



*“Una red de centros tecnológicos para desarrollar una biorefinería a base de algas”*

EFA037/15

Diseño y Validación del proceso de purificación de la glicerina a escala de laboratorio

Acción 4. Actividad 4.3

20/12/2017

Título de Informe	JUSTIFICACIÓN ACTIVIDADES DE TECNALIA EN PROYECTO CYCLALG. 2016
Versión	V161117
Responsable del Entregable	Olga Gómez de Miranda Nombre entidad TECNALIA
Actividad	Acción 4 Actividad 4.3
Autor	Nombre y apellidos Olga Gómez de Miranda
Colaborador/es	All partners
Referencia	EFA037/15
Programa	Programa INTERREG V-A España-Francia-Andorra POCTEFA 2014-2020
Fecha de comienzo del Proyecto	01/06/2016
Duración	36 meses
Jefe de Filas	NEIKER-Instituto Vasco de Investigación y Desarrollo Agrario

## RESUMEN

Durante la anualidad 2017, TECNALIA ha llevado a cabo los procesos de purificación necesarios sobre la corriente de residuo suministrada por CATAR para extraer glicerol lo suficientemente puro como para que pueda ser empleado en la síntesis de productos derivados de interés comercial.

Estos tratamientos han consistido, por una parte, en la puesta a punto de un proceso de electrodiálisis, que ha permitido eliminar el contenido salino en el medio en un 95% aproximadamente y, por otra parte, se han probado distintos tratamientos para eliminar el contenido de la materia orgánica no glicerínica (MONG) presente en la corriente de residuo R3. Entre los diferentes tratamientos que se han utilizado cabe destacar: extracción líquido-líquido con diversos disolventes, destilación a vacío, tratamiento con zeolitas, y filtración con membranas de nano-filtración. De todos ellos, el más eficaz ha resultado ser el de nanofiltración. Una vez purificado, dicho glicerol puede servir como reactivo para la obtención de intermedios (carbonato de glicerol) y derivados (polioles) que son de interés en diferentes ámbitos comerciales, como es la producción de adhesivos.

El proyecto ha sido cofinanciado al 65% por el Fondo Europeo de Desarrollo Regional (FEDER) a través del Programa Interreg V-A España-Francia-Andorra (POCTEFA 2014-2020). El objetivo del POCTEFA es reforzar la integración económica y social de la zona fronteriza España-Francia-Andorra. Su ayuda se concentra en el desarrollo de actividades económicas, sociales y medioambientales transfronterizas a través de estrategias conjuntas a favor del desarrollo territorial sostenible.

## INDICE

1	ACTIV 4.3 VALORIZACIÓN INTEGRAL DE LA GLICERINA PARA LA OBTENCIÓN DE POLIOLES Y SU EMPLEO EN LA FORMULACIÓN DE DIFERENTES PRODUCTOS (ADHESIVOS) EN EL SECTOR DEL CALZADO.....	4
1.1	Caracterización inicial del glicerol.....	5
1.1.1	Eliminación de disolvente.....	5
1.1.2	Análisis por infrarrojo FTIR.....	6
1.1.3	Pruebas de caracterización inicial de glicerol.....	6
1.2	Purificación de la glicerina cruda generada en el proyecto CYCLALG.	8
1.2.1	Eliminación del contenido de cloruros mediante electrodiálisis (ED).	8
1.2.2	Eliminación de otra materia orgánica no glicerinosa (MONG) presente en R3.....	10

# 1 ACTIV 4.3 VALORIZACIÓN INTEGRAL DE LA GLICERINA PARA LA OBTENCIÓN DE POLIOLES Y SU EMPLEO EN LA FORMULACIÓN DE DIFERENTES PRODUCTOS (ADHESIVOS) EN EL SECTOR DEL CALZADO

A continuación, se describen los trabajos realizados por TECNALIA dentro del proyecto Cyclalg referidos a las actividades correspondientes a la anualidad del 2017.

