

**UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACIA**

**“PURIFICACIÓN DE GLICERINA A PEQUEÑA ESCALA COMO
SUBPRODUCTO DE REACCIÓN DE LA SÍNTESIS DE BIODIESEL POR EL
MÉTODO DE DESTILACIÓN A PRESIÓN REDUCIDA”**

INFORME DE TESIS

PRESENTADO POR:

MARÍA JOSÉ ORANTES LETRÁN

**PARA OPTAR AL TÍTULO DE
QUÍMICA FARMACÉUTICA**

GUATEMALA, AGOSTO 2008

**MIEMBROS DE JUNTA DIRECTIVA
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACIA**

Oscar Cobar Pinto, Ph.D.	Decano
Lic. Pablo Ernesto Oliva Soto	Secretario
Licda. Lillian Raquel Irving Antillón, M.A.	Vocal I
Licda. Liliana Vides de Urizar	Vocal II
Licda. Beatriz Eugenia Batres de Jiménez	Vocal III
Br. Alejandra Alvarado Alvarez	Vocal IV
Br. Anibal Rodrigo Sevillanos Cambroner	Vocal V

DEDICATORIA

- A Dios, por permitirme llegar hasta donde estoy, rodeada de tantas bendiciones.
- A la Virgen María, por ser mi guía y una luz en mi camino.
- A mis papás, Mario y Mayra por apoyarme, y estar conmigo siempre, ya que sin ustedes no hubiera llegado hasta aquí.
- A mi esposo, Erick a quien Dios puso en mi camino para hacerme la mujer más feliz.
- A mis hermanos Astrid y Christian, por ser tan buenos hermanos, los quiero mucho.
- A mi abuela Alma, a quien le dedico esta tesis y que yo sé que se sentiría muy orgullosa de mí.
- A la familia Ampérez Palencia, especialmente a Doña Gloria, por todo el cariño y apoyo que me han dado desde que me conocieron.
- A mis abuelos Tita y Mario, por sus buenos consejos.
- A mis amiguitas, Nalu, Manuela, Vane, Evelyn (Evarista) con quienes pasé muy buenos momentos, Gracias mushashas!!.
- A mis sobrinos Mario (Andretti) y el colochó, a mi cuñada Ileana, a mis tíos, Héctor, Litos y Alis, a mis primas Karen (Kariinnn), Paola y Gaby.

AGRADECIMIENTOS

- A la empresa Guatebiodiesel por su valiosa colaboración con la obtención de materia prima y para la realización de este trabajo de tesis, especialmente al Lic. Pedro Ordoñez y al Lic. Erick Estrada, por todo el conocimiento y tiempo que aportaron.
- Al Depto. de Fisicoquímica por brindarme un espacio para trabajar, a Panchito por ser tan colaborador y buena gente.
- A la Lcda. Lucrecia Peralta de Madriz por su contribución, para que este trabajo de tesis se llevara a cabo.
- A la Escuela de Química Farmacéutica, por la colaboración brindada.

INDICE

1. RESUMEN	6
2. INTRODUCCIÓN	8
3. ANTECEDENTES	9
3.1 PURIFICACIÓN DE GLICERINA COMO SUBPRODUCTO DE SÍNTESIS DE BIODIESEL	9
3.2 BIODIESEL ¹	9
3.3 PRODUCCIÓN DE BIODIESEL ¹	9
3.4 GLICERINA Y SU PRODUCCIÓN ¹	10
3.5 MÉTODOS DE PURIFICACIÓN	10
3.5.1 <i>Destilación al vacío</i> ¹	10
3.5.2 <i>Filtración al Vacío</i>	10
3.5.3 <i>Blanqueado de Glicerina</i>	11
3.5.4 <i>Pruebas analíticas de Calidad de la Glicerina (USP)</i> ¹	11
4. JUSTIFICACIÓN	12
5. OBJETIVOS	13
6. HIPÓTESIS	14
7. MATERIALES Y MÉTODOS	15
7.1 UNIVERSO Y MUESTRA:	15
7.2 MATERIALES	15
7.3. MÉTODOS	17
7.4 CUADRO No.2	19
8. RESULTADOS	20
9. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	24
10. CONCLUSIONES	27
11. RECOMENDACIONES	28
12. REFERENCIAS	29
13. ANEXOS	32
13.1 ANEXOS No. 1	32
B. REACCIONES DE SÍNTESIS BIODIESEL	35
13.2 ANEXO 2 CÁLCULOS PARA LA NEUTRALIZACIÓN DE GLICERINA	47
13.3 ANEXOS 3	48

1. RESUMEN

El presente trabajo consistió en purificar la glicerina obtenida como subproducto de la síntesis de biodiesel en la que se utilizó como materia prima aceites usados. Para realizar dicha purificación se utilizó el método de destilación a presión reducida, el cual presenta ciertas condiciones de operación que se ven influenciadas por la temperatura y la presión y que van a determinar en cierto momento la eficiencia del método.

La muestra de glicerina fue proporcionada por la empresa de biocombustibles Guatebiodiesel, la cual presentó una coloración más oscura que la glicerina USP (la cual no presenta color) y un olor picante producto de la naturaleza de sus componentes, lo que a su vez evidenció la presencia de gran cantidad de impurezas. Se neutralizó con HCl ya que la misma se encontraba básica.

Ya con la muestra neutralizada se le realizó un proceso de blanqueado con carbón activado, aclarándola en un 50% para posteriormente iniciar con la purificación por medio de la destilación a presión reducida, realizándose la misma por triplicado. Se obtuvieron resultados satisfactorios, que permitieron la obtención de un destilado de glicerina hasta el tercer análisis, ya que fue muy difícil llegar a la presión necesaria y mantener una temperatura baja constante, siendo estas dos variables determinantes del proceso muy difíciles de controlar debido a factores de laboratorio, tales como la poca eficiencia de la bomba de vacío utilizada que no ejercía la presión necesaria, y que en ciertos momentos del análisis afectó la muestra causando la descomposición de la glicerina en compuestos tóxicos como la acroleína que evidenciaron una inapropiada presión en el sistema y que representaron pérdida de glicerol y por ende de muestra.

A esta muestra destilada se le realizaron pruebas analíticas para determinar su nivel de pureza, por medio de los estándares de la USP XXIV, con lo que se logró determinar que la muestra solamente se llegó a purificar en un 75%, ésto en base al parámetro de pureza cromatográfica.

Como la mayoría de los parámetros de control de calidad entre los que se mencionan: la humedad, presencia de iones cloruro y metales pesados , resultaron insatisfactorios, se puede decir que esta muestra no es apta para uso farmacéutico, siendo solamente utilizable para uso industrial.

Con esta investigación se buscaba además de purificar la muestra el determinar la rentabilidad del proceso de purificación, con lo que se determinó que no es rentable bajo las condiciones de laboratorio antes mencionadas, y es necesario combinar varios métodos para deshacerse de contaminantes como compuestos iónicos.

2. INTRODUCCIÓN

En la actualidad la glicerina obtenida como subproducto de la síntesis de biodiesel utilizando como materia prima aceites usados es considerada un desecho industrial, por el bajo nivel de pureza y su alto grado de contaminación de naturaleza indeterminada; representando una carga añadida para las aguas residuales de estas industrias, con el consiguiente deterioro del medio ambiente.

