



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL
Facultad de Ingeniería y Ciencias Hídricas

**GLICEROL, RESIDUO DE LA PRODUCCIÓN DE
BIODIESEL: POSIBLES ALTERNATIVAS COMO
MATERIA PRIMA PARA PRODUCTOS DE MAYOR
VALOR AGREGADO**

Natalia Lorena Polich

Trabajo Final remitido al Comité Académico de la Maestría
como parte de los requisitos para la obtención
del grado de
MAGÍSTER EN GESTIÓN AMBIENTAL
de la
UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL

2019

Comisión de Posgrado, Facultad de Ingeniería y Ciencias Hídricas, Ciudad Universitaria, Paraje "El Pozo",
S3000, Santa Fe, Argentina



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL
Facultad de Ingeniería y Ciencias Hídricas

**GLICEROL, RESIDUO DE LA PRODUCCIÓN DE
BIODIESEL: POSIBLES ALTERNATIVAS COMO
MATERIA PRIMA PARA PRODUCTOS DE MAYOR
VALOR AGREGADO**

Natalia Lorena Polich

Director:

Dra. Ester Chamorro

UTN - FRRe

Co-director:

Dr. Carlos Martín

UNL - FICH

Jurado Evaluador:

Dr. Raúl N. Comelli

UNL - FICH

Mag. Marta Arquier

UTN - FRRe

Mag. Daniela García

UNL - FICH

2019



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL
Facultad de Ingeniería y Ciencias Hidricas

Santa Fe, 29 de abril de 2019.

Como miembros del Jurado Evaluador de la Tesis de Maestría titulada "*Glicerol, residuo de la producción de Biodiesel: posibles alternativas como materia prima para productos de mayor valor agregado*", desarrollada por la Ing. Natalia Lorena POLICH, certificamos que hemos evaluado la Tesis y recomendamos que sea aceptada como parte de los requisitos para la obtención del título de Magister en Gestión Ambiental. La aprobación final de esta disertación está condicionada a la presentación de dos copias encuadernadas de la versión final de la Tesis ante el Comité Académico de la Maestría en Gestión Ambiental.

Dr. Raúl Comelli

Mag. Marta Arquier

Mag. Daniela García

Santa Fe, 29 de Abril de 2019.

Certifico haber leído esta Tesis preparada bajo mi dirección y recomiendo que sea aceptada como parte de los requisitos para la obtención del título de Magister en Gestión Ambiental.

Dr. Carlos Martín
Código de Tesis

Dra. Ester Chamorro
Directora de Tesis

*) La Mag. Marta Arquier participó por videoconferencia

Universidad Nacional del Litoral
Facultad de Ingeniería y
Ciencias Hídricas

Secretaría de Posgrado

Ciudad Universitaria
C.C. 217
Ruta Nacional Nº 258 - Km. 472,4
(3000) Santa Fe
Tel: (54) (0342) 4575 229
Fax: (54) (0342) 4575 224
E-mail: posgrado@fich.unl.edu.ar

DECLARACION DEL AUTOR

Esta Tesis ha sido remitida como parte de los requisitos para la obtención del grado académico Maestría en Gestión Ambiental ante la Universidad Nacional del Litoral y ha sido depositada en la Biblioteca de la Facultad de Ingeniería y Ciencias Hídricas para que esté a disposición de sus lectores bajo las condiciones estipuladas por el reglamento de la mencionada Biblioteca.

Citaciones breves de esta Tesis son permitidas sin la necesidad de un permiso especial, en la suposición de que la fuente sea correctamente citada. Solicitudes de permiso para la citación extendida o para la reproducción parcial o total de ese manuscrito serán concebidos por el portador legal del derecho de propiedad intelectual de la obra.

DEDICATORIA

“Porque vive en mi corazón y me guía siempre por el buen camino”

A mi ángel, ¡mi Mamá!

AGRADECIMIENTOS

Quisiera agradecer a la **Universidad Tecnológica Nacional** por beneficiarme con una beca Bicentenario de Investigación y Posgrado, por la cual hoy culmino la Maestría en Gestión Ambiental.

A mi Directora de Tesis, **Dra. Ester Chamorro**, por su tiempo, conocimientos, comprensión y fundamentalmente su invaluable apoyo para poder culminar esta etapa.

A mi Codirector, **Dr. Carlos Martín**, por los conocimientos transmitidos, por tiempo y dedicación para comunicarnos a la distancia.

A mis compañeros y amigos del **Centro de Investigación en Química Orgánica Biológica (QUIMOB)** de la Facultad Regional Resistencia donde llevé a cabo parte de la investigación, especialmente al **Ing. Alfredo Sequeira** por brindarme información y contactarme con los productores de biodiesel de la zona.

A los productores, técnicos y profesionales que accedieron a ser encuestados y entrevistados.

A mis amigas y colegas **Ing. Astrid Kühle** y **Mter. Rocío García** por su colaboración con la edición y por la mirada crítica.

A mi amiga y compañera de maestría **Prof. María Fernanda Alarcón**, por insistir continuamente, por contagiar las ganas, por el tiempo dedicado a aquellas primeras líneas, ¡Muchas Gracias!!!

Por último, pero no por ello menos importante, un profundo agradecimiento a quienes colaboraron para hacer esto posible: mi familia, que siempre me alentó; mis amigos, que me contuvieron, aconsejaron, apoyaron y soportaron.

Porque mis logros también son suyos...

RESUMEN

Numerosos cambios socioeconómicos, ambientales y políticos fueron determinantes para que el interés por el desarrollo de formas de energías alternativas y renovables se incrementara en los últimos años. Los biocombustibles para motores Diésel fueron una pieza fundamental en ese desarrollo y el aprovechamiento de materias primas generadas en la actividad agropecuaria local se convirtió en una alternativa ambiental y socioeconómica importante. Tanto es así que en la Provincia del Chaco, los productores agropecuarios han incursionado en la producción de biodiesel para el autoconsumo.

En el proceso de obtención de biodiesel por transesterificación se genera glicerina como subproducto de reacción. Esta glicerina se presenta con muchas impurezas como agua, metanol, restos de catalizador, sales inorgánicas, jabones, ácidos grasos libres, residuos de materias primas y metilésteres, por lo que es comúnmente llamada “glicerina cruda”.

La glicerina cruda puede ser refinada y comercializada para diversos fines, pero este refinamiento es muy costoso como para ser soportado por aquellos pequeños productores que elaboran biodiesel a pequeña escala, por lo que es acumulada en la mayoría de las plantas elaboradoras de biodiesel generando un residuo en vez de un producto aprovechable. Por ello, el **objetivo general de esta tesis es el de proponer alternativas de uso de la glicerina producida en la obtención de biodiesel, por parte de los pequeños productores de la Provincia del Chaco.**

En una primera etapa se adquirieron datos primarios, a través de ensayos de laboratorio y encuestas a los productores Chaqueños de biodiesel e información secundaria, a través de fuentes bibliográficas, artículos en Internet, bases de datos de patentes, revistas científicas, etc., con lo que se elaboró un diagnóstico a partir del cual se identificaron y seleccionaron las alternativas de uso de la glicerina cruda. En una segunda etapa, se analizaron las distintas alternativas de aprovechamiento de la glicerina, utilizando varias herramientas de evaluación como las encuestas, la matriz FODA, la matriz de los doce principios de la Ingeniería Verde y finalmente la matriz cualitativa por puntos basada en factores ponderados. Como resultado se logró la jerarquización de las alternativas, teniendo en cuenta el área de estudio, la disponibilidad energética y los impactos al medio ambiente, encontrándose que el **uso de la glicerina cruda como suplemento alimenticio constituye la mejor opción, seguida de la utilización como fertilizantes del suelo y biogás.** Finalmente, dada la cantidad disponible de glicerina cruda se propuso un uso integral de la misma considerando las tres alternativas antes mencionadas.

El método de evaluación aplicado resultó apropiado para una estimación inicial de los diferentes usos de la glicerina cruda, aunque posteriormente requiere un análisis más detallado de la mejor opción donde se incluyan análisis de costos.

INDICE GENERAL

1. INTRODUCCION	1
1.1 GENERALIDADES	1
1.2 PROBLEMÁTICA ENERGETICA MUNDIAL.....	2
1.3 IMPACTO EN EL MEDIO AMBIENTE.....	4
1.4 BIODIESEL EN ARGENTINA	5
1.4.1 Producción de biodiesel.....	6
1.5 BIODIESEL	8
1.5.1 Generalidades	8
1.5.2 Obtención de biodiesel	9
1.6 GLICERINA	11
1.6.1 Generalidades	11
1.6.2 Aprovechamiento de la Glicerina	13
1.7 JUSTIFICACIÓN	14
2. OBJETIVOS	16
2.1 OBJETIVO GENERAL	16
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
2.3 HIPÓTESIS DE TRABAJO	16
3. ESTADO DEL ARTE.....	17
3.1 GENERALIDADES	17
3.1.1 Glicerina refinada o grado USP.....	17
3.1.2 Glicerina de calidad técnica.....	18
3.1.3 Glicerina cruda	18
3.2 PURIFICACIÓN DE LA GLICERINA CRUDA.....	19
3.3 ALTERNATIVAS DE USO DE LA GLICERINA CRUDA.....	20
3.3.1 Usos como combustible.....	21
Combustión directa.....	21
Combustión indirecta.....	22
Pirólisis	24
Bioetanol.....	25
Hidrógeno	25
Aditivo para combustibles (GTBE).....	26
3.3.2 Uso como fertilizantes	27

3.3.3 Usos como suplementos alimenticios.....	28
Suplemento alimenticio directo.....	28
Suplemento alimenticio indirecto (pellets).....	30
3.3.4 Usos como insumos para la industria química. Químicos finos.....	30
4. METODOLOGÍA.....	32
4.1 ÁREA DE ESTUDIO.....	32
4.1.1 Delimitación del espacio de análisis.....	33
4.2 DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	33
4.3 INVESTIGACIÓN CUALITATIVA.....	34
4.3.1 Método de búsqueda rápida.....	34
4.3.2 Análisis de documentos.....	35
4.3.3 Encuestas.....	35
4.3.4 Análisis FODA.....	36
4.3.5 Ingeniería Verde.....	37
4.3.6 Análisis Cualitativo.....	41
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	43
5.1 RESULTADOS EXPERIMENTALES.....	43
5.2 ANÁLISIS DE LAS ENCUESTAS.....	44
5.3 FODA.....	46
5.4 EVALUACIÓN CON HERRAMIENTAS DE INGENIERIA VERDE.....	51
5.5 ANALISIS CON EL MÉTODO CUALITATIVO POR PUNTOS.....	52
6. CONCLUSIONES.....	57
7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	58

LISTA DE TABLAS

Tabla 1: Principales propiedades físicas del glicerol. _____	12
Tabla 2 Especificaciones de calidad para cada grado de glicerina _____	13
Tabla 3: Resultados de caracterización de glicerina purificada. _____	43
Tabla 4: Matriz FODA propuesta _____	48
Tabla 5: Matriz Ingeniería Verde. Producción propia _____	52
Tabla 6: Matriz cualitativa por puntos. Producción propia _____	53

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Reacción global de transesterificación. _____	10
Figura 2: Forma estructural del glicerol _____	11
Figura 3: Usos de la glicerina a nivel mundial. _____	18
Figura 4: Localización de productores de biodiesel encuestados. _____	32
Figura 5: Cromatograma de glicerina purificada. _____	44
Figura 6: Producción media mensual de biodiesel _____	45

CAPITULO 1

INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCION

1.1 GENERALIDADES

Desde el siglo XX el uso de la energía de origen fósil ha sido necesario para el desarrollo socioeconómico de las diferentes regiones del mundo, pero también ha tenido impactos económicos y ambientales. Esta contradicción ha generado un espacio de estudio e investigación en muchos países del mundo que brindan diversos resultados sobre las reservas disponibles y la duración de las mismas, pero todas concuerdan en algo: el agotamiento de los combustibles fósiles es un hecho irrefutable.

Es por esto que en el mundo se están tomando medidas para mejorar la eficiencia energética, descubrir y utilizar nuevas fuentes de energía renovables y tecnologías energéticas más avanzadas y menos contaminantes. Es en este momento donde el tema de la bioenergía y, por ende, de los biocombustibles ha tomado significancia a nivel mundial.

En la evolución hacia un escenario energético futuro, los biocombustibles tomarán relevancia dentro de las ofertas energéticas, cuyo papel preponderante será reducir las emisiones de gases de efecto invernadero, aumentar la eficiencia energética y asegurar el suministro energético. Ante esta perspectiva surge el biodiesel como biocombustible alternativo (Morales, 2012).

El biodiesel es un combustible alternativo para motores diésel que se obtiene principalmente por una reacción de transesterificación de un triacilglicérido (presente en aceites vegetales o en grasas animales) con un alcohol. Esta reacción requiere de un catalizador, que puede ser tanto homogéneo como heterogéneo, básico o ácido, obteniéndose una mezcla ésteres metílicos (si se emplea metanol). Como producto secundario de la reacción de transesterificación se obtiene glicerol, en aproximadamente un 10% de la cantidad de aceite utilizado.

La creciente producción de biodiesel debido a la necesidad de contar con fuentes de energía alternativas, limpias y renovables trae aparejada también una gran producción del co-producto más importante de ese proceso, el glicerol. Este glicerol se presenta con muchas impurezas por lo que se denomina “glicerol crudo” o “glicerina cruda”, conteniendo sólo aproximadamente entre 50% y 60% de glicerol puro, y el resto consta de agua, metanol, restos de catalizador, sales inorgánicas, materiales orgánicos no glicerol (MONG), jabones, ácidos grasos libres, residuos de materias primas y metilésteres.

La glicerina cruda puede ser refinada y comercializada para diversos fines, pero este refinamiento es muy costoso como para ser soportado por aquellos pequeños productores que elaboran biodiesel a pequeña escala, por lo que es acumulada en la mayoría de las plantas

elaboradoras de biodiesel generando un residuo en vez de un producto aprovechable. Por ello, **el objetivo general de esta tesis es el de proponer alternativas de uso de la glicerina producida en la obtención de biodiesel, por parte de los pequeños productores de la provincia del Chaco.**

El documento se encuentra estructurado en siete capítulos, así: el primer capítulo contiene la introducción general, que va a dar una idea clara de la problemática energética mundial, su impacto en el medio ambiente, el surgimiento de los biocombustibles en el mundo y en Argentina. Posteriormente se encuentra la producción de biodiesel en Argentina, la clasificación de los productores, obtención de biodiesel e información sobre la glicerina. Finalmente, se halla la justificación del trabajo. En el segundo capítulo se presentan los objetivos general y específicos, y la hipótesis para el desarrollo del trabajo investigativo. En el tercer capítulo se encuentran los antecedentes o estado del arte, referidos a trabajos que han desarrollado aplicaciones de los distintos tipos de glicerina para obtener productos de mayor valor agregado. En el capítulo cuatro se presenta el proceso metodológico, en el que primeramente se determina el área de estudio, luego se describen las determinaciones experimentales, las técnicas de recolección de datos y el análisis cualitativo llevado a cabo. Seguidamente, en el quinto capítulo se encuentran los resultados de los ensayos experimentales preliminares, seguidamente se analizan las distintas alternativas de aprovechamiento de la glicerina, utilizando distintas herramientas de evaluación como las encuestas, la matriz FODA, la matriz de los doce principios de la Ingeniería Verde y finalmente la matriz cualitativa por puntos basada en factores ponderados. En el capítulo seis, se presentan las conclusiones del estudio y se propone la alternativa de uso de glicerina cruda más conveniente. Por último, en el capítulo siete se presentan las referencias bibliográficas.

1.2 PROBLEMÁTICA ENERGETICA MUNDIAL

La utilización de combustibles fósiles, principalmente el petróleo y sus derivados, fue el sustento energético del desarrollo industrial del siglo XX. El carácter no renovable de estos combustibles y las perspectivas de agotamiento de las reservas en un mediano plazo, unidos al crecimiento permanente y sostenido de la demanda, que acompaña el proceso de crecimiento económico y de consumo de los países, generan una situación indudablemente problemática a mediano plazo, y han impulsado, desde hace varias décadas, la investigación sobre fuentes de energía renovables (IICA & SAGPyA, 2005).

En el corto plazo, además, los acontecimientos políticos influyen fuertemente en el nivel de extracción de petróleo en los principales países con reservas, lo que afecta en forma

inmediata a los precios y a los costos de la producción agrícola, industrial y de servicios (IICA & SAGPyA, 2005). De hecho, cada aumento del precio del petróleo genera preocupaciones sobre su impacto y el crecimiento económico general.

En la actualidad, todas las naciones se enfrentan al problema de la escasez de combustibles fósiles, con el consiguiente incremento del precio en los mismos. Por lo tanto, la necesidad de desarrollar combustibles alternativos se ha convertido en el centro de atención (Morales, 2012).

A las dificultades de abastecimiento y de encarecimiento de los combustibles fósiles, se agrega la creciente conciencia sobre los efectos de la producción industrial y del uso de tales combustibles sobre el medio ambiente, en especial en términos de producción de gases que producen el efecto invernadero, con sus consecuencias sobre la contaminación ambiental y el cambio climático.

Todos estos factores han animado a muchos investigadores a estudiar la posibilidad de utilizar biocombustibles en lugar de derivados del petróleo y han creado las condiciones para el surgimiento y configuración de un mercado mundial de biocombustibles, impulsadas también por acciones de política ya instrumentadas en un amplio abanico de países, entre los que se destacan los miembros de la UE, los Estados Unidos, Brasil e inclusive la Argentina.

Entre los distintos biocombustibles posibles, una alternativa es la utilización de biomasa (aceites vegetales como soja, colza, girasol, etc.) para producir biodiesel, especialmente en el área de transporte y agricultura. El combustible diésel tiene un papel clave en el transporte de productos, tanto industriales como agrícolas. También es clave en la operación de los equipos utilizados en dichos sectores de la agricultura, por ejemplo, tractores con motor diésel y bombas de agua (Singhabhandhu & Tezuka, 2010). Asimismo, puede sustituir al gasoil en calderas y motores de combustión interna sin la necesidad de realizar ajustes importantes en los mismos.

Con el uso del biodiesel se manifiesta sólo una pequeña disminución en rendimiento del motor (potencia), se reducen casi a cero las emisiones de sulfatos, sólo se produce una pequeña contribución neta de CO₂ (dióxido de carbono) cuando es considerado el ciclo de vida completo (incluyendo el cultivo, la producción de aceite y de conversión a biodiesel) y la emisión de contaminantes es comparable con la de gasoil (Morales, 2012). Por estas razones, se ha planificado en muchos países introducir y promover el uso de biodiesel.

1.3 IMPACTO EN EL MEDIO AMBIENTE

Desde la década de los 80 las cuestiones relacionadas con el cambio climático, el calentamiento global y el efecto invernadero comenzaron a ocupar un lugar importante en la lista de los peligros ambientales para la integridad del planeta. Varios de los gases que existen naturalmente en la atmósfera, cuando son emitidos en exceso, intensifican el efecto invernadero. En efecto, el metano (CH₄), óxido nitroso (NO₂), Ozono (O₃), hidrofluorcarbonos (HFC) y el dióxido de carbono (CO₂) han aumentado sus concentraciones en forma alarmante en los últimos tiempos (Morales, 2012). El principal gas de efecto invernadero es el dióxido de carbono (CO₂), cuyo origen es fundamentalmente la quema de combustibles fósiles. Su actual concentración atmosférica es la mayor de los últimos 420.000 años (Secretaría de Energía de la Nación, 2004).

A partir de esto, las políticas ecológicas tienen como principal objetivo la reducción del consumo de energía y el desarrollo de fuentes de energía renovables como la biomasa, el viento, geotérmica y la energía solar. Estas fuentes de energía renovables proporcionan un desarrollo sostenible y de protección al medio ambiente.