Inicialmente se recuerda cual es el ciclo global de valorización de la biomasa algal propuesto en el proyecto Cyclalg. Dicha biomasa es producida por CATAR quien la saponifica para posteriormente obtener los compuestos oleicos (ésteres metílicos) y un residuo que convenientemente tratado posteriormente se valoriza. La fracción que contiene los jabones y derivados de aceites se extrae para su posterior valorización como biodiesel. Por su parte, hay otra fracción residual que contiene fundamentalmente agua, glicerol, sales y una mezcla de sustancias orgánicas de naturaleza no identificada. Esta fracción es la que ha tratado TECNALIA para purificar el glicerol contenido en ella y producir compuestos de valor comercial a partir del mismo. El esquema global del proceso es el que se muestra en la Figura 1.

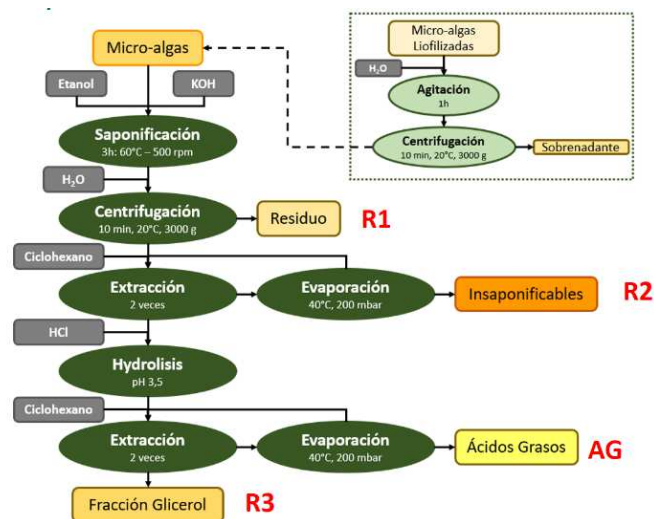


Figura. 1. Protocolo extracción de aceites puesto a punto en el proyecto Cyclalg.

TECNALIA ha recibido un residuo R3 de CATAR que contiene la fracción glicerínica obtenida de los procesos de extracción de aceites a partir de microalgas. Este residuo se recepciona de dos formas distintas (2 tipos de lotes diferentes). El primero se denomina **concentrado**, y es porque CATAR ha eliminado previamente el etanol presente en el medio, y el otro se encuentra **sin tratar**. Este último consiste en un tipo de residuo tal y como se obtiene del protocolo de extracción de aceites mostrado en la Figura 1.

Primeramente, TECNALIA ha procedido a la realización de una caracterización general del residuo R3 para conocer su naturaleza.

## 1.1 Caracterización inicial del glicerol

### 1.1.1 Eliminación de disolvente

Se ha llevado a cabo la eliminación del disolvente (principalmente agua) del residuo R3, mediante destilación a vacío en rota vapor. De esta forma, se ha ido reduciendo progresivamente el vacío hasta valor máximo (aprox. 10 mbar) y a la vez aumentando secuencialmente la Temperatura (hasta aproximadamente 60-65°C),

Como resultado se ha obtenido un sólido gomoso de color marrón (Figura 2) que está compuesto por el glicerol y el resto de materia orgánica no glicerínica (MONG) que no ha sido eliminada con ciclohexano en el tratamiento de extracción de aceite algal. La naturaleza del resto de compuestos que acompañan al glicerol es desconocida. Atendiendo al origen y procesado previo de la muestra, podría tratarse de polisacáridos y azúcares, diferentes tipos de péptidos, o incluso restos de compuestos oleosos (pueden ser tanto ácidos grasos, como mono-glicéridos o di-glicéridos no extraídos convenientemente en la etapa anterior). De cualquier manera, el examen visual de la muestra de R3 una vez eliminado el disolvente ya muestra que es muy diferente al correspondiente a la glicerina comercial purificada.