Aunque ésta podría aprovecharse energéticamente como combustible, la metodología propuesta en este trabajo de tesis puede considerarse como una alternativa para evitar que sea desechada, logrando mediante la purificación la obtención de productos de alto valor añadido útiles para la industria farmacéutica y cosmética en donde puede ser utilizada en la fabricación de fármacos, dentífricos, y cosméticos, así como en la conservación y ablandamiento de los mismos. Sin embargo para que sea posible su uso en estas industrias es importante que se purifique la misma a grado USP (99.5%).

La destilación al vacío se presenta como una técnica eficaz para purificar glicerina cruda, (Korbitz, W., 1999) pero se desconoce el nivel de purificación que se logra cuando la materia prima son aceites usados, ya que éstos presentan muchos contaminantes debido a su origen variable (aceites de la industria alimenticia).

Por la razón antes expuesta se buscaron las condiciones óptimas de operación para mejorar el proceso de destilación en función de las características fisicoquímicas que pueda presentar la glicerina, con el propósito de refinar y purificar este subproducto a un grado que sea utilizable a nivel farmacéutico (grado USP). Paralelamente se determinó la rentabilidad de este proceso y así evaluar su implementación para tratar la glicerina obtenida de la síntesis de biodiesel.

3. ANTECEDENTES

3.1 Purificación de glicerina como subproducto de síntesis de biodiesel

La glicerina se obtiene como subproducto de reacción en varios procesos de la industria química, un ejemplo claro lo constituye la industria de elaboración de jabones la cual utiliza diferentes fuentes de grasa vegetal y animal crudo. Esta glicerina presenta valores constantes en cuanto a tipos de componentes y concentraciones de los mismos, lo cual hace posible que su purificación se realice sin dificultad por métodos químicos y físicos tales como la destilación al vacío, filtración simple, filtración por columnas cromatográficas, etc (Austin, 1998).

Mientras que con la glicerina obtenida de la industria de biocombustibles en donde la materia prima generalmente es aceite vegetal y/o animal usado, se desconoce cual es el método más efectivo para purificarla, pues debido a que puede contener contaminantes tan variados como agua, jabones, monoglicéridos, glicéridos, sales inorgánicas y restos de comida no se tienen antecedentes acerca del método más eficaz para despojar dicha materia prima de todos estos contaminantes, y menos de cómo llevarla a un grado de pureza USP (Knothe et al 2004).

3.2 Biodiesel¹

Éster monoalquílico de ácido graso de cadena larga derivado de lípidos renovables tales como aceites vegetales y que se emplea en los motores de ignición de compresión (motores diesel) o en calderas de calefacción (Definición de American Standard for Testing and Materials)

3.3 Producción de Biodiesel¹

La transesterificación es por mucho el método más utilizado, y consiste en una reacción química catalizada en la que interviene aceite vegetal y un alcohol para producir ésteres de alquilo de ácidos grasos (Biodiesel y glicerina).

¹ Ver Anexos No.1

3.4 Glicerina y su producción¹

La glicerina es el más simple de los alcoholes trihídricos, pues tiene tres grupos OH. El glicerol es el primer alcohol polihídrico capaz de producir una aldosa (gliceraldehído) y una cetosa (dihidroxiacetona). No es ácido, ni básico, y por consiguiente no es corrosivo (Et. al., 1975).

Otro método para producir glicerina es con la fabricación de biodiesel, haciendo reaccionar triglicéridos (grasas o aceites) con alcohol (etanol o metanol). La glicerina cruda que se obtiene de este método es purificada normalmente por la destilación, seguida a veces por tratamientos de blanqueo (Knothe et al 2004).

3.5 Métodos de purificación

3.5.1 Destilación al vacío¹

Cuanto mayor es el grado de vacío, menor es la temperatura de destilación. Se coloca la sustancia en una placa dentro de un espacio en el que se ha hecho el vacío y se calienta. El condensador es una placa fría, colocada tan cerca de la primera como sea posible. La mayor parte del material pasa por el espacio entre las dos placas, y por lo tanto permite destilar líquidos a temperaturas más bajas debido que la presión es menor que la atmosférica con lo que se evita en muchos casos la descomposición térmica de los materiales que se manipulan (Holland et al 1981).

3.5.2 Filtración al Vacío

La filtración a vacío es una técnica para separar un producto sólido de un solvente o mezcla de reacción líquida. La mezcla de sólido y líquido se vierte a través de un papel de filtro en un embudo Buchner. El sólido se retiene en el filtro y el líquido es arrastrado a través del embudo hacia el frasco colocado debajo, por un vacío que se crea en este último (Holland et al 1981).

¹ Ver Anexos No.1

3.5.3 Blanqueado de Glicerina

El propósito de la etapa de acabado es blanquear la glicerina destilada con carbón activado para mejorar el color, olor y sabor, cuanto sea necesario. El producto de esta etapa del proceso es llamado glicerina terminada (Barnhurst et al 1990).

3.5.4 Pruebas analíticas de Calidad de la Glicerina (USP)¹

El Objetivo de esta etapa es determinar la calidad y la pureza de la glicerina que fue sometida a los análisis de purificación y determinar si es grado USP (99.5%) (USP XXIV).

¹ Ver Anexos No.1

4. JUSTIFICACIÓN

La glicerina (1,2,3-propanotriol) es un compuesto orgánico que se utiliza en la formulación de cosméticos, medicamentos y dentífricos, entre las aplicaciones más importantes a nivel industrial. Ésta puede obtenerse de la saponificación de grasas con álcalis, de la fermentación del azúcar, y más recientemente a partir de la producción de biocombustibles (biodiesel obtenido de aceites y grasas animales y/o vegetales usados).

Lamentablemente la glicerina obtenida a partir de aceites usados es de muy baja calidad para ser utilizable en la industria farmacéutica, y ya que el proceso de destilación a presión reducida se presenta como uno de los más eficaces para purificar glicerina cruda, se busca que con la glicerina, producto de materia prima contaminada se logre una purificación que permita llevarla a un grado de pureza USP (Knothe et al 2004).

Si tomamos en cuenta que en la producción total de biodiesel el 20% lo representa la glicerina se hace necesario, además, optimizar las condiciones del método en función de las características fisicoquímicas que pueda presentar la glicerina, y debido a que, como se dijo anteriormente, la glicerina obtenida en el proceso de síntesis de biodiesel es considerada desecho, el purificarla tiene sentido por el aporte que se estaría haciendo de materia prima no exportada y sobre todo por el impacto ambiental que tendría el no descartarla en los drenajes.

Con este estudio también se determinó la rentabilidad del proceso, el cual se estableció en función del rendimiento de la producción de glicerina durante la síntesis de biodiesel, de la cantidad de glicerina que se purificó y de la cantidad de energía necesaria para el proceso de purificación.

5. OBJETIVOS

5.1 General

Purificar la glicerina obtenida como subproducto de la síntesis de biodiesel en la que se ha utilizado como materia prima aceites usados.

5.2 Específicos

5.2.1 Establecer las condiciones más adecuadas para purificar la glicerina por el método de destilación a presión reducida.

5.2.2 Determinar la calidad de la glicerina purificada.

5.2.3 Determinar la rentabilidad del proceso de purificación de glicerina como subproducto de la síntesis de biodiesel.

6. HIPÓTESIS

La glicerina que se obtiene como subproducto en la síntesis de biodiesel a partir de aceite vegetal usado puede ser purificado por el método de destilación a presión reducida a grado USP.

7. MATERIALES Y MÉTODOS

7.1 Universo y Muestra:

- **Universo:** glicerina obtenida a partir de biodiesel proveniente de aceite usado de la industria alimenticia.
- **Muestra:** 100mL de glicerina impura.