Para responder a esta amenaza del cambio climático, la ONU aprobó en 1997 el Protocolo de Kyoto, el cual tenía como objetivo reducir las emisiones, y por lo tanto, las concentraciones de gases de efecto invernadero en la atmósfera, a un nivel que impediría la modificación del sistema climático. Otro objetivo era garantizar que la producción de alimentos no fuese amenazada, y permitir que el crecimiento económico continúe de manera sostenible. De acuerdo con este protocolo, los países más industrializados estaban obligados a reducir las emisiones de gases que causan el efecto invernadero en volúmenes de 5,2% por debajo de los niveles de las emisiones de 1990. Por otra parte, tenía que reducirse, en todo el planeta, un 25% las emisiones de CO₂ procedentes de la combustión de la gasolina. Esta reducción debió haberse cumplido entre 2008 y 2012, intervalo establecido como el primer periodo de cumplimiento del protocolo (ONU, 1998).

El protocolo recién entró en vigor en febrero del año 2005. En noviembre de 2009 eran 187 estados los que ratificaron el protocolo. Estados Unidos, mayor emisor de gases de invernadero mundial, no ratificó el protocolo por lo que su adhesión sólo fue simbólica hasta 2001 en el cual se retiró del protocolo.

Luego, en la cumbre de Copenhague 2009, se intentó obtener un acuerdo políticamente vinculante que dé continuidad al protocolo de Kyoto a partir del 2012. En ese evento conocido como COP 15 el manifiesto final no fue vinculante, sin objetivos cuantitativos y sin plazos. Ha concluido con una simple declaración de intenciones en las que los países participantes

pusieron de manifiesto que quieren que la temperatura del planeta no se incremente más de 2°C con respecto a los niveles que había antes de la Revolución Industrial (Tudela, 2014). Por todo esto, la COP 15 fue criticada por numerosos gobiernos y organizaciones como un "fracaso".

Más recientemente, en la XXI Conferencia sobre el Cambio Climático, en Noviembre de 2015 en París, se logró por consenso un pacto global, el Acuerdo de París, para reducir las emisiones como parte del método para la reducción de gases de efecto invernadero. En el documento los miembros acordaron reducir sus emisiones de carbono "lo antes posible" y hacer todo lo posible para mantener el calentamiento global "muy por debajo de 2°C". Son 174 países, incluyendo Estados Unidos, y la Unión Europea los que han firmado el Acuerdo de París, el cual es políticamente vinculante para los países firmantes y será revisado cada 5 años (Konstantinidis Maurtua & Miller, 2016).

Los biocombustibles no son un invento actual, no obstante hoy en día constituyen una realidad indiscutida a nivel mundial. El denominador general para la producción de biocombustibles engloba razones fundamentalmente económico-políticas, sociales y ambientales. En tal sentido, los países importadores de petróleo han priorizado la búsqueda e incorporación en sus respectivas matrices energéticas de fuentes de energía alternativa a las fósiles, como un intento de afianzar su seguridad e independencia energética y disminuir al mismo tiempo los problemas ambientales que genera la combustión de petróleo y sus derivados. En tal sentido, desde lo ambiental, el biodiesel es renovable y biodegradable, no tóxico y libre de azufre y compuestos aromáticos potencialmente cancerígenos. Además, supone un ahorro de las emisiones de CO₂ producidas por los combustibles fósiles, disminuyendo así los gases de efecto invernadero. De esta manera, muchos países han desarrollado políticas activas para el desarrollo de los biocombustibles, a través de la utilización de cortes obligatorios con los combustibles fósiles lo cual se ha traducido en aumentos significativos en la producción de los principales biocombustibles, tanto del biodiesel como del bioetanol.

1.4 BIODIESEL EN ARGENTINA

La Argentina está inmersa en este panorama general, ha firmado el Protocolo de Kyoto, y tiene interés tanto en asegurar la provisión de combustible para su crecimiento económico como en contribuir a la conservación de los recursos naturales y mejora del medio ambiente. Adicionalmente, nuestro país, tiene ventajas comparativas para el desarrollo de

fuentes alternativas de energía provenientes de productos agrícolas, como el biodiesel y bioetanol, ya que es altamente competitiva en la producción de soja y maíz y sus derivados, su industria oleaginosa es altamente eficiente y su mercado de combustibles tiene una dimensión significativa, lo que abre oportunidades para la participación de los biocombustibles.

Por otra parte, la utilización de gasoil enfrenta dificultades, ya que es el preponderante dentro del uso total de combustibles líquidos, y la capacidad de refinación y producción de gasoil se encuentra al punto de máximo aprovechamiento. Además, la producción de hidrocarburos ha venido disminuyendo, así como el nivel de las reservas. Todo ello podría, según los expertos, requerir de importaciones a precios internacionales para satisfacer aumentos en el consumo futuro. (IICA & SAGPyA, 2005)

La autoproducción energética, a través de los biocombustibles, colabora con la demanda energética en zonas rurales y por lo tanto con el desarrollo energético regional, incrementando y dando un nuevo dinamismo a la agricultura y a las empresas argentinas (Morales, 2012).

1.4.1 Producción de biodiesel

Situación en Argentina. Ley 26093

Actualmente, numerosos son los países, entre ellos Argentina, que han realizado y continúan realizando enormes esfuerzos para el desarrollo de energías alternativas limpias y renovables donde se destaca, justamente, el uso y la producción de los biocombustibles líquidos, principalmente bioetanol y biodiesel.

En la Argentina, la Ley 26.093 de abril de 2006 “Plan de Promoción de la Producción y el Uso Sostenible de los Biocombustibles”, constituye la base del marco regulatorio de los biocombustibles, resultando aplicable a las actividades de producción, mezcla, distribución, comercialización, consumo, y autoconsumo de biocombustibles. Su ámbito de aplicación, comprende al bioetanol y al biodiesel, producidos a partir de materias primas de origen agropecuario o agroindustrial (producidos en Argentina principalmente a base de caña de azúcar y de aceite de soja, respectivamente), y al biogás, generado a partir de desechos orgánicos, en ambos casos en la medida en que cumplan con los requisitos de calidad que establezca la autoridad de aplicación (Consejo Empresario Argentino para el Desarrollo Sostenible, 2008).

Esta ley establecía que para el año 2010 la mezcla de biocombustibles con combustibles fósiles debía ser del 5% de biodiesel en el diésel y 5% de bioetanol en la

gasolina. Esto también se expresó en el Artículo 13 del Decreto Reglamentario 109/07, identificándolos como B5 (combustibles con 5% de biodiesel) y E5 (combustibles con 5% de bioetanol). Luego, en julio de 2010 se estableció la Resolución 554/2010, donde hubo un incremento en el corte de biodiesel a los combustibles fósiles del 7%, fundamentando este aumento por la capacidad de producción de las empresas elaboradoras de biodiesel, que podían ofertar las cantidades de producto necesarias a los efectos de un aumento en el porcentaje actual en el mercado interno (Morales, 2012). En el año 2014 se volvió a incrementar el corte obligatorio del gasoil automotor con biodiesel, del 7% al 10%, y se estableció la obligatoriedad del corte para las usinas termoeléctricas, también al 10% (Cámara Argentina de Energías Renovables, 2017). Actualmente, ante el cierre de los mercados internacionales y para atenuar el impacto del aumento de las retenciones a la exportación del combustible, se evalúa la posibilidad de aumentar el corte obligatorio del gasoil del 10% al 15% y llevarlo posteriormente hasta el 20% y, por otra parte, avanzar en la intensificación del uso de biodiesel en los equipos de transporte y de generación eléctrica existentes.

Los Productores

Bajo el marco normativo presentado, la industria de biodiesel en Argentina se presenta en dos dimensiones bien diferenciadas. Una dimensión de grandes volúmenes (plantas de mediana y grandes escala) cuyo negocio es la producción de un biocombustible en un mercado demandante, tanto para la exportación como para el mercado interno; y otra dimensión de pequeños volúmenes (plantas de pequeña escala) cuyo objetivo es el desarrollo local, la producción en pequeñas escalas para autoconsumo y pequeños excedentes, facilitar la diversificación productiva y bajar los costos internos de la industria agropecuaria (Rasetto & Midulla, 2007).

En la actualidad, hay más de 30 plantas elaboradoras de biodiesel, de escala mediana y grande, registradas en el Ministerio de Energía y Minería de la Nación. La mayoría de estas plantas están destinadas a la producción para la exportación y para los cortes obligatorios en el mercado interno, localizados principalmente en la provincia de Santa Fe, en el polo aceitero del Gran Rosario, sobre el río Paraná. Otras se localizan en la Provincia de Buenos Aires y Córdoba. Varias de estas plantas se sitúan entre las más grandes del mundo, con capacidades de producción de entre 200 y 300 mil toneladas anuales.

En lo que se refiere a las pequeñas plantas elaboradoras de biodiesel, la Ley de Biocombustibles contempla la producción para autoconsumo (Decreto 109/07, artículo 16), pero la Secretaría de Energía de la Nación no la reglamentó en forma especial, separadamente

de las medianas y grandes plantas, por lo que no se cuenta con un registro de las mismas en el Ministerio de Energía y Minería de la Nación.

Sin embargo, es una realidad la existencia de una gran cantidad de empresas de transporte, logísticas, de consumo masivo, pequeños productores agrícolas, que con el objeto de garantizar la disponibilidad del combustible necesario para sus operaciones, como así también para una ecuación económica más favorable frente al costo del gasoil, poseen su planta de biodiesel propia (Rasetto & Midulla, 2007).

Según la Cámara Argentina de Energías Renovables puede realizarse una tipología alternativa de los productores, distinguiendo entre:

- Las “Grandes Aceiteras” (300.000 a 500.000 tn/año) El grupo más exitoso ya que poseen plantas propias de biodiesel; cuentan con ubicaciones estratégicas sobre los puertos, un excelente acceso a capital de trabajo, un nivel de profesionalismo muy alto y redes internacionales de logística y producción altamente desarrolladas. Pero por sobre todo, tienen acceso a la materia prima: el aceite de soja.
- Los “Independientes Grandes” conformados por plantas grandes pero que no están directamente asociadas con una aceitera, alcanzan un 25% de la capacidad actual instalada con una producción de 100.000 a 250.000 tn/año. Cuentan con inversores fuertes y plantas de excelente calidad (al igual que el primer subgrupo, típicamente de tecnología extranjera), pero sufren la debilidad de no contar con materia prima propia, por lo que algunos han incursionado en el desarrollo de cultivos oleaginosos de segunda generación para reducir esta dependencia.
- Los “Independientes Chicos”, esta clase es la más castigada y corresponde a las plantas medianas y pequeñas (10.000 a 50.000 tn/año). Están fabricadas con tecnología nacional (muchas de excelente calidad), pero típicamente ubicadas lejos de los puertos o de accesos troncales a las materias primas. No cuentan con materia prima propia y, dada las dimensiones de su producción, no tienen acceso a los mercados internacionales (Cámara Argentina de Energías Renovables, 2005).

1.5 BIODIESEL

1.5.1 Generalidades

El biodiesel es un biocombustible líquido, elaborado a partir de materias primas renovables como ser aceites vegetales o grasas animales. Es un líquido de color amarillo-ámbar, con una viscosidad similar a la del diésel de petróleo, no es explosivo, muy poco inflamable con un punto de inflamación superior comparado con el diésel de petróleo (Castelar Ortega, et al., 2014).

Es definido por la ASTM (American Society for Testing and Materials) como ésteres monoalquílicos de ácidos grasos de cadena larga derivados de las fuentes lipídicas renovables, empleado en los motores de ignición de compresión (motores diésel) o en calderas de calefacción.

Este combustible puede reemplazar total o parcialmente al gasoil, en motores diésel, realizando pocas modificaciones a los mismos, con rendimientos comparables, pero con una contribución favorable al medio ambiente, ya que se produce a partir de materia prima renovable y su combustión en motores diésel no contribuye al incremento de anhídrido carbónico, no se produce dióxido de azufre y la combustión es más completa. Además, presenta mejor índice de cetano y mejor eficiencia en la lubricación (Ramachandran, et al., 2013).

La práctica internacional condujo a la adopción de una nomenclatura única para identificar la concentración de biodiesel en las mezclas, conocida como nomenclatura BXX, donde XX corresponde al porcentaje en volumen del biodiesel en la mezcla diésel/biodiesel. Por ejemplo, B2, B5, B20 y B100 son combustibles con una concentración de 2%, 5%, 20% y 100% de biodiesel, respectivamente. Actualmente existen cuatro concentraciones principales de biodiesel que se utilizan en el mercado de los combustibles: El total (B100), las mezclas (B20 a B30), el aditivo (B5) y el aditivo lubricante (B2). Las mezclas B5 y B20 son las más comunes (Castelar Ortega, et al., 2014).

Las materias primas para su producción son aceites vegetales (de soja, algodón, maíz, girasol, ricino, tártago, maní, colza-canola, jatropha, cártamo, palma, materia seca de algas) y grasas animales residuales de la industria de la carne (bovina, porcina y de aves), y aceites usados para fritura en cadenas de restaurantes y comidas rápidas.

Los ésteres monoalquílicos pueden ser saturados e insaturados (cadenas de 12 a 20 átomos de carbono) con un rango de ebullición entre 300 y 360°C. El tipo y concentración de los mismos dependerá de la materia prima y el alcohol utilizado en su producción.

1.5.2 Obtención de biodiesel

La síntesis de biodiesel se lleva a cabo a través de la reacción de transesterificación, que consiste en la reacción de un aceite vegetal o la grasa animal (triglicérido) con un alcohol en presencia de un catalizador, para dar ésteres alquílicos y glicerol. Esta reacción puede ser representada mediante la siguiente reacción química:

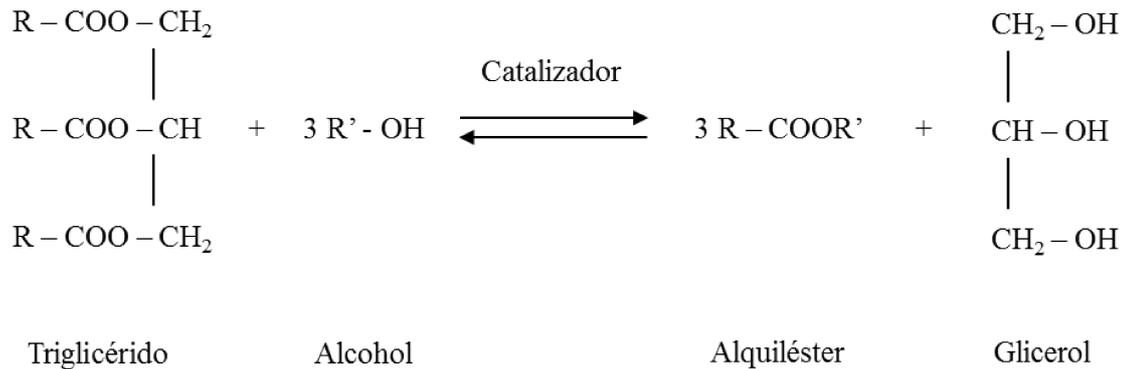


Figura 1: Reacción global de transesterificación.

Donde los R son cadenas largas de hidrocarburos, a veces llamados cadenas de ácidos grasos. Hay sólo cinco cadenas que son las más comunes en los aceites vegetales y grasas animales, que son: ácido oleico, esteárico, palmítico, linoleico y mirístico (Morales, 2012).

Debido a que la reacción es reversible, se utiliza alcohol en exceso para desplazar el equilibrio hacia el lado de los productos.

El metanol y el etanol son los alcoholes usados con mayor frecuencia, especialmente el metanol debido a su bajo costo, a sus ventajas físicas y químicas; Además, el metanol reacciona rápidamente con los triacilglicéridos y se disuelve fácilmente en álcalis. También se puede usar propanol, butanol, iso-propanol, ter-butanol, octanol y algunos ramificados que introducen un mayor costo. Para realizar una transesterificación estequiométricamente completa es necesario mantener una relación molar de alcohol a triacilglicérido de 3:1. En la práctica es necesaria una relación mayor para desplazar el equilibrio hacia la formación de productos y aumentar el rendimiento (Leung, et al., 2010).

Estos triacilglicéridos se van convirtiendo a través de diferentes intermedios en diglicéridos, monoglicéridos y, finalmente, en glicerina mediante reacciones reversibles y consecutivas, tal y como se muestra a continuación (Darnoko & Munir Cheryan, 2000)



Los catalizadores más utilizados en la reacción de transesterificación son el hidróxido de potasio (KOH) y el hidróxido de sodio (NaOH). El contenido de agua en los reactivos debe ser bajo, pues pueden formarse jabones en el proceso, lo que aumenta la viscosidad final del producto y dificulta la separación del glicerol. Catalizadores ácidos también pueden ser utilizados, especialmente en aceites que contienen alta cantidad de ácidos grasos libres, pues evitan la formación de jabones, pero son mucho más lentos y necesitan de temperaturas más altas de reacción (Leung, et al., 2010). Lo ideal sería catalizadores heterogéneos, que no siendo solubles en el medio podrían ser regenerados y reutilizados. Sin embargo, este tipo de catalizador todavía está en desarrollo. También es posible utilizarse enzimas como catalizadores, lo que ofrece ventajas como menor sensibilidad ante la presencia de agua, posibilidad de recuperación y facilidad en la separación del biodiesel, teniendo, sin embargo, altos costos y reacciones más lentas (Castelar Ortega, et al., 2014).

Después de la reacción de transesterificación, se forman dos fases separables por decantación o centrifugación. La fase más pesada está compuesta de glicerina cruda, impregnada de los excesos utilizados del alcohol, impurezas de la materia prima y jabones formados a consecuencia de la presencia indeseable de agua y ácidos grasos libres. La fase menos densa constituida de una mezcla de ésteres metílicos o etílicos, también impregnada de excesos de alcohol y triglicéridos originales no reaccionados, productos intermediarios, catalizadores y otras impurezas. De esa forma se obtiene la mezcla de ésteres como producto principal y la glicerina cruda como subproducto. El alcohol residual puede ser recuperado (Machado, 2010).

1.6 GLICERINA

1.6.1 Generalidades

El glicerol es un compuesto químico básico obtenido principalmente como coproducto en la industria oleoquímica, mientras que la glicerina es el nombre comercial que reciben las mezclas con alto contenido de glicerol. El glicerol es un trialcohol muy versátil ya que posee dos grupos hidroxilos primarios y uno secundario, los cuales ofrecen diferentes posibilidades de reacción (Posada Duque & Cardona Alzate, 2010).

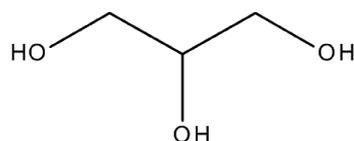


Figura 2: Forma estructural del glicerol

El glicerol es un componente muy estable bajo las condiciones típicas de almacenamiento, no es irritante, tiene bajo grado de toxicidad sobre el medio ambiente y, además, es compatible con muchos otros productos químicos, lo que le da una gran versatilidad para utilizarlo como materia prima (Perez Angueira & Redondo , 2014).

Según la concentración de glicerol las calidades de la glicerina son:

Glicerina cruda: Es el producto contenido en la corriente de salida del proceso de transesterificación y contiene una gran cantidad de metanol, agua, jabones y sales. Normalmente tiene un contenido de glicerol entre 50 y 70% en peso.

Glicerina grado técnico: Es un producto de alta pureza con la mayoría de sus contaminantes completamente removidos. La glicerina grado técnico está libre de metanol, jabones, sales y otros componentes extraños. La concentración de glicerol para algunos autores no debe ser inferior al 85% (Posada Duque & Cardona Alzate, 2010) y para otros debe contener un 98% como mínimo (SRS International Biodiesel, 2016).

Glicerina refinada o glicerina USP: Es un producto de calidad farmacéutica adecuada para usarla en alimentos, cuidado personal, cosméticos, productos farmacéuticos y otras aplicaciones especiales. Con una concentración del 99% es la que cumple las especificaciones de farmacopea de Estados Unidos (USP) y con Código sustancias químicas para alimentos (FCC) (Posada Duque & Cardona Alzate, 2010) (SRS International Biodiesel, 2016).

Las propiedades físicas y químicas del glicerol se presentan en la *Tabla 1*, mientras que en la *Tabla 2* se presentan las principales especificaciones de calidad y umbrales para los contaminantes presentes en los distintos tipos de glicerina.