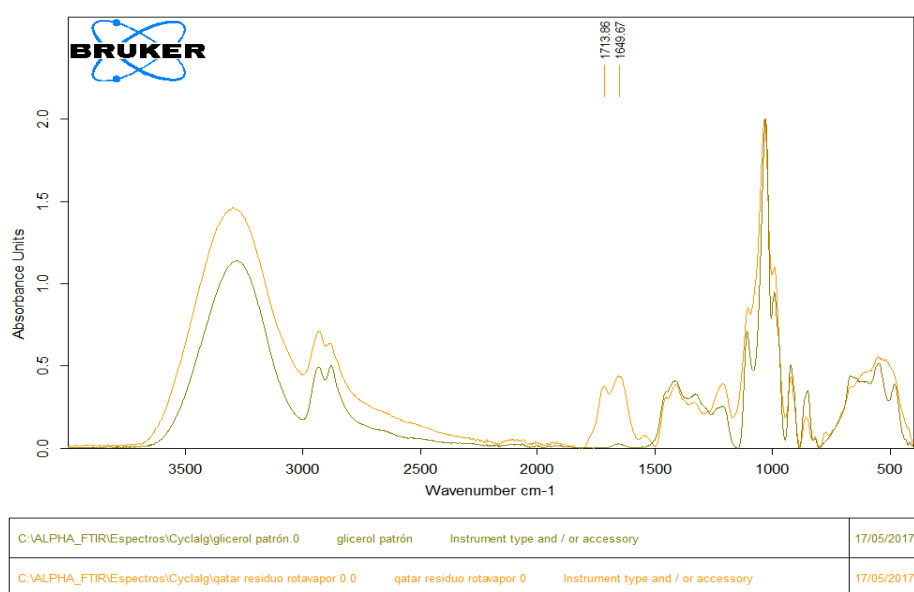
**Figura 2.** Imagen de glicerina comercial (izquierda), residuo tras eliminación del disolvente (derecha).

## 1.1.2 Análisis por infrarrojo FTIR

Además, se han realizado los análisis por infrarrojo del residuo obtenido en ambas muestras: muestra sin tratar (con etanol) y muestra concentrada (con etanol)) tras la eliminación del disolvente mediante evaporación a vacío. Se comprueba que en ambos casos se obtienen espectros muy similares,

Éstos se comparan con el espectro correspondiente a un patrón de glicerol comercial. Se observan picos diferentes a  $1700-1750\text{ cm}^{-1}$ . Puede tratarse de grupos éster o ácidos grasos libres que permanecen de forma de traza en las muestras.

También hay un pequeño pico sobre  $1600-1650\text{ cm}^{-1}$  que puede corresponder a insaturaciones de compuestos que contengan grupos.  $\text{CH}=\text{CH}-$ . La presencia de compuestos distintos al glicerol que también presente grupos  $-\text{OH}$  (propios de azúcares) no se puede evidenciar por análisis infrarrojo, ya que quedan enmascarados por la señal que emiten los  $-\text{OH}$  del propio glicerol. En la Figura 3 se muestran los espectros FTIR comparados de un patrón comercial de glicerol, y del sólido del residuo R3.



Page 1 of 1

Figura 3. Comparación del espectro obtenido por FTIR para glicerol comercial (verde) con sólido de residuo R3.

## 1.1.3 Pruebas de caracterización inicial de glicerol

Con objeto de definir con mayor exactitud en qué consiste el residuo R3, éste es sometido a una serie de pruebas de caracterización que se listan a continuación:

- Medida del pH (Phmeter GLP21 Crison),
- Conductividad (Conductimeter GLP31 Crison),
- Determinación del porcentaje en sólido y porcentaje en pérdida de masa del disolvente (por pesada antes y después de la evaporación a vacío del disolvente).
- Contenido de glicerina en el sólido y contenido de glicerina en el residuo R3 sin evaporar (ambos determinados por HPLC Modelo; Varian 920-LC).
- Concentración de cloruros (determinado por argentometría, por valoración de los cloruros con  $\text{AgNO}_3$  utilizando  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  como indicador).

