

## COMPARACIÓN DEL PROCESO DE PURIFICACIÓN DEL GLICEROL CRUDO USANDO ÁCIDO CÍTRICO Y ÁCIDO CLORHÍDRICO

*Comparison of the purification process of unrefined glycerol using citric acid and hydrochloric acid*

*Comparaçãõ do processo de purificaçãõ do glicerol cru usando ácido cítrico e ácido clorídrico*

Saavedra Said<sup>1</sup>, Porras Atencia Oscar Orlando<sup>2</sup>, Pacheco Valderrama Mónica<sup>2</sup>, David Castro Alexander<sup>2</sup>, Gutiérrez Jeferson<sup>3</sup>, Rangel Jiménez Duberney<sup>3</sup>

---

Recibido: 26 de Abril de 2016  
Aceptado: 27 de Mayo de 2016

---

### Resumen

En la búsqueda de procesos para la purificación de la glicerina que sean tanto económica como ambientalmente viables, se evaluó el uso de ácido cítrico y el ácido clorhídrico como agentes acidulantes en la refinación de este producto. Se estableció un método de purificación del glicerol crudo mediante la acidificación, neutralización, evaporación y filtración, teniendo en cuenta el efecto del tipo de ácido utilizado. El glicerol fue caracterizado antes y después del proceso de purificación mediante la determinación de pH, humedad y contenido de cenizas, con el fin de evaluar la calidad y eficiencia del proceso. Se determinó que la solución acidulante con pH más bajo (HCl) presentó un mejor efecto en la disminución de cenizas en la glicerina purificada. Sin embargo, siendo el ácido cítrico un ácido débil, presentó

---

<sup>1</sup> Instituto Universitario de la Paz. e-mail: said.saavedra@unipaz.edu.co

<sup>2</sup> Instituto Universitario de la Paz.

<sup>3</sup> Estudiante. Instituto Universitario de la Paz

resultados aceptables, que por su naturaleza orgánica, la no toxicidad y el bajo costo, lo hace un ácido con proyección de uso industrial.

**Palabras clave:** Acidificación, ácido débil, glicerina, cenizas, purificación, humedad.

### **Abstract**

In the search for glycerin purification processes that are both economically and environmentally viable, citric acid and hydrochloric acid were evaluated as acidifying agents in the purification process. An unrefined glycerol purification strategy was established by acidification, neutralization, filtration and evaporation, taking into account the effect of the used acid. Glycerol was characterized before and after the purification process by determining pH, moisture and ash content, in order to evaluate the quality and process efficiency. It was determined that the acidulant solution with lower pH (HCl) showed better effect in reducing ash in the purified glycerin. However, being the citric acid a weak base, it provided acceptable results, which by its organic nature, non-toxicity and low cost, make it an acid with projection for industrial use.

**Key words:** Acidification, weak acid, glycerin, ashes, purification, moisture.

### **Resumo**

Na busca de processos de purificação da glicerina que sejam tanto economicamente quanto ambientalmente viáveis, avaliou-se o ácido cítrico e o ácido clorídrico como agentes acidulantes no processo de purificação. Estabeleceu-se uma estratégia de purificação do glicerol cru mediante a acidificação, neutralização, evaporação e filtração, tomando em conta o efeito do tipo de ácido utilizado. O glicerol foi caracterizado antes e depois do processo de purificação mediante a determinação de pH, humidade e conteúdo de cinzas, para avaliar a qualidade e eficiência do processo. Determinou-se que a solução acidulante com pH mais baixo (HCl) apresentou um melhor efeito na diminuição de cinzas na glicerina purificada. No entanto, sendo o ácido cítrico uma base fraca, apresentou resultados aceitáveis, que pela sua natureza orgânica, a não toxicidade e o baixo custo, o fazem um ácido com projeção de uso industrial.

