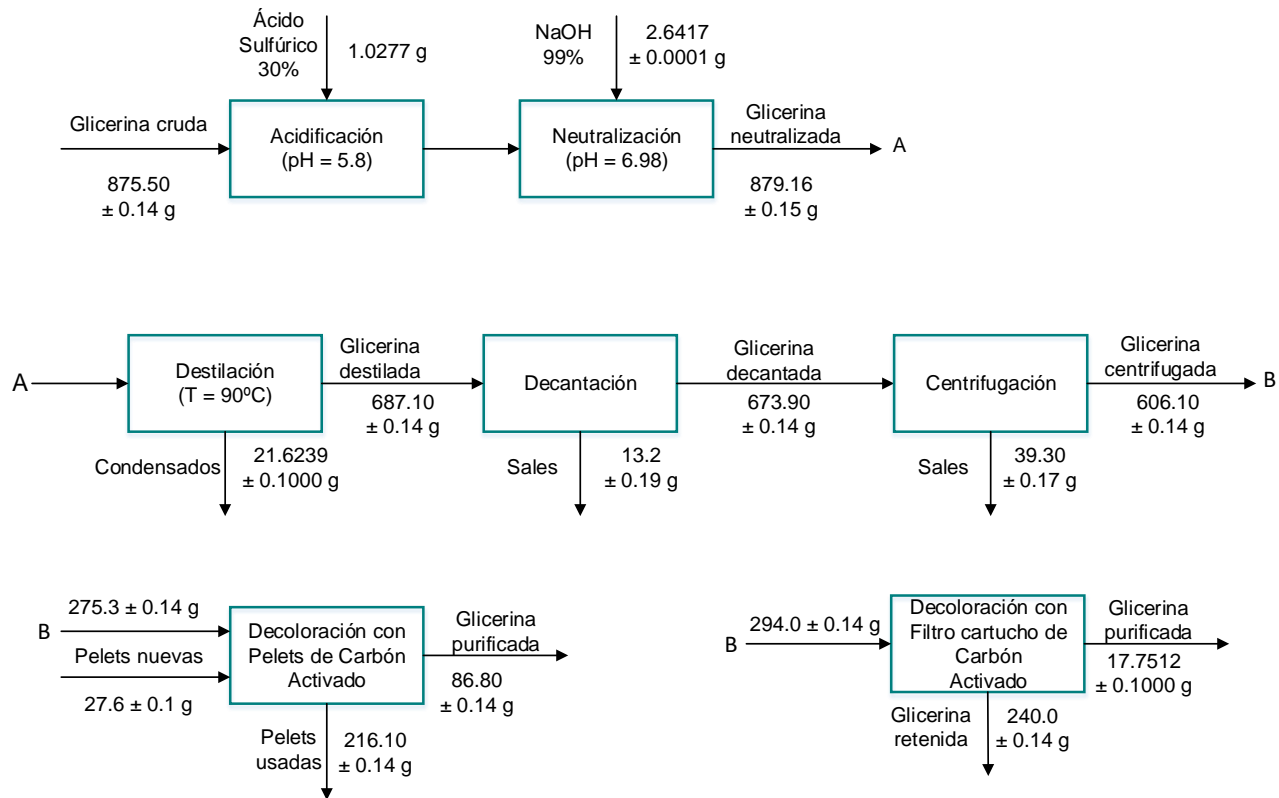


Figura 12. Balance de masa para cada etapa del proceso de purificación de la glicerina cruda del lote 3



VIII. DISCUSIÓN

Se logró purificar tres lotes distintos de glicerina producida en el Laboratorio de Operaciones Unitarias, a través de una transesterificación con aceite de cocina reciclado, cumpliendo con el objetivo principal de este trabajo. La purificación se realizó a escala laboratorio para facilitar el manejo de la glicerina. También se cumplió con el objetivo de determinar las propiedades de la glicerina ya purificada, realizándolo a través de la metodología descrita en este trabajo. Se llevó la glicerina a un 30.39% m/m de pureza promedio, como se puede observar en el Cuadro 18, cumpliendo con el objetivo de llevarla a un grado máximo de pureza bajo las condiciones a las que se operó.

Se cumplió con otro objetivo, habiendo calculado los balances de masa para la purificación de cada lote, como se puede observar en las figuras 10, 11 y 12. En la nomenclatura de cada corriente de entrada y salida en las diferentes etapas se nominó a la corriente de sales como la corriente que lleva contaminantes que han sido separados de la glicerina. Naturalmente, no todo lo que contienen esas corrientes son sales. Los contaminantes en la glicerina cruda del biodiésel provienen del catalizador de la transesterificación (NaOH), los ácidos grasos del aceite reciclado, material orgánico presente en el aceite reciclado y sales y elementos pesados del aceite reciclado, del ácido sulfúrico y de la base con la que se haya neutralizado. Por el corto alcance de la caracterización realizada, no se profundizó en el origen ni en la identidad de estos contaminantes por lo que se generalizó como sales.

En el proceso de purificación de cada lote según dichos balances de masa, se puede notar que para el lote 1 no fue necesaria una decantación mientras que para los lotes 2 y 3 sí. Sin embargo, para el lote 2 la decantación se realizó después de la destilación y para el lote 3, previa a la destilación. La decantación principalmente estuvo sujeta al criterio propio ya que dependía de la cantidad de sólidos suspendidos y de la intensidad de las fases que se fueran formando. Cada purificación fue distinta a pesar de seguir la misma metodología debido a los contaminantes de la glicerina cruda.

Cada uno de los lotes se tomó de distintas producciones de biodiésel a lo largo de un lapso de cuatro meses (mayo a agosto). Los tres lotes se tomaron a partir de una producción de mezcla de aceite usado de un centro comercial reconocido y de un establecimiento nacional. El propósito de analizar tres distintos lotes es para que el procedimiento de purificación y caracterización sea representativo respecto a la glicerina producida en el laboratorio. En los cuadros 17 y 18 se puede observar la caracterización promedio de glicerina cruda y purificada. Según los cuadros 87 y 88, se observa la caracterización para cada lote de glicerina cruda y purificada. Con estos tres cuadros se compararon los valores de cada propiedad medida con aquellos valores del Cuadro 20 para así poder determinar a qué grado de purificación se llevó la glicerina.

A continuación, se analiza el contenido de glicerol promedio y el de cada lote, según se puede ver en el Cuadro 18 y en el Cuadro 88. Por el porcentaje promedio de glicerol presente en la glicerina purificada, esta se categoriza como glicerina cruda, con un valor de $30.39 \pm 14.16\%$ (m/m). Se obtuvo un $26.82 \pm 13.27\%$ (m/m), $18.35 \pm 0.34\%$ (m/m) y $45.99 \pm 0.06\%$ (m/m) de glicerol para los lotes 1, 2 y 3, respectivamente. Ahora según el Cuadro 87, el contenido de cenizas de los tres lotes es igual o mayor al 2% y según lo indica el Cuadro 20, encaja también como glicerina cruda.

Esta cantidad de cenizas indica una presencia considerable de minerales como Ca, K, Na y Cl. La presencia de estos elementos se puede deber a sales presentes como contaminantes en la glicerina. Cabe resaltar que toda la masa retirada de la glicerina durante la purificación eran sales; el haber utilizado NaOH como catalizador para la transesterificación pudo haber generado sales de sodio. Se puede ver en el Cuadro 88 que el porcentaje de sales en cada lote es bastante alto, con excepción del lote 2 que contiene un $7.75 \pm 0.04\%$ (m/m). Este valor tiene una relación indirectamente proporcional con el contenido en glicerol, lo que explica el alto porcentaje de glicerol del lote 2, siendo este lote el de más alta pureza tras el proceso de purificación aplicado. Según el Cuadro 18, se obtuvo un $2.59 \pm 0.37\%$ (m/m) promedio de cenizas y según el Cuadro 20, este valor llega al límite de lo contenido en la glicerina cruda.

Al comparar la densidad promedio en el Cuadro 17 con aquella mostrada en el Cuadro 20, se puede notar la similitud entre los valores del lote 1 y 3. La densidad promedio para el lote 2 es mucho menor. Esta diferencia en densidades se debe a la mezcla del aceite usado que se utilizó para la producción de cada lote. La densidad de la mezcla del aceite de un centro comercial conocido y de una empresa nacional se puede ver en el Cuadro 9. Por ser reciclado y mezclado de dos orígenes distintos, las características físicas y químicas de este no son las mismas para cada producción. Al final, los tres lotes purificados se tomaron de la producción cuyo aceite tiene una densidad de 0.916 kg/L. Sin duda alguna, esta propiedad del aceite repercutió de alguna forma en los resultados en cuanto a los contaminantes que contiene y a su baja densidad.

El Cuadro 8 indica que la densidad de la glicerina cruda al salir de la transesterificación está dentro de un rango de 1.01 kg/L a 1.03 kg/L. La semejanza de dicho valor con el resultado de la densidad de la glicerina purificada es preocupante pues refleja que la glicerina no ha aumentado su densidad a causa de contaminantes aún presentes. Uno de estos contaminantes puede ser el agua. La gravedad específica sigue la misma tendencia que la densidad; su valor promedio es de 0.99 ± 0.08 ; es casi igual a la unidad lo que significa que es casi igual a la densidad del agua (ver ecuación 3). La glicerina de más alta pureza tiene una densidad de 1.26 kg/L. Por lo tanto, se confirma la presencia de agua en la glicerina obtenida con estas dos propiedades medidas.

Para la caracterización del color de la glicerina purificada se utilizaron códigos pantone. Para el lote 1 durante la decoloración con el filtro cartucho se obtuvieron dos diferentes capas,

cada una con un tono distinto. El código Pantone 131 para el lote 1 pertenece a la mezcla de ambas capas decoloradas. Para el lote 3 se obtuvo glicerina con un código Pantone 146, un poco más clara que la del lote 1. Lamentablemente, para el lote 2 no funcionó la decoloración pues salió con un tono café oscuro. La razón de esto se discutirá más adelante.

El contenido de humedad promedio es de 29.27 ± 23.50 % (m/m), siendo un valor muy alto. Este está expresado en porcentaje de kilogramo de agua por cada kilogramo de muestra, significa el porcentaje de masa de agua presente en la masa de la muestra de glicerina. Según el Cuadro 20, se trata de glicerina cruda. De acuerdo con el pH, ningún lote tiene pH menor a 4 ni mayor a 9.1 por lo que podría caracterizarse como glicerina grado técnico. A pesar de esta propiedad, el resto de las propiedades la definen como glicerina cruda. Este resultado de pureza en la glicerina es inferior al grado de 80% de pureza, que es el que se anhelaba alcanzar. Por lo tanto, no se logró cumplir con el objetivo de llevar la glicerina a un 80% de pureza.

A las propiedades promedio de la caracterización se les realizó un análisis estadístico a través de la desviación estándar. Se puede ver en los cuadros 17 y 18 la desviación estándar para cada uno de los valores calculados. La gravedad específica es la que tiene menor desviación estándar indicando que la exactitud y precisión de los valores es alta. La desviación estándar del contenido de cenizas es también muy baja, indicando que los valores varían de una misma manera en cuanto a precisión. Para la densidad, la humedad y el contenido de sales, la desviación estándar tiene magnitudes muy grandes. Fueron valores poco precisos e inexactos. Esto se vio afectado por cuatro factores: el tamaño de la muestra, los contaminantes presentes en cada lote de glicerina, el método de medición y las condiciones ambientales.

En el Cuadro 21 se tienen los rendimientos de operación de cada lote para las diferentes etapas del proceso. Estos rendimientos se calcularon con base a los balances de masa de cada etapa del proceso para los tres lotes analizados, se pueden observar en las figuras 10, 11 y 12. Para la destilación, se tuvo muy alto rendimiento (90.08 ± 10.57 % (m/m)) pues la mayor parte de la glicerina que ingresó fue la que salió destilada, siendo un muy bajo porcentaje de metanol el que se separó. En esta operación, el contenido de sales no afecta tanto por dos razones. La primera es que las sales se separaron por decantación y centrifugación; la segunda es que a las temperaturas a las que se destiló no se evaporaban las sales por su elevado punto de ebullición. Según el Cuadro 90, el lote 1 tiene el mayor rendimiento de separación de componentes volátiles de la glicerina, con un 98.27 ± 0.09 % (m/m). El lote 3 tiene el menor rendimiento en esta operación, con un 78.15 ± 0.02 % (m/m).

Según el Cuadro 21, en la centrifugación se tuvo un rendimiento de operación promedio de 83.45 ± 14.61 % (m/m). Observando el Cuadro 90, el lote 2 obtuvo el mayor rendimiento en esta etapa, con un 93.70 ± 0.06 % (m/m). En el lote 1 se obtuvo el menor rendimiento con un $66.72 \pm 7.5 \cdot 10^{-4}$ % (m/m). Este bajo rendimiento se debe a que de los 5 L que se muestreó inicialmente para el lote 1, únicamente 2 L se centrifugaron por cuestión de tiempo; esos 2 L

representan un 40% (v/v) de la muestra inicial. Esto para agilizar la purificación del primer lote a pesar de que recayera en un bajo rendimiento, ya que se perdió más de la mitad de la glicerina destilada previamente.

Antes de la destilación y en la centrifugación es que se separan las sales. Se puede observar en el Cuadro 88 las sales retiradas en cada etapa de la purificación de los lotes 1, 2 y 3. En el lote 3 fue en el que menos sales se separaron. Para el lote 1 y 3 se separaron más sales durante la centrifugación con un $33.28 \pm 6.8 \cdot 10^{-3} \%$ (m/m) y un $5.83 \pm 0.03 \%$ (m/m), respectivamente. En el lote 2 fue en el que más sales se separaron, la mayor parte durante la decantación previa a la destilación, $57.43 \pm 0.02 \%$ (m/m). Es natural que la mayor cantidad de sales separadas sean durante la centrifugación ya que ese es el propósito de esa operación unitaria. Antes de la destilación se separan algunas sales por solidificarse con el ácido sulfúrico que se agrega inicialmente.

Se asumió de manera burda, para el cálculo del contenido de glicerol en la glicerina purificada, que el porcentaje másico que no fuera humedad ni sales sería glicerol. Esto en realidad no es verdad, pues no se caracterizó a fondo las sales separadas ni el resto de glicerina que quedó luego de la decoloración. En definitiva, el contenido promedio de glicerol es un aproximado de la pureza de la glicerina. El valor real debe ser menor pues se debe descontar también el contenido de material orgánico y de macroelementos presentes. Por lo tanto, hizo falta una caracterización más profunda de la glicerina purificada y de las sales separadas para determinar exactamente sus componentes y su pureza.