En la siguiente tabla se recogen los resultados obtenidos en las dos muestras objeto de estudio en esta fase del proyecto CYCLALG:

**Tabla 1.** Caracterización inicial de las dos muestras de glicerol suministradas por CATAR

Propiedad	R3 concentrado (Muestra sin etanol)	R3 sin tratar (Muestra con etanol)
pH	2,84 (19°C)	3,79 (19°C)
Conductividad (mS/cm)	36,9 (20,6°C)	2,1 (20,1°C)
% Sólido	4,15	0,73
% Pérdida de masa al destilar a vacío	95,85	99,27
% Glicerina en el sólido (HPLC)	14,08	16,27
% Glicerina en el producto inicial sin evaporar (HPLC)	0,64	0,13
Concentración de Cloruros (g/L)	11,4	2,2

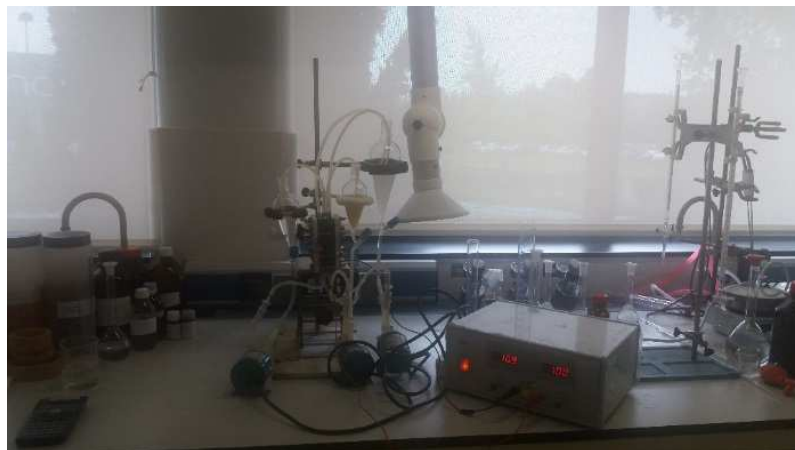
## 1.2 Purificación de la glicerina cruda generada en el proyecto CYCLALG.

### 1.2.1 Eliminación del contenido de cloruros mediante electrodiálisis (ED).

El fundamento del proceso es el siguiente: bajo la acción de un campo eléctrico (E) continuo, las sustancias ionizadas disueltas en el glicerol pasan selectivamente a través de una membrana de intercambio iónico hacia el ánodo/cátodo de una celda de electrodiálisis.

En este caso, en el proceso no es necesario diluir la muestra ya que el residuo R3 presenta una conductividad suficiente para asegurar la movilidad de los iones  $\text{Cl}^-$  hacia las membranas correspondientes.

En la Figura 4 se muestra el montaje experimental empleado para la eliminación de  $\text{Cl}^-$  del residuo R3.



**Figura 4.** Esquema de proceso de electrodiálisis y montaje para el tratamiento glicerol proveniente de microalgas.

A continuación, se describe un proceso prototipo optimizado para la eliminación del contenido de  $\text{Cl}^-$  de una muestra de Residuo R3.

Se prepara un sistema con dos compartimentos exteriores que contienen una disolución de lavado de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de concentración 30 g/L. Esta disolución sirve exclusivamente para mantener los electrodos en correcto estado, y que no haya degradación de los mismos. El volumen de esta disolución es de 200 mL.

A su vez se preparan 100 mL de una disolución de KCl de concentración 10g/L que ha de circular por el compartimento "*concentrado*", Esta disolución se enriquece en iones  $\text{Cl}^-$  que atraviesan la membrana de



electrodiálisis provenientes de una disolución de volumen equivalente que contiene el glicerol diluido. Dicha disolución va perdiendo iones  $\text{Cl}^-$  hasta que ésta se encuentra libre de ellos mientras circula a través del compartimento "diluido" y pasa de tener una concentración de cloruros de 11 g/L hasta un valor de 0,205 g/L. En la Figura 5 se muestra un breve esquema del proceso.