**Palavras chave:** Acidificação, ácido fraco, glicerina, cinzas, purificação, humidade.

### **Introducción**

El paulatino aumento en la emisión de gases antropogénicos hacia la atmósfera, provenientes del uso de combustibles fósiles, ha concentrado la atención de la

comunidad científica y de la industria en la búsqueda de alternativas ambientalmente viables. Recientemente, los esfuerzos se han enfocado en la producción de combustibles renovables y benignos con el ambiente (Bozbas, 2008). El uso comercial de ésteres metílicos o etílicos, conocidos como biodiesel, obtenidos en la transesterificación de aceites vegetales, ha sido considerada una opción que posibilita la obtención de combustibles no tóxicos, libres de compuestos azufrados y aromáticos (Pasqualino, Montané y Salvadó, 2006). Así mismo, la demanda energética mundial y las políticas ambientales cada vez más rigurosas, han incrementado significativamente el uso del biodiesel (Magara-Gomez, Olson, Okuda, Walz y Schauer, 2012). Sin embargo, los elevados costos de producción, purificación y obtención de glicerol crudo, constituyen desafíos a superar. El glicerol o 1, 2, 3-propanotriol es un subproducto de la transesterificación de triglicéridos y es utilizado como materia prima en la industria cosmética, farmacéutica, de alimentos, entre otras (Behr, Eilting, Irawadi, Leschinski y Lindner, 2008) (Johnson y Taconi, 2007).

Para las aplicaciones anteriormente mencionadas, se requiere que el glicerol utilizado cuente con un alto grado de pureza (superior al 99,7%). De igual manera La glicerina sin tratar, obtenida como subproducto de la fabricación de biodiesel, contiene una elevada concentración de sales, lo que la convierte en un producto muy corrosivo y si en estas condiciones se trata como residuo lleva un enorme potencial de riesgo para el medio ambiente (Posada, 2010). Generalmente, la reacción de transesterificación se lleva a cabo en presencia de catalizadores homogéneos de carácter ácido o básico (Refaat, 2011), por lo que su presencia junto con alcohol, agua, jabones, ácidos grasos, sales inorgánicas y residuos de materias primas afectan la pureza del glicerol. La implementación de métodos de purificación y el uso de catalizadores heterogéneos constituyen una alternativa de solución para generar valor agregado al glicerol crudo obtenido (Zabeti, Wan Daud y Aroua, 2009) (Ardi, Aroua y Hashim, 2015). Procedimientos que incluyen acidificación y neutralización, intercambio iónico, filtración por membrana, destilación al vacío y adsorción con carbón activado han sido probados con el fin de purificar el glicerol crudo (Ardi *et al.*, 2015) ( Nanda, Yuan, Qin, Poirier y Chunbao, 2014). La purificación por intercambio iónico es adecuada para la remoción de sales e iones libres, pero presenta inconvenientes para la regeneración de las resinas y el tratamiento de grandes volúmenes de materia ocasionando costos económicos adicionales (Ardi *et al.*, 2015). La filtración por membrana se perfila como un método alternativo para la purificación de glicerol crudo debido a su bajo requerimiento energético y obtención de altos valores de pureza (Indok, Mohammad y Markom, 2011). Sin embargo, su implementación a escala industrial requiere mayor investigación por problemas asociados a la vida útil de las membranas y su disponibilidad para separaciones específicas. La destilación al vacío, a pesar de producir grandes cantidades de glicerol, demanda altos requerimientos energéticos y de operación (Chongkhong, Tongurai y Chetpattananondh, 2009). El uso de

carbón activado, aunque es económico, no permite la obtención de glicerol con alto grado de pureza (Manosak, Limpattayanate y Hunsom, 2011).

Contrastando con otros métodos de purificación del glicerol crudo, la acidificación complementada con procesos físicos, sigue siendo una opción económicamente viable y, dependiendo de parámetros como el pH, tipo de ácido, relación ácido/glicerol crudo, entre otras, se puede optimizar para conseguir altos rendimientos de producción de glicerol puro. Se ha utilizado el  $H_3PO_4$  para la acidificación de glicerol crudo obtenido como subproducto en la producción de biodiesel a partir de aceite de cocina usado. Se encontró un incremento en la pureza de glicerol del 40% al 70% a pH de 5 y 6 (Cai, Li, Zhao, 2013). Hájek y Skopal (2010) emplearon ácido fosfórico, sulfúrico, clorhídrico y acético para la acidificación y obtención de glicerol con un 86% de pureza sin utilizar destilación. Javani *et. Al* (2012) propusieron una estrategia utilizando ácido fosfórico a pH de 9,67 y posterior acidificación hasta pH de 4,67 para la obtención de fosfato de potasio para usar como fertilizante, ácidos grasos libres y glicerol con 98%, 99,58 y 96,08% de pureza respectivamente.