7.2 Materiales

- **Cristalería**
 1. Beaker 100mL, 250mL, 500mL
 2. Erlenmeyer 250mL
 3. Balón aforado de 100mL, 250mL
 4. Probeta de 10mL, 50mL, 100mL
 5. Vidrio de reloj
 6. Agitador de vidrio
 7. Ampolla de separación de 250mL
 8. Pipetas de 5mL, 10mL, 15mL
 9. Tubos de ensayo de 25mL, 50mL
 10. Vidrio de Reloj
 11. Crisol
 12. Bureta de 25mL
 13. Termómetro de -10 a 300°C

- **Cristalería Corning 24/40 esmerilado**

1. Balón de fondo redondo Corning 24/40 250mL
2. Balón de fondo redondo Corning 24/40 150mL
3. Refrigerante Corning 24/40
4. Adaptador para termómetro 24/40
5. Adaptador para destilación 24/40
6. Adaptador para vacío 24/40

- **Equipo de metal**

1. Soporte de metal
2. Anillo de metal
3. Pinzas de metal
4. Mechero
5. Baño de María

- **Equipo eléctrico**

1. Estufa eléctrica con agitador magnético

- **Materiales**

1. Papel pH
2. Papel filtro
3. Agitador magnético

7.3. Métodos

a. Obtención de glicerina de la industria de biocombustibles

La empresa Guatebiodiesel proporcionó muestras de 500mL de glicerina impura como producto del proceso de la elaboración de biodiesel. Las muestras fueron proporcionadas en la cantidad que el estudio lo requirió.

b. Destilación a presión reducida

Destilación de glicerina: la glicerina tiene un punto de ebullición de 290 °C, por lo que se hace necesario utilizar el método de destilación a presión reducida para lograr la total separación de la mezcla agua-glicerina.

Se coloca la sustancia en una placa dentro de un espacio en el que se ha hecho el vacío y se calienta. El condensador es una placa fría, colocada tan cerca de la primera como sea posible. La mayor parte del material pasa por el espacio entre las dos placas, y por lo tanto permite destilar líquidos a temperaturas más bajas debido que la presión es menor que la atmosférica con lo que se evita en muchos casos la descomposición térmica de los materiales que se manipulan.

c. Blanqueado de glicerina:

En este punto la glicerina presenta coloración, por lo que se procede a tratarla con carbón activado, seguido de una filtración.

d. Análisis de la calidad de la glicerina purificada

Se le realizaron los siguientes parámetros de medición para verificar el porcentaje de pureza necesario para llevarlo a grado USP: Estándar de referencia USP, Color, Identificación, Gravedad Específica, Residuos de Ignición, Agua, Cloruros, Sulfatos, Metales Pesados, Límite de compuestos Clorinados, Impurezas Orgánicas volátiles, Ácidos grasos y ésteres, Pureza cromatográfica y Ensayo.

e. Diseño del Estudio

El diseño experimental para las variables cuantitativas comprendía dos tratamientos: uno experimental (para la glicerina purificada) y uno de control (glicerina grado USP de referencia). A pesar de que se realizaron tres repeticiones de cada uno de los métodos, los resultados de la destilación a presión reducida no fueron representativos para aplicar un diseño estadístico. Se realizaron solamente tres repeticiones de cada análisis debido a que, el realizar mayor número de éstos elevarían los costos del proceso. El número de muestras no fueron significativas.

Las variables cualitativas se analizaron utilizando estadística descriptiva.

f. Cálculo de Rentabilidad

Se determinaron los costos de reactivos usados, en el proceso de purificación, proporcional a la cantidad de glicerina que se utilizó, se estimó la cantidad de energía necesaria para purificar la glicerina en función del precio de kilovatio/hora, y se calculó las horas/ hombre para realizar dicha actividad.

Cuadro No.1

Insumos	Cantidad	Costo
Glicerina	1gal	Q.0.00
Acido Clorhídrico	756mL *	Q.4.00
Carbón activado	19g	Q.57.00
Electricidad	9Kw	Q.15.00
Agua	150L	Q.0.50
Horas/ Hombre	40h.**	Q.600.00
Servicio Técnico de Laboratorio	12 ensayos	Q.1,300.00
		Q.1,976.50

* Cantidad para neutralizar 1000ml de glicerina

** Basado en un salario de Q.100.00 al día

7.4 Cuadro No.2

Precio de glicerina en el mercado

Insumos	Cantidad	Costo
Glicerina grado USP	1L	Q.150.00*
Glicerina grado industrial	1L	Q.100.00*

* Valor obtenido de Merck Centroamericana

8. RESULTADOS

Tabla No. 1
Propiedades Físicas de la muestra de glicerina
producto de síntesis de biodiesel

Color	Café oscura
Olor	Picante
Apariencia	Líquido viscoso
Fluidez	Líquido viscoso

Tabla No. 2
Determinación de pH de la
Glicerina cruda

	1era muestra	2da muestra	3era muestra	\bar{X}	σ
Papel tornasol	11	12	10	11	1
Potenciómetro	9.4	10	9	9.5	0.5

Tabla No. 3
Neutralización

Glicerina cruda (mL)	mL de HCl añadidos	mL de glicerina neutralizados
500ml	68mL HCl	350mL

Cálculos descritos en anexo No.2

Tabla No. 4
**Volúmenes obtenidos en el proceso de destilación a presión reducida
en los tres análisis realizados**

	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3
Volumen inicial de muestra	150mL	150mL	150mL
Volumen de cabeza (T° y P) apariencia	Volumen: 15mL T°: 15 °C P: 350 mmHg	Volumen: 20mL T°: 15 °C P: 350 mmHg	Volumen: 19mL T°: 15 °C P: 350 mmHg
Volumen de cuerpo(T° y P) apariencia	No se obtuvo volumen	Volumen: 20mL T°: 120 °C P: 0 mmHg	Volumen: 25mL T°: 40 °C P: 350 mmHg

Volumen de cola (T° y P) apariencia	No se obtuvo volumen	No se obtuvo volumen	Volumen: 20mL T°: 75 °C P: 350 mmHg
--	----------------------	----------------------	---

Tabla No. 5

Comparación entre los valores obtenidos de la purificación y los valores de referencia de la USP XXIV

Especificación	Valor Teórico (USPXXVII)	Muestra	Criterio
Color	Incoloro	Café claro	No cumple
Identificación: 1.Absorción Infrarrojo	1. Ver Anexo No.2 (espectro de absorción)	1. Ver anexo Identificación positiva, coincidencia de picos de absorción	Si cumple
Gravedad Específica	No debe ser menor de 1.249 g/ml	1.2182 g/ml	No cumple
Residuos por ignición	No debe exceder de 5mg (0.01%)	7.95 %	No cumple
Agua: Método I	No debe obtenerse más del 5.0%	17.75 % de humedad	No cumple
Cloruros	No debe ser mayor a 0.001%	4.05%	No cumple
Sulfatos	No debe ser mayor 0.002%	0.00%	Si cumple
Metales Pesados	El límite es 5ppm	Menos 1ppm	Si cumple
		2%	No cumple

Compuestos Clorinados	No debe contener más de 0.003% de Cl		
Impurezas orgánicas volátiles	No debe contenerlas	No detectadas	No cumple
Ácidos grasos y ésteres	No deben consumirse mas de 1ml de NaOH 0.5 N	0.4ml de NaOH consumidos	Si cumple
Pureza Cromatográfica	No debe ser mayor a 1.0 %	Menor de 1%	Si cumple
Ensayo	1ml de NaOH 0.1 N equivale a 9.210g de glicerina	0.2ml de NaOH	Si cumple

9. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En esta investigación se evaluaron las condiciones más adecuadas para purificar la glicerina obtenida como subproducto de la síntesis de biodiesel usando como materia prima aceites usados, por el método de destilación a presión reducida y además se le determinó la calidad a esa glicerina purificada, por medio de las especificaciones de la USP XXX para establecer su grado de pureza.