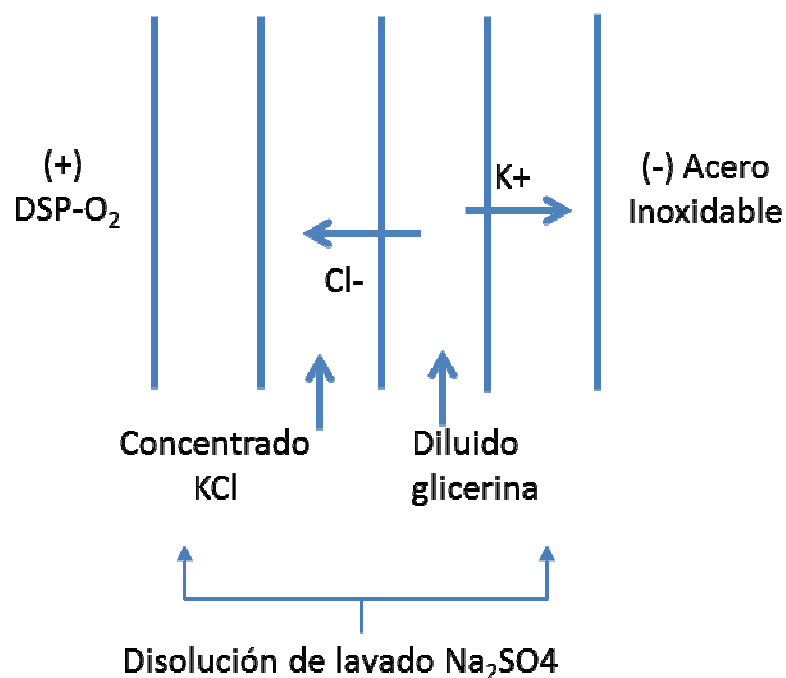


Figura 5. Esquema del proceso de electrodiálisis aplicado al residuo R3.

Por su parte, en el rectificador se mantiene constante la Intensidad (I) en 1A. y se deja que el potencial (V) evolucione hasta su valor máximo (30Voltios). A partir de ahí, la Intensidad va disminuyendo a medida que lo hace la concentración de  $\text{Cl}^-$  que migra hacia el ánodo, observándose un descenso en la conductividad del departamento diluido desde 36,9 mS/cm (valor inicial) hasta llegar a un valor mínimo de 0,648 mS/cm, donde la Intensidad de corriente es prácticamente nula. Como ya se ha mencionado, la concentración final de  $\text{Cl}^-$  en el medio es de 0,2 g/L, lo que se traduce en una reducción de estos iones superior al 95%.

En la Tabla 2 se resumen los parámetros empleados en el proceso de electrodiálisis del residuo R3.

Tabla 2. Parámetros de operación empleados en electrodiálisis de residuo R3.

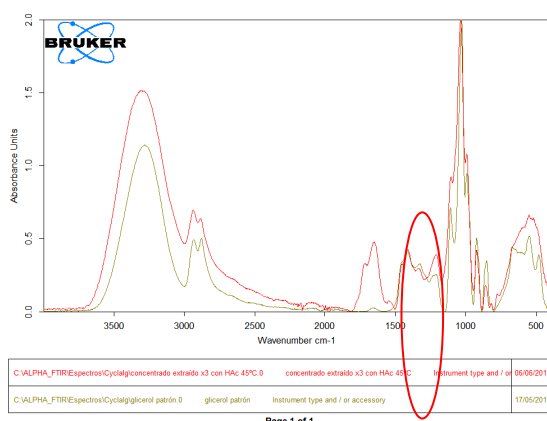
Cátodo	Acero Inoxidable
Ánodo	DSA-02
Membrana catiónica	AMX
Membrana aniónica	CMX
Intensidad (A)	1
DC (A/m <sup>2</sup> )	500
Área de membrana (cm <sup>2</sup> )	20
Distancia intermembrana (cm)	3,3
Compartimento conct. KCl (g/L)	10
Compartimento diluido	Residuo R3 conc
Disolución de lavado Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (g/L)	30

## 1.2.2 Eliminación de otra materia orgánica no glicerínosa (MONG) presente en R3

### 1.2.2.1 Extracción Líquido/Líquido con disolventes

Una vez se ha conseguido eliminar el contenido de cloruros del medio, los esfuerzos se centran en separar el glicerol de otra materia orgánica presente en la disolución de Residuo R3.