Los ácidos fuertes han sido empleados convencionalmente en el proceso de purificación de glicerol crudo, con la desventaja de ser costosos y potencialmente contaminantes. Por tanto, en este trabajo se evaluó el efecto del uso de un ácido débil, como es el ácido cítrico, en la purificación de glicerol crudo proveniente de ECODIESEL COLOMBIA S.A; el uso de dicho ácido además de tener potencial uso en la purificación de glicerol crudo, con rendimientos similares a los de los ácidos utilizados comúnmente, además de ser un reactivo renovable, no tóxico y de bajo costo que implicaría una mitigación del impacto ambiental causado por los efluentes del proceso de purificación (Franklin y Guhanathan, 2015) (Seligra, Medina, Famá y Goyanes, 2016). Así mismo, con el fin de comparar la influencia del tipo de ácido utilizado, una vez realizado el proceso de acidificación, se complementó con la filtración, decantación y evaporación de sustancias diferentes al glicerol, para finalmente caracterizar el glicerol crudo y refinado mediante la determinación de parámetros fisicoquímicos como pH, humedad y cenizas.

## Metodología

La glicerina utilizada fue obtenida como subproducto del proceso de producción de biodiesel a partir de aceite de palma en la empresa Ecodiesel Colombia S.A., esta glicerina, por su proceso de obtención, contiene metanol. El efecto de la purificación de la glicerina a través del tratamiento ácido, se midió en función de rendimiento, así mismo se determinaron el pH, la cantidad de agua y cenizas, antes y después de cada uno de los tratamientos.

## **Proceso de purificación de la glicerina empleando ácido cítrico y clorhídrico**

Para el proceso de purificación, inicialmente se tomaron muestras de 250 ml de glicerina, las cuales fueron acidificadas con 50 ml de cada (ácido cítrico grado analítico o ácido clorhídrico al 37%), con agitación constante, posteriormente se realizó el proceso de decantación para separar glicerina de la solución acuosa. Una vez realizada la decantación, se realizó un proceso de filtración con el fin de lograr la separación de las sales inorgánicas formadas y residuos orgánicos presentes en la glicerina. La glicerina filtrada, que aun contiene metanol, es neutralizada con NaOH 1N para ser sometida a un proceso de retroevaporación a 95°C y vacío que busca eliminar el alcohol y el agua. Tras este proceso, se realizó a la glicerina una filtración por mangas de 1 y 2  $\mu\text{m}$  para obtener la glicerina refinada.

### **Caracterización**

#### **a. Medición del pH**

Para la medición del pH se utilizó un pH-metro Mettler Toledo S20. Todas las mediciones se realizaron a temperatura ambiente (25°C) y con las muestras previamente homogeneizadas.

#### **b. Determinación de agua**

Para la determinación de agua se utilizó el método Karl Fischer por valoración coulombimétrica siguiendo la norma UNE-EN ISO 12937:2001 ERRATUM 2008.

#### **c. Determinación de cenizas**

Para la determinación de cenizas se siguió el procedimiento descrito por la norma ISO 2098-1972. La glicerina fue incinerada a 750°C durante 3 horas.

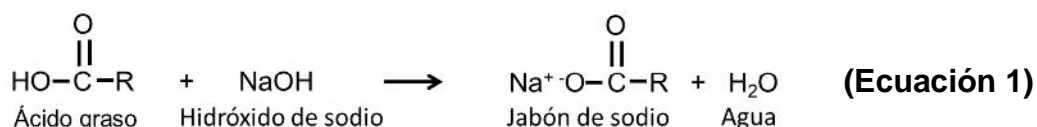
### **Resultados y discusión**

En la Tabla 1 se presentan los resultados de la variación del pH, contenido de cenizas y humedad de la glicerina antes y después del tratamiento de purificación con los ácidos cítrico y clorhídrico. Se observa que utilizando el ácido débil (con menor constante de disociación) se obtienen soluciones con menor pH. Al comparar el contenido de cenizas se observa una disminución de 35,7 % con ácido cítrico y 44,1% con ácido clorhídrico. En cuanto al contenido de humedad, se determinó que la naturaleza del ácido no tiene un efecto significativo, puesto que en ambos casos bajó 31 %.