Comparando el contenido en glicerol de la glicerina purificada con la glicerina cruda que se obtiene de la transesterificación, hay una gran diferencia. Al salir de la transesterificación el contenido en glicerol es casi nulo debido a la alta concentración de impurezas. Al purificarla, se llegó a un valor de 18.35 a 45.99% (m/m) de glicerol, siendo ya un gran avance en la purificación de la glicerina cruda.

Ahora se discutirá el rendimiento de operación en el proceso de purificación. Se puede observar en el Cuadro 21 que el rendimiento de operación para la destilación y la centrifugación fue muy alto debido a que hubo poca pérdida de material durante esas etapas. Se tuvo un $90.08 \pm 10.57\%$ (m/m) y un $83.45 \pm 14.61\%$ (m/m) para la destilación y centrifugación, respectivamente, con los rangos para cada rendimiento presentados en el Cuadro 21.

Se evaluó el rendimiento de operación mediante dos métodos de decoloración, con un filtro cartucho de carbón activado y con pellets de carbón activado. Para los tres lotes se obtuvo un mayor rendimiento con los pellets de carbón activado, como se puede observar en el Cuadro 90. En el Cuadro 21 se puede observar el rango en el que yace el rendimiento de operación para el filtro cartucho y para los pellets de carbón activado. El rendimiento promedio para el filtro cartucho y para los pellets de carbón activado fue de $8.58 \pm 2.56\%$ (m/m) y $40.50 \pm 25.77\%$ (m/m), respectivamente. Estos valores indican que hubo más pérdida de glicerina para el método de decoloración del filtro cartucho.

Ambos métodos de decoloración son teóricamente efectivos pues el carbón activado es un excelente adsorbente. El filtro cartucho fue el método que mostró mejores resultados visualmente, al momento de caracterizar la glicerina con la escala pantone. Al final, no se puede determinar cuál método de decoloración fue más eficiente ya que no son comparables por los distintos modos de actuar en cada uno. Sí se puede afirmar que bajo las condiciones de operación y siguiendo la metodología descrita, el filtro cartucho de carbón activado fue el método de decoloración que presentó resultados más exitosos.

La masa de glicerina que resulta de filtrar la glicerina para remover los pellets es muchísimo mayor que la masa de glicerina luego de pasar por el filtro cartucho. El problema radica en que al utilizar el filtro cartucho con los tres lotes, la única fuerza actuando sobre la glicerina para filtrarse y pasar por el carbón activado impregnado en el filtro era la gravedad. Se debió ingresar la misma muestra de glicerina unas cinco veces a través del filtro para que la decoloración fuera notoria y hubiera un cambio en el color de esta. Esto hizo el proceso mucho más lento y generó un muy bajo rendimiento a causa de la glicerina que quedó retenida dentro del filtro.

En cuestión de volumen, para el lote 1 se ingresó 500 ± 5 mL de glicerina al filtro y se obtuvo únicamente 45 ± 10 mL de glicerina decolorada. Para el lote 2 se ingresó 200 ± 25 mL y se obtuvo 30.0 ± 12.5 mL de glicerina decolorada. Para el lote 3 se ingresó 300 ± 25 mL y se obtuvo 25.0 ± 12.5 mL de glicerina decolorada. Por ser muestras pequeñas y por falta de un sistema de bombeo adecuado no se pudo ejercer presión al pasar la glicerina a través del filtro. Esto habría resultado en un proceso más rápido y con mejor rendimiento.

El rendimiento de purificación global de la glicerina se midió con la glicerina decolorada obtenida de ambos métodos anteriormente mencionados y se comparó con la muestra inicial de glicerina para cada lote. Por haber tenido un mayor rendimiento los pellets de carbón activado, el rendimiento global fue mayor con la glicerina filtrada de los pellets con un valor promedio de $12.28 \pm 12.03\%$ (m/m). El lote 1 obtuvo un muy bajo rendimiento global de purificación debido a que se muestreó un gran volumen de glicerina cruda inicialmente (5 L) y a partir de la centrifugación se trabajó con una muestra del 40% (v/v) de dicha muestra inicial. Se trabajó así por falta de tiempo, perjudicando el rendimiento para ese lote.

Los valores en los rendimientos de operación de cada etapa del proceso de purificación se vieron afectados por múltiples pérdidas de material, ya que fue con un balance de masa que se calcularon. Estas pérdidas se debieron por glicerina retirada antes de la destilación y luego de la decantación. Primero, los sólidos y/o sales presentes en la glicerina que se separaron antes de iniciar la destilación y segundo, la fase no deseada formada en la decantación pudo haberse retirado en conjunto con glicerina debido a alta viscosidad y a la tonalidad similar de las fases.

Durante el proceso de purificación hubo algunas variables que se alteraron en la metodología para observar el efecto que estas tendrían en la glicerina pura finalizada. Se

cambió la solución de ácido sulfúrico con la que se acidificó inicialmente. Para el lote 1 y 2 se acidificó con ácido sulfúrico al 20% y para el lote 3, con ácido sulfúrico al 30%. Se puede observar en el Cuadro 59 que fue necesario un volumen muy pequeño de ácido para acidificar el lote 3 mientras que, para los lotes 1 y 2 fue lo opuesto (Cuadro 21 y Cuadro 42, respectivamente).

Se utilizó NaOH al 99% y KOH al 99% como agentes neutralizantes para comparar sus efectos durante la purificación y por ser dos compuestos muy utilizados en la industria del biodiésel. Normalmente, KOH reacciona mucho más rápido y tiene un mayor costo comercial que NaOH. Para el lote 1 y 3 se utilizó NaOH al 99% y para el lote 2, KOH, aunque inicialmente se deseaba basificar con óxido de calcio. Debido a su baja solubilidad en agua, al diluir el óxido de calcio en agua destilada y agregarlo a la glicerina, se formaba una fase sólida que impedía continuar en el proceso de purificación.

El NaOH al 99% se adicionó de manera cuidadosa para no crear un cambio drástico en el pH y volver la glicerina una mezcla alcalina. Se muestra en el Cuadro 24 y Cuadro 62 lo que se utilizó de NaOH para neutralizar los lotes 1 y 3. Se muestra en el Cuadro 46 lo que se agregó de KOH al lote 2. Las muestras iniciales para el lote 2 y 3 fueron de 774.5 ± 0.14 g y 875.50 ± 0.14 g; siendo valores similares se puede comparar la cantidad de basificante agregado. Con lo que se agregó de KOH y NaOH en el lote 2 y 3, respectivamente, se puede estimar que se necesita una mayor cantidad de KOH que de NaOH para neutralizar una muestra inicial de glicerina cruda.

La neutralización de cada lote, independientemente de qué reactivos se hayan utilizado, depende puramente de los componentes en la glicerina de ese lote específico. Por provenir de distintas producciones con aceite reciclado, variando su composición, la neutralización será siempre una etapa complicada y de prueba y error. Se agregó un volumen de ácido sulfúrico similar para los tres lotes (cuadros 27, 49 y 66) por lo que su concentración no afecta la acidificación inicial de la glicerina cruda. Por otro lado, se pudo notar que se necesita una mayor cantidad de KOH para neutralizar, a comparación del NaOH. Para volver a realizar la metodología descrita de purificación sería de utilizar NaOH, siendo el reactivo más accesible económicamente y con el efecto más rápido de neutralización por reaccionar en su totalidad siendo una base fuerte, a diferencia del KOH.

Hubo dos cuellos de botella durante todo el proceso, siendo el primero la etapa de acidificación y neutralización y el segundo, la decoloración con carbón activado. Estos dos puntos fueron críticos durante el proceso y determinantes sobre el tiempo de conclusión de la purificación de cada lote.

La acidificación y la neutralización son una etapa de prueba y error, como ya se mencionó, ya que no se sabe con certeza con qué tipo de contaminantes viene la glicerina. La composición del aceite reciclado es clave en esta etapa pues de él dependen sólidos

suspendidos y sales que solidifiquen a temperatura ambiente que estén presentes en la glicerina cruda y compliquen la purificación de esta.

Fue durante el mes de agosto que se extrajo el lote 2 y fue cuando más problemas se encontraron. La glicerina de esa producción se produjo a partir de aceite usado de una empresa de alimentos que resultó estar más contaminado de lo esperado. Las grasas y los sólidos presentes en el aceite estaban más concentradas en comparación con aquellos presentes en el aceite utilizado para los lotes 1 y 3. Durante la acidificación se formó una capa sólida o nata a causa de los ácidos grasos libres presentes. El doble enlace en los ácidos grasos se rompió a causa del ácido, creando un enlace simple. Esto causó que el punto de fusión de los ácidos grasos aumentara, provocando que solidificaran a temperatura ambiente. Se tomaron cinco muestras para el lote 2 y fue hasta esa quinta vez que funcionó la neutralización, siendo una producción de biodiésel realizada con la mezcla de aceite reciclado de los lotes 1 y 3.

El segundo punto determinante fue la decoloración con carbón activado. El cambio en color en la glicerina al pasar por el filtro cartucho se notó inmediatamente. El proceso de decoloración mediante los filtros fue un proceso muy lento que tomó aproximadamente una semana para cada lote. La glicerina debía estar caliente al entrar en contacto con el carbón activado para asegurar que las moléculas en la superficie estuvieran activas, permitiéndole al carbón adsorber los agentes contaminantes. La falta de un sistema auxiliar que bombeara la muestra a través del filtro perjudicó los resultados de esta etapa pues la mayor parte de la glicerina quedó retenida dentro el filtro; solamente la gravedad actuaba sobre ella haciendo la filtración lenta y poco efectiva.

Ambos métodos se diferencian en sistema de calentamiento de la glicerina. Para el filtro cartucho el calentamiento era de manera discontinua, ya que se llevaba la muestra a unos 80°C y luego se ingresaba al filtro. Para los pellets, la glicerina estaba en constante calentamiento y agitación. A pesar de esto, nunca se notó un cambio de tonalidad en la glicerina con los pellets. Esto se debió a que se interrumpió el proceso durante las horas que no se trabajó.

Se intentó separar los pellets de carbón activado de la glicerina mediante una filtración. Sin embargo, la glicerina filtrada retuvo el color negro del carbón sin separarse del mismo. A pesar de esto, se caracterizó la glicerina del lote 1 filtrada de los pellets siendo el único lote que se logró separar. Para los lotes 2 y 3, se solidificó la glicerina junto con los pellets. Se puede observar en el Cuadro 89 la caracterización parcial del lote 1 decolorado por los pellets. Comparando esta glicerina con la glicerina decolorada por el filtro cartucho del mismo lote 1, aquella decolorada por los pellets es mucho menos densa, y con una gravedad y un contenido de humedad mucho menor. Una densidad aún más baja refleja que la glicerina es menos pura. En cuanto al contenido de humedad, los pellets de carbón activado pudieron haber contribuido a disminuirlo.

El tiempo fue un factor crítico para ambos cuellos de botella del proceso. Las sales presentes en la glicerina tendieron a solidificarse a temperatura ambiente, por su bajo punto de fusión, si se dejaba de calentar la muestra. La interrupción en el calentamiento y la agitación provocó una baja efectividad en la decoloración. Por consiguiente, la metodología propuesta debe operarse de manera continua.

No se calculó el costo energético durante la decoloración, pero es evidente que la energía consumida durante la decoloración es apreciable ya que se necesita de agitación y de calentamiento constante. Según los resultados obtenidos en la caracterización de la glicerina y en el rendimiento de remoción de color de cada lote analizado, el consumo de energía no se ve compensado con una glicerina final de bajo grado de pureza.

Se logró cumplir con uno de los objetivos del trabajo habiendo recuperado el metanol de la glicerina purificada. Con el lote 1 sí se logró recuperarlo por medio del condensador instalado en un reactor del Laboratorio de Operaciones Unitarias por tratarse de una muestra de 5 L. Para los lotes 2 y 3 se tomó una muestra mucho más pequeña, separando el metanol a través de una destilación simple en la cabina de laboratorio.

Durante la destilación del lote 1 no se logró notar el momento en que comenzaba a ebullición la glicerina pues el calentamiento hasta los 110°C ocurrió dentro de un reactor. En la destilación de los lotes 2 y 3 empezó a observarse presencia de burbujas en el rango de 50°C a 60°C, habiendo ebullición continuamente hasta los 90°C. El metanol puro tiene un punto de ebullición de 70°C y por estar presente en la glicerina el comienzo de la ebullición a los 65°C indica que sí era metanol lo que se estaba evaporando. Para los lotes 2 y 3 en la destilación simple a escala laboratorio, hubo pérdidas considerables de condensado. Al ebullición la glicerina e irse separando el metanol, muchas de las gotas se adherían a la superficie de las piezas del kit de destilación y del termómetro. Esto evitó la recolección de todo el metanol que se evaporaba e incluso causó que luego aquello adherido al termómetro y a las paredes de las piezas volviera a caer a la glicerina destilada.

Se puede observar en el Cuadro 19 el porcentaje promedio de metanol recuperado que fue de $3.21 \pm 2.66\%$ (m/m). También se puede notar que el porcentaje de metanol recuperado en cada lote es relativamente bajo. El metanol se agrega en exceso para la transesterificación del biodiésel y todo ese metanol que no reacciona queda en la glicerina por lo que se debió haber recuperado mucho más metanol del representado en el Cuadro de resultados. Lo que causó esto fue el no haber determinado una temperatura de evaporación para el metanol a las condiciones que se operó la destilación para cada lote. En efecto, se evaporó todo el metanol de la glicerina, pero se sobrepasó esa temperatura de evaporación, causando la evaporación del agua presente y diluyendo el condensado recolectado.

El laboratorio de análisis de la universidad realizó un análisis de cromatografía de gases para determinar la concentración del metanol en los condensados, en las figuras 13 y 14 se muestran las curvas de calibración construidas antes de que analizaran las muestras en el

cromatógrafo. En el Cuadro 20 se tiene que el contenido promedio de metanol fue $60.94 \pm 19.17\%$ (v/v). En la destilación del lote 1 se obtuvo el metanol más puro en los condensados, con un 80.538% (v/v). La baja concentración de metanol en los condensados del lote 2 y 3 se pudo deber a presencia de agua. Por haber operado a una presión levemente menor a la atmosférica el agua no ebullició a los 100°C , siendo posible su evaporación junto con el metanol durante la destilación simple que se realizó.

Con la metodología propuesta se mostró una manera de implementar la producción más limpia en la planta de biodiésel del Laboratorio de Operaciones Unitarias pues se aprovecharon dos de sus subproductos. A pesar de la cantidad y la calidad del metanol recuperado, su recuperación es relativamente fácil y agrega rentabilidad al proceso ya que se reutiliza en producciones futuras.