Inicialmente se determinó el pH a la muestra obtenida, primero con papel tornasol y luego con un potenciómetro, con el fin de determinar si era necesario adicionar un agente neutralizante ya fuera ácido o base, ya que la glicerina no podía ser purificada si se encontraba como glicerato, y se estableció que se encontraba básica (pH=9). Los resultados obtenidos mediante el uso de potenciómetro y papel indicador no fueron satisfactorios ya que diferían entre sí en más de una unidad de pH por lo que se procedió a utilizar el método de titulación ya que éste presenta mayor grado de exactitud lo que constituye una modificación a la metodología propuesta inicialmente. En base a cálculos estequiométricos se determinó la cantidad de ácido necesario para neutralizar la muestra de glicerina utilizándose para esto HCl concentrado debido a que se encuentra con mayor disponibilidad, es de bajo costo y se requiere de menor volumen para realizar la neutralización. Para neutralizar 500mL de glicerina se requirieron 68mL de HCl concentrado. A pesar de que se conocía que la adición de este ácido a la muestra de glicerina, iba a aumentar sus niveles de iones cloruro y por tanto afectar en las pruebas analíticas para verificar su pureza, se decidió utilizarla de igual manera ya que era necesario llevar la glicerina a su pH neutro.

Debido a que la muestra inicial presentaba una coloración café, el cual provenía de la naturaleza de las impurezas, se procedió a agregarle carbón activado para mejorar su

color y olor, el cual era levemente picante. Gracias a las propiedades que presenta el carbón activado como lo son su porosidad y elevada área superficial, la cual hace que las partículas contaminantes se fijen en su superficie y se adsorban, pero no la glicerina que es un polialcohol que por su estructura química no se fija en su superficie.

Este proceso de blanqueamiento se realizó por triplicado utilizando una proporción de 0.5mg de carbón activado por cada 100mL de glicerina impura hasta lograr aclararla en un 50%.

Ya con la muestra de glicerina con mejor apariencia y con un pH neutro se procedió a purificar la glicerina para separarla del agua, sales e impurezas que pudieron haber quedado remanentes en la misma, por medio del método de destilación a presión reducida. Pero este proceso presentó varios inconvenientes debido principalmente a la poca presión que ejercía la bomba de vacío que se estaba utilizando. En el primer análisis no se logró obtener un destilado de calidad, ya que la muestra tuvo una coloración más oscura y presentaba un olor que sugería la formación de compuestos oxidados, pues la presión de vacío fue insuficiente, por lo que se trató de optimizar el sistema tratando de sellarlo y así evitar fugas, pero la bomba que suministraba presión de vacío presentaba mucho enramado lo que hacía que la misma se fuera perdiendo en el trayecto; por lo que para el segundo análisis se optó por utilizar una bomba de vacío más directa, pero también se obtuvieron resultados negativos ya que no se controló debidamente la temperatura, y ésta aumentó a más de 110° la cual unida al tiempo prolongado de destilación causó que la glicerina comenzara a deshidratarse y formar acroleína.

Se realizó una tercera prueba, en la que se redujo la temperatura de destilación y se logró tener una presión de vapor más constante (110 Pa) con la cual se lograron tres destilados, uno a 15° C, el cual se presume fue metanol, del cual se obtuvieron aproximadamente 10mL, posteriormente se obtuvo un segundo destilado a 40° C que era agua con un volumen de 25mL y un tercer destilado que probablemente se trataba de un azeótropo cuyo punto de ebullición era de 75° C y el cual tuvo un volumen de 20mL, de una muestra original de 150mL. Se presume que eran estos compuestos debido al punto de ebullición que presentaron. En ese momento de la destilación se decidió suspenderla ya

que el residuo en el balón que se presumía en ese momento era glicerina se estaba oscureciendo, y se quería evitar su oxidación.

Debido a que en este análisis tampoco se llegó a una presión muy alta y, a que se suspendió la destilación, la glicerina no logró destilar obteniéndose un volumen de 90mL, pero cabe mencionar que se logró separar a la glicerina de dos de sus mayores contaminantes que son el metanol y el agua.

Los contaminantes que no se lograron separar de la glicerina están registrados en los análisis de pureza realizados, siendo en su mayoría iones cloruro que podrían eliminarse mediante la utilización de una resina de intercambio iónico.

Para los análisis de control de calidad se tomaron los parámetros de la USP XXX, entre los cuales se encuentran: color, la identificación por absorción infrarrojo, gravedad específica, residuos por ignición, agua, cloruros, sulfatos, límite de compuestos clorinados, impurezas orgánicas volátiles, ácidos grasos y ésteres, pureza cromatográfica y el ensayo. (Ver Resultados, Tabla No.5)

En base a los análisis realizados y al costo que conllevó su realización, desde el uso de la energía eléctrica, el agua, las horas hombre gastadas y el análisis de la muestra para determinar si era de grado USP, se hizo un análisis de costos que reveló que a pequeña escala el costo de la purificación de un galón de glicerina (costo aproximado Q.1,976.50) resulta más elevado que adquirirlo comercialmente (ver Cuadro No.2). Sin embargo no se descarta que estos costos puedan reducirse cuando se trabaja a una escala mayor.

Debido a que lo que se buscaba era encontrarle un uso farmacéutico a la glicerina purificada, y no se logró este grado de pureza se sugieren emplear otros parámetros para evaluar la glicerina con el grado de pureza industrial, ya que es posible que se reduzcan los costos y se obtenga mayor optimización de recursos realizando este proceso a una mayor escala.

10. CONCLUSIONES

1. Se logró purificar la glicerina obtenida como subproducto de la síntesis de biodiesel a un 75% de pureza, por medio del método de identificación de absorción infrarrojo.
2. Se requiere de una combinación de métodos para lograr purificar la glicerina, entre los que se encuentran la destilación a presión reducida y una resina de intercambio iónico, para poder liberar a la glicerina de los iones presentes, por lo que se debe considerar si es rentable o no.
3. Mejorando la eficiencia de la bomba de vacío y controlando la temperatura durante la destilación se logra una mejor eliminación de agua (humedad).
4. No es rentable purificar glicerina bajo las condiciones de laboratorio citadas anteriormente, debido principalmente a la cantidad de energía utilizada para purificar 1 galón de glicerina. Sin embargo los resultados obtenidos en este trabajo de tesis ofrecen una opción para la purificación de glicerina a un grado más utilizable y evitar que sea un desecho.
5. La glicerina obtenida después del proceso de purificación por combinación de métodos es un producto que según sus características puede ser usado en la manufactura o formar parte de la composición química de diversos insumos en la industria (ceras, lubricantes, anticongelantes).