Propiedades		Propiedades	
Apariencia	<i>Incoloro a Marrón</i>	Densidad de vapor	<i>3,17 (aire=1)</i>
Solubilidad en agua	<i>Soluble</i>	Punto de flash	<i>> 160°C</i>
Olor	<i>Inodoro a suave</i>	Punto de ebullición	<i>290°C</i>
Gravedad específica	<i>1,26 (Agua=1)</i>	Punto de fusión	<i>17,9°C</i>
Presión de vapor	<i>0,0025 mmHg a 50°C</i>	Peso molecular	<i>92,1 g.mol⁻¹</i>

Tabla 1: Principales propiedades físicas del glicerol. Fuente: Posada, Cardona y Cetina, 2009.

Propiedades	Glicerina cruda	Glicerina grado técnico	Glicerina refinada grado USP (99,7%)
Contenido de glicerol	40%-80%	98% mín.	99,70%
Ceniza	2% máx.	NA	NA
Contenido de humedad	NA	2% máx.	0,3% máx.
Cloruros	NA	10 ppm máx.	10 ppm máx.
Color	NA	40 máx. (Pt-Co)	10 máx. (APHA)
Gravedad específica	NA	1,262 (a 25°C)	1,262 mín.
Sulfato	NA	NA	20ppm máx.
Análisis	NA	NA	99% - 101% (base seca)
Metales pesados	NA	5 ppm máx.	5ppm máx.
Componentes clorados	NA	30 ppm máx.	30 ppm máx.
Residuos de ignición	NA	NA	100 ppm máx.
Ácidos grasos y esterés	NA	1 máx.	1.000 máx.
Agua	12% máx.	5% máx.	0,5% máx.
pH (solución 10%)	4 - 9,0	4 - 9,1	NA
Residuos orgánicos	2% máx.	2% máx.	NA

ppm: partes por millón. N.A. No Aplica

Tabla 2 Especificaciones de calidad para cada grado de glicerina. Fuente: SRS Engineering Corporation, 2008

1.6.2 Aprovechamiento de la Glicerina

La glicerina refinada se utiliza en muchos productos de consumo, debido a la relativa no toxicidad y a la contribución que realiza en las propiedades del producto como son la estabilidad y compatibilidad hacia otros compuestos químicos. Se usa como ingrediente o para su transformación en productos cosméticos, artículos de tocador o cuidado personal, medicamentos y productos alimenticios. También, entre las diferentes aplicaciones se encuentra su uso como humectante, plastificante, emoliente, espesante, disolvente, medio de dispersión, lubricante, edulcorante y anticongelante. Para estas aplicaciones orientadas a los consumidores, la calidad y pureza de los ingredientes es de vital importancia (Posada Duque & Cardona Alzate, 2010).

Como se ha comentado anteriormente, la reacción de transesterificación genera glicerina como subproducto. La pureza y las características de la glicerina obtenida de la reacción de transesterificación de triglicéridos dependen de las características propias del proceso, como la naturaleza de la materia prima, el tipo de catalizador, el exceso de alcohol y la conversión de reacción. Esta glicerina se presenta muy impura, conteniendo sólo aproximadamente un 50% de glicerol, agua, metanol, restos de catalizador, sales inorgánicas, materiales orgánicos no glicerol (MONG), jabones, ácidos grasos libres, residuos de materias primas y metilésteres (Ferrero, et al., 2010).

El suministro de glicerina cruda en el mercado se mantuvo relativamente estable hasta 2003, cuando la producción de biodiesel empezó a aumentar considerablemente en Estados Unidos (Posada Duque & Cardona Alzate, 2010). Desde entonces, la disponibilidad de glicerina cruda casi se ha duplicado, mientras que la demanda del producto se ha mantenido en gran medida sin cambios. Este exceso de oferta y la limitada demanda han originado que los precios de la glicerina cruda se mantengan bajos. La mayor parte de la glicerina comercializada actualmente es la glicerina refinada, fabricada para satisfacer los estrictos requisitos de la United States Pharmacopeia (USP) y el Food Chemicals Codex (FCC). Sin embargo, también se encuentra disponible en el mercado glicerina de grado técnico que tiene también muchísimas aplicaciones industriales (Posada Duque & Cardona Alzate, 2010).

Para poder comercializar la glicerina cruda (obtenida como subproducto en la producción de biodiesel), o emplearla como materia prima para posteriores aplicaciones, es necesario someterla a procesos de purificación para obtener una glicerina al menos de grado técnico. Algunos de estos procesos pueden incluir tratamientos químicos, cristalización, filtración convencional, microfiltración, ultrafiltración con membranas poliméricas, tratamiento con resinas de intercambio iónico, electrodiálisis y destilación a vacío. La combinación de dos o más de estas técnicas permite obtener una glicerina de elevada pureza (Buenemann, et al., 1991) (Veiga, 2014).

La glicerina cruda posee un valor muy bajo en el mercado a causa de sus impurezas, y esto continuará en la medida en que se tengan disponibles grandes cantidades de este producto no refinado. Una solución para generar valor a esta corriente es su refinación en glicerina técnica, grado alimentario o farmacéutico. Sin embargo, esta alternativa es muy costosa y por lo tanto casi imposible para los pequeños y medianos productores de biodiesel.

1.7 JUSTIFICACIÓN

Las reservas mundiales de combustibles fósiles son acotadas y su agotamiento fue estimado para los próximos 60 años, siempre que se mantengan los actuales niveles de consumo, lo que ha generado incertidumbres en el mercado global referidas a la inestabilidad en el precio del crudo, la imposibilidad de mantener un continuo suministro, y la dificultad en lograr un mejoramiento de la calidad del medio ambiente, lo que ha intensificado, en los últimos años, la búsqueda y desarrollo de fuentes combustibles de tipo renovable que permitan reemplazar los combustibles fósiles de manera gradual y cumplir con las estrictas regulaciones ambientales existentes en una gran cantidad de países (Ooi, et al., 2001). En este contexto, desde hace más de dos décadas, las tecnologías de aprovechamiento de fuentes de energía

alternativas se incrementaron notablemente, impulsado por la alta volatilidad de los precios de los combustibles fósiles, el creciente consumo de energía en los países importadores de energía, las preocupaciones hacia el medio ambiente y el cambio climático, y la disminución en el precio de las tecnologías renovables como resultado de un mayor desarrollo tecnológico (REN 21, 2012).

Gracias a todo ello, la utilización de la biomasa como recurso energético limpio y renovable ha aumentado en gran medida, permitiendo la obtención de energía y diversos productos con alto valor agregado y/o energético de una manera más responsable con el medio ambiente. En los últimos años, la producción de biocombustibles líquidos a nivel global se ha incrementado notablemente, gracias a la aplicación de numerosas políticas y control de precios implementados en distintas partes del mundo, incluyendo Argentina, para favorecer el crecimiento del mercado de biocombustibles frente al de los combustibles fósiles (IICA & SAGPyA, 2005). En el norte Argentino, especialmente en la Provincia del Chaco, se vive una grave situación de dependencia energética, claramente acuciante en los productores agrícolas ganaderos, motivo que da surgimiento a la producción de biodiesel para autoconsumo.

En el caso particular de la producción de biodiesel, se obtiene glicerina como producto secundario, en aproximadamente un 10% de la cantidad de aceite utilizado, lo que, en concordancia con el creciente mercado de este sector, también produce un aumento en la oferta de glicerina cruda. Dicha glicerina es un compuesto con importante utilidad y aplicabilidad industrial, y además posee un precio bajo en el mercado debido al incremento significativo en la producción de biodiesel. Sin embargo, es necesario realizar una purificación de la misma hasta alcanzar un grado técnico o superior para convertirla en una materia prima valorizable y atractiva para su transformación hacia diferentes compuestos, diversificando aún más las posibles utilidades en la industria (Posada Duque & Cardona Alzate, 2010). La refinación de la glicerina cruda, es un proceso altamente costoso, imposible de afrontar por aquellos productores a pequeña escala que obtienen biodiesel para autoconsumo.

Con este escenario, en el presente estudio se evaluaron alternativas de uso de la glicerina, residuo de la producción de biodiesel, que dé respuestas a las inquietudes de los pequeños productores de la Provincia del Chaco, quienes consideran como residuo a la glicerina obtenida de la producción de biodiesel. Entre las diferentes alternativas analizadas, se evaluó el uso de glicerina como energético, como suplemento alimenticio y como materia prima para la industria química y fertilizantes.

CAPITULO 2

OBJETIVOS

2. OBJETIVOS

Considerando que la producción de biodiesel en la Provincia del Chaco es principalmente para el autoconsumo y comercialización local, que las plantas se ubican en zonas de producción agropecuarias en donde los servicios energéticos son escasos, que se trata de plantas de pequeña escala por lo que se presentan la dificultad de adaptación de tecnologías sofisticadas, y que las mismas acumulan la glicerina cruda obtenida, esta tesis de Maestría tiene como objetivos:

2.1 OBJETIVO GENERAL

Proponer alternativas de uso de la glicerina, residuo de la producción de Biodiesel, obtenidos por los pequeños productores de la provincia del Chaco, para convertirlo en productos de mayor valor agregado.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Elaborar un diagnóstico acerca de situación actual de la producción de biodiesel y glicerina, obtenidos por los pequeños productores de biodiesel de la provincia del Chaco.
- Analizar las posibles alternativas de uso del glicerol teniendo en cuenta el contexto de estudio y sus impactos al ambiente.
- Jerarquizar las diferentes alternativas de aplicación de la glicerina obtenidas de los análisis anteriores.

2.3 HIPÓTESIS DE TRABAJO

Es posible obtener productos de mayor valor, a partir de glicerol de bajo refinamiento (residuo de la producción de biodiesel), enfocándose especialmente en los aspectos ambientales, seguridad industrial y naturaleza renovable.

CAPITULO 3

ESTADO DEL ARTE

3. ESTADO DEL ARTE

3.1 GENERALIDADES

3.1.1 Glicerina refinada o grado USP

El glicerol tiene muy variadas aplicaciones debido a las nobles propiedades físicas y químicas que posee. Sin embargo, para la mayoría de los usos que se le puede dar al mismo es necesario a veces partir de una glicerina grado técnico, y otras de una glicerina grado USP.

Dentro de los principales usos de la glicerina grado USP se encuentran la elaboración de cosméticos como, por ejemplo, jabones de tocador. La glicerina aumenta su detergencia, da blancura a la piel y la suaviza. Se puede encontrar entre un 8-15% de glicerina en la composición de estos jabones. También se utiliza en el área de la medicina, en la elaboración de medicamentos en forma de jarabes (como excipiente; como antiséptico para prevenir infecciones en heridas; como inhibidor de cambios enzimáticos durante la fermentación de ungüentos, pastas o cremas; como disolvente de yodo, bromo, fenol, timol, taninos, alcaloides y cloruro de mercurio). Otra aplicación es como lubricantes y humectantes oftalmológicos. Puede ser uno de los excipientes de los líquidos empleados en los cigarrillos electrónicos. En la industria alimenticia, se utiliza para preparar extractos de té, café, jengibre y otros vegetales; fabricación de refrescos; aditivo (tipo tensioactivo comestible) para mejorar la calidad del producto (Posada-Duque & Cardona-Alzate, 2010). En la industria tabacalera, debido a la elevada capacidad higroscópica de la glicerina, es posible regular la humedad con el fin de eliminar el sabor desagradable e irritante del humo de tabaco. También es usada en la elaboración de resinas y poliuretanos, etc. En la *Figura 3* se indica las proporciones de glicerina refinada destinadas a cada industria mencionada.

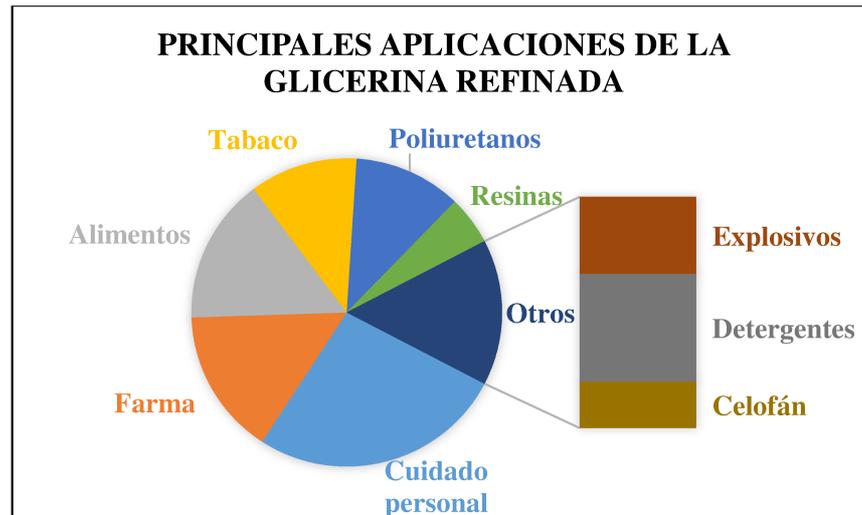


Figura 3: Usos de la glicerina a nivel mundial. Fuente: (Pérez Angueira & Redondo, 2014)

3.1.2 Glicerina de calidad técnica

La glicerina de calidad técnica tiene diversas aplicaciones entre las que se pueden mencionar: baño calefactor para temperaturas superiores a los 250 °C. Lubricantes de maquinarias específicas, por ejemplo, de producción de alimentos y medicamentos (por no ser tóxica), de petróleo, etc. Anticongelante (baja el punto de fusión del agua, por el descenso crioscópico). Elaboración de resinas alquídicas, que se utilizan como aislantes. Industria de lacas y pinturas, como componente clave de los barnices que se utilizan para acabados. En la industria textil, proporciona elasticidad y suavidad a las telas. En la industria del cuero, se añade glicerina a disoluciones acuosas de cloruro de bario con el fin de preservar las pieles. (Pérez Angueira & Redondo, 2014).

3.1.3 Glicerina cruda

Las propiedades químicas y físicas de la glicerina cruda son muy variables, dependiendo del método utilizado en la producción de biodiesel, pero en general presenta una concentración máxima del 60% de glicerol, lo que la hace un producto de bajo valor, ya que contiene gran cantidad de jabones, catalizador alcalino y metanol, y es medioambientalmente peligrosa, debido a este último compuesto (Posada-Duque & Cardona-Alzate, 2010); por tanto, para poder aprovecharla como materia prima será necesario realizarle algún tipo de procesamiento sencillo. Una alternativa común es someterla a un proceso de acidificación con ácido fosfórico, para separar las tres fases presentes: la glicerina (con el metanol aún disuelto); los ácidos grasos libres (provenientes del aceite); y una fase sólida consistente de

sales formadas por la reacción entre el catalizador alcalino y el ácido agregado (Hernández-Mora & Acevedo, 2013). También se han utilizado y comparado otros ácidos para este tratamiento como ácido sulfúrico y ácido clorhídrico, dando los mejores resultado el empleo de ácido fosfórico como agente purificante (Nanda MR, et al., 2014). La glicerina resultante debe ser separada del metanol para luego poder usarla como insumo en otros procesos industriales.

3.2 PURIFICACIÓN DE LA GLICERINA CRUDA

El refinado completo de la glicerina cruda se encuentra condicionado por la economía de escala, así como por la existencia de procesos sencillos de purificación.

No obstante, los productores de biodiesel a gran escala sí refinan su glicerina cruda, con el fin de orientarla a los mercados alimentarios, farmacéuticos y cosméticos. Los tratamientos y procesos de refinado, a los cuales es sometida la glicerina cruda, dependen del rendimiento o grado de pureza comercial requerido. Estos procesos se basan en la filtración, la adición de sustancias químicas y el empleo de sistemas de destilación fraccionada al vacío.

En este ámbito se patentaron diversos procesos para la purificación de la glicerina cruda. Un proceso patentado para purificar glicerina recuperada, como subproducto de la producción de biodiesel, consiste en calentar la glicerina cruda que contiene alcohol de bajo peso molecular, agua y ésteres de ácidos grasos de alcohol de bajo peso molecular para provocar la transesterificación de los ésteres de ácidos grasos a glicéridos y alcohol de bajo peso molecular. La mezcla de reacción se burbujea con nitrógeno para ayudar a eliminar el agua y el alcohol de bajo peso molecular, lo que impulsa la reacción de transesterificación hacia la formación de glicéridos. Luego de la reacción de transesterificación se separa una capa de aceite de la mezcla de glicerina recuperada. Después de la separación de la capa de aceite, la glicerina se somete a una destilación flash para separar la glicerina de las sales y los glicéridos que aún permanecen en la mezcla (Aiken, 2006). Otra patente, para la purificación de glicerina cruda, es un método para desalación, decoloración y concentración de glicerina cruda para la elaboración de productos químicos de base biológica (John R. Peterson, Chardon & Christopher M. Yost, Ay, 2014). También se ha patentado un proceso simple y eficaz para purificar glicerol crudo que consiste en generar un dioxolano por reacción de glicerina cruda con una cetona o un aldehído, purificar dicho dioxolano por destilación para luego reconvertirlo en glicerol y a cetona o aldehído. Existen numerosas ventajas en dicho proceso, específicamente hace posible una excelente purificación y

separación del glicerol, cualquiera que sea el tipo de glicerol crudo utilizado, en términos de impurezas y pH. Cada una de las etapas del proceso puede llevarse a cabo de forma continua o por lotes. Las cetonas que pueden ser usadas en este proceso son acetona, ciclohexanona, metilciclohexanona, ciclopentanona, metilciclopentanona y metilisobutil cetona, etc. y los aldehídos preferiblemente son formaldehído, acetaldehído y furfuraldehído (Macret & Ferraz Wagner Lourenco, 2011).

La glicerina refinada obtenida, para ser utilizada como materia prima en los mercados cosméticos, farmacéuticos, etc. debe presentar un elevadísimo grado de pureza (superior al 99,7%), por lo que la viabilidad de los costosos procesos de purificación se encuentra muy condicionada por la economía de escala, así como los precios finales de venta de los productos obtenidos a partir de la misma (Diaz Muruaga, et al., 2011).

3.3 ALTERNATIVAS DE USO DE LA GLICERINA CRUDA

Existe un sin fin de aplicaciones de la glicerina por lo que para este trabajo se consideraron las alternativas más factibles, agrupadas según su condición: como combustible (combustión directa, pirólisis, producción de bioetanol, biogás e hidrógeno, aditivo de combustibles), como insumo para la industria química, como suplemento alimenticio y como fertilizante.

Como se mencionó anteriormente, las propiedades físicas y químicas de la glicerina cruda, obtenida de la producción de biodiesel, dependen del método usado para producir el combustible. En las grandes plantas de producción de biodiesel se purifica la glicerina cruda a grado técnico luego de evaporar el metanol y de separar los ácidos grasos libres. Esta glicerina de grado técnica se destina a las plantas de destilación de glicerol donde se obtiene glicerina refinada o de grado USP. Esta alternativa genera costos adicionales de energía y materiales, y la demanda de glicerina refinada se encuentra limitada debido al gran excedente en el mercado (por cada 9 kg de biodiesel producido, se genera 1 kg de glicerina cruda) (Striugas, et al., 2008).

Los productores de biodiesel a pequeña o moderada escala no pueden hacer frente estos altos costos de purificación de la glicerina cruda a través de procesos de destilación. Estas glicerinas también pueden ser refinadas haciendo uso de métodos de filtración que requieren menores intensidades energéticas. Sin embargo, estos procesos alcanzan grados de pureza muy inferiores a los obtenidos a través de la destilación (Diaz Muruaga, et al., 2011). Por lo tanto, y teniendo en cuenta el ámbito de aplicación de este estudio, se busca usos posibles

de la glicerina cruda con el menor tratamiento posible, para obtener productos aprovechables y así agregarle valor al proceso productivo de los biocombustibles.

3.3.1 Usos como combustible

Combustión directa

Una alternativa para usar glicerina obtenida en la producción de biodiesel podría ser quemarla localmente en caldera para obtener energía térmica, reemplazar los combustibles fósiles y mejorar la economía del proceso productivo. Sin embargo, el uso de la glicerina, cruda o técnica, directamente como combustible líquido en instalaciones de combustión plantea ciertos problemas. Por un lado, se dificulta la atomización con pulverizadores convencionales debido a su alta densidad y viscosidad, lo que significa que debe ser calentado de antemano, sumado a la elevada temperatura de autoignición (370°C) que se podría solucionar mezclando la glicerina con algún combustible fósil o utilizar quemadores especiales (Bohon, et al., 2010). En estenn sentido, *Striugas y colaboradores* han demostrado que la combustión de glicerina con fuel oil reduce las emisiones de SO₂ hasta seis veces menos que las producidas en la combustión de fuel oil puro. Además, las concentraciones de NO_x y la emisión de partículas en los gases de combustión también disminuyen significativamente (Striugas, et al., 2008).