La glicerina también agrega rentabilidad al proceso ya que, sin llegar a un alto grado de pureza, puede ser utilizada como combustible. Según investigaciones en centros de estudios reconocidos mundialmente, se puede aprovechar su contenido energético. Para poderla quemar en un motor diésel o en alguna caldera industrial debe antes ser purificada para retirar contenidos de metanol, material orgánico, cenizas, agua y ácidos grasos. Por ende, se incluiría la metodología descrita en este trabajo. Esto para asegurar que no haya presencia de contaminantes sólidos ni de metanol que puedan dañar el motor y que no disminuyan la eficiencia de la combustión.

Para que su combustión sea factible se podría mezclar en cierta proporción con diésel o biodiésel, por ser los combustibles manejados en la universidad. Se debe investigar y experimentar qué tipo de emulsión se realizaría, incluyendo los surfactantes a incluir en la mezcla. Con este modo de uso, el proceso de producción de biodiésel podría generar su propia energía utilizando un motor de ignición compresión para quemar glicerina.

Alternativamente, la glicerina purificada también se puede utilizar para hacer jabón. El jabón es un producto del que siempre se es dependiente por lo que se podría producir para su consumo dentro de las instalaciones del laboratorio o incluso en la universidad. Por utilizar NaOH como catalizador en la producción de biodiésel, la tendencia de las sales presentes en la glicerina a solidificar a temperatura ambiente es muy alta, favoreciendo la producción de jabón sólido. Se recomienda experimentar con este producto para su consumo propio e incluso, su comercialización a largo plazo.

Como se puede observar en el Cuadro 7, se produce biodiésel ocho veces al mes y de cada producción se tienen 24 kg de glicerina. Esto genera 192 kg de glicerina al mes que actualmente se desecha. Tras lo discutido se desea remarcar el potencial de este subproducto. Por producirse a ritmos elevados su aprovechamiento es esencial para aumentar la rentabilidad del proceso. A escala planta piloto, que es como se produce actualmente, su uso como combustible y la producción de jabón son las dos alternativas propuestas.

IX. CONCLUSIONES

Se logró cumplir con el objetivo de llevar la glicerina a un nivel máximo de pureza, siguiendo la metodología propuesta, con un $30.39 \pm 14.16\%$ (m/m) de glicerol en promedio, comprendido en un rango de $18.35 - 45.99\%$ (m/m) de glicerol para los tres lotes analizados. Esto indica una baja pureza en grado comercial de la glicerina tratada y la categoriza como glicerina cruda.

La caracterización de la glicerina cruda luego del proceso de purificación indica un color de 131 a 146 en la escala Pantone, un pH de 5.745 a 8.910, una densidad de 900.53 kg/m^3 a $1,076.64 \text{ kg/m}^3$, una gravedad específica de 0.903 a 1.076 y un contenido de humedad de 2.46% a 46.25% (m/m).

La glicerina cruda obtenida de la transesterificación tiene una densidad de 1.01 kg/L a 1.03 kg/L, de acuerdo con una caracterización previa al proceso de purificación. Se determinó que el contenido de sales es de 7.75% a 34.07% (m/m), el contenido de cenizas es de 2.19% a 2.93% (m/m) y el contenido de glicerol es de 18.35% a 45.99% (m/m).

En la etapa de destilación, se obtuvo el mayor rendimiento en cuando a la separación de componentes volátiles debido al bajo porcentaje en peso promedio de metanol que se logró separar. El rendimiento promedio fue de $90.08 \pm 10.57\%$ (m/m).

El método de decoloración con resultados más exitosos, desde el punto de vista de la caracterización, es utilizando el filtro cartucho de carbón activado habiendo reducido la tonalidad de la glicerina a un color 138.6 ± 10.61 , con un rendimiento de operación promedio de 8.58 ± 2.86 .

Las dos etapas más críticas durante la purificación fueron la neutralización y la decoloración con carbón activado. La primera es por la formación de una capa sólida indeseada en la glicerina al acidificar y neutralizar, dependiendo de la mezcla de aceite usado que se utilice: del centro comercial o de la empresa de alimento reconocida. La segunda es por el contacto interfacial que debe haber entre el carbón activado y la glicerina, el cual debe asegurarse llevando un control constante de la temperatura y la agitación de la muestra.

Se recuperó el metanol presente en la glicerina, por una destilación simple a 65°C , habiendo recuperado un $3.21 \pm 2.66\%$ (m/m) promedio respecto a la masa de glicerina destilada, con una concentración promedio de $60.94 \pm 19.17\%$ (v/v) respecto al volumen de condensados obtenidos. Esto indica que había impurezas presentes, como el agua, por la elevada temperatura a la que se llevó la glicerina durante la destilación (110°C y 90°C para el primero y los últimos dos lotes, respectivamente).

X. RECOMENDACIONES

Para la glicerina producida en el Laboratorio de Operaciones Unitarias se propone su uso como combustible en un motor diésel, luego de una purificación, investigando y experimentando qué tipos de surfactantes son adecuados para la mezcla glicerina-diésel o glicerina-gasolina que se desee formular. También se propone su uso como jabón sólido para aprovechar el potencial que posee y así agregarle rentabilidad al proceso de producción de biodiésel. Para ambas propuestas se recomienda realizar pruebas para adaptar el uso de la glicerina a las condiciones y a los equipos que posee el Laboratorio de Operaciones Unitarias.

Analizar la glicerina purificada por medio de cromatografía de gases consiguiendo la columna descrita según la norma ASTM D6584 para así tener un resultado exacto sobre el contenido de glicerol.

Utilizar la escala APHA para medir el color de la glicerina obtenida, siendo esa una escala reconocida y estandarizada por la ASTM para caracterizar aceites y líquidos viscosos.

Caracterizar la glicerina obtenida en cuanto al contenido de macroelementos y de material orgánico presente para fundamentar mejor los resultados sobre la pureza alcanzada.

Caracterizar las sales retiradas durante la decantación y la centrifugación del proceso de purificación para identificar los contaminantes presentes en la glicerina cruda. De esta manera se podrán eliminar los contaminantes con métodos más puntuales y específicos de separación y se tendrá un resultado más exacto en la caracterización de la glicerina purificada.

Determinar una temperatura de evaporación para separar el metanol durante la destilación, impedir la evaporación de agua y evitar la dilución del metanol condensado. Para separar el agua se puede realizar una evaporación posterior, luego de haber separado el metanol.

Realizar una destilación fraccionada posterior a la destilación simple, para retirar contenido de humedad y cualquier otro componente volátil, exceptuando el metanol, presente en la muestra. Esto purificará aún más la glicerina y contribuirá a resultados más exactos durante su caracterización.

Tomar muestras de mayor volumen para futuros análisis de la glicerina a manera de disminuir las pérdidas de material en el proceso, aumentar el rendimiento en cada etapa de purificación y asegurar la precisa medición de otras propiedades durante su caracterización. Estas muestras podrían ser de 5 L, como lo era el lote 1 inicialmente, para que sean más significativas respecto a la glicerina que se obtiene de cada producción.

Homogeneizar la glicerina cruda del tanque de almacenamiento de la planta de biodiésel del Laboratorio de Operaciones Unitarias. Es importante que la muestra de glicerina que se tome esté homogénea para analizar todo lo que esta contiene y así lograr una muestra representativa de la glicerina cruda contenida en el tanque.

Caracterizar glicerina cruda según su procedencia; basándose en el aceite reciclado utilizado en la transesterificación. De esta manera se podrán conocer los contaminantes que provengan de los distintos aceites. Esto ayudará a identificar los contaminantes de la glicerina cruda para poderlos eliminar con más precisión en un futuro.

Instalar un sistema de filtración adecuado con sistema de tubería, válvulas y bomba centrífuga, adaptado a las condiciones de la glicerina cruda. De esta manera se logrará una operación más eficiente con el filtro cartucho de carbón activado, aumentando el rendimiento en esa etapa y logrando una decoloración exitosa.

Operar de manera continua la glicerina durante la decoloración con pellets de carbón activado, sin interrumpir el calentamiento y la agitación, para lograr la efectividad de dicho proceso, aumentar su rendimiento y evitar la formación de una capa viscosa en los tiempos muertos.

Realizar una evaluación energética y de costos del proceso de purificación descrito en la metodología. El consumo de energía en cada etapa del proceso es vital pues se refleja en los costos de planta de biodiésel. Aunque sea a escala laboratorio, se recomienda calcular los costos de operación pues es de esta manera como se sabrá si es factible purificar la glicerina que se produce diariamente en el Laboratorio de Operaciones Unitarias.

XI. BIBLIOGRAFÍA

- Aguzín, F.L. *et. al.* 2015. *Purificación de glicerol crudo y sus usos en catálisis*. Santa Fé, Argentina. Universidad Nacional del Chavo Austral, CONICET. 12 p.
- Aquafuel. 2009. *Glycerine CHP*. <http://www.aquafuelresearch.com/glycerine-chp.html> [17/09/17].
- ARPEL (Asociación Regional de Empresas de Petróleo y Gas Natural en Latinoamérica y El Caribe) e IICA (Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura). 2009. *Manual de Biocombustibles*. Uruguay. Imprenta IICA. 368 p.
- Atarés, L. 2011. *Determinación de la densidad de un líquido con el método del picnómetro*. España. Universidad Politécnica de Valencia. 5 p.
- Bailey, A. 1984. *Aceites y Grasas Industriales*. Barcelona. Editorial Reverté S.A. 746 p.
- Banco de Guatemala. 2017. *Guatemala: Valor (CIF) de las importaciones y valor (FOB) de las exportaciones por producto de la industria agropecuaria, extractiva y manufacturera*. http://www.banguat.gob.gt/inc/ver.asp?id=/estaeco/comercio/por_producto/prod_mens_DB001.HTM&e=126716 [13/05/17].
- BDI-BioEnergy International AG. 2017. *Biodiésel, America's Advanced Biofuel*. <http://biodiésel.org/what-is-biodiésel/biodiésel-basics> [13/05/17].
- Benjumea, P. *et. al.* 2009. *Biodiésel: Producción, calidad y caracterización*. Medellín, Colombia. Editorial Universidad de Antioquía. 154 p.
- Bitesize. 2014. *Science, Chemistry*. BBC. <http://www.bbc.co.uk/education/subjects/zs6hvcw> [03/07/17].
- Bitesize. 2014. *Science, Chemistry: Particles and mixtures*. <http://www.bbc.co.uk/education/guides/zgbqtfr/revision> [04/07/17].
- Cardeño, F., Gallego, L. y Rios, L. 2011. *Refinación de la Fase Glicerina del Biodiésel de Aceite de Palma empleado empleando Ácidos Minerales*. Medellín, Colombia. Universidad de Antioquía. 10 p.
- Centro Guatemalteco de Producción más Limpia (CGP+L). 2016. *Conceptos y Aplicaciones*. Guatemala. 69 p.
- Corporativo Químico Global. 2014. *Glicerina, usos y aplicaciones en la industria*. <http://quimicoglobal.mx/glicerina-usos-y-aplicaciones-en-la-industria/> [22/03/17].

- Curley, R. 2011 *Energy: Past, Present, and Future. Fossil Fuels*. Reino Unido. Britannica Educational Publishing. 142 p.
- Dailey, L. 2016. ¿Qué es el Carbón Activado? <https://www.rwlwater.com/que-es-el-carbon-activado/?lang=es> [17/04/17].
- Daubert, T. E. y Danner, R. P. 1992. *Physical and Thermodynamic Properties of Pure Chemicals*. Washington, D. C. Hemisphere Publishing Corporation. 374 p.
- Duran, D. 2011. *Análisis fisicoquímico de productos farmacéuticos en las diferentes etapas del proceso de la industria farmacéutica*. Venezuela. Universidad de Carabobo. 44 p.
- Durst, H. y Gokerl, G. 1985. *Química Orgánica Experimental*. España. Editorial Reverté. 592 p.
- Donaldson. 2009. *AK Activated Carbon Filter Elements*.
<https://www.donaldson.com/en/process/literature/064050.pdf> [17/09/17].
- Eaton, S. et. al. 2013. *Formulation and Combustion of Glycerol-Diesel Fuel Emulsions*. Energy & Fuels. ACS Publications. Estados Unidos. 8 p.
- Ferrero, A., Rosa, I. y Veneciano E. *Proceso de purificación de la glicerina obtenida del biodiésel a pequeña escala*. Centro de Investigación en Tecnología Lactocámica. Córdoba, Argentina. Universidad Tecnológica Nacional. 7 p.
- Frei, M. 2011. *Biofiles: Centrifugation*. Volumen 6. Sigma-Aldrich. 32 p.
- Gómez, J. y Cancino, J. 2011. *Caracterización de los productos obtenidos a partir de la fermentación de glicerol crudo con microorganismos nativos*. Colombia. Universidad Industrial de Santander. 72 p.
- Grompone, M. 2011. *Biodiésel: Tema 10: Glicerina*. Uruguay. Universidad de la República. 16 p. <https://www.fing.edu.uy/archivos/biodiésel/clase-12.pdf> [01/10/17].
- Gutsche y Pasto. 1979. *Fundamentos de Química Orgánica*. España. Editorial Reverté. 1260 p.
- Harrison, R. et. al. 2003. *Bioseparations Science and Engineering*. Estados Unidos. Oxford University. 443 p.
- Hernández, J. et. al. 2015. *Evaluación de rutas alternativas de aprovechamiento de la glicerina obtenida en la producción de biodiésel: una revisión*. Volumen 33. Cúcuta, Colombia. Universidad de Santander. 24 p.

- IICA, Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura. 2007. *Biocombustibles*. San José, Costa Rica. Imprenta IICA. 24 p.
- IICA. 2010. *Atlas de la agroenergía y los biocombustibles en las Américas: II Biodiésel*. San José, Costa Rica. Programa Hemisférico en Agroenergía y Biocombustibles. 378 p.
- Kamerosky A. et al. 2008. *Methanol Recovery: Basics, Fine Tuning & Energy Balance Issues*. Dickinson College. Collective Biodiésel Conference Archive. 37 p.
- Lenntech BV. *Adsorción con Carbón Activo*. <http://www.lenntech.es/adsorcion-carbon-activado.htm> [23/03/17].
- Lumen. *Lipids: Lipids Molecules*. <https://www.boundless.com/biology/textbooks/boundless-biology-textbook/biological-macromolecules-3/lipids-55/lipid-molecules-298-11431/> [17/09/17].
- McClements, J. 2003. *Analysis of Food Products: Ash and Minerals*. Estados Unidos. Universidad de Massachusetts. <http://people.umass.edu/~mcclemen/581Toppage.html> [05/10/17].
- McNeil, J. et. al. 2012. *Glycerine from biodiesel: The perfect diésel fuel*. The Institution of Chemical Engineers. Reino Unido. Elsevier. 11 p.
- Meza, M., Armijo, F, y Franco, L. 2007. *Diseño, construcción y puesta en marcha de un sistema para la separación y recuperación de los subproductos (glicerina, jabón y metanol) obtenidos en la elaboración del biodiésel, además la recuperación del metanol evaporado fomentando así la producción más limpia*. Ecuador. Universidad de Guayaquil. 98 p.
- Mize, H. et. al. 2013. *Emulsions of Crude Glycerin from Biodiesel Processing with Fuel Oil for Industrial Heating*. Journal of Agricultural Food and Chemistry. ACS Publications. Estados Unidos. 9 p.
- Kirk-Othmer. 2007. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. 5ª Edición. John Wiley & Sons, Inc.
- Pasto, D y Johnson, C. 1981. *Determinación de estructuras orgánicas*. España. Editorial Reverté. 570 p.
- Pavia, D. et. al. 2013. *A Microscale Approach to Organic Laboratory Techniques*. 5ª Edición. Thomson Editorial. Técnica 14. 58-61 p.
- Perry, R. y Green, D. 1984. *Perry's Chemical Engineer Handbook*. 6ª Edición. Estados Unidos. McGraw-Hill.