11. RECOMENDACIONES

1. Se recomienda utilizar una bomba de vacío con mayor capacidad de presión, para garantizar mayor eficiencia en el proceso de destilación a presión reducida.
2. Se sugiere implementar en el método de purificación el uso de energías renovables, para eliminar contaminantes como el agua, utilizando para ello energía solar y con esto reducir los costos y aumentar la rentabilidad.
3. Según los resultados obtenidos se sugiere la utilización de otros materiales adsorbentes con la intención de mejorar las características del producto final, como por ejemplo columnas con resinas de intercambio iónico para eliminar los cloruros y otros iones presentes
4. El producto obtenido con un 75% de pureza se sugiere como sustrato factible para la conversión de subproductos de interés industrial como podría ser ácido acético, acetona, formaldehído, metano, isopropanol, propanol, etilenglicol, etc. empleando rutas sintéticas orgánicas ya establecidas, a las cuales se le debe evaluar su rentabilidad.
5. La glicerina como subproducto de la síntesis de biodiesel si no se purifica puede ser utilizada de varias formas, la primera como combustible en calderas mezclándose en una pequeña proporción con bunker. Además puede ser utilizada como desencofrante en la fabricación de tejas, o también se puede mezclar con desechos orgánicos para generar abono orgánico.
6. Otro uso que también se le puede dar a la glicerina obtenida como subproducto de la síntesis de biodiesel es como sustrato para la obtención de biogas por medio de una fermentación anaeróbica.

12. REFERENCIAS

1. Austin, George. 1998. Manual de Procesos químicos en la industria, Tomo II. 5ta. Edición en inglés, 1ª. Edición en español. México, McGraw Hill. Tres tomos.
2. Barnhust, J., A. Brierly, J. Armado y B. Smith. 1990. Colgate Palmolive, La recuperación de la glicerina proveniente de la saponificación de grasas y aceites, MET Technical Information Setter. TIL K-755-00(SN). 100 págs.
3. Carlstein, R. El Biodiesel como solución bioenergética. ZOE Tecnocampo. Argentina. 2204. Pp. 1-3.
4. Cengel, Y. y M. Boles. 2000. Termodinámica, tomo 1. 2ª. Edición. México. McGraw Hill. Dos tomos.
5. Fangrui Ma, Milford A. Hanna, 1999. Biodiesel production: a review Bioresource Technology 70, 1-15.
6. Godfrey, T., J. Kern, M: Hanke y J. Segur. 1953. Glycerol. 2a. Edición, New York, Reinhold Publishing Corporation. 451 págs.
7. Holland, Charles D. 1981. Fundamentos y Modelos de Procesos de Separación, Absorción, Destilación, Evaporación y Extracción. 1ed. Ed. Prentice Hall Internacional.
8. Korbitz, W., 1999. Biodiesel production in Europe and North America, and encouraging prospect. pp. 1078-1083.
9. Knothe, Gerhard, Van Gerpen, Jon. 2004. Biodiesel Handbook. 1ª Edición. USA. AOCS Press. 296 págs.

10. Et. al. Diccionario de Química y Productos Químicos. 1975. Omega. Barcelona.
11. Marino, M. y L. Guerrero. 1987. Farmacia Remington. 17ª Edición, Buenos Aires, Argentina, Médica Panamericana. 2500 págs.
12. Merck Index, 13ª. Edition.
13. Pahl, Greg. Biodiesel, Growing a New Energy Economy. 1st. Edition. Chelsea Green Publishing Company. Canada. 2005.
14. Pereira R., L. Wilhelm, H.M. 2005. Current Status of Biodiesel Development in Brazil. Humana Press Inc. pp. 808-818.
15. Perry, R. y Green, D. 1997. Perry's Chemical Engineers' Handbook. 7a. Edición. Estados Unidos. McGraw Hill.
16. Pine, S., Hendrickson, J. Química Orgánica. 4ta. Edición. McGraw Hill. España. 1982. Pp.335- 338.
17. Rowe, Raymond. 2005. Handbook of Pharmaceutical Excipients. 5a. Edition. Ph. Pharmaceutical Press.
18. The United States Pharmacopoeia (USP XXX), The National Formulary, Vol II y III.
19. U.S Department of Energy Biodiesel, Handling and use Guidelines. 2004
20. U.S Department of Agriculture and U.S Department of Energy. An Overview of Biodiesel and petroleum diesel life cycles. 1998. USA. Pp. 18-19.

21. Wade, L.G. 1993. Química Orgánica. 2a. Edición, Pearson Educación. México. 1,312 págs.
22. Wayne W., Daniel. 2002. Bioestadística. 4a. Edición, México, Ed. Limusa S.A.
23. Woollat, R. 1995. The Manufacture of soaps, other detergentes and glycerine. 1a. Publicación, Inglaterra, Ellis Horwood Limited. 473 págs.

13. ANEXOS

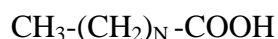
13.1 ANEXOS No. 1

1. Ácidos Grasos

Los ácidos grasos son ácidos alifáticos de cadena larga, derivados de la hidrólisis de grasas y aceites. Son los componentes más importantes de las grasas, son sustancias químicamente lineales saturadas e insaturadas, con la función carboxilo. Para los ácidos grasos, según su cantidad de carbonos en la molécula, cambia el punto de fusión, a mayor cantidad de carbonos, aumenta su punto de fusión, y a menor cantidad de carbonos disminuye; así mismo, la presencia de enlaces dobles reduce el punto de fusión. En idéntica cantidad de carbonos a temperatura ambiente, los ácidos grasos insaturados son líquidos, y los saturados son sólidos. (Woollat, 1985)

A. Ácidos grasos saturados

Estos sólo tienen enlaces simples entre los átomos de carbono, es decir no poseen dobles enlaces. La mayoría son sólidos a temperatura ambiente. Los ácidos grasos saturados tienen la siguiente fórmula básica (Woollat, 1985)



B. Ácidos grasos insaturados

Poseen una o más enlaces dobles en su cadena según sean mono o poli insaturados respectivamente. Son generalmente líquidos a temperatura ambiente. Los dobles enlaces que se presentan en un ácido graso insaturado natural son siempre del tipo cis, es por esto que las moléculas de estos ácidos grasos presentan codos, con cambios de dirección en los lugares donde aparece un doble enlace. (Woollat, 1985)

C. Aceites y grasas

Los aceites y grasas, animales y/o vegetales, son ésteres ácidos orgánicos, pertenecientes a las distintas series de ácidos grasos, denominados así por su presencia en las grasas. Un éster está formado por la combinación de un alcohol y un ácido, con eliminación de agua. Los aceites y grasas animales son ésteres de la glicerina (más propiamente denominada glicerol) y una amplia variedad de ácidos grasos.

Las grasas pertenecen a la amplia familia de los lípidos, que han sido clasificados en simples, compuestos y derivados. Los lípidos compuestos incluyen los fosfatos lípidos; los simples comprenden las materias grasas y las ceras.

Éstas acostumbran a acompañar a las grasas, ordinariamente, en cantidad insignificante, junto a otros importantes compuestos, que incluyen las vitaminas liposolubles (A, E, D y K), colesterol y otros alcoholes, y ciertos hidrocarburos. La mayor parte de estos componentes se reúnen en la fracción no saponificable de los aceites y las grasas.

Los aceites y grasas vegetales están localizados preferentemente en las semillas y en la carne de ciertos frutos (palmera y olivo), pero también se encuentran en las raíces, ramas, troncos y hojas de las plantas.

Los mayores componentes de los aceites vegetales y las grasas animales son los triacilgliceroles (TAG, también llamados triglicéridos). Químicamente los TAG son ésteres de ácidos grasos (FA) con glicerol (también llamada glicerina) y debido a que los ácidos grasos tienen diferentes propiedades físicas y químicas, éstos son los que más influencia tienen en cuanto a las propiedades que puedan presentar los aceites vegetales y las grasas animales.