En un inicio se prueba la técnica de extracción Líquido-Líquido con disolventes para separar componentes de diferente polaridad. Este proceso ha de permitir aislar compuestos polares como el glicerol de otros apolares (principalmente derivados de moléculas de triglicéridos del aceite algal),



**Figura 7.** Extracción de residuo R3 con acetato de etilo. Comparación de espectros FTIR entre glicerol comercial y muestra de residuo R3 sometida a extracción con acetato de etilo.

Inicialmente, se prueba a extraer las impurezas presentes en la disolución acuosa de R3 con acetato de etilo. Se ha elegido este disolvente porque presenta una solubilidad muy baja con el glicerol del (9% i). Se espera que el acetato de etilo disuelva las impurezas presentes en R3, no así el glicerol que debería quedarse en la Fase acuosa.

Tras 3 lavados consecutivos a 45°C al residuo R3, fase acuosa se observa más limpia que al principio del tratamiento. Sin embargo, tras destilar el agua y hacer un espectro IR al sólido se observa que las impurezas del glicerol no se han eliminado. Se sospecha que puedan pueda tratarse de sustancias de naturaleza no oleica (azúcares, proteínas...)

De cualquier manera, se han probado con diferentes disolventes con el objetivo de comprobar si se puede re-extraer la materia orgánica no glicerol. De esta forma, se han utilizado desde ciclohexano (ya empleado en los procesos previos de extracción del aceite algal), y compuestos algo más polares, pero que no sean solubles con el glicerol.

Los disolventes probados en la extracción Líquido-Líquido de R3 han sido:

- Cloroformo
- Acetona
- Dietil éter
- Dioxano
- Heptano
- Ciclohexano

Los resultados son iguales para las muestras de R3 sin tratar y R3 concentrado extraídas con distintos disolventes. Se observa que los disolventes no consiguen disolver ninguna de las impurezas presentes en R3. Ante la sospecha de que la materia que acompaña al glicerol en R3 no sea de procedencia oleica, se ha sometido este residuo a un análisis por HPLC para evidenciar de manera cualitativa la presencia de algún compuesto relacionado principalmente con azúcares. Resulta complicado determinar con exactitud la composición del Residuo 3 dado que se trata de una mezcla muy heterogénea. Sin embargo, parece claro que también hay presentes azúcares simples como glucosa y

sacarosa, aunque otras sustancias son más difíciles de determinar dado que aparecen a un tiempo de retención que puede corresponder a más de un compuesto.

El método empleado para el análisis de las muestras de R3 por HPLC es el siguiente:

- Equipo: HPLC VARIAN
- Columna: Aminex HPX-87
- Detector: Índice de refracción
- Velocidad de flujo: 0,7mL/min
- Temperatura de la columna: 65°C
- Temperatura del detector: 50°C
- Fase móvil: 0,01N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
- Patrón interno: Ácido oxálico.

### *1.2.2.2 Destilación a vacío.*

La destilación es la tecnología aplicada para la purificación de glicerol obtenido como co-producto en la síntesis de biodiesel procedente de aceites. El proceso consiste en evaporar el glicerol de la corriente residual en la que se encuentra para recogerlo puro en el condensador de destilado. Dado que este glicerol se encuentra principalmente contaminado por la presencia de sales inorgánicas procedentes de la neutralización del catalizador, el proceso puede llevarse a cabo a presión atmosférica y altas temperaturas.

Sin embargo, el glicerol contenido en R3 se encuentra acompañado por numerosas sustancias orgánicas de naturaleza hidrocarbonada. Es importante que la temperatura de destilación sea lo mínima posible para evitar reacciones secundarias de oxidación en las que participan otras sustancias que acompañan al glicerol. (p.ej. Es conocido que la temperatura de caramelización de los azúcares ronda los 150°C.)