- Posada-Duque, A. y Cardona-Alzate C. 2010. *Análisis de la refinación de glicerina obtenida como coproducto en la producción de biodiésel*. Colombia. Universidad de Bogotá. 20 p.
- Robles, D. y Quesada, J. 2013. *Purificación y cuantificación de glicerina cruda y adaptación del método ASTM D6584 para la determinación de glicerina en biodiésel*. Costa Rica. Universidad de Costa Rica. 13 p.
- Schmidt, G. 2008. *Ins & Outs of Methanol Recovery and Reuse*. Collective Biodiésel Conference Archive. 18 p.
- SDA (The Soap and Detergent Association). 1999. *Glycerine: an overview*. Nueva York. 27 p.
- Skoog, D. *et. al.* 2010. *Fundamentos de Química Analítica*. 8ª Edición. México. Cengage Learning. 1065 p.
- Utah Biodiésel Supply Blog. 2011. *Testing Methanol for Purity*.
<http://www.utahbiodieselsupply.com/blog/testing-methanol-for-purity/> [17/09/17].

XII. ANEXOS

A. Datos originales

Cuadro 22. Producción de biodiésel y de glicerina en el Laboratorio de Operaciones Unitarias

Producciones mensuales	8
Aceite utilizado en cada producción (kg)	150
Biodiésel producido (% m/m)	80
Glicerina producida en cada producción (kg)	240

Nota: Estos datos fueron proporcionados por el administrador de la planta de producción de biodiésel como un aproximado.

Cuadro 23. Densidad de la glicerina cruda para el control de calidad en producciones de biodiésel en el Laboratorio de Operaciones Unitarias

Fecha	Tipo de aceite reciclado	Densidad (kg/L)
11/07/17		1.01
11/07/17		1.02
17/07/17		1.03
25/07/17	Aceite de centro comercial conocido	1.03
08/02/17		1.00
08/03/17		1.02
08/07/17		1.04
08/09/17	Aceite de empresa de alimentos	1.02
14/08/17		1.02
18/08/17		1.02
21/08/17	Aceite de centro comercial conocido	1.03
22/08/17		1.03

Nota: Estos valores se obtuvieron de las mediciones de densidad que se realizan para cada producción de biodiésel como control de calidad, por estudiantes de la universidad.

Cuadro 24. Densidad del aceite usado utilizado para las producciones de biodiésel de las que se muestrearon los lotes 1, 2 y 3

Aceite reciclado utilizado	Densidad (kg/L)
Mezcla de aceite de centro comercial conocido y empresa nacional	0.916
Empresa de alimentos reconocida	0.893

Nota: Estos valores se obtuvieron de las mediciones de densidad del aceite reciclado que ingresa a la universidad antes de producir biodiésel, realizadas por estudiantes de la Universidad del Valle.

Cuadro 25. Caracterización estandarizada de la glicerina en tres grados de pureza

Propiedades	Glicerina cruda	Glicerina grado técnico	Glicerina grado USP
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	20 máx. (Pt-Co)	10 máx. (APHA)
Gravedad específica	NA	1,262 (@ 25°C)	1,2612 máx.
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 ésteres	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

Nota: Esta tabla fue utilizada como guía para determinar el grado de pureza de la glicerina purificada con las propiedades que ella muestra, extraída de Posada-Duque y Cardona-Alzate, 2010.

1. Lote 1

Cuadro 26. Muestra de glicerina tomada para el lote 1

Cubeta con glicerina (± 0.01 kg)	6.51
Cubeta individual 20 L (± 0.01 kg)	1.36
Glicerina (± 0.01 kg)	5.15
Glicerina (± 0.5 L)	5.0

Nota: Esta muestra de glicerina se tomó de la producción de biodiésel de la última semana de mayo del 2017, del Laboratorio de Operaciones Unitarias.

Cuadro 27. Acidificación de una pequeña muestra del lote 1 con ácido sulfúrico al 20%

Ácido Sulfúrico (± 0.05 mL)	pH (± 0.01)
5	8.09
3	8.18
8	7.65
10	7.52
11	7.24
13	7.18
16	6.93

Nota: Esta acidificación se realizó primero en una muestra de 275 mL.

Cuadro 28. Acidificación de la muestra del lote 1 con ácido sulfúrico al 20%

Ácido sulfúrico (± 5 mL)	290.91
pH (± 0.01)	6.48

Nota: Esta acidificación ya se realizó en la muestra de 5 L, habiendo previamente determinado el volumen necesario de ácido sulfúrico para llegar a un pH cercano a 6, en la muestra del lote 1.

Cuadro 29. Neutralización del Lote 1 con NaOH diluido en 100 mL

Corrida	Fecha	Beaker individual (± 0.0001 g)	Beaker con NaOH (± 0.0001 g)	NaOH ($\pm 1.4 \cdot 10^{-4}$ g)	pH (± 0.01)
1	02/06	82.5000	83.6230	1.1230	6.84
2	02/06	82.5000	83.0292	0.5292	6.64
3	06/06	176.9800	177.79	0.8100	6.17
4	06/06	--	--	--	6.58
5	06/06	82.4947	83.9160	1.4213	6.61
6	07/07	82.4947	84.2290	1.7343	6.62
7	07/07	--	--	--	6.76
8	07/07	82.4947	84.6276	2.1329	6.84
9	07/07	82.4947	84.2268	1.7321	6.93
10	07/07	82.4947	83.5643	1.0696	6.97
11	07/07	82.4947	83.4009	0.9062	7.11

Nota: En las corridas 4 y 7 sólo se agitó la muestra sin agregar NaOH y para todas las corridas se agitó por 30 minutos.

Cuadro 30. Condensados y glicerina obtenidos luego de la destilación en un reactor a 110°C del lote 1

Erlenmeyer con condensados (± 0.1 g)	562.6
Erlenmeyer individual 500 mL (± 0.1)	472.2
Condensados obtenidos (± 0.14 g)	90.40
Cubeta individual 20 L (± 0.01 kg)	1.36
Cubeta con glicerina destilada (± 0.01 kg)	6.49
Glicerina destilada (± 0.014 kg)	5,136

Nota: Esta destilación se operó durante 2 horas aproximadamente y se finalizó hasta llegar a los 110°C.

Cuadro 31. Condensados obtenidos luego de una segunda destilación a escala laboratorio a 80°C del lote 1

Beaker individual 250 mL (± 0.1 g)	121.0
Beaker con condensados (± 0.1 g)	174.6
Condensados obtenidos (± 0.14 g)	53.60
Condensados obtenidos (± 12.5 mL)	75
Sales separadas de condensados de la destilación (± 0.19 g)	36.8

Nota: Se realizó esta segunda destilación ya que en los condensados obtenidos en la primera destilación había trazas de glicerina que burbujeó y pasó por la válvula hacia el contenedor de condensado.

Cuadro 32. Sólidos filtrados del lote 1 luego de la destilación a 110°C

Colador con sólidos (± 0.1 g)	38.8
Colador individual (± 0.1 g)	34.4
Sólidos separados (± 0.14 g)	4.40

Nota: Por el tamaño de la muestra, esta filtración se realizó con un colador y se separó la capa de sales pastosa.

Cuadro 33. Glicerina del lote 1 para ser centrifugada

Cubeta individual 20 L (± 0.01 kg)	1.36
Cubeta con glicerina centrifugada (± 0.01 kg)	3.42
Glicerina centrifugada (± 0.01 kg)	2.06
Glicerina centrifugada (± 0.5 L)	2.0

Nota: Es a partir de esta etapa que se trató una muestra de 2 L, desechando 3 L de la muestra original del lote 1. Se centrifugó en varias corridas habiendo utilizado una centrifuga con capacidad de 400 mL.

Cuadro 34. Glicerina del lote 1 centrifugada

Cubeta individual 20 L (± 0.01 kg)	1.36
Cubeta con glicerina (± 0.01 kg)	2.73
Glicerina centrifugada (± 0.014 kg)	1.37

Nota: Se centrifugó la glicerina a 15 rpm por 20 minutos y en cinco corridas, pues la centrifuga solo tiene capacidad para 400 mL por corrida.

Cuadro 35. Sales separadas luego de la centrifugación del lote 1

Recipiente con sales (± 0.1 g)	918.4
Recipiente individual (± 0.1 g)	232.9
Sales separadas (± 0.14 g)	685.50

Nota: Se separaron las sales vertiéndolas en un recipiente aparte de la capa de glicerina centrifugada.

Cuadro 36. Muestra de glicerina purificada del lote 1 a decolorar con un filtro de carbón activado

Beaker individual 1,000 mL (± 0.1 g)	281.9
Beaker con glicerina (± 0.01 kg)	811.3
Glicerina (± 0.14 kg)	529.40
Glicerina (± 5 mL)	500

Nota: Previo a ser filtrada, la glicerina centrifugada se agitó y calentó a 80°C.

Cuadro 37. Glicerina del lote 1 decolorada con un filtro cartucho de carbón activado

Cubeta individual 20 L (± 0.01 kg)	1.36
Filtro cartucho seco (± 0.01 kg)	0.99
Filtro cartucho usado (± 0.01 kg)	1.42
Cubeta con glicerina (± 0.01 kg)	1.38
Glicerina retenida en el filtro (± 0.0141 kg)	0.4202
Beaker individual 250 mL (± 0.0001 g)	69.6832
Beaker con glicerina filtrada (± 0.1 g)	112.1
Glicerina total decolorada (± 0.1000 g)	42.4168
Glicerina total decolorada (± 10 mL)	45

Nota: La glicerina se hizo pasar por el filtro cinco veces hasta que se notó un cambio en la tonalidad de la mezcla.

Cuadro 38. Glicerina del lote 1 a decolorar con pellets de carbón activado

Beaker individual 500 mL (± 0.1 g)	170.1
Beaker con glicerina (± 0.1 g)	332.7
Glicerina por decolorar (± 0.14 g)	162.60
Glicerina por decolorar (± 25 mL)	150
Pellets de carbón activado (± 0.0001 g)	16.2772

Nota: Primero se calentó la glicerina a 80°C y luego se agitó constantemente en conjunto con los pellets. Se utilizó el 10% en masa de la muestra de glicerina en pellets de carbón activado.

Cuadro 39. Glicerina del lote 1 decolorada con pellets de carbón activado

Beaker individual 500 mL (± 0.1 g)	186.6
Beaker con glicerina filtrada (± 0.1 g)	219.8
Glicerina decolorada y filtrada (± 0.14 g)	33.20
Glicerina decolorada (± 25 mL)	85
Pellets separados (± 0.0001 g)	145.6772

Nota: Es la glicerina del lote 1 la única que se logró filtrar completamente de los pellets con una tela como membrana.

Cuadro 40. Código de color de la glicerina del lote 1 decolorada por el filtro de cartucho de carbón activado

Capa de la mezcla	Código Pantone
Capa superior	154
Capa inferior	145

Nota: La glicerina decolorada con el filtro cartucho tenía dos capas de distinto color, por lo que se caracterizaron por separado con la escala Pantone.

Cuadro 41. Potencial de hidrógeno para la glicerina del lote 1 decolorada por el filtro de cartucho de carbón activado

Corrida	pH (± 0.001)
1	6.053
2	5.652
3	5.641
4	5.634

Nota: Para medir el pH de esta muestra, esta se agitó previamente para homogeneizarla.

Cuadro 42. Datos para medir la densidad y la gravedad específica para la glicerina del lote 1 decolorada por el filtro de cartucho de carbón activado

Valor	Corrida 1	Corrida 2	Corrida 3
Picnómetro individual (± 0.1 g)	20.6	20.5	20.6
Picnómetro con agua destilada (± 0.1 g)	45.6	45.6	45.6
Picnómetro con glicerina (± 0.1 g)	47.5	47.7	47.6
Temperatura ambiente (± 0.1 °C)	25.7	24.7	25.2
Densidad del agua a la temperatura ambiente (kg/m^3)	996.863	997.121	996.993
Masa glicerina utilizada (± 0.14 g)	26.90	27.20	27.00

Nota: Por tratarse de una muestra mayor a los 40 mL, la densidad se midió utilizando un picnómetro.

Cuadro 43. Medición de humedad a 110°C para la glicerina del lote 1 decolorada por el filtro de cartucho de carbón activado

Muestra	Peso de glicerina (± 0.001 g)	Humedad ($\pm 0.01\%$) (kg de agua/ kg de glicerina)
1	0.667	52.62
2	0.619	38.61
3	0.653	26.10

Nota: La muestra de glicerina se ingresó a la balanza de humedad durante una hora para realizar la lectura.

Cuadro 44. Crisoles llevados a peso constante a 400°C para prueba de cenizas de la glicerina del lote 1

Crisol	Peso inicial (± 0.0001 g)		Peso intermedio (± 0.0001 g)		Peso constante (± 0.0001 g)	
	Individual	Con tapa	Individual	Con tapa	Individual	Con tapa
1	20.6811	34.3306	20.6799	34.3289	20.6798	34.3289
2	17.6886	34.9593	17.6873	34.9572	17.6871	34.9571
3	--	--	--	--	18.5575	40.9815

Nota: El peso constante de los crisoles se determinó midiendo el peso de cada crisol cada hora, durante tres horas que estuvieron dentro de la mufla a 400°C.

Cuadro 45. Prueba de cenizas a 750°C para la glicerina del lote 1 decolorada por el filtro de cartucho de carbón activado

Crisol	Peso constante (± 0.0001 g)	Crisol con glicerina (± 0.0001 g)	Crisol con cenizas (± 0.0001 g)
1	20.6798	21.9373	20.7093
2	17.6871	18.7521	17.7073
3	18.5575	19.7304	18.6009

Nota: Para esta prueba se determinó el peso del crisol al finalizar un período de tres horas en la mufla y de 20 minutos en una desecadora.