Para obtener biodiesel, las grasas animales o los aceites vegetales son sometidos a una reacción química llamada transesterificación, en la cual las grasas o los aceites son reaccionadas en la presencia de una base alcohólica (usualmente metanol) para obtener el correspondiente alquil éster de la mezcla de ácidos grasos presente y como residuo de valor añadido glicerina. (Et. al. 1975)

2. Biodiesel

Éster monoalquílico de ácido graso de cadena larga derivado de lípidos renovables tales como aceites vegetales y que se emplea en los motores de ignición de compresión (motores diesel) o en calderas de calefacción (Definición de American Standard for Testing and Materials)

Es un biocombustible sintético líquido que se obtiene a partir de lípidos naturales como aceites vegetales o grasas animales. El producto fabricado industrialmente por procesos de esterificación y transesterificación, se aplica en la preparación de sustitutos totales o parciales del petrodiesel o gasóleo obtenido del petróleo.

A. Producción de Biodiesel

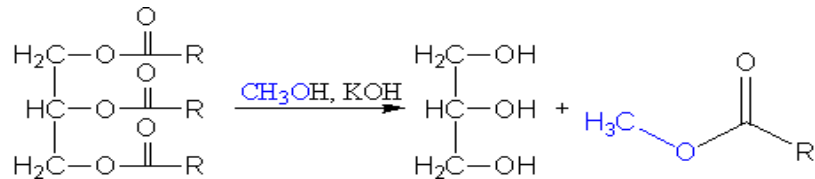
Existen cuatro métodos investigados para reducir la alta viscosidad de los aceites vegetales y hacerlos útiles en motores: mezclarlos con petrodiesel, pirólisis, microemulsificación (mezclarlos con cosolventes) y la transesterificación. La transesterificación es por mucho el método más utilizado, y consiste en una reacción química catalizada en la que interviene aceite vegetal y un alcohol para producir ésteres de alquilo de ácidos grasos (Biodiesel y glicerina)

Los procesos de transesterificación pueden adaptarse para usar una gran variedad de aceites, pudiendo ser procesados además, aceites brutos muy ácidos. El particular interés en los aceites muy ácidos, reside en que generalmente, están fuera de las normas de comercialización y son frecuentemente rechazados por los compradores.

El aceite es inicialmente calentado a la temperatura de proceso óptima, y son agregados cantidades necesarias de metanol y catalizador. Luego de ser mezclado, el producto es transportado hacia dos columnas conectadas en serie. La transesterificación tiene lugar en esas columnas y la glicerina pura es liberada mediante decantación. (Knothe et al, 2004)

Los ésteres son lavados dos veces con agua acidificada. La glicerina obtenida es separada de los ésteres en pocos segundos, de ese modo es posible obtener biodiesel de muy alta calidad. El glicerol desplazado se recupera como un subproducto de la reacción.

B. Reacciones de síntesis Biodiesel

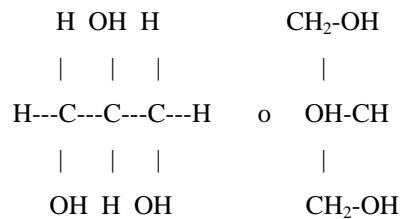


1

3. Glicerina

En 1783, el químico sueco Carl Wilhelm Scheele accidentalmente simuló la reacción que ocurre en el presente en el método de manufactura de jabón hirviendo, produciéndose una sustancia dulce, Scheele la llamó sustancia “Ölsüss” este principio fue llamado el principio dulce de la grasa.

La glicerina es el más simple de los alcoholes trihídricos, pues tiene tres grupos OH. El glicerol es el primer alcohol polihídrico capaz de producir una aldosa (gliceraldehído) y una cetosa (dihidroxiacetona). No es ácido, ni básico, y por consiguiente no es corrosivo. La molécula de la glicerina es la siguiente:



Glicerina: Material intangible. Producto final de la operación de la recuperación de glicerina. Material no disponible puro al 100%.

Glicerol: Se utiliza hipotéticamente para el material 100% puro.

Para estas dos definiciones es correcto escribir, por ejemplo:

- Glicerina, el producto obtenido en la operación de recuperación.
- Glicerol, componente de la glicerina recuperada. (Barnhust et al 1990)

A. Producción de glicerina

La glicerina es un producto valioso proveniente de la saponificación de las grasas y aceites naturales. También se produce comercialmente por el desdoblamiento de las grasas y aceites naturales en ácidos grasos y glicerina, y por síntesis a partir del propileno, aunque esta ha declinado.

La glicerina se puede producir por muy diversos métodos, de los cuales los siguientes son importantes: -por la saponificación de glicéridos (aceites y grasas) para producir jabón. -por la recuperación de glicerina como resultado de hidrólisis o división de grasas y aceites para formar ácidos grasos. -por la cloración e hidrólisis de propileno y otras reacciones de hidrocarburos petroquímicos.

Otro método para producir glicerina es en la fabricación de biodiesel, haciendo reaccionar triglicéridos (grasas o aceites) con alcohol (etanol o metanol). La glicerina cruda que se obtiene de este método es purificada normalmente por la destilación, seguida a veces por tratamientos de blanqueo.

La glicerina se expende en varios grados, incluyendo USP, que son químicamente puros, contienen no menos de 95% de glicerol y son adecuados para resinas y otros productos industriales. El destilado amarillo se utiliza para ciertos procesos donde no es esencial un producto de alta pureza, por ejemplo, como lubricante en moldes para neumáticos. La glicerina se emplea en la fabricación, conservación, ablandamiento y humectación de varios productos farmacéuticos.

B. Propiedades Físicas de la Glicerina (Rowe, 2005)

1. Punto de ebullición: Es muy alto, casi 290° C a presión atmosférica, con descomposición.

2. Punto de fusión: Si es glicerina de alta pureza es sorprendentemente alto, es casi 20° C, pero puede provocarse la cristalización solamente por sobreenfriamiento a una temperatura mucho más baja durante un período de tiempo largo. Significativamente el punto de fusión se baja considerablemente por pequeñas cantidades de agua y otros diluyentes.

3. Presión de Vapor: Es baja, debido parcialmente a la unión intermolecular del hidrógeno a través de tres grupos OH. Debido a su baja presión de vapor, la glicerina no tiene olor.

4. Solubilidad: La glicerina es completamente soluble en agua y en alcoholes de baja masa molecular. Tiene una solubilidad limitada en otros solventes orgánicos polares, tales como ésteres, cetonas y ésteres. Es esencialmente insoluble en solventes no-polares como los hidrocarburos. La presencia de sal en mezclas de agua-glicerina, como en las lejías gastadas, no tiene efecto sobre la mutua solubilidad de la glicerina y el agua.

5. Higroscopicidad: Es altamente higroscópica, puede absorber agua hasta casi el 50% de su peso.

4. Métodos de purificación:

Destilación

Proceso que consiste en calentar un líquido hasta que sus componentes más volátiles pasan a la fase de vapor y, a continuación, enfriar el vapor para recuperar dichos componentes en forma líquida por medio de la condensación.

El objetivo principal de la destilación es separar una mezcla de varios componentes aprovechando sus distintas volatilidades, o bien separar los materiales volátiles de los no volátiles. En la evaporación y en el secado, normalmente el objetivo es obtener el componente menos volátil; el componente más volátil, casi siempre agua, se desecha.

Sin embargo, la finalidad principal de la destilación es obtener el componente más volátil en forma pura. (Holland, 1981)

A. Destilación a Presión Reducida

Es un montaje muy parecido a los otros procesos de destilación con la salvedad de que el conjunto se conecta a una bomba de vacío o trampa de agua.