Por esta razón, se calcula la temperatura hipotética que correspondería aplicar a una muestra de Residuo R3 para evaporar el glicerol en condiciones de máximo vacío (5 mbar). Así se determina que es necesario que la temperatura del medio sea de **130°C** para poder destilar el glicerol contenido en R3 a 5 mbar de presión.

Sin embargo, antes de alcanzar esta temperatura, la materia orgánica que acompaña al glicerol reacciona dando lugar a un sólido gomoso formado probablemente por oligómeros derivados de los azúcares. Queda evidenciado que la destilación no es una técnica apropiada para aislar el glicerol del resto de compuestos presentes en R3. No ha sido



posible destilar ningún compuesto antes de la formación de dicho sólido de manera que muy probablemente el glicerol haya reaccionado con el resto de la materia orgánica presente en R3 por acción de la temperatura.

**Figura 9.** Sólido obtenido tras someter a R3 a destilación a 5 mbar y 130°C durante 15 min. Masa inicial 200 mL.

### *1.2.2.3 Tratamiento con adsorbentes*

Existen diferentes referencias bibliográficas (*Pat US 6,603,048 B1, 2003 du Pont. y Environmental Technology Vol 30, No. 5, 14 April 2009, 505-510*) que recogen la utilización de zeolitas y otros adsorbentes para la separación de glicerol de otros azúcares presentes en el medio de cultivo. Las propiedades de adsorción de los diferentes sólidos se fundamentan en interacciones de diferente índole con los grupos -OH del soluto.

En este apartado se han probado diferentes adsorbentes para retener selectivamente el glicerol con respecto a los otros compuestos presentes en el residuo R3. De esta forma, se han probado zeolitas naturales, zeolita ZSM5, zeolita Y660 y zeolita Y720, y los tamices moleculares Tonsil 570, y Tonsil 300. La zeolita Y720 se ha probado también sometiéndola a un tratamiento de acondicionamiento, el cual ha consistido en calcar el sólido a 600°C durante 3h.

El procedimiento experimental ha consistido en mantener los sólidos adsorbentes en contacto con la disolución de residuo R3 durante 24h en un sistema con agitación orbital. Seguidamente, se ha procedido a recuperar el sólido por filtración y lavarlo. Se ha tomado una muestra de disolución para su análisis por HPLC, técnica con la que se ha de determinar si ha desaparecido o no el pico correspondiente al glicerol

(esto ocurrirá si éste ha sido adsorbido por el sólido). A su vez, los sólidos adsorbentes se han mantenido en contacto con una disolución de agua/etanol (10%) otras 24h para la desorción de la materia orgánica presente en el interior de los poros.

Los análisis de HPLC tanto de la disolución R3 después del tratamiento con los adsorbentes, como de la disolución etanólica utilizada para desorber el glicerol, indican que el tratamiento no ha tenido éxito, probablemente porque se trata de disoluciones demasiado diluidas para que se evidencie la eficacia de los distintos sólidos.

#### *1.2.2.4 Nanofiltración*

En esta estrategia de purificación, se intenta purificar el glicerol con membranas de nanofiltración con tamaño de poro de corte de 200 Daltons. Se espera conseguir que el glicerol permee (pase a través de los poros de la membrana), quedando retenidas el resto de impurezas de mayor tamaño que no pueden atravesar los poros de la misma.