Cuadro 46. Datos para medir la densidad y la gravedad específica para la glicerina del lote 1 decolorada por pellets de carbón activado

Valor	Corrida 1	Corrida 2	Corrida 3
Picnómetro individual (± 0.0001 g)	21.1853	21.1853	21.1853
Picnómetro con agua destilada (± 0.0001 g)	45.7455	45.7455	45.7455
Picnómetro con glicerina (± 0.0001 g)	44.8398	44.9233	44.8457
Temperatura ambiente (± 0.1 °C)	26.5	26.5	26.5
Densidad del agua a la temperatura ambiente (kg/m^3)	996.649	996.649	996.649
Masa glicerina utilizada (± 0.00014 g)	23.65450	23.73800	23.66040

Nota: Se midió la densidad utilizando un picnómetro.

Cuadro 47. Medición de humedad a 110°C para la glicerina del lote 1 decolorada por pellets de carbón activado

Muestra	Peso de glicerina (± 0.001 g)	Humedad % (kg de agua/ kg de glicerina)
1	1.269	4.57
2	0.670	2.99
3	0.631	3.74

Nota: Se midió la humedad insertando la muestra por una hora en una balanza de humedad a 110°C.

2. Lote 2

Cuadro 48. Muestra tomada para el lote 2 para iniciar la purificación

Beaker individual 1,000 mL (± 0.1 g)	314.9
Beaker con glicerina (± 0.1 g)	1,089.4
Glicerina (± 0.14 g)	774.50
Glicerina (± 25 mL)	800

Nota: Esta muestra de glicerina se tomó de la producción de biodiésel del 30 de agosto de 2017, del Laboratorio de Operaciones Unitarias.

Cuadro 49. Acidificación del lote 2 con ácido sulfúrico al 20%

Fecha	Ácido sulfúrico (± 0.05 mL)	pH (± 0.001)
30/08	0	9.600
30/08	25	7.250
30/08	12	7.122
30/08	10	6.642

Nota: Se acidificó hasta llegar a un pH cercano a 6.

Cuadro 50. Glicerina del lote 2 luego de ser decantada

Beaker individual 1,000 mL (± 0.1 g)	314.9
Beaker con glicerina (± 0.1 g)	635.5
Glicerina decantada (± 0.14 g)	320.62
Glicerina decantada (± 25 mL)	500
Sales separadas por decantación (± 0.17 g)	453.87

Nota: Se dejó decantando durante un día para separar sales solidificadas durante la acidificación.

Cuadro 51. Neutralización del lote 2 con KOH diluido en 100 mL de agua destilada

KOH (± 0.0001 g)	5.0716
pH (± 0.001)	7.493

Nota: Se neutralizó hasta llegar a un pH cercano a 7.

Cuadro 52. Glicerina del lote 2 luego de la destilación a 90°C

Beaker individual 600 mL (± 0.1 g)	293.5
Beaker con glicerina (± 0.1 g)	594.35
Glicerina destilada (± 0.14 g)	300.85

Nota: Esta fue una destilación simple a escala laboratorio. Se realizó en dos corridas ya que el balón del kit de destilación tenía capacidad para 250 mL.

Cuadro 53. Condensados obtenidos de la destilación del lote 2

Beaker individual 150 mL (± 0.0001 g)	59.7373
Beaker con condensados (± 0.0001 g)	79.5120
Condensados (± 1.4*10 ⁻⁴ g)	19.7747
Condensados (± 10 mL)	24

Nota: Los condensados se recolectaron en un mismo beaker para ambas destilaciones realizadas.

Cuadro 54. Datos de las sales recuperadas de los viales para la centrifugación de la glicerina del lote 2

Vial No.	Vial vacío (± 0.0001 g)	Vial con sales (± 0.0001 g)	Sales (± 1.4*10 ⁻⁴ g)
1	12.6152	14.0906	1.4754
2	12.7649	14.1377	1.3728
3	12.6973	14.0049	1.3076
4	13.5997	14.8335	1.2338
5	12.6616	14.0984	1.4368
6	12.6618	14.8649	2.2031
7	12.6991	14.8916	2.1925
8	12.9469	14.1856	1.2387

Nota: Se centrifugó en una centrífuga con capacidad de 400 mL.

Cuadro 55. Sales separadas de la centrifugación del lote 2

Beaker individual 1,000 mL (± 0.1 g)	314.4
Beaker con sales separadas (± 0.1 g)	381.5
Sales retiradas en beaker (± 0.14 g)	67.10
Sales retiradas en viales (± 3.9*10 ⁻⁴ g)	12.4607
Sales retiradas totales (± 0.14 g)	79.5607

Nota: Se separaron las sales vertiéndolas en un recipiente aparte del de la glicerina centrifugada y se contó también las que quedaron adheridas a los viales de la centrifuga.

Cuadro 56. Glicerina del lote 2 centrifugada

Beaker individual 600 mL (± 0.1 g)	293.5
Beaker con glicerina centrifugada (± 0.1 g)	575.4
Glicerina centrifugada (± 0.14 g)	281.90

Nota: Se centrifugó 500 mL de glicerina a 10 rpm por 20 minutos. Se tomó una muestra de 200 mL para decolorarse a través del filtro cartucho y 300 mL para decolorarse con pellets de carbón activado.

Cuadro 57. Glicerina purificada del lote 2 para decolorar con pellets de carbón activado

Glicerina para decolorar (± 0.14 g)	281.90
Glicerina para decolorar (± 25 mL)	300
Pellets de carbón activado (± 0.0001 g)	28.1125

Nota: Primero se calentó la glicerina a 80°C y luego se agitó constantemente en conjunto con los pellets. Se utilizó el 10% en masa de la muestra de glicerina en pellets de carbón activado.

Cuadro 58. Glicerina purificada del lote 2 filtrada de los pellets de carbón activado para decolorar en un filtro cartucho de carbón activado

Beaker individual 250 mL (± 0.1 g)	196.9
Beaker con glicerina filtrada (± 0.1 g)	393.0
Glicerina filtrada para decolorar (± 0.14)	196.10
Glicerina filtrada para decolorar (± 25 mL)	200
Pellets separados (± 0.14)	113.91

Nota: Esta glicerina se hizo pasar por el filtro cartucho de carbón activado ya que no se notó cambio alguno en su tonalidad al separarla de los pellets.

Cuadro 59. Glicerina decolorada en un filtro cartucho de carbón activado

Cubeta individual 20 L (± 0.01 kg)	1.36
Filtro cartucho seco (± 0.01 kg)	1.02
Beaker individual 250 mL (± 0.1 g)	196.9
Beaker con glicerina filtrada (± 0.1 g)	219.8
Glicerina total decolorada (± 0.14 g)	22.90
Glicerina total decolorada (± 12.5 mL)	30.0
Glicerina retenida en el filtro (± 0.14 g)	173.20

Nota: La glicerina se hizo pasar en el filtro dos veces únicamente para evitar que quedara la mayor parte retenida dentro del filtro. En esta etapa se unió la muestra de glicerina filtrada de los pellets y la muestra destinada a ser decolorada a través del filtro.

Cuadro 60. Potencial de hidrógeno para la glicerina del lote 2 decolorada por el filtro de cartucho de carbón activado

Corrida	pH (± 0.001)
1	7.632
2	7.653
3	7.651
4	7.647

Nota: Para medir el pH de esta muestra, esta se agitó previamente para homogeneizarla.

Cuadro 61. Datos para medir la densidad y la gravedad específica para la glicerina del lote 2 decolorada por el filtro de cartucho de carbón activado

Valor	Corrida 1	Corrida 2	Corrida 3
Probeta individual (± 0.0001 g)	83.9203	83.9203	83.9203
Probeta con glicerina (± 0.0001 g)	90.0901	91.4285	90.0920
Masa de glicerina utilizada (± 0.0001 g)	6.1698	7.5082	6.1717
Volumen de glicerina utilizado (± 0.5 mL)	7.0	8.0	7.0
Temperatura ambiente (± 0.1 °C)	24.3	24.3	24.3

Nota: Por tratarse de una muestra pequeña, se utilizó el método de la probeta para determinar su densidad, en lugar de utilizar un picnómetro.

Cuadro 62. Medición de humedad para la glicerina del lote 2 decolorada por el filtro de cartucho de carbón activado

Muestra	Peso de glicerina (± 0.001 g)	Humedad % (g agua/ g glicerina)
1	0.586	2.40
2	0.748	2.81
3	0.800	2.13

Nota: La muestra de glicerina se ingresó a la balanza de humedad durante una hora a 110°C.

Cuadro 63. Crisoles llevados a peso constante a 400°C para la prueba de cenizas de la glicerina del lote 2

Crisol	Peso inicial (± 0.0001 g)		Peso intermedio (± 0.0001 g)		Peso constante (± 0.0001 g)	
	Individual	Con tapa	Individual	Con tapa	Individual	Con tapa
4	17.2984	37.9501	17.2974	37.9476	17.2974	37.9472
5	18.5591	40.9836	18.5573	40.9813	18.5575	40.9815
6	--	--	--	--	17.6871	34.9571

Nota: El peso constante de los crisoles se determinó midiendo el peso de cada crisol, cada hora, durante tres horas que estuvieron dentro de la mufla a 400°C.

Cuadro 64. Prueba de cenizas a 750°C para la glicerina del lote 2 decolorada por el filtro de cartucho de carbón activado

Crisol	Peso constante (± 0.0001 g)	Crisol con glicerina (± 0.0001 g)	Crisol con cenizas (± 0.0001 g)
4	17.2974	18.4258	17.3276
5	18.5575	19.6378	18.5865
6	17.6871	18.7527	17.7238

Nota: Para esta prueba se determinó el peso del crisol al finalizar un período de tres horas en la mufla y de 20 minutos en una desecadora.

3. Lote 3

Cuadro 65. Muestra de glicerina tomada para la purificación del lote 2

Beaker individual 1,000 mL (± 0.1 g)	314.5
Beaker con glicerina (± 0.1 g)	1,190.0
Glicerina por purificar (± 0.14 g)	875.50
Glicerina por purificar (± 25 mL)	850

Nota: Esta muestra de glicerina se tomó de la producción de biodiésel del 20 de agosto de 2017, del Laboratorio de Operaciones Unitarias.

Cuadro 66. Acidificación de la muestra del lote 3 con ácido sulfúrico al 30%

Ácido sulfúrico (± 0.05 mL)	3.00
pH (± 0.1)	5.8

Nota: Se acidificó hasta llegar a un pH cercano a 6.

Cuadro 67. Neutralización del lote 3 con NaOH diluido en 100 mL de agua destilada

Corrida	Fecha	Beaker individual (± 0.0001 g)	Beaker NaOH (± 0.0001 g)	NaOH ($\pm 1.4 \cdot 10^{-4}$ g)	pH
1	28/06	69.6832	70.5973	0.9141	6.51
2	28/06	55.8548	56.3922	0.5374	8.16
3	28/06	69.6832	70.1689	0.4857	7.61
4	29/06	--	--	--	6.04
5	29/06	69.6832	69.7252	0.0420	6.20
6	29/06	69.6832	69.8193	0.1361	6.71
7	04/07	69.5115	69.8828	0.3712	6.77
8	04/07	69.5115	69.6668	0.1552	10.3
9	04/07	--	--	--	8.13
10	04/07	--	--	--	6.98

Nota: Para las corridas 4, 9 y 10 se agregó una gota de ácido y para todas las corridas se agitó por 30 minutos. Se neutralizó hasta llegar a un pH cercano a 7.

Cuadro 68. Glicerina neutralizada del lote 3 luego de una destilación a 90°C

Glicerina acidificada (± 25 mL)	900
Glicerina destilada (± 25 mL)	725
Beaker con la glicerina (± 0.1 g)	1002.1
Beaker individual 1,000 mL (± 0.1 g)	315.0
Glicerina destilada (± 0.14 g)	687.10

Nota: Esta fue una destilación simple a escala laboratorio. Se realizó en tres corridas ya que el balón del kit de destilación tenía capacidad para 250 mL.

Cuadro 69. Condensados obtenidos de la destilación de la glicerina del lote 3

Erlenmeyer con condensados (± 0.0001 g)	122.0239
Erlenmeyer individual 300 mL (± 0.1 g)	100.4
Condensados (± 0.1000 g)	21.6239
Condensados (± 12.5 mL)	40.0

Nota: Los condensados se recolectaron en un mismo beaker para las tres destilaciones realizadas.

Cuadro 70. Sales separadas por decantación de la glicerina del lote 3

Beaker individual 1,000 mL (± 0.1 g)	315.0
Beaker con glicerina (± 0.1 g)	988.9
Glicerina obtenida (± 0.14 g)	673.90
Sales separadas en decantación (± 0.19 g)	13.20

Nota: Se dejó decantando durante dos días para separar sales remanentes de la destilación.

Cuadro 71. Datos de las sales recuperadas de los viales para las dos corridas de centrifugación de la glicerina del lote 3

Corrida	Vial No.	Vial individual (± 0.1 g)	Vial con sales (± 0.1 g)	Sales separadas (± 0.1 g)
1	1	12.5	12.8	0.3
	2	12.7	12.9	0.2
	3	13.2	13.7	0.5
	4	12.5	12.8	0.3
	5	13.3	13.6	0.3
	6	12.6	12.9	0.3
	7	12.5	12.9	0.4
	8	12.7	13.1	0.4
2	1	12.8	13.0	0.2
	2	12.9	13.2	0.3
	3	13.7	13.7	0.0
	4	12.8	13.0	0.2
	5	13.6	13.7	0.1
	6	12.9	13.0	0.1

Nota: Se centrifugó a 10 rpm por 20 minutos. La centrifugación se realizó en dos corridas por utilizar una centrífuga con capacidad de 400 mL.

Cuadro 72. Sales separadas de la centrifugación de la glicerina del lote 3

Beaker individual 100 mL (± 0.1 g)	96.2
Beaker con sales separadas (± 0.1 g)	131.9
Sales retiradas en beaker (± 0.14 g)	35.70
Sales retiradas en viales (± 0.1 g)	3.6
Sales retiradas totales (± 0.17 g)	39.30

Nota: Se separaron las sales vertiéndolas en un recipiente aparte del de la glicerina centrifugada y se contó también las que quedaron adheridas a los viales de la centrífuga.

Cuadro 73. Glicerina centrifugada del lote 3

Beaker individual 1,000 mL (± 0.1 g)	315.0
Beaker con glicerina centrifugada (± 0.1 g)	921.1
Glicerina centrifugada (± 0.14 g)	606.10

Nota: Se centrifugó 600 mL de glicerina a 10 rpm por 20 minutos. Se tomó una muestra de 300 mL para decolorarse a través del filtro cartucho y de 300 mL para decolorarse con pellets de carbón activado.