Este método es tan efectivo como la destilación por vapor. Cuanto mayor es el grado de vacío, menor es la temperatura de destilación. Este proceso se usa normalmente en la industria para purificar vitaminas y otros productos inestables. Se coloca la sustancia en una placa dentro de un espacio en el que se ha hecho el vacío y se calienta. El condensador es una placa fría, colocada tan cerca de la primera como sea posible. La mayor parte del material pasa por el espacio entre las dos placas, y por lo tanto permite destilar líquidos a temperaturas más bajas debido que la presión es menor que la atmosférica con lo que se evita en muchos casos la descomposición térmica de los materiales que se manipulan.

El propósito de este método es separar una glicerina purificada del agua, sales e impurezas menores remanentes en la glicerina cruda.

B. Productos de la etapa de Destilación

Dependiendo del tipo de pureza que se necesite en la glicerina se puede obtener tres tipos distintos de glicerina:

- a. Glicerina de grado dental/medicinal (99.5%), que satisface las especificaciones de las farmacopeas.
- b. Glicerina de grado industrial, de alta pureza (99.2%), para ser utilizada en las industrias donde la alta pureza es esencial, como en la industria de explosivos. Algunas veces este destilado puede mejorarse, redestilándolo separadamente o mezclándolo con el destilado del primer caso para obtener glicerina grado dental/medicinal.
- c. Glicerina de más bajo porcentaje y poca pureza (90%), que puede venderse para diferentes usos industriales o, si la naturaleza y concentración de las impureza lo permite, redestilarlo. (Barnhurst et al 1990)

C. Condiciones de operación

Durante la destilación, varias reacciones indeseables tienden a ocurrir en los licores de la glicerina a ciertas temperaturas:

- a. Las impurezas grasas reaccionan con la glicerina para formar cantidades pequeñas de glicéridos, ésteres de glicerina.
- b. Las impurezas inorgánicas, principalmente sales férricas, catalizan la deshidratación intramolecular de la glicerina para formar la acroleína.
- c. La glicerina se polimeriza en reacciones aceleradas por materiales alcalinos, especialmente álcalis fuertes. (Barnhurst et al 1990)

d. Formación de los compuestos orgánicos de nitrógeno de residuos proteicos en la glicerina cruda. (Woollatt 1985)

Para minimizar la extensión de estas reacciones durante la destilación, se agregan dos sustancias químicas a la glicerina completamente cruda. Se agrega hidróxido de sodio (soda cáustica) para inhibir la reacción de esterificación (también puede utilizarse carbonato de sodio). Y se agrega Na_4EDTA (etilendiamintetraacetato-tetrasódico) para inhibir la deshidratación de glicerina a acroleína.

La descomposición del glicerol a compuestos altamente volátiles son pérdidas normalmente en el sistema del vacío. (Woollatt 1985)

Los ésteres, ácidos grasos y cuerpos nitrogenados volátiles disminuyen la calidad de los destilados en los cuales se condensan. Los poliglicéridos son sustancialmente no volátiles bajo condiciones de destilación; pero son indeseables porque representan una pérdida de glicerol.

Las reacciones de la condensación por las cuales los poliglicéridos son formados, no son reversibles y los acoplamientos del éter que contienen no están rotos bajo condiciones de destilación.

La formación de ésteres es una reacción equilibrada que es suprimida por la presencia de la soda cáustica en el destilador; y la formación del poliglicerol es catalizada por álcalis con soda cáustica.

Es por la tanto, importante realizar la destilación con poca soda cáustica en el destilador y que permitirá la producción de los destilados satisfactorios en lo que concierne al contenido de los ésteres y de los ácidos grasos (medidos por el equivalente de la saponificación, pero también afectar probablemente gusto y olor). Las condiciones físicas de la destilación son muy importantes. Aumentos del tiempo y temperatura en la cual, la glicerina se mantiene en el destilador aumentan la formación de poliglicéridos.

Hay una interacción entre las dos condiciones, de modo que con poco tiempo y alta temperatura pueda ser menos perjudicial que un rato más largo en una temperatura más baja. Condiciones físicas más severas también aumentan la influencia de catalizadores alcalinos, de modo que los álcalis suaves no puedan ser muy significativos si las condiciones físicas son suaves, pero lleguen a ser importantes cuando son más severos.

También se ha demostrado que con una glicerina cruda dada, el destilado es mucho más bajo en equivalentes de saponificación cuando la destilación es muy rápida. Algunos factores similares afectan probablemente la formación de cuerpos nitrogenados volátiles. La introducción de una cantidad pequeña de agua en el destilador, o con, la glicerina cruda puede también ayudar a suprimir la formación de poliglicéridos, aunque el agua se vaporiza rápidamente.

Bajo algunas condiciones, el uso de vapor directo ayuda a reducir la formación del éster. Cuando los destilados necesitan ser redestilados, es importante saponificar cualquier éster en él antes de la segunda destilación. Esto puede ser agitando el destilado caliente con aire después de la adición de la soda cáustica; y una cantidad conveniente de soda cáustica se necesita en el destilador durante la nueva destilación para suprimir la reformación de ésteres.

La formación de poliglicéridos es comúnmente una fuente importante de la pérdida de producción en la destilación de la glicerina; y puede ser útil estimar la cantidad en los residuos de los destilados, que a menudo se llaman colas.

D. Técnica para reducir la polimerización

La polimerización es la causa de la mayor pérdida de glicerina en la etapa de destilación. A medida que la destilación prosigue, como se mencionó antes, la sal preparada y el poliglicerol que se acumulan en el destilador, reducen la transferencia de calor en las superficies del serpentín de calentamiento y en algún punto la velocidad de polimerización excede la velocidad de vaporización.

E. Trimetileno glicol

Es importante aquí hacer varias anotaciones acerca del trimetileno glicol (TMG), un producto de la degradación microbológica de la glicerina.

- a. La presión de vapor del TMG es más alta que la de la glicerina.
- b. Puesto que la glicerina del primer receptor es de grado dental/medicinal, el TMG debe ser excluido del condensado que se colecta en el primer receptor.
- c. Puesto que la glicerina del segundo receptor es de grado industrial de alta pureza, y ya que algunos usuarios especifican límites bajos de TMG, se debe tener cuidado también en la colección de ésta fracción de destilado.

F. Principios de la vaporización

Tabla No. 1 Presión de vapor del glicerol puro

Temperatura ° C	Presión de vapor mmHg
120	0.75
130	1.35
140	2.45
145	3.2
150	4.3
155	5.5
160	7.4
165	9.2
170	1.5
175	14.7
180	18.5
190	29
200	45

(Barnhurst et al 1990)

$P_G + P_W = P_T$ donde P_G es la presión de vapor del glicerol, P_W es la presión del vapor de agua, y P_T es la presión total en el destilador. La presión del vapor del glicerol en equilibrio con un licor destilado es más baja que la del glicerol puro en la misma temperatura, debido a la elevación del punto de ebullición debido a las sustancias disueltas. Esta elevación varía con la composición del licor destilado, que, alternadamente, varía con la composición de la glicerina cruda alimentada y del grado de la concentración que se ha alcanzado.

La glicerina cruda contiene una proporción pequeña de agua; en algunos destiladores ésta se quita con un deshidratador preliminar, pero en otros entra al vaporizador principal, en este caso contribuye al vapor directo. (Barnhurst et al 1990)

G. Filtración al Vacío

La filtración es una de las operaciones farmacéuticas más utilizadas en la industria farmacéutica y cosmética, principalmente cuando se trabaja con preparados líquido y gaseoso.