Otro inconveniente que se presenta en la quema directa de glicerina, según el tipo de quemador utilizado, es que la presencia de sales puede causar problemas de corrosión en las boquillas de los quemadores. Las sales son inhibidores de llama, lo que dificulta la combustión de la glicerina sin utilizar un combustible auxiliar (McNeil, et al., 2012). Asimismo, los quemadores deben permitir la combustión completa a una temperatura superior a los 650°C para evitar la emisión de vapores tóxicos de acroleína, que se producen al quemar la glicerina a temperaturas entre 200 y 300°C. Entonces, para garantizar la combustión limpia y completa de la glicerina se deben utilizar quemadores que permitan alcanzar temperaturas por encima de los 1000°C (Steinmetz, et al., 2013).

Es importante señalar que los nuevos métodos de producción de biodiesel utilizan catalizador de lechos fijos, en lugar de catalizadores solubles, o una reacción supercrítica sin catalizador, que podrían reducir o eliminar en gran medida la presencia de sales en la glicerina cruda (Steinmetz, et al., 2013), sin embargo estos métodos no son los aplicados por los pequeños productores que generan el biodiesel para autoconsumo.

Combustión indirecta

Algunos estudios evaluaron la combinación de residuos de biomasa (aserrín, residuos de granos, etc.) y la glicerina cruda para la producción de pellets y briquetas para la combustión. Al respecto, *Mohon Roy y Da Silva* probaron el agregado de glicerol residual a la industria de pellets de madera. Analizaron la combustión y propiedad combustible de pellets de madera sin y con remojo de glicerina y hallaron que la velocidad de remojo de glicerina, a una temperatura 20°C (temperatura ambiente) alcanza a más del 10% en peso de glicerina y se incrementa significativamente a temperaturas y tiempo de remojo más altos. Sin embargo, un mayor contenido de glicerina en los pellets hace que los mismos sean vulnerables a la desintegración. Además, los gránulos empapados de glicerina mostraron emisiones de CO₂ y NO_x más bajas que las de los pellets de madera pura. (Mohon Roy & Da Silva, 2014). Por su parte *Raslavicius* evaluó la utilización de glicerina y residuos de madera en la producción de briquetas combustibles; propuso dos proporciones de 10 y 20 % de masa de glicerol por unidad de volumen, como un sustituto parcial de los residuos de la madera en el proceso de producción de briquetas; evaluó la durabilidad de las briquetas de combustible, la caracterización de los regímenes de combustión y las características de emisión en función de la composición y, encontró que un 10% de glicerina cruda no afecta las propiedades físico-mecánicas de las briquetas (Raslavicius, 2012). Asimismo, *Sricharoenchaikul y sus colaboradores* investigaron la pelletización de residuos de *Jatropha* usando glicerina cruda como aglutinante, para evaluar la factibilidad de utilizar estos materiales de desecho del proceso de fabricación de biodiesel como otra fuente de energía. Estudiaron pellets con distintas concentraciones de glicerina y encontraron que al aumentar la concentración de ésta por encima del 10%, se incrementaba la tasa de descomposición, la contracción y la porosidad de los pellets utilizados (Sricharoenchaikul, et al., 2011). Por su parte, *Chaiyaomporn y Chavalparit* utilizaron fibra de palma y cáscara de palma como materia prima para producir combustible pelletizado, y el agregado de glicerol residual como adhesivo para reducir la producción de residuos de biodiesel, y hallaron que la proporción óptima de combustible pelletizado fue de 50:10:40; fibra de palma, agua y glicerol residual, respectivamente (Chaiyaomporn & Chavalparit, 2010).

Con el mismo fin, buscando evitar la quema directa de la glicerina cruda en calderas, se ha patentado una formulación de un nuevo combustible que consta de: glicerol crudo (obtenido en el proceso de producción de biodiesel que comprende 60-99% p/p de glicerol, 0-2% p/p de ceniza, 0-40% p/p de agua y 0-2% p/p de residuo orgánico), glicerol formal (obtenido a partir de glicerol mediante reacción de acetalización usando un agente

adecuado), al menos un éster formal de glicerol de ácido graso, y al menos un éster metílico de ácido graso (Estevez Company, et al., 2014). Para evaluar las propiedades de combustión del biocombustible de la invención, los inventores han realizado varios experimentos en quemadores de aire de laboratorio operados a presión ambiente. Los biocombustibles bajo evaluación fueron precalentados a 100°C en un quemador de acero inoxidable. Los experimentos midieron la capacidad de encender el quemador y una quema continua y regular del combustible hasta su finalización. Como resultado encontraron que: las propiedades de combustión del glicerol crudo pueden mejorarse considerablemente con la adición de glicerol formal; las mayores concentraciones de agua reducen la calidad de la combustión. Cuánto más alta es la concentración de agua en la composición, mayor es la de glicerol formal que se necesita para garantizar una combustión adecuada; la presencia de ésteres de ácidos grasos en la composición favorece el proceso de combustión siempre que exista una concentración suficiente de glicerol formal. La invención se refiere al uso del biocombustible para fines de combustión, preferiblemente combustión industrial.

Biogás

Otra alternativa estudiada es el uso de la glicerina en la producción anaeróbica de biogás en biodigestores. La glicerina tiene propiedades favorables para la digestión debido a su alto contenido de carbono fácilmente degradable. Algunas investigaciones han analizado la viabilidad de agregar glicerol crudo de la industria del biodiesel a los digestores anaeróbicos para producir biogás, mediante procesos por lotes y continuos, logrando aumentar los rendimientos de biogás, si no se supera una concentración límite de glicerol crudo del 1% (v/v) en la alimentación (Fountoulakis, et al., 2010).

La alta carga de carbono orgánico que presenta la glicerina cruda derivada de la producción de biodiesel la hace un co-sustrato adecuado para mejorar la eficiencia de un digestor de estiércol. Estudios realizados han obtenido un aumento de aproximadamente 400% en la producción de biogás bajo condiciones mesofílicas, con una co-digestión de estiércol de cerdo, que presenta alto contenido en nitrógeno, y un 4% de glicerol. El aumento en la producción de biogás fue principalmente una consecuencia del aumento en la tasa de carga orgánica (Astals, et al., 2012). También, *Hutnan* concluyó sobre la factibilidad de producir biogás mediante el tratamiento del glicerol crudo como único sustrato en un reactor, en una operación por degradación anaeróbica mesófilica y que la operación del proceso es muy sensible al exceso de carga orgánica del reactor (Hutnan, et al., 2013).

Siles empleó tres porcentajes de glicerina (2%, 5% y 8%) para observar su efecto en la producción de biogás, obtuvieron que en el 8% existía un colapso en la actividad bacteriana y concluyeron que el punto óptimo se encuentra entre el 5 y el 8% de glicerina (*Siles, et al., 2010*). Esto se aproxima al estudio de *Castrillón y colaboradores*, quienes estudiaron la producción de biogás por ultrasonido, utilizando glicerol como co-sustrato del estiércol de ganado y hallaron que los mejores resultados de producción de biogás, en condiciones termófilas, con mezclas sometidas a ultrasonidos de estiércol de ganado con un 6% de glicerina añadida, y en condiciones mesófilas, con la adición de 4% de glicerina al estiércol, lo cual aumentó la producción de biogás hasta en un 400% (*Castrillón, et al., 2011*).

El biogás producido puede ser valorizado en un equipo de cogeneración y como resultado final se obtiene energía eléctrica mediante turbinas o plantas generadoras a gas, así como energía térmica para estufas, secadores, hornos, calderas u otros sistemas de combustión a gas. Además, genera un efluente que puede aplicarse como abono genérico o acondicionador de suelo ya que posee nutriente fácilmente asimilables por las plantas (*FAO, 2011*).

Pirólisis

La pirólisis de la glicerina constituye una vía con un alto potencial para la producción de gas de síntesis (una mezcla de CO, H₂, CO₂, CH₄ y C₂H₄) y de hidrógeno, dependiendo de las condiciones del proceso y tecnologías utilizadas; sobre ello, *Valliyappan y sus colaboradores* observaron que la temperatura, las tasas de flujo de gas de arrastre y el diámetro de partícula de material del lecho empacado tenían profundos efectos en la conversión de glicerina, así como en la distribución del producto (*Valliyappan, et al., 2008*). El mayor inconveniente de la pirólisis de glicerina es la formación de un residuo sólido que puede obstruir el sistema, por lo tanto, suele ser necesario un tratamiento posterior o la regeneración del catalizador. Una posible manera de resolver este problema es el empleo de craqueo catalítico en lecho fluidizado (FCC) en la pirólisis de glicerina (*Yu-Chuan Lin, 2013*). Igualmente, *Fernández* experimentó la pirólisis de glicerina sobre catalizadores de carbón activado, el efecto catalítico fue evaluado y comparado con fragmentos de vidrio de cuarzo como material de empaque en un reactor de lecho fijo (*Fernández, et al., 2009*). De igual forma, *Skoulou y sus colaboradores* sugieren que la pirólisis combinada de glicerina cruda con la biomasa puede producir un combustible gaseoso rico en H₂. De esta forma, el aprovechamiento de la glicerina por medio de tratamientos termoquímicos podría ser una opción viable para la valorización de la glicerina en plantas de biodiesel de mediana y gran escala (*Skoulou, et al., 2012*).

Bioetanol

Varios microorganismos pueden fermentar glicerol y sintetizar productos con una amplia gama de funcionalidades. Si los combustibles y productos químicos reducidos son el objetivo, hay muchas ventajas para el uso de glicerol sobre los azúcares, que en conjunto se traducen en mayores rendimientos y menores costos de capital y operativos. El éxito de estas tecnologías depende en gran medida del uso de microorganismos apto para aplicaciones industriales, especialmente aquellas para las cuales las estrategias de ingeniería metabólica pueden ser implementadas fácilmente (Yazdani & Gonzalez, 2007).

Hernández Mora sostiene que se puede obtener etanol, utilizando mezclas de glicerina con diferentes sustratos por medio de un proceso de fermentación microbiana anaeróbica a partir de una cepa de *Saccharomyces cerevisiae* y una separación posterior (Hernández-Mora & Acevedo, 2013). *Ito y sus colaboradores* evaluaron la producción de hidrógeno gaseoso y etanol a partir de glicerol crudo provenientes de la producción de biodiesel y a partir de glicerol puro, utilizando *Enterobacter aerogenes*. Descubrieron que este microorganismo (*E. aerogenes*) produce principalmente hidrógeno y etanol con una producción mínima de otros subproductos cuando se usa glicerol como sustrato. También notaron que los rendimientos de hidrógeno y etanol disminuyeron con un aumento en las concentraciones de glicerol crudo y glicerol puro (disponible comercialmente). Además, debido al alto contenido de sal en el glicerol crudo (proveniente de la producción de biodiesel), las tasas de producción de hidrógeno y etanol a partir de éste fueron mucho menores que las de la misma concentración de glicerol puro (Ito, et al., 2005). Por otro lado, buscando conocer la fenomenología del proceso, *Nwachukwu y sus colaboradores* estudiaron mediante la evolución adaptativa, cepas mutantes de *Enterobacter aerogenes* diseñadas para lograr la máxima conversión de glicerina a etanol, y llegaron a obtener 1,02 mol etanol/ mol de glicerina después de 120 horas de proceso (Nwachukwu, et al., 2012). Por su parte, *Yazdani y González* identificaron las condiciones ambientales que permiten la fermentación metabólica de glicerina en *Escherichia coli*, junto con las vías y los mecanismos que median este proceso, para lograr rendimientos superiores en la obtención de etanol a partir de glicerina, que los obtenidos a partir de azúcares comunes, como la glucosa o la xilosa (Yazdani & Gonzalez, 2007).

Hidrógeno

El hidrógeno es una fuente limpia de energía sin subproductos nocivos durante su combustión. El glicerol crudo generado durante el proceso de fabricación del biodiesel puede

ser utilizado como materia prima para la producción de hidrógeno mediante procesos microbianos. Sin embargo, se sabe que las diferentes impurezas presentes en el glicerol crudo inhiben el crecimiento microbiano. Por lo tanto, se recomienda un pretratamiento adecuado de glicerol en bruto para maximizar el rendimiento de hidrógeno producido (Sarma, et al., 2012). *Mangayil* investigó los parámetros óptimos de cultivo para la producción de hidrogeno, tales como pH inicial, temperatura de cultivo y la concentración de glicerina cruda (6,5; 40°C y 1 g/L, respectivamente) con una población microbiana enriquecida (principalmente por especies de *Clostridium*), con lo que produjo $1,1\pm 0,1$ mol H_2 /mol glicerina consumida (Mangayil, et al., 2012). De igual forma, *Markov* utilizó la glicerina como sustrato para la producción de hidrógeno por *Enterobacter aerogenes* en biorreactores. La tasa de producción de hidrógeno más alta se observó con una adición de 2% de glicerina en el medio de cultivo. El rendimiento de la producción de hidrógeno a partir de glicerol en el biorreactor (tanque agitado) fue de 0,89 mol H_2 /mol de glicerol (Markov, et al., 2011). También, *Sánchez y sus colaboradores* usaron glicerol crudo en la formulación de medios de cultivo para el desarrollo de cepas mutante de *Escherichia coli*, promisoría para la obtención fermentativa de hidrógeno (Sánchez, et al., 2013).

Por otro lado, en los últimos años, ha sido investigada la posibilidad de obtener hidrógeno por reformado catalítico del glicerol, usando catalizadores soportados con metales de transición del grupo VIII, tales como Pt, Pd, Ru, Rh, Co y Ni. En este sentido, *Sanchez y Comelli* estudiaron el comportamiento de catalizadores durante el reformado con vapor de glicerol; utilizaron catalizadores de Ni impregnados en Al_2O_3 , añadiendo Co como promotor para analizar el rendimiento catalítico en condiciones de funcionamiento estandarizadas y obtuvieron H_2 como el producto principal, seguido de CO_2 , CO y CH_4 en proporciones más pequeñas. El Co promovió la producción de H_2 y desfavoreció la generación de CO_2 al disminuir la temperatura de reacción, mientras que la formación de CH_4 se vio favorecida a temperaturas más altas (Sánchez & Comelli, 2014).

Aditivo para combustibles (GTBE)

Una aplicación interesante de la glicerina es la producción de aditivos oxigenados ya que investigaciones recientes han demostrado que los compuestos oxigenados tienen un gran potencial para la reducción de las emisiones de partículas de diésel. Esto se fundamenta en la existencia de una gran variedad de aditivos con alto contenido de mono, di y tri-éteres que actúan como mejoradores de la combustión de combustibles diésel (biodiésel, diésel y sus mezclas) al aportar oxígeno. Diferentes compuestos oxigenados derivados de glicerol, como

acetales, éteres y carbonatos, se han sintetizado y evaluado como componentes de mezcla para el combustible diésel (Jaeger-Voirol, et al., 2008). Entre las diversas posibilidades, *Di Serio y sus colaboradores* han investigado la eterificación de glicerol con isobuteno, mediante una resina sulfónica ácida como catalizador, para producir glicerol tert-butil éteres (GTBE), que pueden usarse como aditivos diésel y biodiesel o como un octano de refuerzo para la gasolina, y concluyeron que el uso de este nuevo biocombustible no presenta ninguna desventaja técnica (Di Serio, et al., 2010). Asimismo, *Cheng* ha diseñado un proceso mejorado para la obtención de terc-butil éteres (GTBE), a partir de glicerol e isobutileno, el cual resultó tener un costo total anual (TAC) 22% más bajo que el proceso tradicional (Cheng, et al., 2011). Además, la evaluación de las emisiones contaminantes de los motores que utilizan el agregado de aditivos como el GTBE mostraron una disminución en sus concentraciones comparados con las emisiones de combustibles sin aditivos (Jaeger-Voirol, et al., 2008).

También se ha patentado un procedimiento para obtener aditivos oxigenados derivados de glicerina cruda, mediante esterificación catalítica de la misma con terc-butanol en un reactor discontinuo y hermético. De los ésteres formados, la invención se centró en la obtención de los dos isómeros del di-terc-butil glicerol (DTBG) y el tri-terc-butil glicerol (TTBG). Los éteres así obtenidos tienen una gran aplicación industrial como aditivos oxigenados de combustibles (Diaz Muruaga, et al., 2011).

3.3.2 Uso como fertilizantes

El glicerol representa una fuente de energía fácilmente accesible para los microorganismos en el suelo. En investigaciones realizadas por *Alotaibi y Schoneau* se analizó el efecto de la adición de glicerina cruda, en la calidad del suelo, medido por la respuesta de la actividad enzimática del suelo y parámetros microbianos. Tal adición tuvo un efecto beneficioso ya que estimuló el crecimiento microbiano y la actividad enzimática del suelo (Alotaibi & Schoenau, 2011). Más tarde, los mismos investigadores estudiaron los efectos directos de la adición de glicerol y otros residuos de las industrias de biocombustibles en las emisiones de gases de efecto invernadero (N_2O y CO_2) y las tasas de suministro de nutrientes en un suelo cultivado, y lograron regular la fertilización de nitrógeno mediante la adición de glicerol (como una fuente de carbono disponible para la relación C:N), lo que mejora la actividad microbiana y reduce las emisiones de N_2O (Alotaibi & Schoenau, 2013). Otros han señalado que el glicerol fue eficaz para aumentar el contenido de carbono orgánico en el suelo, mezclado con un fertilizante suplementario para evitar la acumulación de

nutrientes por microorganismos durante la descomposición (Qian, et al., 2011). De igual forma, *Tolner y colaboradores*, utilizaron glicerol y aplicaron distintos tratamientos en un suelo arenoso, logrando reducir la lixiviación de nitratos en aguas subterráneas, ya que al agregar materia orgánica pobre en nitrógeno (glicerol) al suelo, provocaron una reducción temporal del suministro de nitrógeno (Tolner, et al., 2012).

3.3.3 Usos como suplementos alimenticios

Suplemento alimenticio directo

Muchos investigadores sugieren que el glicerol podría reemplazar “una parte” de los granos de cereal de una dieta animal. Este pensamiento se funda en que poseen similares valores energéticos (3.0 a 3.3 EM/kg MS) (Castañeda Serrano et al. 2014). El glicerol es un componente estructural importante de los triglicéridos y fosfolípidos, que proporciona energía para el metabolismo celular y puede ser convertido en glucosa en el hígado y riñones. Además tiene alto contenido de energía metabolizable, comparable a los valores energéticos del maíz, por lo tanto puede ser utilizado como fuente energética para la dieta de los rumiantes (Wang, et al., 2009). La glicerina puede ser utilizada como alimento directo ya que es un hidrato de carbono de fácil absorción; tiene un alto grado de palatabilidad debido a su sabor dulce y posee ciertas propiedades aglomerantes debido a su poder higroscópico (Fernández Mayer, 2014).

Si bien existen algunos riesgos de toxicidad porque la glicerina cruda contiene restos de metanol, si las bacterias rumiantes tienen un adecuado “acostumbramiento” pueden detoxificarlo. Por ello, se recomiendan que los niveles de glicerol en la dieta varíen entre 5 al 15%, aunque estudios recientes proponen no superar el 12% de glicerina cruda en la masa seca (MS) de la dieta total (como máximo), tanto en raciones totalmente mezcladas (TMR) como utilizando comederos tradicionales, y siempre mezclada con concentrados (granos o pellet proteicos) y fuentes fibrosas (henos y/o ensilados). En general se aconseja suministrar la glicerina cruda a lo largo del día para lograr una mejor adaptación de las bacterias del rumen (Castañeda Serrano, et al., 2014).

Además investigaciones pasadas han demostrado que el glicerol es un tratamiento eficaz contra la cetosis por lactancia en ganado lechero. El glicerol se alimentó a vacas lecheras en la lactación temprana y a las vacas en la mitad de la lactancia como un suplemento de energía, hallando un aumento en la producción de leche de hasta un 14,6% en vacas alimentadas con 300 ml/día de glicerol (Bodarski, et al., 2005). En otra investigación, se evaluaron los efectos de los suplementos de glicerina en vacas lecheras Holstein:

permanecen constantes el consumo de alimento, la producción y la composición de la leche, y se presenta un incremento en la glucosa como fuente de energía para el metabolismo celular (Wang, et al., 2009).