Cuadro 74. Glicerina del lote 3 para ser decolorada con un filtro cartucho de carbón activado

Glicerina disponible del lote 3 (± 0.1 g)	606.1
Beaker individual 500 L (± 0.1 g)	197.5
Beaker con glicerina (± 0.1 g)	491.5
Glicerina por decolorar (± 0.14 g)	294.0
Glicerina por decolorar (± 25 mL)	300
Cubeta individual 20 L (± 0.01 kg)	1.36
Filtro cartucho seco (± 0.01 kg)	0.34

Nota: La glicerina se agitó y se calentó previamente hasta 80°C antes de pasar por el filtro cartucho.

Cuadro 75. Glicerina del lote 3 decolorada con un filtro de cartucho de carbón activado

Filtro cartucho usado (± 0.01 kg)	0.56
Cubeta con glicerina (± 0.01 kg)	1.38
Glicerina retenida en el filtro (± 0.014 kg)	0.220
Glicerina retenida en la cubeta (± 0.014 kg)	0.020
Beaker individual 250 mL (± 0.0001 g)	96.7488
Beaker con glicerina filtrada (± 0.1 g)	114.5
Glicerina decolorada (± 0.1000 g)	17.7512
Glicerina total decolorada (± 12.5 mL)	25.0

Nota: La glicerina se hizo pasar cuatro veces por el filtro cartucho hasta notar un cambio en la tonalidad.

Cuadro 76. Glicerina purificada del lote 3 para ser decolorada con pellets de carbón activado

Beaker individual 600 mL (± 0.1 g)	196.9
Beaker con glicerina (± 0.1 g)	472.2
Glicerina por decolorar (± 0.14 g)	275.30
Glicerina por decolorar (± 25 mL)	300
Pellets de carbón activado pesados (± 0.1 g)	27.6

Nota: Primero se calentó la glicerina a 80°C y luego se agitó constantemente en conjunto con los pellets. Se utilizó el 10% en masa de la muestra de glicerina en pellets de carbón activado.

Cuadro 77. Glicerina del lote 3 decolorada con pellets de carbón activado

Beaker individual 600 mL (± 0.1 g)	186.9
Beaker con glicerina filtrada (± 0.1 g)	273.7
Glicerina decolorada (± 0.14 g)	86.80
Glicerina decolorada (± 25 mL)	90
Pellets de carbón activado separadas (± 0.14 g)	216.10

Nota: La glicerina se filtró con una tela como membrana para separarla de los pellets.

Cuadro 78. Código de color de la glicerina del lote 3 decolorada por el filtro de cartucho de carbón activado

Código Pantone	146
----------------	-----

Nota: Esta medición se determinó según el ojo del analista, agitando la muestra para homogeneizarla.

Cuadro 79. Potencial de hidrógeno para la glicerina del lote 3 decolorada por el filtro de cartucho de carbón activado

Corrida	pH (± 0.001)
1	8.871
2	8.946
3	8.846
4	8.929
5	8.956

Nota: Para medir el pH de esta muestra, esta se agitó previamente para homogeneizarla.

Cuadro 80. Datos para medir la densidad y la gravedad específica para la glicerina del lote 3 decolorada por el filtro de cartucho de carbón activado

Valor	Corrida 1	Corrida 2	Corrida 2
Probeta individual (0.1 g)	84.5	84.9	85.0
Probeta con glicerina (± 0.1 g)	101.9	101.8	102.0
Volumen glicerina (± 0.5 mL)	17.0	17.0	17.0
Temperatura ambiente (± 0.1 °C)	25.7	25.7	25.7
Densidad agua a 25.7°C (kg/m ³)	996.863	996.863	996.863
Masa glicerina (± 0.14 g)	17.40	16.90	17.00

Nota: Por tratarse de una muestra pequeña, se utilizó el método de la probeta para determinar su densidad, en lugar de utilizar un picnómetro.

Cuadro 81. Medición de humedad para la glicerina del lote 3 decolorada por el filtro de cartucho de carbón activado

Muestra	Peso de glicerina (± 0.001 g)	Humedad % (kg agua/kg de muestra)
1	0.606	53.47
2	0.542	42.99
3	0.636	42.30

Nota: La muestra de glicerina se ingresó a la balanza de humedad durante una hora a 110°C.

Cuadro 82. Crisoles llevados a peso constante a 400°C para la prueba de cenizas de la glicerina del lote 3

Crisol	Peso inicial (± 0.0001 g)		Peso intermedio (± 0.0001 g)		Peso constante (± 0.0001 g)	
	Individual	Con tapa	Individual	Con tapa	Individual	Con tapa
4	19.0370	40.7284	19.0346	40.7250	19.0346	40.7254
5	24.0476	47.0384	24.0392	47.0292	24.0383	47.0287
6	--	--	--	--	17.2974	37.9472

Nota: El peso constante de los crisoles se determinó midiendo el peso de cada crisol, cada hora, durante tres horas que estuvieron dentro de la mufla a 400°C.

Cuadro 83. Prueba de cenizas a 750°C para la glicerina del lote 3 decolorada por el filtro de cartucho de carbón activado

Crisol	Peso constante (± 0.0001 g)	Crisol con glicerina (± 0.0001 g)	Crisol con cenizas (± 0.0001 g)
4	19.0346	19.9907	19.0507
5	24.0383	25.3844	24.0643
6	17.2974	18.4279	17.3307

Nota: Para esta prueba se determinó el peso del crisol al finalizar un período de tres horas en la mufla y de 20 minutos en una desecadora.

B. Datos calculados

Cuadro 84. Volumen de ácido sulfúrico al 99% a utilizar para preparar una solución al 20% para el lote 1 y el lote 2, y al 30% para el lote 3

Lote	Volumen ácido sulfúrico (mL)
1	50.50
2	50.50
3	75.75

Nota: Este fue el volumen de ácido sulfúrico utilizado para preparar la solución con la que se acidificó cada lote, calculado con base a la ecuación 1.

Cuadro 85. Concentración de NaOH y KOH para la neutralización del lote 1, 2 y 3 de la glicerina purificada

Corrida	Concentración de	Concentración de	Concentración de
	NaOH	KOH	NaOH
	(g/mL)	(\pm g/mL)	(\pm g/mL)
	Lote 1	Lote 2	Lote 3
1	$1.123 \cdot 10^{-2} \pm 1.4 \cdot 10^{-3}$	$0.0507 \pm 6.3 \cdot 10^{-3}$	$9.141 \cdot 10^{-3} \pm 1.1 \cdot 10^{-3}$
2	$5.292 \cdot 10^{-3} \pm 6.6 \cdot 10^{-4}$	--	$5.374 \cdot 10^{-3} \pm 6.7 \cdot 10^{-4}$
3	$8.100 \cdot 10^{-3} \pm 1.0 \cdot 10^{-3}$	--	$4.857 \cdot 10^{-3} \pm 6.1 \cdot 10^{-4}$
4	--	--	--
5	$1.412 \cdot 10^{-2} \pm 1.8 \cdot 10^{-3}$	--	$0.420 \cdot 10^{-3} \pm 5.0 \cdot 10^{-5}$
6	$1.734 \cdot 10^{-2} \pm 2.2 \cdot 10^{-3}$	--	$1.361 \cdot 10^{-3} \pm 1.7 \cdot 10^{-4}$
7	--	--	$3.712 \cdot 10^{-3} \pm 4.6 \cdot 10^{-4}$
8	$2.133 \cdot 10^{-2} \pm 2.6 \cdot 10^{-3}$	--	$1.552 \cdot 10^{-3} \pm 1.9 \cdot 10^{-4}$
9	$1.732 \cdot 10^{-3} \pm 2.2 \cdot 10^{-3}$	--	--
10	$1.069 \cdot 10^{-2} \pm 1.3 \cdot 10^{-3}$	--	--
11	$0.906 \cdot 10^{-3} \pm 1.1 \cdot 10^{-3}$	--	--
Promedio	$1.099 \cdot 10^{-2} \pm 6.0 \cdot 10^{-3}$	--	$4.31 \cdot 10^{-3} \pm 2.6 \cdot 10^{-3}$

Nota: La cantidad de neutralizante agregado dependía de la acidez de la glicerina tratándose, siendo mucha cantidad de NaOH para el lote 1 y muy poco KOH para el lote 2, con relación a los valores en cada corrida.

Cuadro 86. Ácido sulfúrico agregado a la glicerina cruda de los lotes 1, 2 y 3

Lote	Masa de ácido sulfúrico (g)
1	65.9 ± 5
2	10.68 ± 0.08
3	1.03 ± 0.05
Promedio	25.87 ± 35.00

Nota: Estos valores se calcularon sumando el volumen total de ácido agregado al inicio de la purificación y por estequiometría, con la densidad del ácido sulfúrico a la temperatura ambiente, se determinó la masa total de ácido agregada.

Cuadro 87. Glicerina neutralizada tras la primera etapa de purificación de los lotes 1, 2 y 3

Lote	Masa de glicerina (g)
1	5,227.37 ± 5.00
2	790.25 ± 0.14
3	879.16 ± 0.15
Promedio	2,298.93 ± 2,536.50

Nota: Estos valores se calcularon con el balance de masa realizado para la primera etapa del proceso, sumando la glicerina cruda, el ácido sulfúrico y el NaOH o KOH agregados.

Cuadro 88. Masa de pellets de carbón activado calculada para decolorar glicerina purificada de los lotes 1, 2 y 3

Lote	Masa de pellets de carbón activado (g)
1	16.26 ± 0.14
2	28.11 ± 0.14
3	27.60 ± 0.14
Promedio	23.99 ± 6.70

Nota: Estos valores se calcularon con base al 10% (m/m) de glicerina a decolorar con los pellets para cada lote tratado.

Cuadro 89. Densidad y gravedad específica de la glicerina purificada de los lotes 1, 2 y 3

Lote No.	Corrida	Densidad (kg/m ³)	Gravedad específica
1	1	1,072.62 ± 8.20	1.076 ± 8.200
	2	1,080.55 ± 8.20	1.083 ± 8.200
	3	1,076.75 ± 8.22	1.080 ± 8.217
2	1	881.40 ± 62.95	0.884 ± 62.957
	2	938.53 ± 58.66	0.941 ± 58.658
	3	881.67 ± 62.98	0.884 ± 62.977
3	1	1,023.53 ± 31.21	1.026 ± 31.209
	2	994.12 ± 30.38	0.997 ± 30.376
	3	1,000.00 ± 30.54	1.003 ± 30.543

Nota: Valores calculados para los tres lotes según las ecuaciones 2 y 3, habiendo utilizado el método del picnómetro para el lote 1 y el método de la probeta para los lotes 2 y 3.

Cuadro 90. Masa de glicerina y cenizas para la prueba de cenizas de la glicerina purificada de los lotes 1, 2 y 3

Lote	Crisol	Masa de glicerina (± 0.0001 g)	Masa de cenizas (± 0.0001 g)
1	1	1.2575	0.0295
	2	1.0650	0.0202
	3	1.1729	0.0434
2	4	1.1284	0.0302
	5	1.0803	0.0290
	6	1.0656	0.0367
3	7	0.9561	0.0161
	8	1.3461	0.0260
	9	1.1305	0.0333
Promedio		1.1336 ± 0.1150	$0.0294 \pm 8.2 \cdot 10^{-3}$

Nota: Valores calculados según la ecuación 4, con el promedio de masa de glicerina y cenizas.

Cuadro 91. Sales separadas en etapas del proceso de purificación para los lotes 1, 2 y 3

Etapa	Sales (% <i>p/p</i>)		
	Lote 1	Lote 2	Lote 3
Decantación	--	57.43 ± 0.02	1.92 ± 0.03
Destilación a 110°C	$0.704 \pm 3.7 \cdot 10^{-3}$	--	--
Filtración después de destilación a 110°C	$0.084 \pm 2.68 \cdot 10^{-3}$	--	--
Centrifugación	$33.28 \pm 6.8 \cdot 10^{-3}$	21.77 ± 0.04	5.83 ± 0.03

Nota: Estos valores se calcularon con base a los balances de masa determinados para la purificación de cada lote, según las figuras 10, 11 y 12.

Cuadro 92. Caracterización de la glicerina purificada de los lotes 1, 2 y 3

Propiedad	Lote 1	Lote 2	Lote 3
Color Pantone	131	N. A.*	146
pH promedio	5.745 ± 0.205	7.646 ± 0.009	8.910 ± 0.048
Densidad promedio (kg/m ³)	1,076.64 ± 3.96	900.53 ± 32.90	1,005.88 ± 0.02
Gravedad específica promedio	1.076 ± 0.004	0.903 ± 0.032	1.009 ± 1.56*10 ⁻⁵
Humedad promedio (% m/m)	39.11 ± 13.27	2.45 ± 0.34	46.25 ± 0.05

Nota: El color pantone del lote 2 no se determinó pues no se logró decolorar por ninguno de los dos métodos de decoloración.

Cuadro 93. Caracterización de la glicerina cruda de los lotes 1, 2 y 3

Propiedad	Lote 1	Lote 2	Lote 3
Sales (% m/m)	34.07 ± 8.2*10 ⁻³	79.20 ± 0.05	7.75 ± 0.04
Cenizas promedio (% m/m)	2.65 ± 0.94	2.93 ± 0.44	2.19 ± 0.67
Glicerol (% m/m)	26.82 ± 13.27	18.35 ± 0.34	45.99 ± 0.06

Nota: Estos valores se calcularon a partir de los balances de masa para cada lote, en figuras 10, 11 y 12. Se asumió que todo lo retirado eran las sales y que el contenido en glicerol era la diferencia en porcentaje, de la suma de los contenidos de sales y cenizas.

Cuadro 94. Caracterización de la glicerina decolorada con pellets de carbón activado del lote 1

Corrida	Densidad (kg/m ³)	Gravedad específica	Humedad(% <i>p/p</i>)
1	959.90 ± 7.9*10 ⁻⁶	0.963 ± 7.92*10 ⁻⁶	4.57
2	963.28 ± 7.9*10 ⁻⁶	0.967 ± 7.96*10 ⁻⁶	2.99
3	960.14 ± 7.9*10 ⁻⁶	0.963 ± 7.91*10 ⁻⁶	3.74
Promedio	961.11 ± 1.89	0.964 ± 1.89 *10 ⁻³	3.77 ± 0.79

Nota: Para estos valores se caracterizó una pequeña muestra de glicerina del lote 1 que sí logró filtrarse de los pellets, a pesar de que no haber sufrido un cambio en la tonalidad.