La filtración a vacío es una técnica para separar un producto sólido de un solvente o mezcla de reacción líquida. La mezcla de sólido y líquido se vierte a través de un papel de filtro en un embudo Buchner. El sólido se retiene en el filtro y el líquido es arrastrado a través del embudo hacia el frasco colocado debajo, por un vacío que se crea en este último.

En la industria farmacéutica se hace uso de los dos tipos de filtros: los de simple clarificación y los bacteriológicos o filtración esterilizante, unas veces en forma aislada y en otras, combinada.

H. Blanqueado de Glicerina

El propósito de la etapa de acabado es blanquear la glicerina destilada con carbón activado para mejorar el color, olor y sabor, cuanto sea necesario. El producto de esta etapa del proceso es llamado glicerina terminada. (Barnhurst et al 1990)

5. Especificaciones de Calidad de la Glicerina (USP) y pruebas analíticas (USPXXIV)

A. Estándar de Referencia USP: Glicerina USP RS. Hexilen-Glicol USP RS.

B. Color: Es positivo cuando visto en contra de una superficie blanca en un tubo de comparación de 50mL, y no es más oscuro que el color del estándar hecho al diluir 0.40mL de cloruro férrico CS con agua hasta aproximadamente 50mL, en un tubo del mismo diámetro y color que el que contiene la glicerina.

C. Identificación:

a: Absorción Infrarrojo.

b: Preparar una solución de identificación al diluir una porción de solución test (obtenida del test de pureza cromatográfica)

D. Gravedad Específica: No debe ser menor de 1.249

E. Residuos por ignición: Calentar 50g en un crisol de 100mL, hasta ignición, y permitir que se queme sin mayor aplicación de calor en un lugar libre de corrientes. Enfriar y humedecer el residuo con 0.5mL de ácido sulfúrico, calentar hasta peso constante, el cual no debe exceder de 5mg (0.01%)

F. Agua: Método I. No debe obtenerse más del 5.0%

G. Cloruros: Una porción de 7.0g muestra no más cloruro que el se encuentra en 0.10mL de Ácido clorhídrico 0.020N (0.001%)

H. Sulfatos: Una porción de 10g muestra no más sulfatos que los que se encuentran en 0.20mL de Ácido Sulfúrico 0.020N (0.002%)

I. Compuestos Clorinados: Pesar aproximadamente 5g, agregar 15mL de morfolina y conectarla a un condensador con reflujo gentil por 3Hrs. Limpiar el condensador con 10mL de agua, recibiendo el agua en el contenedor, cautelosamente acidificar con ácido nítrico. Transferir la solución a un tubo de comparación, agregar 0.50mL de nitrato de plata 0.10N, diluir con agua a 50.0mL y mezclar. La turbidez no debe ser mayor que el blanco, hecho de 0.20mL de ácido clorhídrico (0.003% de Cl)

J. Impurezas orgánicas volátiles: Proceder como indica el test de pureza cromatográfica. De los cromatogramas de la solución estándar y de la solución test obtenida, identificar y calcular el contenido, si se encuentra de cada una de las impurezas volátiles especificadas en la tabla I.

K. Ácidos grasos y ésteres: Mezclar 50g con 50mL de agua recién hervida y 5mL de hidróxido de sodio VS 0.5N. Calentar la mezcla por 5 minutos, enfriar, y agregar fenoltaleína TS, titular el exceso de álcali con ácido clorhídrico VS 0.5N. Hacer un blanco. No se deben consumir más de 1ml de hidróxido de sodio 0.5N.

L. Pureza Cromatográfica: Preparar una solución estándar con concentración conocida en agua con y 50µg de cloruro de metileno; 10µg de benceno, tricloetileno y 1,4-dioxano; 5µg de cloroformo; 30µg de Hexilen-glicol RS USP y 100µgde glicerina RS USP.

Preparar una solución test al transferir 1.0g de glicerina cuidadosamente pesada y disolver con agua, hasta 10mL, mezclar. Para realizar la medición se toman volúmenes iguales de la solución estándar y la solución test (1 µL) y se inyectan al cromatógrafo. Se miden los picos.

M. Ensayo: Preparar una solución de peryodato de sodio al disolver 60g de metaperyodato de sodio en suficiente agua con 120mL de ácido sulfúrico 0.1 N para hacer 1000mL. No calentar para disolver. Si la solución no es clara, es necesario filtrar. Guardar la solución en un recipiente resistente a la luz. Luego pipetear 10mL de la solución y diluir hasta 250mL y mezclar. A 550mg de glicerina disolverla en 50mL de agua, dejarla reposar por 30min, luego agregar a cada una 5mL de ácido clorhídrico y 10mL de yoduro de potasio TS, y mezclar. Dejar reposar por 5 minutos, agregar 100mL de agua y titular con tiosulfato de sodio 0.1N agitando constantemente, y agregar 3mL de almidón mientras el punto final se acerca. El volumen requerido de tiosulfato de sodio 0.1N requerido para la mezcla de glicerina-peryodato debe estar entre 0.750-0.765.

Transferir 400mg de glicerina cuidadosamente pesado a un beacker de 600mL, diluir con 50mL de agua, agregar azul de bromotimol TS, y acidificar con ácido sulfúrico 0.2N para llevarlo a un color verde a amarillo grisáceo. Neutralizar con hidróxido de de sodio 0.05N para dar un color azul en el punto final, libre de coloración verde.

13.2 ANEXO 2 CÁLCULOS PARA LA NEUTRALIZACIÓN DE GLICERINA

➤ De la titulación se obtuvieron los siguientes volúmenes

$$1 = 1.3 \text{ ml}$$

$$2 = 1.2 \text{ ml}$$

$$3 = 1.6 \text{ ml}$$

X = 1.36 ml de HCl 0.1 N consumidos en la titulación

$$1.36 \text{ ml} \times \frac{0.1 \text{ mol}}{\text{L}} \times 0.00136 \text{ L} = 1.36 \times 10^{-4} \text{ mol HCl}$$

$$1.36 \times 10^{-4} \text{ mol HCl} = 1.36 \times 10^{-4} \text{ mol KOH}$$

➤ Moles de HCl necesarios para neutralizar 500 ml de glicerina

$$\frac{1.36 \times 10^{-4} \text{ mol HCl}}{1 \text{ ml}} \times 500 \text{ ml} = 0.068 \text{ moles de HCl}$$

➤ mL de HCl necesarios para neutralizar 500 ml de glicerina

$$0.068 \text{ moles HCl} \times \frac{1 \text{ L}}{1 \text{ mol}} = 0.068 \text{ L HCl} = 68 \text{ mL HCl}$$

13.3 ANEXOS 3

QuickTime™ and a
TIFF (LZW) decompressor
are needed to see this picture.

Fig. 1 Neutralización de glicerina

QuickTime™ and a
TIFF (LZW) decompressor
are needed to see this picture.

Fig. 2 Destilación a presión reducida

QuickTime™ and a
TIFF (LZW) decompressor
are needed to see this picture.

Fig.3 Glicerina impura sin destilar

QuickTime™ and a
TIFF (LZW) decompressor
are needed to see this picture.

Fig. 4 Glicerina destilada y blanqueada

María José Orantes Letrán
Estudiante Química Farmacéutica

Lic. Erick Estrada Palencia
Asesor

Lcda. Lucrecia Peralta de Madriz
Revisora

Lic. Estuardo Serrano M.A.
Director de Escuela
Química Farmacéutica

Dr. Oscar Manuel Cobar Pinto
Decano
Facultad de Ciencias Químicas y Farmacia