En un estudio un poco más reciente realizado por Castañeda Serrano et al. (2014) con novillos Nelore de 565 \pm 45kg de PV en engorde a corral, se obtuvo una ganancia diaria de peso promedio de 1,2 kg/día, consumiendo silaje de sorgo, grano de maíz, harina de soja y diferentes niveles de glicerina cruda (0 al 12%). La inclusión del 12% de glicerina cruda no afectó el consumo de MS (masa seca), ni la digestibilidad de nutrientes ni la síntesis de proteína microbiana. La digestibilidad intestinal y total de lípidos mejoró con la inclusión de glicerina cruda en la dieta. Estos autores concluyeron que la glicerina cruda con bajos niveles de metanol (<1,0%) podría ser un buen alimento de energía alternativa y reemplazar hasta un 12% de grano de maíz (Castañeda Serrano, et al., 2014).

Por el contrario, otros estudios afirman que no se revela mejoría alguna de la suplementación con glicerina de la dieta alimenticia de vacas periparturientas en etapa de lactancia. La glicerina con una concentración de 5% inhibe el crecimiento y la actividad celulolítica de las bacterias rumiales, lo que evidencia que esta alternativa requiere de una mayor investigación y que su implementación aún debe ser evaluada (De Frain, et al., 2004) y (Ogborn, 2006).

Además, de animales “rumiantes” (carne y leche) la glicerina cruda se puede utilizar con “no rumiantes” (aves, conejos y porcinos), pero es necesario eliminar previamente el metanol.

En cuanto al ganado porcino, se ha encontrado que la adición de glicerina hasta un 8% en la dieta de lechones mejora la ganancia de peso y la calidad de la carne sin afectar el consumo de alimento, ni la conversión alimenticia. Mientras que con animales más pesados (+100 kg PV) hasta el 5% de glicerina no afectó el desempeño productivo y si lo hizo cuando se elevó al 10%, observándose menores ganancias de peso y una conversión alimentaria más desfavorable. Tanto la digestibilidad aparente como la energía metabolizable no se ve afectada al incluir glicerol de calidad alimentaria en la dieta de alimentación de cerdos de engorde (Kovács , et al., 2011).

Casi al mismo tiempo, otros estudios evaluaron los efectos de suplementar dietas de pollos de engorde con glicerol crudo o sebo, y encontraron que el agregado de un 5% en peso de glicerol crudo a dietas de alimentación, no tiene efectos sobre el tiempo de tránsito intestinal, ni en la absorción de nutrientes en pollos de engorde (Kim, et al., 2013).

Suplemento alimenticio indirecto (pellets)

La glicerina puede incorporarse con éxito a los concentrados pelletizados. *Südekum y sus colaboradores* realizaron un conjunto de evaluaciones en las que se añadía glicerina, de distintas concentraciones y grados de pureza, a harina de soja para producir pellets y encontraron que se lograba estabilizar la calidad higiénica de los compuestos granulados sin comprometer la calidad física de los pellets, ya que el glicerol es antiséptico. Sin embargo notaron que la calidad química fue afectada ligeramente por la pureza y la concentración de glicerol, como así también por las condiciones de almacenamiento (Südekum, et al., 2008).

Otros estudios incorporaron la glicerina en la conformación de pellets para la dieta de lechones, encontrando una mejora en la fluidez de la harina, la eficiencia de la compactación y la conservación del pellet. Para mejorar la eficiencia de producción y mantener la calidad del gránulo, en la suplementación con glicerol, necesitaron trabajar a una temperatura de acondicionamiento más baja (Shields, et al., 2012).

3.3.4 Usos como insumos para la industria química. Químicos finos

El glicerol es una molécula altamente funcional, por lo tanto, un gran número de los productos químicos de valor añadido se puede producir a partir de él a través de diversos tipos de reacciones químicas. Se mencionan aquí alguno de los productos más frecuentes.

El 1,3-propanodiol (1,3-PD), una valiosa molécula bifuncional, se puede producir a partir de recursos renovables utilizando microorganismos. Es un compuesto orgánico simple usado como insumo para múltiples aplicaciones industriales debido a sus propiedades especiales, particularmente en industrias de polímeros y cosméticos. El 1,3-PD tiene un papel importante en muchas reacciones de síntesis, especialmente policondensaciones, como la síntesis de poliésteres y poliéteres (Saxena, et al., 2009). Este hecho ha impulsado el estudio de la conversión de glicerina a 1,3-PD por diferentes especies de bacterias, tales como la *Klebsiella pneumoniae* (Zhao, et al., 2006), *Citrobacter freundii* (Metsovitia, et al., 2013) y *Clostridium spp* (Kubiak, et al., 2012), para su implementación dentro del concepto de las biorrefinerías. De igual forma, el 1,3-PD es sintetizado por vía química y biológica, con predominio de la ruta química. El proceso químico requiere catalizadores caros, de alta temperatura, alta presión y medidas de seguridad extremas de operación. El proceso fermentativo utiliza materias primas relativamente económicas comparadas con el proceso químico (Hiremath, et al., 2011). Una de las aplicaciones de mayor éxito consiste en la formulación lograda por *Pachauri y He* para la producción de polímeros llamados Corterra, pertenecientes a la familia de los poliésteres aromáticos, conocidos generalmente como PTT

(Politrimetilenotereftalato) (Pachauri & He, 2006). Sin embargo, para desarrollar todos estos procesos biológicos se requiere un enorme trabajo experimental sobre microorganismos tolerantes, diseños de reactores eficientes y procesamiento económico aguas abajo para que la ruta biológica logre ser económicamente viable (Saxena, et al., 2009).

Otro ejemplo es la producción de ácido succínico, es un sólido cristalino de color blanco, que en disolución acuosa se ioniza produciendo iones succinato. Puede ser utilizado para la fabricación de lacas, colorantes, resinas sintéticas y polímeros biodegradables y como producto intermedio para la síntesis química (Binns, et al., 2011). En este sentido, se ha desarrollado la obtención de ácido succínico por la fermentación de glicerina, como única fuente de carbono, por medio de *Actinobacillus succinogenes* en biorreactores por lotes, obteniendo excelentes resultados (Vlysidisa, et al., 2011). Igualmente, en estudios realizados por Roca y sus colaboradores se obtuvo ácido succínico por la fermentación de *Anaerobiospirillum succinogenes*, utilizando glicerina en cultivos batch y cultivos continuos, con el fin de obtener una cepa capaz de mantener el rendimiento de la producción de ácido succínico y de alta productividad (Roca, et al., 2010).

A partir de la glicerina refinada también se pueden obtener, mediante su oxidación catalítica varios compuestos como la dihidroxiacetona y los gliceraldehídos. También se lo utiliza como materia prima en la producción de dendrímeros, poliéster hiperramificado y poliésteres que tienen una alta relación de área superficial a volumen y numerosos grupos finales para funcionalidad (Tan, et al., 2013).

CAPITULO 4

METODOLOGIA

4. METODOLOGÍA

4.1 ÁREA DE ESTUDIO

El área de estudio del presente trabajo se ubica regionalmente en la Provincia del Chaco, más precisamente en la zona Sur, donde la economía se asienta en el sector primario, destacándose los cultivos de algodón, soja, maíz, la producción de ganado vacuno y la extracción de madera. Algunos de los pequeños productores agrícolas y/o ganaderos de la provincia han instalado plantas elaboradoras de biodiesel, a pequeña escala, para autoabastecerse de combustible, debido a las dificultades de aprovisionamiento de gasoil que surgen en algunas épocas del año. En la *Figura 4* se puede observar el mapa de la Provincia del Chaco donde se indican las ubicaciones de los productores de biodiesel encuestados.

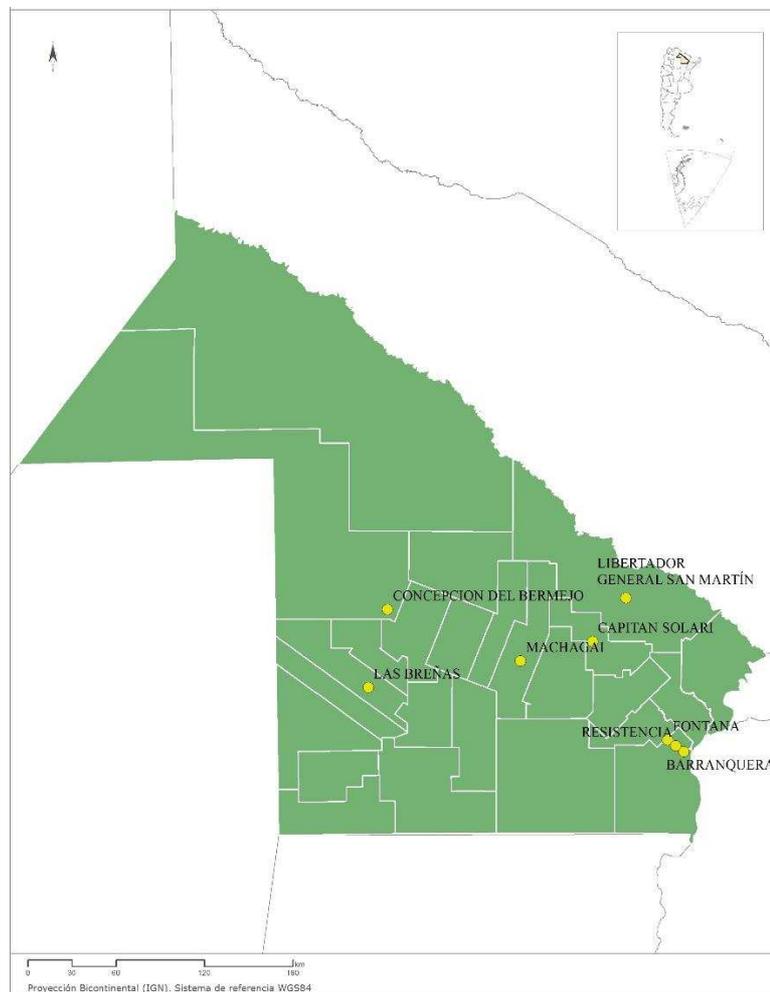


Figura 4: Localización de productores de biodiesel encuestados. Producción propia

4.1.1 Delimitación del espacio de análisis

Como parte de un proyecto de investigación del Centro de Investigación QUIMOBÍ, de la Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Resistencia, sobre obtención de biodiesel a partir de aceite de algodón, durante el año 2010, se han realizado una serie de pruebas de laboratorio, para la purificación de la glicerina cruda, mediante operaciones sencillas, buscando una solución a la acumulación de la misma en las plantas de producción de biodiesel. Estos trabajos preliminares son los que dieron origen a esta tesis de maestría.

Este estudio se limitó a los pequeños productores agrícolas y emprendedores que elaboran biodiesel, productores de equipamiento para la producción de biodiesel y posibles consumidores de glicerina de la Provincia del Chaco.

La información primaria se recogió con ocho productores locales de biodiesel a través de encuestas, en persona o por teléfono, llevado a cabo durante el año 2016. A partir de la información obtenida de los productores y/o empresas encuestadas se realizó un análisis de situación.

4.2 DESARROLLO EXPERIMENTAL

Para poder utilizar la glicerina cruda proveniente de la producción de biodiesel, en la obtención de productos de mayor valor agregado, es necesario acondicionar dicha glicerina y así evitar inconvenientes en procesos posteriores debido a la presencia de sales y exceso de metanol.

Como se mencionó antes, en el Centro de Investigación QUIMOBÍ, de la UTN-FRRe, durante el año 2010, se realizaron operaciones preliminares sencillas, a muestras de glicerina cruda que se obtuvieron como coproducto de reacciones de obtención de biodiesel a partir de aceite de algodón, a escala laboratorio, que consistieron en:

Acondicionamiento de la muestra: las muestras de glicerina sólida fueron diluidas en la misma proporción en peso de agua destilada (50g de glicerina y 50g de agua destilada). La disolución se hizo con agitación suave y un leve calentamiento hasta 30°C.

Neutralización: Una vez diluida la muestra ($\text{pH}_{\text{inicial}}=10$) se agregó ácido sulfúrico concentrado hasta alcanzar un pH ligeramente ácido ($\text{pH}=6$). La neutralización se realizó a temperatura ambiente y con agitación, agregando gota a gota ácido y controlando con un peachímetro. Una vez alcanzado el $\text{pH}=6$ se observó la formación de dos fases, la más oscura en la parte superior corresponde a la fase orgánica insoluble en agua. La neutralización se ensayó con ácido fosfórico, ácido clorhídrico y ácido sulfúrico, dando mejores resultados

éste último ya que se logró separar un mayor porcentaje de impurezas, obteniéndose una fase acuosa más clara.

Filtración: Después de la neutralización, ambas fases (sin separarlas) fueron filtradas dos veces, para ello se utilizó trampa de vacío y embudo butchner y papel de filtro. Se observaron distintos aspectos de sólidos filtrados según el ácido utilizado para la neutralización.

Destilación Simple: En esta etapa se separa toda el agua agregada en la etapa de acondicionamiento de la muestra, las condiciones operativas fueron: presión atmosférica, temperatura del baño: 130-150°C, temperatura del balón: 105°C, agitación elevada, tiempo aproximado de 1,5 hs. Con esta destilación conseguimos concentrar la glicerina, pero aún presenta impurezas coloreadas y restos de biodiesel por lo que es necesario realizar una destilación al vacío para finalmente lograr glicerina con un alto grado de pureza.

Destilación al vacío del glicerol: La destilación a alto vacío se realizó con una bomba para este fin, las condiciones operativas fueron las siguientes: presión de vacío: 720 -730 mmHg, temperatura del baño: 160-180°C, temperatura del balón: 130-140°C, agitación y tiempo aproximado de 40 minutos. Finalizada la destilación al vacío se observan dos fases bien definidas en el destilado, la superior de biodiesel y la inferior de glicerina pura.

4.3 INVESTIGACIÓN CUALITATIVA

4.3.1 Método de búsqueda rápida

De acuerdo con *da Silva y de Souza Filho*, este método se caracteriza por la aplicación de un cuestionario semi - estructurado y multidisciplinario que está diseñado para generar una documentación rápida que tiene como objetivo evaluar los componentes más importantes a tener en cuenta y las necesidades inmediatas de gestión, sacando de él un primer perfil de los actores clave.

Este enfoque metodológico se caracteriza por tres elementos principales:

- La maximización del uso de la información procedente de fuentes secundarias;
 - Llevar a cabo entrevistas/encuestas semiestructuradas con "elementos clave" de la cadena estudiada;
 - La observación directa de los distintos eslabones de la cadena de análisis agroindustrial.
- (da Silva & de Souza Filho, 2007)

4.3.2 Análisis de documentos

Se define el análisis documental como la encuesta de documentos de la época o retrospectivos, considerada científicamente auténtico. Estos documentos pueden ser fuentes primarias y secundarias, por escrito o de fuentes no escritas (Pimentel, 2001).

Existen varias fuentes de documentos para la realización del análisis de documentos, tales como los registros públicos, documentos oficiales, publicaciones parlamentarias, documentos legales, la iconografía, las fuentes estadísticas (IBGE, Pintec, IBOP, etc.), entre otros.

El trabajo de análisis comienza con la recolección de materiales conteniendo datos e información. En esta investigación, esta colección se hizo en las principales bases de patentes, y en bases de datos bibliográficos como ScienceDirect y SciELO, utilizando términos que se refieren al objeto de estudio.

Después de la recolección, las patentes y publicaciones se clasifican de acuerdo con las características necesarias para el trabajo, según la clasificación de año, características y aplicaciones que se encuentran.

Durante el análisis del contenido de los documentos, el investigador decide celebrar los matices de sentido que existen entre las unidades, las conexiones lógicas entre estas unidades o entre las categorías y las relaciones entre ellos (Lopez Noguero, 2002).

4.3.3 Encuestas

El instrumento de recolección de datos fue una encuesta semi-estructurada completada por el investigador y el entrevistado, juntos, algunas en persona y otras telefónicamente. Los cuestionarios utilizados se encuentran en el Anexo. Este procedimiento tiene la ventaja de permitir flexibilidad en la secuencia de las preguntas propuestas.

La entrevista personal tiene la ventaja de que resulta en una mayor tasa de respuestas útiles a partir de las personas tratadas, destacando la percepción de la investigación tan importante para la secuenciación de preguntas preparadas (Forza, 2002). Proporciona no sólo una mayor clarificación en cuanto a las preguntas de la encuesta, sino también que se puede obtener información adicional muy valiosa, por lo que, junto con las encuestas realizadas en persona, también se realizaron observaciones durante las visitas a las unidades de producción con el fin de comprobar las operaciones y el flujo característico de la cadena de producción

del biodiesel. Esto permitió una mejor comprensión de la dinámica de esta cadena, permitiendo una mejor calidad de los análisis.

4.3.4 Análisis FODA

La sigla FODA proviene del acrónimo en inglés SWOT, en español las siglas son FODA (Fortalezas, Oportunidades, Debilidades y Amenazas). El análisis FODA tiene múltiples aplicaciones y puede ser usado por todos los niveles de la organización y en diferentes unidades de análisis tales como producto, mercado, línea de productos, corporación, empresa, división, unidad estratégica de negocios, etc. Consiste en realizar una evaluación de los factores fuertes y débiles que en su conjunto diagnostican la situación interna de lo que se está analizando, así como su evaluación externa; es decir, las oportunidades y amenazas (Thompson & Strickland, 1985).

Una fortaleza de la organización es alguna función que ésta realiza de manera correcta, como son ciertas habilidades y capacidades del personal con atributos psicológicos y su evidencia de competencias. Otro aspecto identificado como una fortaleza son los recursos considerados valiosos y la misma capacidad competitiva de la organización, como un logro que brinda la organización y una situación favorable en el medio social. Una debilidad de una organización se define como un factor considerado vulnerable en cuanto a su organización o simplemente una actividad que la empresa realiza en forma deficiente, colocándola en una situación considerada débil. Entonces, las fortalezas y oportunidades son, en su conjunto, las capacidades, es decir, el estudio tanto de los aspectos fuertes como débiles de las organizaciones o empresas competidoras (productos, distribución, comercialización y ventas, operaciones, investigación e ingeniería, costos generales, estructura financiera, organización, habilidad directiva, etc.).

Las oportunidades constituyen aquellas fuerzas de carácter externo no controlables por la organización, pero que representan elementos potenciales de crecimiento o mejoría. La oportunidad en el medio es un factor de gran importancia que permite de alguna manera moldear las estrategias de las organizaciones.

Las amenazas son lo contrario de lo anterior, y representan la suma de las fuerzas no controlables por la organización, algo así como aspectos negativos y problemas potenciales. Ambas no sólo pueden influir en el atractivo del estado de una organización, sino que establecen la necesidad de emprender acciones de carácter estratégico. Pero lo importante de este análisis es evaluar a todos estos factores en conjunto y llegar a conclusiones que nos permitan armar la mejor estrategia para potenciar factores que conllevan al éxito y disminuir

aquellos que van en detrimento de este ya sea que involucre a factores externos como internos también (Ponce Talancón, 2006).

El objetivo primario del análisis FODA consiste en obtener conclusiones sobre la forma en que el objeto estudiado será capaz de afrontar los cambios y las turbulencias en el contexto, (oportunidades y amenazas) a partir de sus fortalezas y debilidades internas. Ese constituye el primer paso esencial para realizar un correcto análisis FODA. Cumplido el mismo, el siguiente consiste en determinar las estrategias a seguir.

4.3.5 Ingeniería Verde

Se entiende por ingeniería verde al diseño, comercialización y uso de procesos y productos, técnica y económicamente viables, a la vez que se minimiza la generación de contaminación en origen y el riesgo para la salud y el medioambiente.