Cuadro 95. Rendimientos de operación en cada etapa de purificación de la glicerina de los lotes 1, 2 y 3

Rendimiento (Etapa) (%m/m)	Lote 1	Lote 2	Lote 3
Separación de componentes volátiles (Destilación)	98.27 ± 0.09	93.83 ± 0.06	78.15 ± 0.02
Separación de contaminantes densos (Centrifugación)	66.72 ± 7.5*10 ⁻⁴	93.70 ± 0.06	89.94 ± 0.03
Remoción de color (Filtro cartucho)	8.01 ± 0.02	11.68 ± 0.07	6.04 ± 0.03
Remoción de color (Pellets)	20.42 ± 0.09	69.56 ± 0.06	31.53 ± 0.05
Purificación global (Filtro cartucho)	2.06 ± 4.9*10 ⁻³	2.96 ± 0.02	2.03 ± 0.01
Purificación global (Pellets)	1.61 ± 6.8*10 ⁻³	25.32 ± 0.02	9.91 ± 0.02

Notas: Estos valores se calcularon según los balances de masa determinados para la purificación de cada lote. Se calcularon con base a la masa de glicerina que entraba y salía en cada etapa.

C. Cálculo de muestra

Cálculo 1. Volumen de ácido sulfúrico al 99% a utilizar para preparar una solución de ácido sulfúrico al 20% con base a la ecuación (1)

$$C_1V_1 = C_2V_2$$

Donde:

C_1 es la concentración a la que está el ácido sulfúrico

V_1 es el volumen de ácido a utilizar para preparar la solución

C_2 es la concentración a la que se desea la solución de ácido sulfúrico

V_2 es el volumen al que se preparará la solución de ácido sulfúrico

$$V_1 = \frac{C_2V_2}{C_1} = \frac{(20\%)(250 \text{ ml})}{99\%} = 50.50 \text{ ml de ácido sulfúrico al 99\%}$$

Se realizó lo mismo para preparar la solución al 30% de ácido sulfúrico.

Cálculo 2. Concentración del NaOH agregado a la glicerina cruda del lote 1 para iniciar la neutralización

$$C_{NaOH} = \frac{\text{masa NaOH}}{\text{volumen agua destilada}} = \frac{1.123 \pm 1.4 * 10^{-3} g}{100 ml} = 0.1123 \pm 1.4 * 10^{-3} \frac{g}{ml}$$

Se realizó lo mismo para calcular la concentración del resto de NaOH agregado a la glicerina del lote 1 y del lote 3 y para calcular la concentración de KOH agregado a la glicerina del lote 2.

Cálculo 3. Masa de ácido sulfúrico al 20% agregado para acidificar la glicerina cruda del lote 1

$$\text{Densidad } H_2SO_4 \text{ a } 25.2^\circ C = 1.13638 \frac{g}{ml} \text{ (obtenida de Daubert y Danner, 1992)}$$

$$\text{Volumen de } H_2SO_4 \text{ agregado} = 290 \pm 5 \text{ mL}$$

$$290 \text{ ml} * \frac{1.13638 \text{ g}}{ml} * 0.30 = 65.9 \pm 5 \text{ g de } H_2SO_4 \text{ al } 30\%$$

Se realizó lo mismo para calcular la masa de ácido al 20% y 30% agregada para acidificar la glicerina cruda de los lotes 2 y 3, respectivamente.

Cálculo 4. Masa de glicerina neutralizada con NaOH del lote 1 luego de la primera etapa de purificación

$$\text{Glicerina neutralizada} = \text{Masa}_{H_2SO_4} + \text{Masa}_{NaOH} + \text{Masa}_{\text{glicerina cruda}}$$

$$\text{Glicerina neutralizada}$$

$$= 65.9 \pm 5 \text{ g } H_2SO_4 + 11.4586 \pm 0.0046 \text{ g NaOH} + 5,150.00$$

$$\pm 0.01 \text{ g glicerina cruda} = 5,227.37 \pm 5.00 \text{ g}$$

Se realizó lo mismo para calcular la masa de glicerina neutralizada con KOH y NaOH de los lotes 2 y 3, respectivamente.

Cálculo 5. Masa de pellets de carbón activado a utilizar para decolorar la glicerina purificada del lote 1

$$\text{Glicerina purificada a decolorar} = 162.60 \pm 0.14 \text{ g}$$

$$\text{Pellets a utilizar (10\% de glicerina)} = 162.60 \pm 0.14 \text{ g} * 0.10 = 16.26 \pm 0.14 \text{ g}$$

Se realizó lo mismo para calcular la masa de pellets de carbón activado a utilizar para decolorar la glicerina purificada de los lotes 2 y 3.

Cálculo 6. Densidad de la glicerina del lote 1 decolorada por filtro cartucho para la primera corrida realizada con base a la ecuación (2)

$$\rho_{\text{glicerina}} = \left(\frac{47.5 \pm 0.1 \text{ g} - 20.6 \pm 0.1 \text{ g}}{45.6 \pm 0.1 \text{ g} - 20.6 \pm 0.1 \text{ g}} \right) * 996.863 \frac{kg}{m^3} = 1,072.6 \pm 8.2 \frac{kg}{m^3}$$

Se realizó lo mismo para calcular la densidad en las siguientes dos corridas y para la densidad de la glicerina decolorada con los pellets de carbón activado.

Cálculo 7. Densidad de la glicerina del lote 2 para la primera corrida realizada

$$\rho_{\text{glicerina}} = \frac{\text{masa de glicerina}}{\text{volumen de glicerina}} = \frac{6.1698 \pm 0.0001 \text{ g}}{7.0 \pm 0.5 \text{ ml}} * \frac{1000 \text{ ml}}{1 \text{ L}} * \frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}} * \frac{1000 \text{ L}}{1 \text{ m}^3}$$

$$= 881.40 \pm 62.96 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

Se realizó lo mismo para calcular la densidad en las siguientes dos corridas y para calcular la densidad de la glicerina del lote 3.

Cálculo 8. Gravedad específica de la glicerina del lote 1 para la primera corrida realizada con base a la ecuación (3)

$$GE = \frac{\rho_{\text{glicerina}}}{\rho_{\text{agua}}} = \frac{1,072.6 \pm 8.2 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}}{996.863 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}} = 1.076 \pm 8.2$$

Se realizó lo mismo para calcular la gravedad específica en las siguientes dos corridas y para calcular la gravedad específica de la glicerina de los lotes 2 y 3.

Cálculo 9. Masa de glicerina utilizada para la primera muestra en la prueba de cenizas de la glicerina purificada del lote 1

$$\text{Masa}_{\text{glicerina}} = \text{Crisol con glicerina} - \text{Masa constante crisol}$$

$$\text{Masa}_{\text{glicerina}} = 21.9373 \pm 0.0001 \text{ g} - 20.6798 \pm 0.0001 \text{ g} = 1.2575 \pm 0.0001 \text{ g}$$

Se realizó lo mismo para calcular la masa de glicerina de las siguientes muestras del lote 1 y para la masa de glicerina utilizada en la prueba de cenizas de los lotes 2 y 3.

Cálculo 10. Masa de cenizas resultante de la primera prueba de cenizas de la glicerina purificada del lote 1

$$\text{Masa}_{\text{cenizas}} = \text{Crisol con cenizas} - \text{Masa constante crisol}$$

$$\text{Masa}_{\text{cenizas}} = 20.7093 \pm 0.0001 \text{ g} - 20.6798 \pm 0.0001 \text{ g} = 0.0295 \pm 0.0001 \text{ g}$$

Se realizó lo mismo para calcular la masa de cenizas de las siguientes pruebas del lote 1 y para la masa de cenizas en las pruebas de los lotes 2 y 3.

Cálculo 11. Porcentaje de cenizas en la primera muestra de glicerina en la prueba de cenizas del lote 1 según ecuación (4)

$$\% \text{ Cenizas} = \frac{\text{Masa}_{\text{cenizas}}}{\text{Masa}_{\text{glicerina}}} * 100 = \frac{0.0295 \pm 0.0001 \text{ g}}{1.2575 \pm 0.0001 \text{ g}} = 0.0235 * 100 = 2.35 \pm 7.9 * 10^{-3} \%$$

Se realizó lo mismo para calcular el porcentaje de cenizas en el resto de las muestras del lote 1 y para la prueba de cenizas de los lotes 2 y 3.

Cálculo 12. Porcentaje de sales separadas de la purificación de la glicerina del lote 1

$$\begin{aligned} \text{Filtración luego de la destilación a } 110^{\circ}\text{C: } & \frac{\text{masa de sales}}{\text{masa glicerina neutralizada}} = \frac{4.40 \pm 0.14 \text{ g}}{5,227.37 \pm 5.00 \text{ g}} \\ & = 0.000842 * 100 = 0.0842\% \pm 2.68 * 10^{-3}\% \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Destilación a } 110^{\circ}\text{C: } & \frac{\text{masa de sales}}{\text{masa glicerina para destilar}} = \frac{36.80 \pm 0.19 \text{ g}}{5,227.37 \pm 5.00 \text{ g}} = 0.00704 * 100 \\ & = 0.704\% \pm 3.7 * 10^{-3}\% \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Centrifugación: } & \frac{\text{masa de sales}}{\text{masa de glicerina para centrifugar}} = \frac{685.50 \pm 0.14 \text{ g}}{2,060.00 \pm 0.01 \text{ g}} = 0.3328 * 100 \\ & = 33.28\% \pm 6.8 * 10^{-3}\% \end{aligned}$$

Sales totales separadas

$$= 0.0842\% \pm 2.68 * 10^{-3}\% + 0.704\% \pm 3.7 * 10^{-3}\% + 33.28\% \pm 6.8 * 10^{-3}\%$$

$$\text{Sales totales separadas} = 34.07\% \pm 8.2 * 10^{-3}\%$$

Se realizó lo mismo para calcular las sales separadas de la glicerina de los lotes 2 y 3.

Cálculo 13. Porcentaje de glicerol presente en la glicerina purificada del lote 1 según la ecuación (5)

$$\% \text{ Glicerol} = 100 - (\% \text{ sales separadas} + \% \text{ humedad promedio})$$

$$\% \text{ Glicerol} = 100 - (34.07\% \pm 8.2 * 10^{-3}\% + 39.11\% \pm 13.27\%) = 26.82\% \pm 13.27\%$$

Se realizó lo mismo para calcular el porcentaje de glicerol en la glicerina de los lotes 2 y 3.

Cálculo 14. Porcentaje de metanol separado por destilación en el condensado para la glicerina del lote 1

$$\begin{aligned} \% \text{ Metanol} & = \frac{\text{masa de condensado}}{\text{masa de glicerina neutralizada}} * 100 = \frac{53.60 \pm 0.14 \text{ g}}{5,227.37 \pm 5.00 \text{ g}} * 100 \\ & = 1.02\% \pm 2.9 * 10^{-3}\% \end{aligned}$$

Se realizó lo mismo para calcular el porcentaje de metanol separado de la glicerina de los lotes 2 y 3.

Cálculo 15. Rendimiento de separación de componentes volátiles de la destilación a 110°C de la glicerina neutralizada del lote 1

$$\% \text{ de rendimiento} = \frac{\text{Masa que sale de la operación}}{\text{Masa que entra a la operación}}$$

$$\begin{aligned} \% \text{ rendimiento de destilación} & = \frac{\text{Masa de glicerina destilada}}{\text{Masa de glicerina por destilar}} * 100 \\ & = \frac{5,136.970 \pm 0.014 \text{ g}}{5,227.37 \pm 5.00 \text{ g}} * 100 = 98.27\% \pm 0.09\% \end{aligned}$$

Se realizó lo mismo para calcular el rendimiento de separación de componentes volátiles de la glicerina de los lotes 2 y 3 y los demás rendimientos de las diferentes etapas de purificación para los lotes 1, 2 y 3.

D. Análisis de error

Cálculo 16. Incertidumbre para la masa de glicerina neutralizada con NaOH del lote 1 luego de la primera etapa de purificación

$$\Delta z = \sqrt{\Delta x^2 + \Delta y^2}$$

Donde:

Δz : incertidumbre del resultado

Δx y Δy : incertidumbre de los valores sumando o restando

$$\Delta z = \pm \sqrt{5^2 + 0.0046^2 + 0.01^2} = \pm 5.00 \text{ g}$$

Se realizó lo mismo para todos los cálculos involucrando sumas o restas.

Cálculo 17. Incertidumbre para la densidad de la glicerina purificada del lote 2

$$\Delta z = \sqrt{\frac{\Delta x^2}{x^2} + \frac{\Delta y^2}{y^2}}$$

Donde:

Δz : incertidumbre del resultado

Δx y Δy : incertidumbres de los valores multiplicando o dividiendo

x y y : son los valores que se están multiplicando o dividiendo

$$\Delta z = \sqrt{\frac{0.0001^2}{6.1698^2} + \frac{0.5^2}{7.0^2}} = \pm 62.96 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

Se realizó lo mismo para todos los cálculos involucrando multiplicaciones o divisiones.

Cálculo 18. Potencial de hidrógeno promedio para la glicerina del lote 1

$$\text{Promedio} = \frac{a_1 + a_2 + \dots + a_n}{n}$$

Donde:

a_i es cada uno de los valores

n es el número de valores involucrados

$$pH_{\text{promedio}} = \frac{6.053 \pm 0.001 + 5.652 \pm 0.001 + 5.641 \pm 0.001 + 5.634 \pm 0.001}{4} = 5.745$$

Se realizó lo mismo para calcular el potencial de hidrógeno promedio para la glicerina de los lotes 2 y 3 y para el promedio de las demás propiedades medidas.

Cálculo 19. Desviación estándar del potencial de hidrógeno de la glicerina del lote 1

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N - 1}}$$

Donde:

s : es la desviación estándar

x_i : es el valor de la muestra i

\bar{x} : es el valor promedio de las muestras analizadas

N : es el número de datos contenidos en la muestra

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^4 (x_i - 5.745)^2}{4 - 1}} = 0.205$$

Se realizó lo mismo para calcular la desviación estándar del potencial de hidrógeno promedio para la glicerina de los lotes 2 y 3 y para la desviación estándar de las demás propiedades promedio calculadas.