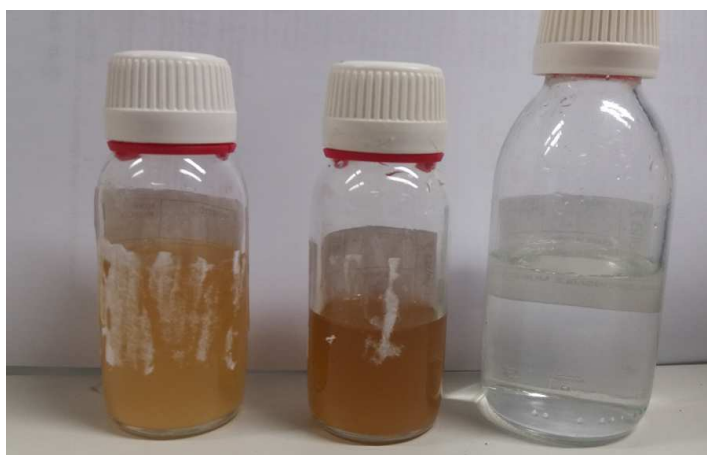
Primeramente, el residuo R3 (tanto concentrado como sin concentrar) se somete a un proceso de filtración tradicional para eliminar la presencia de sustancias de mayor tamaño que se encuentran en suspensión en la corriente de residuo R3. Esto ha de evitar el taponamiento demasiado rápido de las membranas.

Para las pruebas de nanofiltración se han probado dos membranas:

- MPF34
- SR3D

Ambas se han probado a temperatura ambiente, una presión de 25 bar y con un volumen de alimentación de 100 mL.

En ambos casos se observa que el glicerol atraviesa preferiblemente la membrana, quedando otros compuestos de mayor peso molecular retenidos. En la Figura 10 se muestra la apariencia de una muestra de residuo R3 tratado con membranas de filtración (bote derecha) comparado con otros dos de residuo R3 (concentrado, izquierda) y R3 sin tratar (centro).



**Fig 10.** Comparación de residuo R3 después de ser tratado con membranas de nanofiltración.

Dado que los dos tipos de membrana funcionan de manera similar, a continuación, se muestran los resultados de purificación de glicerol con la membrana MPF34.

**Tabla 3.** Valores de concentración de glicerol en el permeado y retenido tras someter al Residuo R3 a tratamiento con la membrana de nanofiltración MPF34.

	Conc. Inicial (100 mL)	Conc. Retenido (26 mL)	Conc. Permeado (68 mL)
[Glicerol] (mg/L)	6638	11349	4412
[Glicerol] (g)	0.7	0.3	0.3
[Glucosa] (mg/L)	1970	12600	735
[Glucosa] (g)	0.5	0.3	0.15

Puede comprobarse que las membranas de nanofiltración son eficaces en la purificación de una disolución que contiene glicerol y otros azúcares, sin embargo, retienen parte del glicerol de partida, de manera que la cantidad recuperada, si de inicio ya era escasa, ahora lo es aún más.

## CONCLUSIONES:

- ❑ En la glicerina cruda procedente del proceso de extracción y saponificación de ácidos grasos presentes en las microalgas, el glicerol se encuentra mezclado (aparte de otras posibles sustancias) con otros compuestos de naturaleza similar. Se han empleado diferentes estrategias de purificación. Estudiadas 4 técnicas para obtener un glicerol con la mayor pureza posible.
  - ✓ Extracción L-L,
  - ✓ ✓ Adsorción con zeolitas
  - ✓ Destilación,
  - ✓ ✓ Nanofiltración
- ❑ El aislamiento de glicerol puro en el residuo es complicado por su baja concentración y porque se encuentra acompañado por otros compuestos de estructura y comportamiento similar, por lo que no es efectiva la extracción L-L.
- ❑ La destilación tampoco resulta una técnica adecuada ya que el glicerol reacciona con las demás sustancias antes que destilar.
- ❑ Las zeolitas (previamente calcinadas) no adsorben suficiente cantidad de glicerol para que pueda ser cuantificable.
- ❑ La nanofiltración consigue concentrar parcialmente el glicerol, pero se pierde una parte importante en el proceso.
- ❑ La cantidad de glicerol encontrada en el residuo R3 es demasiado baja para considerar su valorización comercial. A la vista de los resultados obtenidos, se puede concluir que cuesta más su purificación y transformación que el propio valor del glicerol. Se da por concluida la tarea de purificación de la glicerina cruda

---

<sup>i</sup> [http://www.aciscience.org/docs/Glycerine\\_-\\_an\\_overview.pdf](http://www.aciscience.org/docs/Glycerine_-_an_overview.pdf)