Desarrollada como extensión del movimiento denominado química verde, se expresa en doce principios dirigidos a constituir un criterio utilizable como guía de buenas prácticas. Debido a compartir fundadores y origen (la industria química y de procesos), puede decirse que la *ingeniería verde* surge como extensión de la *química verde*, movimiento fundado por Paul Anastas en 1991 a partir de su trabajo en la US EPA (Gómez Cívicos, 2008). Mientras que la *química verde* se define como el “diseño de productos y procesos químicos que reducen o eliminan el uso y generación de sustancias peligrosas”, la *ingeniería verde*, sin embargo, tiene un alcance más amplio, definiéndose como el “diseño, comercialización y uso de procesos y productos, los cuales son técnica y económicamente viables a la vez que minimizan la generación de contaminación en origen y el riesgo para la salud y el medioambiente”, por lo que tiene clara vocación de aplicarse a la industria en general y a todas las fases del manejo de productos de consumo (Brennecke & Stadtherr, 2002). No obstante, estos fundadores de ambos movimientos ponen énfasis en la aplicabilidad a la etapa de diseño, lo cual es lógico puesto que en esta fase quedan cerrados muchos de los aspectos más importantes de la comercialización y el uso, en este sentido, la *ingeniería verde* fue formulada en 12 principios dirigidos al área técnica, inspirados por dos conceptos fundamentales: La *inherencia* (“inherent rather than circumstantial”), cuya importancia se entenderá al analizar en profundidad sobre todo el sentido del principio 1 más abajo; y el *análisis de ciclo de vida* (acV), puesto que lógicamente hay que tener en cuenta el impacto de las decisiones ingenieriles a lo largo de todas las fases que atraviesa el producto (desde la obtención de la materia prima hasta el rechazo final del producto agotado) o proceso (desde el diseño hasta el desmantelamiento), es lógico, por tanto, que la relación entre la

metodología acV y el “diseño verde” haya sido objeto de estudios específicos (Anastas & Zimmerman, 2006).

Como tales, los doce principios pueden tomarse como un “código de buenas prácticas” que, desde un ingeniero individual hasta una organización, pueden adoptar en su actividad referida a procesos/productos.

Los 12 principios

Principio 1 - Diseño Óptimo: *Los diseñadores deben esforzarse por asegurar que todas las entradas y salidas de materia y energía sean tan inherentemente inocuas como sea posible.* En la industria de procesos, aunque las consecuencias negativas de sustancias intrínsecamente peligrosas pueden minimizarse, dicha minimización habitualmente se logra mediante una inversión significativa de tiempo, dinero, materia y energía, además de un esfuerzo constante de monitorización y control y, frecuentemente, purga y tratamiento de residuos (incluyendo su almacenamiento controlado).

Principio 2 – Prevención: *Es mejor prevenir la contaminación que tratar o limpiar el residuo ya producido.* Aunque este propósito puede parecer obvio en cuanto a las corrientes de residuos que ya están habitualmente consideradas en los procesos, sin embargo, al explicitarlo obliga a considerar todas aquellas generaciones de residuos que en ocasiones no merecen la suficiente atención, como, por ejemplo, los “focos difusos” de contaminación, causados por puntos del proceso que, aun cuando están dentro de los “límites de batería”, corresponden a fases que no pueden contenerse dentro de recipientes cerrados. Otro ejemplo es, la clasificación precipitada como “residuo” de lo que podría considerarse “subproducto”.

Principio 3 – Optimización de la Energía. *Las operaciones de separación y purificación deberían diseñarse para minimizar el consumo de energía y el uso de materiales.* Como ejemplos que se presentan de alternativas a las operaciones básicas de destilación (especialmente gravosa en consumo de energía) o extracción líquido/líquido o cromatográfica (especialmente gravosa en el consumo de disolventes, cuando son orgánicos).

Principio 4 – Máxima eficiencia. *Los productos, procesos y sistemas deberían diseñarse para la maximización de la eficiencia en el uso de materia, energía y espacio.* Este principio es quizá el que más aliado está con la preocupación por la rentabilidad económica de las operaciones. Frecuentemente, los procesos, tras una serie de años de funcionamiento, acaban operándose fuera de su punto óptimo, por lo cual es importante que el diseño del

proceso no exima de un esfuerzo de monitorización y control posteriores a la puesta en marcha, a largo plazo.

Principio 5 – Producción bajo demanda. *Los productos, procesos y sistemas deberían estar orientados hacia la “producción bajo demanda” (“output pulled”) más que hacia el “agotamiento de la alimentación” (“input pushed”).* Esto significa que debería tenderse, tanto como fuera posible, a la producción bajo pedido, con aprovisionamiento “just in time” y reducción máxima de almacenamiento o manejo de excedentes.

Principio 6 – Preservar tal cual es. *La entropía y la complejidad inherentes deben ser consideradas como una inversión al elegir entre reutilizar, reciclar o rechazar como residuo final.* El criterio al que apunta éste principio se dirige al nivel de complejidad introducido en el material; en efecto, existen materiales más complejos, más elaborados, que han sido producidos a costa de una mayor inversión en materia, energía, esfuerzos de control e I+D. Destinar uno de estos materiales directamente a residuo final es haber despreciado todas estas inversiones.

Principio 7 – Ciclo de vida. *Diseñar para la durabilidad, no para la inmortalidad.* Aquellos materiales que efectivamente ya no pueden ser aprovechados mediante la reutilización, el reciclado o la alimentación de otro proceso y aun así son persistentes, es decir, son altamente no biodegradables, muy probablemente acabarán significando un problema para la salud y/o el medioambiente. Un producto/proceso óptimo desde el punto de vista de la ingeniería verde, según este principio, sería aquél que conserva sus prestaciones a un nivel aceptable hasta el final de su vida útil, y después es “neutralizado” fácilmente por el medio ambiente.

Principio 8 – Cantidad exacta. *Satisfacer la necesidad, minimizar el exceso.* Este principio conduce a una revisión a fondo de los tradicionales factores “de corrección” o “de seguridad” (“contingency factors”) aplicados al final del cálculo en el diseño de un producto o proceso, y las hipótesis extremadamente conservativas, del estilo “peor escenario posible”. Si bien pueden ser deseables tanto la agilidad como la flexibilidad del producto, el costo en términos de materiales y energía para este sobredimensionamiento puede ser alto. También hay una tendencia a diseñar para el peor de los casos, de modo que el mismo producto o proceso se pueda utilizar independientemente de los escenarios espaciales o temporales. Es decir, el producto, proceso o sistema está diseñado para las condiciones imaginables máximas, independientemente del hecho de que esas condiciones pueden ser muy poco hábiles o incluso poco realistas en la gran mayoría de las situaciones en las que operará el

producto, el proceso o el sistema. Cuando la seguridad es un problema, este enfoque al menos puede ser racionalizado.

Principio 9 – Minimizar la diversidad de materiales. Un producto hecho a partir de un solo material o un mecanismo de reacción simple minimizan la dificultad para el reciclado y la biodegradabilidad al final de su vida útil.

Principio 10 – Intensificación energética. *Cerrar los ciclos de materia y energía del proceso tanto como sea posible.*

En cuanto al uso de materia, dos áreas en las que se puede aplicar este principio son: El cierre de circuitos de agua, que ha vuelto a la actualidad debido a la preocupación por la escasez de recursos hídricos; y la “simbiosis industrial”, consistente en la integración del movimiento de materias primas y de corrientes de subproductos entre distintas industrias/empresas cercanas (enclavadas en el mismo polígono industrial) para maximizar el rendimiento de producto final.

En cuanto al uso de energía, este principio podría aplicarse por ejemplo con un análisis de pinch sobre integración energética, el cual permite optimizar el uso de corrientes “calientes”, que hay que enfriar, mediante el calentamiento de corrientes “frías”, que es necesario calentar; también en la cogeneración, pensada para aprovechar al máximo el contenido energético de una corriente de gas caliente para la producción de calor y electricidad.

Principio 11 – Doble uso. *Diseñar para la reutilización de componentes tras el final de la vida útil del producto.* El que una unidad de producto haya alcanzado el final de su vida útil no significa que todos sus componentes lo hayan hecho. Éstos deberían poder ser recuperados para seguir realizando una función por sí mismos o en otro producto.

Principio 12 – Fuentes renovables. *Las entradas de materia y energía deberían ser renovables.* Aunque este criterio parece obvio y lógicamente obligado por el concepto de sostenibilidad, hoy más que nunca es necesaria una ponderación cuidadosa de lo que significa realmente “renovable” a escala de tiempo humana, puesto que sin duda lo que vuelve no renovable el consumo de un recurso no es sólo su naturaleza, sino también el ritmo de ese consumo en relación con la velocidad de regeneración por la Naturaleza. Sólo cuando se logre acelerar (intensificar) los mecanismos naturales de biodegradación y/o regeneración para nuestro ritmo acelerado de consumo, podemos hablar de que los recursos que consumimos son renovables.

En general, todos estos principios están íntimamente relacionados con diferentes aspectos del diseño, operación e implementación de los productos, procesos y sistemas. Se puede clasificar en seis áreas principales, es decir, materias primas (principios 6, 9 y 12), uso de energía (principios 3, 4 y 10), sistema de producción (principios 5 y 8), prevención (principio 2), diseño (principio 1) y uso del producto (principios 7 y 11) (Lopez Noguero, 2002).

Indudablemente la ingeniería verde, incluso cuando no está expresamente adoptada, está siendo un poderoso motor para las iniciativas de I+D en el ámbito global. Pero independientemente de ello, los doce principios pueden ser útiles como guía en la fase de discusión de alternativas para proyectos de instalaciones (Gómez Cívicos, 2008).

4.3.6 Análisis Cualitativo

Para la recolección de datos primarios se diseñó y aplicó una encuesta a los productores de biodiesel de la Provincia del Chaco. En las mismas se diseñó un cuestionario solicitando información acerca de materia prima de partida para la obtención de biodiesel, capacidad y tecnología de producción de biodiesel, destino final de la glicerina cruda, entre otras (*ver Anexo*).

La recolección de información secundaria implicó la búsqueda, selección y síntesis de fuentes bibliográficas, artículos en Internet, bases de datos de patentes, revistas científicas, documentos y páginas web oficiales relacionadas con tema. La información obtenida permitió, en primer lugar, elaborar un diagnóstico a partir del cual se identificaron y seleccionaron las alternativas de uso de la glicerina cruda a evaluar. En segundo lugar, la información obtenida se utilizó como insumo en el proceso de evaluación.

El diagnóstico de las diferentes alternativas se realizó con una matriz FODA, a partir de la identificación de factores internos (fortalezas y debilidades) y factores externos (oportunidades y amenazas) de la utilización de la glicerina como combustible, suplemento alimenticio, insumo para la industria química y fertilizante, considerando tanto la información obtenida del análisis de documentos como también el ámbito de estudio, para lo cual se utilizó la información primaria obtenida de las encuestas.

Para evaluar y poder seleccionar las alternativas ambientalmente viables se adaptó una matriz utilizada por *Hernández Mora* en 2015, aplicando los doce postulados de ingeniería verde. Basado en que, mediante las características de las sustancias, productos, procesos, biósfera o tecnologías consideradas se pueden definir cualidades intrínsecas que permitan seleccionar las alternativas adecuadas, se evaluó el impacto negativo de las alternativas de

procesamiento de glicerina, de acuerdo con los postulados de la ingeniería verde (Hernández Mora, et al., 2015).

Finalmente, para evaluar las alternativas de uso potencial de la glicerina, se utilizó el método cualitativo por puntos, que consiste en asignar calificaciones a una serie de factores cualitativos que se consideran relevantes, teniendo en cuenta literatura técnica y científica consultada y algunos datos técnicos. El método permite ponderar factores de preferencia preliminar al tomar la decisión.

De acuerdo a fuentes consultadas como la de *Hernández Mora y colaboradores (2015)* y considerando el ámbito de estudio que fue evaluado en el análisis FODA, se aplicó el siguiente procedimiento para jerarquizar los factores cualitativos, asignando una valoración ponderada para cada factor evaluado: el análisis FODA (0,4) y el impacto ambiental, basado en los postulados de ingeniería verde (0,6). Luego, se asigna una calificación individual según el impacto, positivo o negativo, de la alternativa, para obtener una calificación ponderada, con el valor de uno (1) para la alternativa menos viable y el valor de diez (10) para la alternativa más viable de acuerdo con cada factor evaluado. La suma de las calificaciones ponderadas permitirá obtener un orden jerárquico de factibilidad de implementación de las alternativas de aplicación de la glicerina cruda en el ámbito analizado.

CAPITULO 5

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 RESULTADOS EXPERIMENTALES

De acuerdo a los procedimientos descriptos en capítulos anteriores, de los ensayos realizados a la glicerina cruda (obtenida de la transesterificación de aceite de algodón) se recuperó en promedio el 46,5% de la masa total tratada, consistiendo el recuperado en glicerol puro (30% p/p) y biodiesel (16,5%p/p), mientras que el resto son residuos sin valor económico relevante (sales, gomas, jabón, etc.).

En la tabla 3 se pueden observar los resultados de las determinaciones de densidad a 20°C, índice de refracción y viscosidad que se realizaron a la glicerina purificada, comparadas con los valores tabulados en las normas IRAM 5504 e IRAM 5506.

Glicerina purificada		
	Valores de literatura	Resultados experimentales
Densidad (g/cm ³)	1,258	1,25
Índice de refracción	1,473	1,469
Viscosidad (Pa.s)	1,5	1,59

*Tabla 3: Resultados de caracterización de glicerina purificada.
Fuente: (Morales, et al., 2010).*

De la cromatografía gaseosa que se realizó se pudo determinar que la pureza de las muestras tratadas tenía un porcentaje relativo de glicerol del 98% en promedio (ver *Figura 5*).

Los resultados obtenidos tanto en las propiedades de caracterización como de las cromatografías realizadas indican que con la purificación se obtuvo una *Glicerina Grado Técnico* según la clasificación descripta en el capítulo uno.

Todo este trabajo realizado a escala laboratorio resultó relativamente sencillo y permitió la recuperación de un 30% de la masa tratada como glicerol puro, sin embargo muy poco aplicable en las plantas de los pequeños productores de biodiesel de la Provincia del Chaco, debido a la dificultad de escalar la tecnología aplicada.

Estos resultados dieron lugar a la idea de realizar un estudio de las posibles alternativas de uso de la glicerina cruda, ya sea para obtener productos de mayor valor agregado, o al menos productos aprovechables.

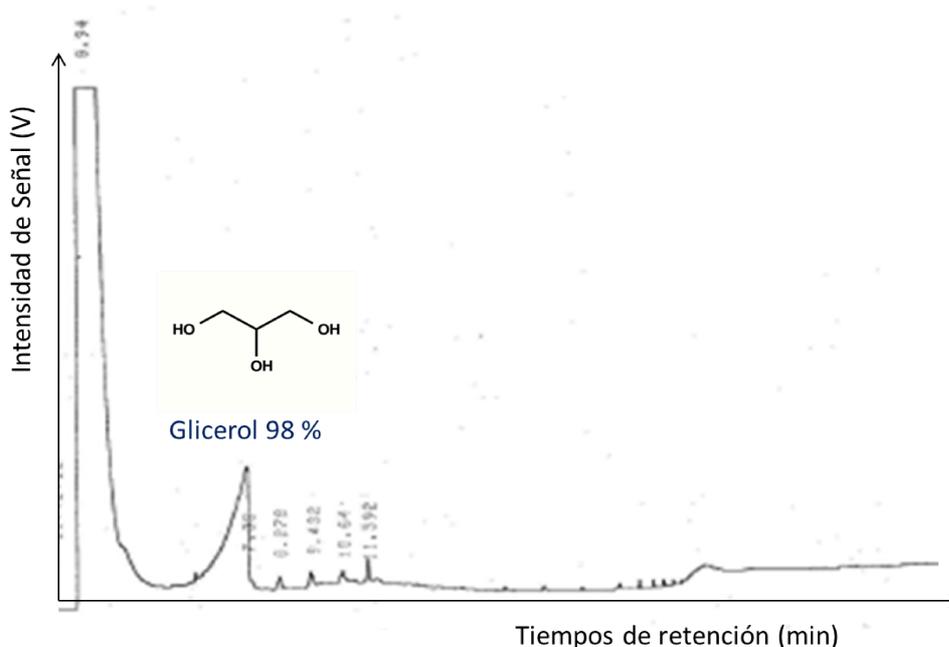


Figura 5: Cromatograma de glicerina purificada. Fuente: (Morales, et al., 2010)

5.2 ANÁLISIS DE LAS ENCUESTAS

Todos los productores de biodiesel encuestados utilizan metanol como alcohol de síntesis y soda cáustica (hidróxido de sodio) como catalizador en la reacción de transesterificación.

El aceite de partida que utilizan varía, dependiendo del cultivo que comercializan, entre aceite de algodón, girasol, soja, cártamo y aceites usados de fritura. Algunos alternan la producción de acuerdo al cultivo de la temporada, entre aceite de algodón y girasol. Por lo que en estos casos, el biodiesel obtenido tiene características muy variadas dependiendo del aceite de partida

En cuanto al origen del aceite de partida, el 50 % de los encuestados utiliza aceite de producción propia para la obtención de biodiesel. En algunos casos, cuando escasea la producción de granos, para garantizar la disponibilidad de biodiesel, compran aceite para continuar con la producción, esto representa un 20% de los productores encuestados. También hay productores de biodiesel que acceden al aceite a través de canje, ya sea por granos o por productos de mayor valor agregado que obtienen con la glicerina cruda de la producción de biodiesel (lubricantes, destapa cañerías, etc.).

La capacidad de producción en general varía de productor a productor, desde 500 a 10000 l/día, existiendo en la zona analizada tres productores que cuentan con equipamiento para una producción de 2400 l/día y otros dos que cuentan con una capacidad de 1500l/día.

Sin embargo, ninguno de ellos produce diariamente biodiesel, por lo que la producción mensual es muy fluctuante. En la *Figura 6* puede observarse la producción media mensual, para cada productor entrevistado. El productor de la ciudad de Barranqueras, manifestó que en el último año no habían producido biodiesel por modificaciones que se estaban realizando en los equipos de la planta, pero cuenta con un equipamiento para producir 10.000 litros por día.

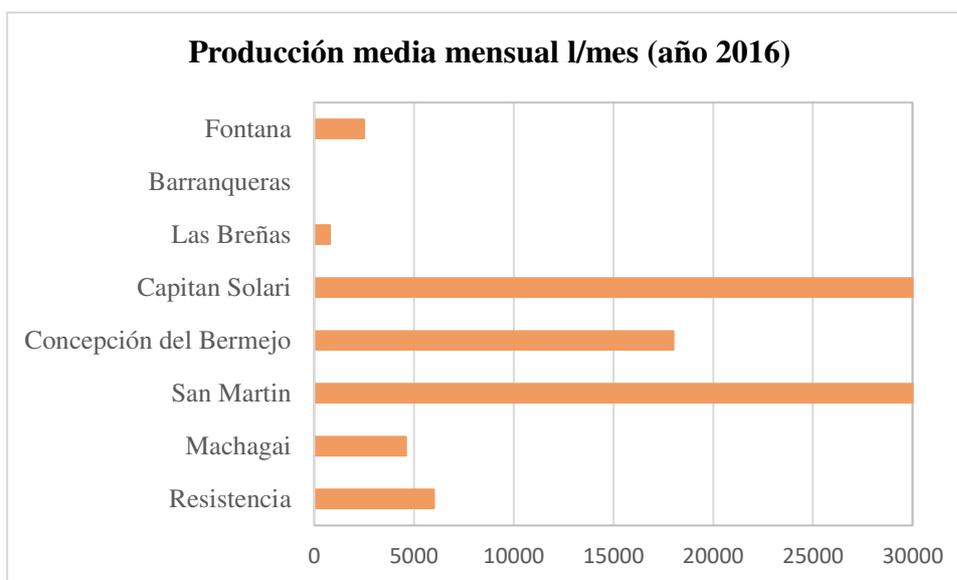


Figura 6: Producción media mensual de biodiesel de los productores encuestados.
Fuente: Producción propia

En cuanto al destino del biodiesel producido, el 75% de los productores encuestados lo destinan para autoconsumo en las maquinarias agrícolas y un 25% para la venta o canje por aceite u otros insumos para obtener biodiesel.