E. Figuras

Figura 13. Curva de calibración de metanol para el cromatógrafo de gases para el análisis del metanol condensado de los lotes 1, 2 y 3

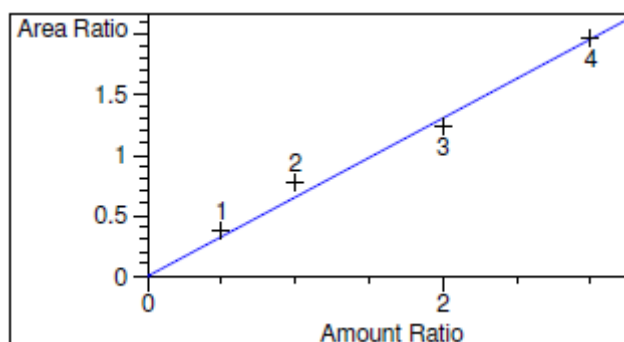


Figura 14. Curva de calibración de isopropanol para el cromatógrafo de gases para el análisis del metanol condensado de los lotes 1, 2 y 3

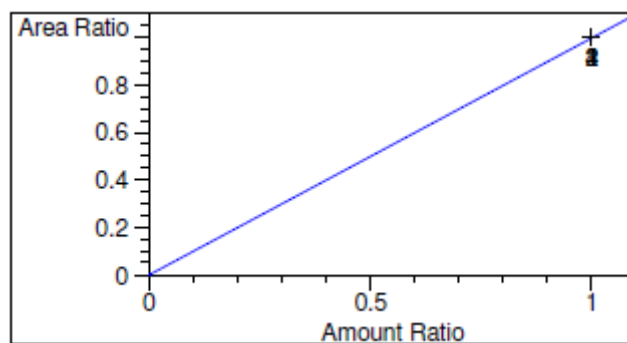


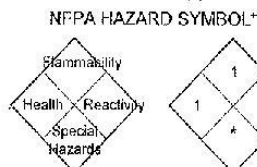
Figura 15. Ficha técnica de los pellets de carbón activad utilizados para la decoloración de la glicerina

B0020048

Norit Activated Carbon
leading in purification

MATERIAL SAFETY DATA SHEET

Norit MSDS No. 102
Revision Date: March 13, 2008
Revision No. 04



4-Extreme
3-High
2-Moderate
1-Slight
0-Insignificant
*-See Section 16 for
Special Hazards

Norit Activated Carbons

1. CHEMICAL PRODUCT AND COMPANY IDENTIFICATION

Norit Americas Inc. 3200 West University Avenue Marshall, TX 75670

Emergency Telephone Numbers:

Chem-tel (800) 255-3924 (24 hour)

Sales Office (800) 641-9245

Marshall Plant (903) 923-1000

Names used on product labels:

ELORIT [®]	NORIT [®] PK 0.25-1	NORIT [®] RO 0.8 (H)	NORIT [®] SX 1
NORIT [®] A SUPRA USP	NORIT [®] PK 1-3	NORIT [®] RO 2H	NORIT [®] SX 1G
NORIT [®] A SPECIAL E 153	NORIT [®] PK 3-5	NORIT [®] ROW 0.8 SUPRA	NORIT [®] SX 2
NORIT [®] AZO	NORIT [®] PKDA 10X30	NORIT [®] ROX 0.8	NORIT [®] SX 4
NORIT [®] B SUPRA USP	NORIT [®] PN 2	NORIT [®] ROY 0.8	NORIT [®] SX PLUS
NORIT [®] C EXTRA USP	NORIT [®] R 1 EXTRA	NORIT [®] RO 3515	NORIT [®] SX PLUS CAT
NORIT [®] CNR 115	NORIT [®] R 2030	NORIT [®] RO 3520	NORIT [®] SX SUPER E 153
NORIT [®] D10	NORIT [®] R 2030 CO ₂	NORIT [®] RX 1 EXTRA	NORIT [®] SX ULTRA
NORIT [®] DLC PLUS	NORIT [®] RB 2(C)	NORIT [®] RX 3 EXTRA	NORIT [®] SX ULTRA CAT
NORIT [®] DLC SUPER	NORIT [®] RB 3	NORIT [®] RX 4 EXTRA	NORIT [®] SXRO
NORIT [®] DLC SUPRA	NORIT [®] RB 30M	NORIT [®] SA 4	NORIT [®] VETERINAIR
NORIT [®] E SUPRA USP	NORIT [®] RB 4	NORIT [®] SA 4 PAH	SORBONORIT [®] 4
NORIT [®] GBG	NORIT [®] RB 4 C	NORIT [®] SA 4 PAH HF	SORBONORIT [®] B3
NORIT [®] GF 40	NORIT [®] RB 40M	NORIT [®] SA 4 PAH 510	SORBONORIT [®] B4

NORIT[®], ELORIT[®], and SORBONORIT[®] are registered trademarks of Norit Americas Inc.

Chemical Name • Activated Carbon

Product Use • Liquid and vapor applications (purification, decolorization, separation, and deodorization)

2. COMPOSITION / INFORMATION ON INGREDIENTS

IDENTITY	CAS NO.	%
Activated Carbon	7440-44-0	100

3. HAZARDS IDENTIFICATION

EMERGENCY OVERVIEW:

Odorless black granules or powder. **Activated carbon (especially when wet) can deplete oxygen from air in enclosed spaces, and dangerously low levels of oxygen may result.** When workers enter a vessel containing activated carbon, follow procedures for potentially low oxygen. Workers should also take appropriate precautions when dealing with spent (used) activated carbons which may exhibit properties of adsorbed materials.

POTENTIAL HEALTH EFFECTS:

Medical conditions aggravated by exposure: None documented

Routes of Exposure:

- Eyes: • Not corrosive, but like most particulate materials, may cause mild physical irritation.
- Skin: • Not corrosive and not a primary skin irritant. Mild irritation is possible due to abrasive action of dust.
- Ingestion: • No known deleterious effects.
- Inhalation: • Possible mild irritation of respiratory tract due to drying and abrasive actions of dust.
- Chronic Effects: • IARC: Not listed • NTP: Not listed • OSHA: Not regulated

For additional information, see Section 16

* Reprinted with permission from NFPA 704, Identification of the Fire Hazards of Materials, Copyright ©1992, National Fire Protection Association, Quincy, MA 02266. This reprinted material is not the complete and official position of the National Fire Protection Association, on the referenced subject which is represented only by the standard in its entirety.

Page 2 of 4
 Norit MSDS No. 102
 Revision Date: March 13, 2008
 Revision No. 04



4. FIRST AID MEASURES

- Skin: • Wash material off the skin with soap and water. Seek medical attention if irritation occurs.
- Eyes: • Flush with copious amounts of water. Seek medical attention if irritation occurs.
- Ingestion: • Give one or two glasses of water to drink. Seek medical attention if gastrointestinal symptoms develop.
- Inhalation: • Remove to fresh air. Seek medical attention if cough or respiratory symptoms develop.
-

5. FIRE FIGHTING MEASURES

- Flashpoint • Not Applicable.
- Non-flammable • 16CFR1500.44.
- Not Self Heating • UN Manual of Tests and Criteria, Test N.3.
- Flammability Limits in Air • LFL and UFL Not Applicable.

GENERAL HAZARD:

Activated carbon is difficult to ignite and tends to burn slowly (smolder) without producing smoke or flame. Toxic gases will form upon combustion.

FIRE FIGHTING INSTRUCTIONS:

if possible to do safely, move smoldering activated carbon to a non-hazardous area, preferably out of doors. Extinguish fire using water fog, fine water spray, carbon dioxide or foam. Avoid stirring up dust clouds.

FIRE FIGHTING EQUIPMENT:

Fire fighting personnel should wear full protective equipment, including self-contained breathing apparatus (SCBA) for all inside fires and large outdoor fires.

HAZARDOUS COMBUSTION PRODUCTS:

Combustion products may include smoke and oxides of carbon (for example, carbon monoxide). Materials allowed to smolder for long periods in enclosed spaces, may produce amounts of carbon monoxide which reach the lower explosive limit (carbon monoxide LEL = 12.5% in air). Under certain conditions, any airborne dust may be an explosion hazard. Used activated carbon may produce additional combustion products.

6. ACCIDENTAL RELEASE MEASURES

IF A SPILL OR LEAK OCCURS:

Clean up spills in a manner that does not disperse dust into the air. Handle in accordance with good industrial hygiene and safety practices. These practices include avoiding unnecessary exposure, and removal of material from eyes, skin, and clothing.

DISPOSAL METHOD:

Spent granular activated carbon may be recyclable. Dispose of virgin (unused) carbon (waste or spillage) in a facility permitted for non-hazardous wastes. Spent (used) carbon should be disposed of in accordance with applicable laws.

CONTAINER DISPOSAL:

Do not reuse empty bags. Dispose of in facility permitted for non-hazardous wastes.

7. HANDLING AND STORAGE

- Storage Temperature: • Ambient
- Storage Pressure: • Atmospheric
- Handling: • Follow good handling and housekeeping practices to minimize spills, generation of airborne dusts, and accumulation of dusts on exposed surfaces.
- Use with adequate exhaust ventilation to draw dust away from workers' breathing zones.
- Prevent or minimize exposures to dusts by using appropriate personal protection equipment.
- Wash exposed skin areas thoroughly with soap and water after handling.
- Storage: • Store product in a closed dry container. Maintain good housekeeping. Store away from strong oxidizers such as ozone, liquid oxygen, chlorine, permanganate, etc.

Page 3 of 4
 Norit MSDS No. 102
 Revision Date: March 13, 2008
 Revision No. 04



8. EXPOSURE CONTROLS / PERSONAL PROTECTION

- Engineering Controls: • Use local exhaust ventilation to control emissions near the source.
- Eye Protection: • Safety glasses with side shields are recommended for any type of handling. Where eye contact or dusty conditions may be likely, dust tight goggles are recommended. Have eye flushing equipment available.
- Skin Protection: • Avoid skin contact with this product. Wear appropriate dust resistant clothing. Wash contaminated clothing and clean protective equipment before reuse. Wash skin thoroughly after handling.
- Respiratory Protection: • Keep dust exposure to a minimum with engineering and administrative controls. Use appropriate NIOSH/MSHA approved particulate respirators if necessary. Observe respirator use limitations specified by NIOSH/MSHA or the manufacturer.

Airborne Exposure Guidelines:

Recommended Exposure Limits 8-hr TWA	Activated Carbon
Total Dust	7.5 mg/m ^{3*}
Respirable Fraction	2.5 mg/m ^{3*}

*OSHA and ACGIH have not established specific exposure limits for this material. These guidelines are based on a conservatively high concentration of silica quartz (2%). Actual airborne silica concentrations may be much lower. If so, the PEL or TLV would be higher. No ceiling or short-term exposure limits have been set by OSHA or ACGIH.

9. PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES

Boiling Point, C:	• NA	Freezing Point, C:	• NA
Bulk Density - Granular Grades	• 21-25 lbs/ft ³	% Volatiles	• NA
Bulk Density - Powder Grades	• 15-35 lbs/ft ³	Solubility in Water	• Insoluble
Vapor Pressure	• NA	Appearance and Odor	• Black granules or powder with no odor
Vapor Density	• NA		
Evaporation Rate	• NA		

NA - Not applicable

10. STABILITY AND REACTIVITY DATA

- Stability: • This product is stable under the specified conditions of storage, shipment and use.
- Incompatibility: • Contact with strong oxidizers such as ozone, liquid oxygen, chlorine, permanganate, etc. may result in rapid combustion. Avoid contact with strong acids.
- Hazardous Decomposition Products: • Oxides of Carbon
- Hazardous Polymerization: • Does not occur.

11. TOXICOLOGICAL INFORMATION

This material is non-toxic in its original state. Used activated carbon may exhibit characteristics of the adsorbed material

12. ECOLOGICAL INFORMATION

This material, in its original state, is not harmful to the environment. Used activated carbon may exhibit characteristics of the adsorbed material.

13. DISPOSAL CONSIDERATIONS

Activated carbon, in its original state, is not a hazardous material or hazardous waste. Follow applicable governmental regulations for waste disposal.

Used activated carbon may become classified as a hazardous waste depending upon the application. Follow applicable regulations for disposal.

Recycling (reactivation) may be a viable alternative to disposal. Contact Norit Americas Inc. for information.

Page 4 of 4
 Norit MSDS No. 102
 Revision Date: March 13, 2008
 Revision No. 04



14. TRANSPORT INFORMATION

DOT (Department of Transportation)

Proper Shipping Name:	• Activated carbon (Not DOT Regulated).
Hazard Class:	• Not applicable.
UN/NA Number:	• Not applicable.
Packing Group:	• Not applicable.
Freight Classification:	• STCC Code - #2889643 NMFC #040560

15. REGULATORY INFORMATION

FEDERAL REGULATIONS:

OSHA Hazard Communication Standard, 29CFR1910.1200:	• See "Particulates not otherwise regulated," in Table Z-1, of 29CFR1910.1000, "Limits For Air Contaminates".
CERCLA/SUPERFUND, 40CFR117, 302:	• Notification of spills of this material is not required.
SARA/SUPERFUND:	• Section 302 - Extremely Hazardous Substances (40CFR355): This product is not listed as an extremely hazardous substance.
	• Section 313 - List Of Toxic Chemicals: This product is not listed.
Toxic Substances Control Act, 40CFR710:	• Activated carbon is on the inventory list
Resource Conservation and Recovery Act:	• Activated carbon, in its original state, does not meet the criteria of hazardous waste.

STATE REGULATIONS:

California Occupational Safety and Health:	• Not listed
Massachusetts Substance List:	• Not listed
New Jersey Right-to-Know:	• Not listed
Pennsylvania Right-to-Know:	• Not listed

16. OTHER INFORMATION

Activated carbon can be safely stored in any normal storage area, but away from sources of direct heat.

WARNING: Activated carbon (especially when wet) can deplete oxygen from the air, and dangerously low levels of oxygen may result. When workers enter a vessel containing activated carbon, procedures for potentially low oxygen areas should be followed.

Activated carbons are not listed as potential carcinogens by any agency. Activated carbon may contain crystalline silica, which has been listed as a potential carcinogen of the lungs by the International Agency for Research on Cancer (IARC) and the National Toxicology Program (NTP). Much of the silica is inextricably bound within the particles of activated carbon, and does not present a substantial health hazard. Because Norit Americas adheres to a very conservative position regarding all health and safety matters, we recommend and follow a practice of requiring respiratory protection whenever there is any evidence of airborne dust.

REVISION SUMMARY:

REV 04: Added NORIT SA 4 PAH 510, RB 30M, RB 40M and NORIT RO 2H to Section 1.
 REV 03: New format and removed some products no longer available.
 REV 02: Added new products NORIT A SPECIAL E 153, NORIT GCN 612G, NORIT RB 4W, NORIT RO 0.8H, NORIT ROW 0.8 SUPRA, NORIT RO 3515, NORIT RO 3520, NORIT RX 4 EXTRA and NORIT VETERINAIR to Section 1.
 REV 01: Added new products, NORIT DLC PLUS, NORIT DLC SUPER and NORIT DLC SUPER to Section 1.
 REV 00: New MSDS

The information herein is given in good faith but no warranty, expressed or implied, is made.