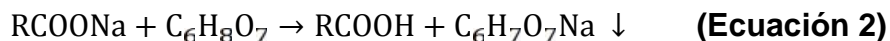
**Tabla 1.** Propiedades fisicoquímicas de la glicerina antes y después del tratamiento de purificación con los ácidos cítrico y clorhídrico.

Tratamiento	pKa	Antes de la purificación			Después de la purificación		
		pH	Contenido de Cenizas (p/p%)	Humedad (p/p %)	pH	Contenido de Cenizas (p/p%)	Humedad (p/p %)
Con ácido Cítrico	3,08	5,9	5,97	12,14	3,95	3,84	8,29
Con ácido Clorhídrico	<1	6,0	6,87	12,14	3,35	3,84	8,34

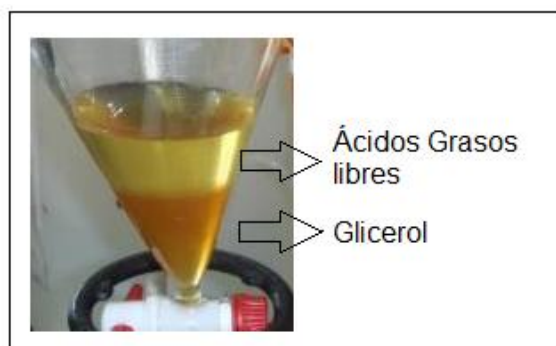
Estos resultados muestran que la naturaleza del ácido, tiene influencia sobre el proceso de purificación, esto es, a menor pH se obtiene una menor cantidad de cenizas. Las cenizas pueden ser jabones metálicos solubles y/o restos de catalizador no solubles. Los jabones metálicos se producen por la reacción secundaria entre ácidos grasos y el NaOH, como se muestra en la ecuación 1:



En la Figura 1 se muestra una fotografía del producto obtenido después de la purificación de la glicerina. Se observa la presencia de dos fases: ácidos grasos y glicerol. La presencia de ácidos grasos se atribuye debido a que son el producto de la reacción entre el ácido y los jabones solubles en el glicerol, tal y como se muestra en las ecuaciones 2 y 3. En ambos casos se sustituye el protón Na por H y se precipita el exceso de Na procedente del catalizador utilizado en el proceso de obtención de Biodiesel.

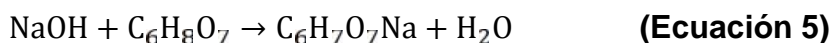


**Figura 1.** Imagen del producto del tratamiento ácido de la glicerina



De acuerdo con lo mencionado anteriormente, el valor de cenizas da un índice de la eficiencia de los procesos de transformación de jabones metálicos y precipitación de restos de catalizador. En este caso, el HCl tuvo mayor efecto que el cítrico, lo cual es coherente debido a su mayor fuerza ácida. No obstante, el ácido cítrico a pesar de su baja fuerza ácida tuvo un comportamiento muy similar al del HCl y en todos los casos modificó favorablemente la calidad del glicerol.

Existen otras impurezas que también son retiradas por el efecto del ácido como los restos del catalizador del proceso de transesterificación (NaOH) no solubles, tal como se muestra en las ecuaciones 4 y 5:



Estas reacciones producen sales de Na que se precipitan. Además producen agua lo que indica claramente el incremento en la humedad del glicerol.

En la Tabla 2 se muestra el rendimiento del proceso de purificación del glicerol con los ácidos cítrico y clorhídrico. Se observa que en ambos casos el rendimiento del proceso fue similar, lo cual es coherente con los valores obtenidos en el contenido de cenizas y humedad. No obstante, el producto del tratamiento con ácido clorhídrico es levemente más puro, como se señaló anteriormente. En este sentido, el uso de ácido cítrico en la purificación de glicerol es una opción atractiva, económica y eficiente.