Solo uno de los productores encuestados utiliza la glicerina cruda para elaborar un desengrasante industrial con un mínimo procesamiento; luego comercializa este producto a través de canje, con restaurantes, por aceite de fritura para la obtención de biodiesel. Los siete restantes almacenan toda la glicerina cruda obtenida en tachos de 200 litros y los acumulan en sus plantas. Dos de ellos alguna vez han probado la quema de la glicerina como combustible pero manifiestan que ya no lo hacen por dificultades que se les presenta con el manejo de la glicerina ya que en épocas de invierno ésta suele solidificar. También se ha probado usar una proporción de glicerina cruda como suplemento alimentario para ganado, mezclada con alfalfa, pero se presentaron las mismas dificultades técnicas con la manipulación de la glicerina cruda en invierno por lo que la dejaron de utilizar.

Si bien la mayoría de los productores almacenan la glicerina cruda, sin sacarle algún rédito económico, los productores encuestados manifiestan su interés en “hacer algo”, en la medida de sus posibilidades, con todo ese material que por el momento les resulta un residuo. Para algunos de ellos resulta una utopía tratar la glicerina cruda porque desconocen las distintas aplicaciones que se le puede dar sin necesidad de purificarla hasta un grado de pureza USP.

Considerando los productores que tienen plantas con una capacidad de 2400 l/día de biodiesel (alrededor de 30.000 litros al mes), acumulan por día aproximadamente unos 100 litros de glicerina cruda (125kg), la cual después de un mínimo tratamiento de separación de impurezas (sales y metanol), estarían disponibles para algunas de las posibles alternativas mencionadas en esta tesis.

Lo antes mencionado evidencia la importancia que este estudio adquiere para brindar posibles soluciones a los pequeños productores de biodiesel.

5.3 FODA

Con el análisis FODA, además de evaluar las fuerzas internas: fortalezas y debilidades de llevar a cabo uno u otro proceso, también se evalúan las fuerzas externas (oportunidades y amenazas) que influirán positiva o negativamente en cada uno de los procesos, para dar valor agregado a la glicerina cruda. Las fuerzas externas están estrechamente vinculadas al ámbito de estudio, enmarcado por el espacio socioeconómico donde se llevará a cabo. Este análisis se presenta en la *tabla N°4*.

Finalmente, con la evaluación de las fuerzas internas y externas del análisis FODA se jerarquizaron las distintas alternativas, poniendo en primer lugar las que cuentan con más fortalezas y oportunidades, luego las que presentan oportunidades con las que se puedan tratar las debilidades y finalmente las alternativas que cuentan con más debilidades y amenazas que el resto.

ALTERNATIVAS	FORTALEZAS	DEBILIDADES	OPORTUNIDADES	AMENAZAS
Combustión directa	Disminuyen las emanaciones de SO ₂ y NO _x , y emisión de partículas de gases de combustión	Se dificulta la atomización con pulverizadores convencionales. Problemas de corrosión en las boquillas de quemadores. A bajas temperaturas producen vapores de acroleína.	Ahorro en calderas auxiliares. Generación de vapor y energía eléctrica.	Riesgo ambiental debido a emisiones atmosféricas de sustancias tóxicas, tales como la acroleína y el metanol. Alto costo del quemador especial de glicerina y de energía para alcanzar la T aconsejada.
Combustión indirecta (pellets y briquetas)	Disminuyen las emanaciones de CO ₂ y NO _x . Para la conformación de pellets, se utiliza fibra y cáscara, subproductos de la extracción de aceite de algodón y actividades agrícolas.	Sólo se puede dosificar hasta un 10% p/p de glicerina cruda para evitar la descomposición de los pellets	Generación de vapor y energía eléctrica. Permite dar respuesta efectiva a problemas de disposición de residuos.	Concentraciones mayores a 10% de glicerol podrían descomponer los pellets y/o briquetas
Biogás	Aumenta el rendimiento de producción de biogás con el agregado de la glicerina. Eliminación biológica de residuos orgánicos	El proceso no utiliza gran cantidad de glicerina, entre un 8 y 20% como máximo. Pero superar el 8% de agregado de glicerina ocasiona una disminución en la producción de biogás.	Estudios recientes muestran un gran incremento en la producción de biogás al adicionar glicerina en bajas proporciones (8%). Posibilidad de aprovechamiento de los incentivos gubernamentales de la política de desarrollo de biocombustibles.	Sistemas poco eficientes. Equipamiento de gran tamaño y costoso. Elevados costos de instalación de la planta y de transmisión de energía. Sistema de almacenamiento de gas complejo y costoso.
Pirólisis	La pirólisis combinada con biomasa produce H ₂ en grandes proporciones y gas Syn.	Formación de residuo sólido que obstruye el sistema. Se necesitan condiciones extremas (p y T) para alcanzar la pirólisis.	Utilización de los productos de la pirólisis para la generación de vapor y energía eléctrica.	El combustible producido puede no compensar la energía consumida.
Bioetanol	Buen rendimiento en la producción de etanol con cepas especiales. Bioetanol producido tiene baja toxicidad y fácil manejo.	Se necesita una purificación y eliminación de las sales presentes en glicerina cruda, ya que hacen disminuir el rendimiento de producción. Inversión en cepas especiales de <i>S. cerevisiae</i> , en fermentadores y mano de obra calificada	Al usar glicerina de la obtención de biodiesel como materia prima no compite con la industria alimentaria. Posibilidad de aprovechamiento de los incentivos gubernamentales de la política de desarrollo de biocombustibles.	Proceso costoso. Difícil de aplicar a pequeña escala. Recupero de capital demandaría años. Etanol de comercial accesible y económico.
Hidrógeno	Buen rendimiento de producción de H ₂ a partir de glicerol.	Impurezas presentes en el glicerol crudo inhiben el crecimiento microbiano.	Tiene un alto valor comercial y pueden ser base para futuras biorrefinerías. En Argentina hay mucha experiencia en el manejo de H ₂ .	Proceso costoso. Nuestro país aún no posee una demanda natural de hidrógeno y su posible uso como energía, depende de programas de

Aditivos para combustibles	Existe mejora en la eficiencia de la combustión de combustibles diésel. Disminuye la producción de material particulado.	Uso y manejo de reactivos e insumos de alto costo y manejo especializado.	Nuevo aditivo con gran potencial en el mercado.	incentivos que ponderen en mayor medida aspectos medioambientales. Uso de reactivos peligrosos como el isobutileno, que es muy inflamable. Inviabile en el área de estudio debido a la escasez de recursos económicos para adquisición de insumos y personal capacitado para desarrollar estos tipos de productos.
Fertilizantes	El proceso no requiere adición de calor o cambio químico, por tanto, el proceso de producción es más corto al compararla con otros procesos. Evita la lixiviación de nitratos a aguas subterráneas.	Las adiciones de glicerina retardan el crecimiento de las plantas cuando las concentraciones son mayores al 10 % p/p. El amplio intervalo en los valores del pH, pueden afectar los procesos de desnitrificación e inmovilización del nitrógeno de manera diferente.	Para su procesamiento utiliza subproductos y residuos agroindustriales, lo que reduce los costos de producción. Uso beneficio directo en la planta de producción de biodiesel.	Uso de glicerina mayor al 10% puede provocar inhibición en el crecimiento de plantas. Además tanto el metanol como el exceso de sales presentes en la glicerina cruda pueden afectar a la sostenibilidad agrícola.
Suplemento alimenticio directo e indirecto	Es la alternativa más barata y de mayor disponibilidad para la alimentación animal. La adición en pellets produce inhibición del crecimiento fúngico (propiedades preservativas). El proceso no requiere de calor o cambio químico; por tanto, su fabricación es más rápida, comparada con otros procesos.	El glicerol se debe integrar adecuadamente a la dieta y no considerarse como una solución definitiva. Se puede utilizar un máximo del 10% de glicerina en la alimentación indirecta en pellets y hasta un 20% en alimentación directa.	La glicerina cruda proporciona igual o más calorías que el maíz en grano, por tanto, podría formar parte de la canasta alimenticia animal. Institutos y Universidades que aportan investigaciones y asesoramiento en el tema (INTA, UNNE, etc.)	El uso exagerado del glicerol podría provocar daño hepático (máximo permitido 20% en peso en comederos y 10% en pellets). Por este motivo, no se puede abusar de la glicerina como una única alternativa. Problemas tecnológicos en el almacenamiento de piensos debido a las propiedades higroscópicas del glicerol.
Químicos Finos	Mercado creciente por ser productos con un alto valor comercial. Producto de alto costo proveniente de materia prima de bajo valor comercial. El propanodiol es utilizado para la fabricación de resinas sintéticas y polímeros biodegradables. El ác. succínico es utilizado para la fabricación de resinas sintéticas y polímeros biodegradables.	Son tecnologías que requieren gran inversión, alta capacidad de producción y estricto control para asegurar su funcionalidad y rendimiento. Proceso muy costoso por vía química debido a los catalizadores y condiciones extremas de reacción,. Tecnología por vía biológica aún en proceso de investigación, tal que su aplicación industrial es aún insipiente.	Tienen un alto valor comercial y pueden ser base para futuras biorefinerías. Desarrollo de profesionales altamente capacitados en la región.	El escalado de planta piloto a producción industrial está aún en desarrollo. Aun así es inviable en el área de estudio debido a la escasez de recursos económicos para adquisición de insumos y personal capacitado para desarrollar estos tipos de productos. Distancia con los consumidores de estos productos.

Tabla 4: Matriz FODA propuesta

Los resultados de la jerarquización son los siguientes:

1. *Suplemento alimenticio animal.* Tiene la gran ventaja que se utiliza la glicerina cruda sin grandes operaciones para su purificación. Si bien se utiliza poca proporción (10%) en alimento tanto directo como indirecto, podría evaluarse la posibilidad de comercializar suplementos alimenticios con glicerina agregada o directamente glicerina cruda, a productores ganaderos de la zona.

El consumo de glicerina de un bovino es de aproximadamente 600 ml/animal/día (Wang, et al., 2009). Para un pequeño productor de 100 animales el consumo de glicerol diario sería de 60 litros. La glicerina cruda que se genera en una planta de biodiesel de 2400 l/día es de aproximadamente 100 litros, la cual sería suficiente para suplementar la alimentación de alrededor de 150 bovinos por día.

2. *Fertilización de suelos.* Se sabe que el aporte de carbono al suelo, mediante la adición de glicerina, regula la fertilización de nitrógeno, lo que mejora la actividad microbiana y reduce las emisiones de NO_x (Alotaibi & Schoenau, 2011). Pese a que el agregado excesivo de glicerina cruda al suelo representa un riesgo para el crecimiento de las plantas, esto puede ser controlado criteriosamente y así generar un beneficio directo para los productores agropecuarios de la zona.

Para lograr buenos resultados en la fertilización del suelo se ha estudiado que se necesitan 100 kg de glicerina cruda, combinada con 400 kg de urea para la fertilización de una hectárea de suelo, por cada aplicación (Alotaibi & Schoenau, 2011). Es decir, la glicerina que se acumula en un mes en una planta de biodiesel, aproximadamente 2500kg, alcanza para fertilizar unas 250 hectáreas.

3. *Biogás.* También utiliza la glicerina cruda, sin necesidad de acondicionamiento, pero solo en pequeñas proporciones que oscilan, entre un 8% y un 20% de agregado máximo en volumen, en relación al sustrato total, según distintos estudios (Siles, et al., 2010) (Castrillón, et al., 2011) (Indiveri, et al., 2011). La ventaja principal de obtener biogás radica en que los residuos orgánicos son convertidos biológicamente en fertilizantes naturales del suelo, además el gas generado puede ser usado como fuente de energía para la elaboración de biodiesel, por lo que presenta una alternativa beneficiosa para los productores agropecuarios que producen biodiesel a partir de su propio aceite, ya que aprovecharían no solo la glicerina, sino todos los residuos generados por las actividades agrícola-ganaderas, alcanzando una producción de ciclo cerrado.

Las desventajas son variadas como la necesidad de equipamiento de mayor escala, algo costoso y experimental en ciertos diseños; se requieren ciertas precauciones de manejo, el proceso es sensible a la temperatura, pH, velocidad de carga y cambio del tipo de carga; sistema de almacenamiento de gas complejo y costoso (FAO, 2011).

Según un estudio de caso de Varnero 1991, mencionado en el Manual de Biodiesel, el volumen de digestor para un productor agropecuario que dispone de 10 bovinos es de 8 m³, para tratar diariamente 200 litros de mezcla (100 kg estiércol + 100 kg agua), con lo que se obtendrá 40 m³/día de gas (1200

m³/mes), lo que equivale a 4 garrafas de 15 kg de gas licuado al mes, y 200 lts de efluente, abono natural del suelo (FAO, 2011). Si consideramos el agregado de un 15% de glicerina cruda a este caso, se necesitarían solamente 15 kg (12 litros) diarios de la misma para mantener las proporciones indicadas como máximas para la óptima producción de biogás.

4. *Pellets combustible (combustión indirecta)*. Esta alternativa presenta la ventaja que puede aprovecharse no sólo la glicerina obtenida de la producción de biodiesel, sino también las fibras y cáscaras de la extracción de aceite por lo que utiliza varios “residuos” para la conformación de los pellets combustibles. Sin embargo se corre el riesgo de descomposición de los mismos si se excede la concentración de glicerina adicionada o si la misma presenta elevada humedad (Mohon Roy & Da Silva, 2014).

5. *Combustión directa*. Si bien la combustión directa disminuye ampliamente las emanaciones de CO₂ y NO_x, la quema de la misma presenta muchas desventajas operativas como la atomización en pulverizadores convencionales y corrosión en las boquillas de los quemadores que hacen necesaria grandes inversiones para adaptar las calderas. Además, un inconveniente no menor es la generación de vapores de acroleína cuando la quema se realiza a bajas temperaturas (Steinmetz, et al., 2013).

6. *Hidrógeno* Si bien tanto la producción de H₂ como Bioetanol se ven favorecidas con el agregado de glicerina, la misma requiere un tratamiento previo para eliminar excesos de metanol y sales, ya que la presencia de impurezas presentes en el glicerol crudo inhiben el crecimiento microbiano (Mangayil, et al., 2012). Por lo que se trata de un proceso más sofisticado con el que se debe contar con mano de obra calificada, con manejo de procesos microbiológicos y reactores especiales lo que lo hace una alternativa poco factible de ser llevado a cabo en el área de estudio.

7. *Bioetanol*. Al igual que para la obtención de hidrógeno, esta alternativa requiere la purificación de la glicerina cruda, las sales presentes hacen disminuir el rendimiento de producción. Sumado a los elevados costos de inversión en cepas especiales de *Saccharomyces cerevisiae* (Hernández-Mora & Acevedo, 2013), equipos reactores/fermentadores y mano de obra calificada, es otra alternativa difícil de implementar en el ámbito de estudio.

8. *Pirólisis*. Necesita de condiciones drásticas (presión y temperatura) para obtener gas de síntesis, sumado a la necesidad de contar con equipamientos especiales para regenerar el catalizador o contar con equipamiento para craqueo catalítico de lecho fluidizado los que son muy costosos por lo que no es factible su aplicación en las pequeñas plantas de biodiesel.

Químicos finos (ácido succínico, propanodiol y aditivos para combustibles). Requieren mano de obra calificada, grandes inversiones en equipamientos e insumos, condiciones especiales de proceso por lo que es una de las alternativas que resultan inviables en la escala aplicada a este estudio.

5.4 EVALUACIÓN CON HERRAMIENTAS DE INGENIERIA VERDE

Según la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA), la ingeniería verde parte del concepto de que las decisiones para proteger la salud humana y el ambiente pueden tener un mayor impacto y costo-efectividad cuando se aplican ciertos principios en el diseño y desarrollo de un proceso industrial o de producto. El objetivo de la ingeniería verde es la incorporación de conceptos relacionados con el riesgo en los procesos químicos y productos diseñados por la academia y la industria (García-Serna, et al., 2007).

Los criterios pueden ser positivos o negativos, de acuerdo con las cualidades intrínsecas que hacen que una sustancia, producto o proceso sea preferible o deba rechazarse (Harris & Briscoe-Andrews, 2008). Según las características de las sustancias, productos, procesos, biósfera o tecnologías consideradas, se pueden definir cualidades intrínsecas que permitan seleccionar las alternativas adecuadas. De esta forma, se evaluó el impacto negativo de las alternativas de procesamiento de glicerina, de acuerdo con los postulados de la ingeniería verde (*Tabla 5*).

Específicamente, en la matriz producida se presentaron los postulados en forma negativa, por lo que aquellas alternativas que presentan menos tildes son, desde los postulados de la Ingeniería Verde, las que presentan menos riesgos para la salud, consumen menos materia y energía, y fundamentalmente son las que presentan menos impactos negativos al ambiente. Estas alternativas son en primer lugar: fertilizantes, suplemento alimenticio y biogás.

Asimismo, aquellas alternativas que presentan mayores tildes, son las que poco cumplen con los postulados de la Ingeniería Verde, como ser la producción de químicos finos y GTBE. La producción de bioetanol e hidrógeno, como así también la pirólisis o el uso de glicerina como combustible, son las alternativas que están en el medio de esta clasificación.

ALTERNATIVAS DE PROCESAMIENTO	POSTULADOS DE LA INGENIERIA VERDE									
	Combustible de calderas	Pellets combustible	Biogás	Pirolisis	Bioetanol	Hidrógeno	GTBE	Fertilizantes	Suplemento alimenticio	Químicos finos
1. Formación de sustancias peligrosas	√	√		√	√	√	√			√
2. Generación de residuos	√	√			√	√	√			√
3. Requiere procesos de separación y purificación				√	√	√	√			√
4. Elevados consumos de energía	√	√		√	√	√	√		√	√
5. Almacenamiento de producto (sobre exceso de producción)							√			√
6. No considerar la complejidad de producción. No preservar tal cual es	√	√	√	√	√	√	√			√
7. Productos no biodegradables. Largos ciclos de vida							√			√
8. Sobredimensionamiento de equipos y baja demanda de materia prima (glicerina)			√					√	√	
9. Alta diversidad de materiales		√	√		√	√	√	√	√	√
10. Pérdidas de materia y energía										
11. No reutilización tras vida útil										√
12. Fuentes no renovables de materia y energía (se agotan en el proceso)	√	√		√						

Tabla 5: Matriz Ingeniería Verde. Producción propia

5.5 ANALISIS CON EL MÉTODO CUALITATIVO POR PUNTOS

Finalmente, para asignar pesos en orden de importancia, se vincula la matriz FODA con la matriz de Ingeniería Verde en una matriz cualitativa por puntos, en la que para jerarquizar los factores cualitativos se le asignó el factor de 0,4 para el análisis FODA y 0,6 para el impacto ambiental, basado en la ingeniería verde. Luego, se asigna una calificación individual según el impacto, positivo o negativo, de la alternativa, para obtener una calificación ponderada, con el valor de uno (1) para la alternativa menos viable y el valor de diez (10) para la alternativa más viable de acuerdo con cada factor evaluado.

Así, para las alternativas que presentan dificultades para la adquisición de insumos y dificultades técnicas de implementación y montaje, para una planta de baja escala de aprovechamiento de la glicerina, se asignó una calificación menor, como por ejemplo para el procesamiento de químicos finos; de la misma manera para aquéllas que muestran debilidades y amenazas de mayor envergadura para llevar a cabo su implementación, por ejemplo, combustible para calderas. Por último, se adjudicó una calificación mayor para aquellas alternativas que no reflejan un impacto negativo para el medio ambiente (como podrían ser la generación de sustancias tóxicas, peligrosas, residuos, entre otras), caso de los fertilizantes y suplementos alimenticios tanto directo como indirecto.

Como resultado se obtiene un orden jerárquico de factibilidad de implementación de las alternativas de aprovechamiento de la glicerina, para una planta de producción de biodiesel a baja escala, analizada para el caso de los pequeños productores de la Provincia del Chaco (*Tabla 6*), que se detalla a continuación:

ALTERNATIVAS	Análisis FODA		Impacto Ambiental		TOTAL
	Calificación Individual	Calificación Ponderada	Calificación Individual	Calificación Ponderada	
Combustible para calderas	6	2,4	7	4,2	6,6
Combustión indirecta (pellets)	7	2,8	6	3,6	6,4
Biogás	9	3,6	8	4,8	8,4
Pirolisis	6	2,4	6	3,6	6
Bioetanol	5	2	4	2,4	4,4
Hidrógeno	5	2	5	3	5
Aditivos GTBE	3	1,2	2	1,2	2,4
Fertilizantes	8	3,2	9	5,4	8,6
Suplemento alimenticio	10	4	8	4,8	8,8
Químicos finos	3	1,2	3	1,8	3

Tabla 6: Matriz cualitativa por puntos. Producción propia

Se puede observar que el orden de jerarquización da el primer lugar a la alternativa de suplemento alimenticio con un total de 8,8 puntos, en segundo lugar a fertilizantes del suelo con 8,6 puntos y a la producción de biogás en tercer lugar con 8,4 puntos.