**Tabla 2.** Rendimiento del proceso de purificación mediante acidificación

Compuesto	Rendimiento del proceso
Ácido Cítrico	90.1
Ácido Clorhídrico	90.1

## Conclusiones

Una estrategia para la purificación del glicerol proveniente de la transesterificación de aceites vegetales con NaOH como catalizador, es el tratamiento con ácido cítrico. Comparado con un ácido convencional como el clorhídrico, el ácido cítrico permite obtener el mismo rendimiento del proceso, y similares contenidos de cenizas y humedad. De acuerdo con esto el ácido cítrico se constituye en una alternativa

viable como agente acidificante en el proceso de purificación de la glicerina a escala industrial.

## **Bibliografía**

Ardi, MS., Aroua, MK., Hashim, NA. (2015). Progress, prospect and challenges in glycerol purification process: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2(42):1164-1173.

Behr, A., Eilting, J., Irawadi, K., Leschinski, J., Lindner, F. (2008). Improved utilisation of renewable resources: New important derivatives of glycerol. *Green Chemistry*. (10):13-30.

Bozbas, K. (2008) Biodiesel as an alternative motor fuel: Production and policies in the European Union. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12(2): 542-552.

Cai, TF., Li, HP., Zhao, H. (2013). Purification of Crude Glycerol from Waste Cooking Oil Based Biodiesel Production by Orthogonal Test Method. *China Petrol Proc & Petrochem Techn.* (15):48-53.

Chongkhong, S., Tongurai, C., Chetpattananondh, P. (2009). Continuous esterification for biodiesel production from palm fatty acid distillate using economical process. *Renewable Energy*. (34):1059-1063.

Franklin, DS., Guhanathan, S. (2015). Investigation of citric acid–glycerol based pH-sensitive biopolymeric hydrogels for dye removal applications: A green approach. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 11(121):80-86.

Hájek, M., Skopal, F. (2010). Treatment of glycerol phase formed by biodiesel production. *Bioresource Technology*. 5(101):3242-3245.

Indok, MA., Mohammad, AW., Markom, M. (2011). Influence of Triglycerides on Fouling of Glycerol–Water with Ultrafiltration Membranes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 15(50):7520-7526.

Javani, A., Hasheminejad, M., Tahvildari, K., Tabatabaei, M. (2012). High quality potassium phosphate production through step-by-step glycerol purification: A strategy to economize biodiesel production. *Bioresource Technology*. 1(104):788-790.

Johnson, DT., Taconi, KA. (2007). The glycerin glut: Options for the value-added conversion of crude glycerol resulting from biodiesel production. *Environmental Progress*. (26):338-348.



Magara-Gomez, KT., Olson, MR., Okuda, T., Walz, KA., Schauer, JJ. (2012) Sensitivity of hazardous air pollutant emissions to the combustion of blends of petroleum diesel and biodiesel fuel. *Atmospheric Environment*. 50(4):307-313.

Manosak, R., Limpattayanate, S., Hunsom, M. (2011). Sequential-refining of crude glycerol derived from waste used-oil methyl ester plant via a combined process of chemical and adsorption. *Fuel Processing Technology*. 1(92):92-99.

Nanda, M., Yuan, Z., Qin, W., Poirier, M., Chunbao, X. (2014). Purification of crude glycerol using acidification: effects of acid types and product characterization. *Austin Journal of Chemical Engineering*. (1):1-7.

Pasqualino, JC., Montané, D., Salvadó, J. (2006). Synergic effects of biodiesel in the biodegradability of fossil-derived fuels. *Biomass and Bioenergy*. 10(30):874-879.

Refaat, AA. (2011). Biodiesel production using solid metal oxide catalysts. *International Journal of Environmental Science & Technology*. 12(8):203-221.

Seligra, PG., Medina, C., Famá, L., Goyanes, S. (2016). Biodegradable and non-retrogradable eco-films based on starch–glycerol with citric acid as crosslinking agent. *Carbohydrate Polymers*. (138):66-74.

Zabeti, M., Wan Daud, WMA., Aroua, MK. (2009). Activity of solid catalysts for biodiesel production: A review. *Fuel Processing Technology*. 6(90):770-777.