Suplemento para alimentación animal

Desde el punto de vista ambiental es una de las mejores alternativas, ya que el proceso no requiere entrada de calor ni cambio químico ni procesos a presión, su procesamiento es a temperatura ambiente, no genera residuos ni subproductos en su producción que contaminen el ambiente, no

utiliza ni genera sustancias tóxicas, no emplea disolventes ni equipos o agentes de separación y no presenta elevados consumos de energía. Adicionalmente, no requiere de materiales no renovables y es una de las alternativas de uso y beneficio en el mismo sitio de la producción para el caso de aquellos productores ganaderos, lo cual la hace una alternativa viable muy importante para lograr un desarrollo ecológicamente sostenible. La principal desventaja se presenta en la producción de los suplementos ya que necesita bastante energía para alcanzar la presión requerida para la conformación de los pellets. Si bien no se trata de un producto de mayor valor agregado, podemos decir que se trata de una forma de convertir un residuo en un producto aprovechable.

Fertilizantes

Es otra alternativa amigable con el ambiente, sin impacto negativo de ningún tipo, no requiere entrada de calor o cambio químico, no produce residuos ni subproductos, su procesamiento no incluye procesos a presión y se lleva a cabo a temperatura ambiente. Adicionalmente, no requiere de materiales no renovables, lo cual la hace una alternativa viable muy importante para lograr un desarrollo ecológicamente sostenible ya que el glicerol es una fuente de carbono complementaria que se puede agregar mediante la incorporación de subproductos y residuos agroindustriales para mejorar la fertilidad del suelo. Su debilidad principal es el estado aún incipiente de su desarrollo y la incertidumbre que existe en el porcentaje de glicerina cruda que se puede agregar (del 5 al 15%) ya que un exceso perjudicaría la fertilidad del suelo. Este es un caso similar al anterior, donde no se obtiene un producto de mayor valor agregado pero si se puede aprovechar la glicerina cruda.

Biogás

Es la mejor alternativa entre aquellas que requieren tecnología especializada, ya que no genera residuos ni subproductos en su producción que contaminen el ambiente; es más, los residuos orgánicos se utilizan como fertilizantes naturales del suelo y el gas generado se utiliza como combustible en la producción de biodiesel. Sin embargo, es un proceso que no utiliza gran cantidad de glicerina, alrededor de un 10%, ya que mayores cantidades de glicerina interfieren en la biodigestión, inhibiendo el crecimiento de microorganismos y, consecuentemente, disminuyendo la producción de biogás, por lo que es necesario recurrir a un sobredimensionamiento de los equipos generando consumos de energía y espacios innecesarios. Además, el proceso es sensible a la temperatura, pH, velocidad de carga y cambio del tipo de carga y el sistema de almacenamiento de gas es complejo y costoso.

Combustible para calderas (combustible directo, pellets combustible)

Son alternativas en las que el calentamiento de la glicerina puede generar acroleína, un gas altamente inflamable y tóxico para los organismos vivos, y otros gases perjudiciales durante su manejo. Además de demandar elevadas cantidades de energía para alcanzar la temperatura requerida para su descomposición térmica, puede o no utilizar combustibles no renovables en su proceso. Son procesos con altos costos de inversión ya que requieren de quemadores especiales para elevadas temperaturas.

Pirólisis

Desde el punto de vista ambiental es una alternativa poco amigable, ya que es un proceso que presenta elevados consumos de energía para alcanzar la temperatura necesaria para la pirólisis, su procesamiento se realiza en condiciones críticas de presión y temperatura, emplea equipos de separación y requiere mano de obra calificada.

Bioetanol e Hidrógeno

Son alternativas de aprovechamiento con un fuerte desarrollo industrial, que incluyen mano de obra calificada, gran consumo de energía, el uso de equipos especializados necesarios en su producción (fermentadores) y equipos necesarios para su separación y concentración (como destiladores, columnas de absorción, etc.). Son procesos que generan diferentes efluentes y subproductos durante su producción, por lo que no son aplicables para el aprovechamiento de la glicerina en pequeñas plantas de biodiesel. Cuando se trata de plantas industriales de mayor escala, estas alternativas pueden ser las adecuadas ya que tanto el bioetanol como el hidrógeno generado pueden ser comercializados como combustibles renovables.

Químicos finos

Estas son alternativas de aprovechamiento con un fuerte desarrollo industrial, con gran capacidad de producción, que incluyen mano de obra calificada, gran gasto en energía, equipamiento especializado como fermentadores, destiladores, columnas de absorción, tamiz molecular, etc., e insumos de difícil adquisición (microorganismos para la fermentación). Son procesos que generan diferentes efluentes y subproductos durante su producción. Por todo lo mencionado esta alternativa es inviable en la escala aplicada a este estudio.

Aditivos GTBE

Es la alternativa con menos viabilidad, de acuerdo con el desarrollo de la ingeniería verde, debido al uso de isobutileno entre sus reactivos, una sustancia altamente inflamable y tóxica por

inhalación, que no se descompone naturalmente. Además, es un proceso que genera efluentes y subproductos durante su producción. Esta tecnología está aún en proceso de investigación, su aplicación industrial es todavía incipiente lo que hace que sea la alternativa menos ventajosa de todas las evaluadas.

Consideraciones Finales

Con el método de evaluación aplicado se determinó que las mejores alternativas de aplicación de la glicerina cruda son suplemento alimenticio animal, fertilizantes del suelo y en tercer lugar la producción de biogás, con puntajes, de la matriz de ponderación, muy próximos entre ellas.

Entre las alternativas evaluadas, la de usar la glicerina cruda como suplemento alimenticio animal y como fertilizantes del suelo, si bien no generan productos de mayor valor agregado, son las alternativas de aprovechamiento que mejor se adaptan a la escala de los pequeños productores.

Analizando los resultados obtenidos y considerando la cantidad de glicerina cruda acumulada en las pequeñas plantas de biodiesel puede considerarse la posibilidad de un uso integral de la glicerina cruda aplicando las tres alternativas antes mencionadas, que son las mejor se adaptan a los pequeños productores de biodiesel de la provincia del Chaco. Teniendo en cuenta la producción media mensual de glicerina cruda que se acumula en las plantas productoras de biodiesel, alrededor de 2500 kg (2000 lts), y considerando las actividades agrícola-ganaderas de los productores entrevistados, podría aplicarse parte de la glicerina cruda para la producción de biogás (100 litros diarios considerando disponer del estiércol de 10 cabezas de bovinos), para lo cual los productores necesitarán mayores inversiones en tecnología, pero la energía generada podría usarse en la producción de biodiesel y los efluentes líquidos aplicarse como abono natural de los suelos, acercándose a una producción de ciclo cerrado. Luego con la glicerina que reste diariamente se podría administrar como suplemento alimenticio para ganado o como sustrato complementario en la fertilización del suelo.

Cabe destacar que este método resulta adecuado para una estimación inicial de los diferentes usos de la glicerina cruda, el cual requiere posteriormente un análisis más detallado de las tres mejores opciones mencionadas, donde se debería incluir un análisis técnico-económico detallado para poder determinar la mejor alternativa de uso de la glicerina cruda.

CAPITULO 6

CONCLUSIONES

6. CONCLUSIONES

Mediante el estudio realizado se puso en evidencia, a través del análisis de trabajos de investigación científicos, algunas de las distintas alternativas tecnológicas que existen para lograr la valorización de un producto que en la actualidad está siendo desaprovechado, en algunos casos representa un estorbo y hasta un problema ambiental: la glicerina obtenida en el proceso de obtención de biodiesel.

Las pruebas de laboratorio realizadas permitieron la recuperación de un 30% de la masa tratada como glicerol puro. Sin embargo, muy poco aplicable en las plantas de los pequeños productores de biodiesel de la Provincia del Chaco, debido a la dificultad de escalar la tecnología aplicada.

Con la metodología aplicada en esta tesis de maestría fue posible alcanzar los objetivos propuestos inicialmente, que fueron los de analizar las posibles alternativas de uso de la glicerina y proponer las que mejor se adecuen al área de estudio, los pequeños productores de biodiesel de la provincia del Chaco, como materia prima para elaborar productos de mayor valor agregado.

Del análisis realizado a la matriz de ponderación por puntos, que incluye el análisis de la matriz FODA y los impactos ambientales según los postulados de la Ingeniería Verde, se logró la jerarquización de estas alternativas, teniendo en cuenta el área de estudio, la disponibilidad energética y los impactos al medio ambiente.

La utilización de la glicerina cruda tiene una amplia gama de posibilidades. De las consideradas en este estudio, su utilización como suplemento alimenticio es la más atractiva, seguida de la utilización como fertilizantes del suelo y biogás, mientras que las opciones de químicos finos, de mayor valor agregado, son las menos favorecidas, considerando el ámbito de estudio.

Finalmente, analizando los resultados obtenidos y teniendo en cuenta la cantidad de glicerina que se acumula mensualmente en las pequeñas plantas de biodiesel se propone considerar la posibilidad de un uso integral de la glicerina cruda, aplicando las tres alternativas que son las que mejor se adaptan a los pequeños productores de biodiesel de la provincia del Chaco.

Si bien los estudios realizados en esta Tesis proporcionan una evaluación básica de las diferentes rutas de aprovechamiento de la glicerina, cabe señalar que no basta para determinar la factibilidad de aplicación de dichas alternativas, ya que no se tuvieron en cuenta algunos aspectos como costos de inversión necesarios, estudios de mercado etc. No obstante ello, la investigación llevada cabo demuestra que existe gran interés en este campo y las posibilidades presentadas podrían contribuir a que el proceso de obtención de biodiesel se convierta en sustentable para los productores agrícolas que obtienen dicho biocombustible a pequeña escala para autoconsumo.

CAPITULO 7

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aiken, J. E., 2006. *Purification of glycerin*. United States, Patente N° US 7.126.032 B1.
- Alotaibi, K. D. & Schoenau, J. J., 2011. Enzymatic activity and microbial biomass in soil amended with biofuel production byproducts. *Applied Soil Ecology* 48, pp. 227–235.
- Alotaibi, K. D. & Schoenau, J. J., 2013. Greenhouse gas emissions and nutrient supply rates in soil amended with biofuel production by-products. *Biol Fertil Soils* 49, pp. 129 - 141.
- Anastas, P. T. & Zimmerman, J. B., 2006. The Twelve Principles of Green Engineering as a. *Sustainability Science and Engineering: Defining principles Foundation for Sustainability*, pp. 11 - 32.
- Astals, S., Nolla-Ardèvol, V. & Mata-Alvar, J., 2012. Anaerobic co-digestion of pig manure and crude glycerol at mesophilic conditions: Biogas and digestate. *Bioresource Technology* 110, pp. 63 - 70.
- Binns, M., Vlysidis, A., Webb, C. & Theodoropoulos, C., 2011. Glycerol metabolic conversion to succinic acid using *Actinobacillus succinogenes*: a metabolic network-based analysis. *Comput. Aided Chemical Eng.*, 29, pp. 1421 - 1425.
- Bodarski, R., Wertelecki, T., Bommer, F. & Gosiewski, S., 2005. The changes of metabolic status and lactation performance in dairy cows under feeding tmr with glycerin (glycerol) supplement at periparturient period. *Polish Agric. Univ., Anim. Husbandry* 8(4), pp. 22 - 30.
- Bohon, M. D. y otros, 2010. Glycerol combustion and emissions. *Proceedings of the Combustion Institute*. Available online at www.sciencedirect.com.
- Brennecke, J. F. & Stadtherr, M. A., 2002. A course in environmentally conscious chemical process engineering. *Computers and Chemical Engineering*, 26, pp. 307 - 318.
- Buenemann, T., Oudejans JC, Gamba , P. & Rampi, A., 1991. *Process for purifying crude glycerol*, s.l.: US Patent 4990695.
- Cámara Argentina de Energías Renovables, s.f. <http://www.cader.org.ar>. [En línea] [Último acceso: 2017].
- Castañeda Serrano, R., Ferriani Branco, A. & Texeira, S., 2014. Evaluación de la Inclusión de glicerina cruda en la dieta de ganado de carne: la digestibilidad de nutrientes aparente y la síntesis de proteína microbiana. *Zootecnia Trop*, 32(2).
- Castelar Ortega, G. C., Angulo Mercado, E. R. & Cardozo Arrieta, B. M., 2014. Transesterificación de aceites vegetales empleando catalizadores heterogeneos.. *Prospect*, 12(2), pp. 90-104.
- Castrillón , L., Fernández-Nava, Y., Ormaechea , P. & Marañón, E., 2011. Optimization of biogas production from cattle manure by pre-treatment with ultrasound and co-digestion with crude glycerin. *Bioresource Technology* 102, pp. 7845 - 7849.
- Chaiyaomporn, K. & Chavalparit, O., 2010. Fuel Pellets Production from Biodiesel Waste. *EnvironmentAsia* 3 (1), pp. 103 - 110.
- Cheng, J. k. y otros, 2011. Design and Control of the Glycerol Tertiary Butyl Ethers Process for the Utilization of a Renewable Resource. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 50, pp. 12706 -12716.
-

- Consejo Empresario Argentino para el Desarrollo Sostenible, 2008. *Perspectiva de los biocombustibles en Argentina*, s.l.: Centro Argentino de Ingenieros.
- Da Silva, C. A. & de Souza Filho, H., 2007. *Guidelines for rapid appraisals of agrifood chain performance in developing countries*, Roma, Italia: FAO.
- Darnoko, D. & Munir Cheryan, 2000. Kinetics of Palm Oil Transesterification in Batch Reactor. *JAACS* 77, pp. 1263-1267.
- De Frain, J. M., Hippen, A. R., Kalscheur, K. F. & Jardon, P. W., 2004. Feeding Glycerol to Transition Dairy Cows: Effects on Blood, Metabolites and Lactation Performance. *J. Dairy Sci.* 87, p. 4195–4206.
- Di Serio, M., Casale, L. & Tesser, R., 2010. New Process for the Production of Glycerol tert-Butyl Ethers. *Energy Fuels*, 24, pp. 4668 - 4672.
- Diaz Muruaga, M. y otros, 2011. *Procedimiento de producción de aditivos oxigenados a partir de glicerina cruda*. España, Patente nº PCT/ES2011/070637.
- Estevez Company, C., Ba Yarri Ferrer, N. & Castells Boliart, J., 2014. *Formulation, preparation and use of a glycerol based of biofuel..* España, Patente nº PCT/EP2014/050846.
- FAO, 2011. *Manual del Biogas*, Santiago de Chile: MINENERGIA / PNUD / FAO / GEF.
- Fernández Mayer, A., 2014. Transformación de subproductos y residuos de agroindustria de cultivos templados, subtropicales y tropicales en carne y leche bovina. *INTA - EEA Bordenave*, p. Boletín Técnico N°20.
- Fernández, Y., Arenillas, A., Díez, M. A. & Pis, J., 2009. Pyrolysis of glycerol over activated carbons for syngas production. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 84, pp. 145 - 150.
- Ferrero, A., M. Rosa, I. & Veneciano, E., 2010. Proceso de purificación de la glicerina obtenida del biodiesel a pequeña escala, Villa María, Córdoba. s.n.
- Forza, C., 2002. Survey research in operations management: a process-based perspective. *International Journal of Operations & Production Management*, 22, pp. 152 -194.
- Fountoulakis, M. S., Petousi, I. & Manios, T., 2010. Co-digestion of sewage sludge with glycerol to boost biogas production. *Waste Management* 30, pp. 1849–1853.
- García-Serna, J., Pérez-Barrigón, L. & Cocero, M., 2007. New trends for design towards sustainability in chemical engineering: Green engineering. *Chemical Engineering Journal*, 133, pp. 7 - 30.
- Gómez Cívicos, J. I., 2008. Ingeniería Verde: Doce principios para la Sostenibilidad. *Ingeniería Química*, 458, pp. 168 - 175.
- Harris, A. & Briscoe-Andrews, S., 2008. Development of a problem-based learning elective in “green engineering”. *Education for Chemical Engineers*, 3, pp. e15 - e21.
- Hernández Mora, J. A., Acevedo Páez, J. C., Valdés Rentería, C. F. & Poss, F. R., 2015. Evaluación de rutas alternativas de aprovechamiento de la glicerina obtenida en la producción de biodiesel: una revisión. *Ingeniería y Desarrollo. Universidad del Norte*, 33, pp. 126 - 148.
- Hernández-Mora, J. A. & Acevedo, J. C., 2013. Producción de etanol por *Saccharomyces cerevisiae* a partir de glicerina, subproducto de biodiesel. *Ingeniería Solidaria*, 9(16), pp. 91 - 101.

- Hiremath, A., Kannabiran, M. & Ranga, V., 2011. 1,3-Propanediol production from crude glycerol from jatropha biodiesel process. *New Biotechnology*, 28(1), pp. 19 - 23.
- Hutnan, M., Kolesárová, N., Bodík, I. & Czölderová, M., 2013. Long-term monodigestion of crude glycerol in a UASB reactor. *Bioresource Technology* 130, pp. 88 - 96.
- IICA & SAGPyA, 2005. Perspectivas de los biocombustibles en Argentina y en Brasil, Buenos Aires: *Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura - IICA . SAGPyA.*
- Indiveri, M. y otros, 2011. Utilización de glicerina residual de producción de biodiesel como cosustrato para la producción de biogás. *Cuarto Congreso Nacional – Tercer Congreso Iberoamericano Hidrógeno y Fuentes Sustentables de Energía – HYFUSEN*, 12 (094).
- Ito, T., Nakashimada, Y. & Senba, K., 2005. Hydrogen and Ethanol Production from Glycerol-Containing Wastes Discharged after Biodiesel Manufacturing Process. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 100(3), pp. 260 - 265.
- Jaeger-Voirol, A. y otros, 2008. Glycerin for New Biodiesel Formulation. *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP*, 63(4), pp. 365 - 404.
- John R. Peterson, Chardon & Christopher M. Yost, Ay, 2014. Method of biobased chemical production from crude bioglycerin. United States, Patente N° US 8.759.595 B2.
- Kim, J. H. y otros, 2013. On intestinal transit time and utilization of energy and nutrients in diets fed to broiler chickens. *Livestock Science* 154, pp. 165 - 168.
- Konstantinidis Maurtua, E. & Miller, S., 2016. Negociaciones 2015. La COP21 y el Cambio Climático, s.l.: *Fundación Ambiente y Recursos Naturales.*
- Kovács, P., Zsédely, E., Kovács, A. & Schmidt, J., 2011. Apparent digestible and metabolizable energy content of glycerol in feed of growing pigs. *Livestock Science* 142, pp. 229–234.
- Kubiak, P. y otros, 2012. Physiological predisposition of various Clostridium species to synthesize 1,3-propanediol from glycerol. *Process Biochemistry*, 47, pp. 1308 -1319.
- Leung, D. Y., Xuan Wu & M.K.H. Leung, 2010. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. *Applied Energy*, 87, pp. 1083-1095.
- Lopez Noguero, F., 2002. El análisis de contenido como método de investigación. *XXI, Revista de Educación, N°4 .Universidad de Huelva*, pp. 167 -179.
- Machado, C. M. M., 2010. Situación de los Biocombustibles de 2da y 3era Generación en América Latina y Caribe. s.l.:OLADE - IICA.
- Macret, R. & Ferraz Wagner Lourenco, C., 2011. Purification of crude glycerol. United States, Patente n° US 2011/0112336 A1.
- Mangayil, R., Karp, M. & Santala, V., 2012. Bioconversion of crude glycerol from biodiesel production to hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, pp. 12198 - 12204.
- Markov, S. A., Averitt, J. & Waldron, B., 2011. Bioreactor for glycerol conversion into H₂ by bacterium *Enterobacter aerogenes*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, pp. 262 - 266.
- McNeil, J., Day, P. & Sirovski, F., 2012. Glycerine from biodiesel: The perfect diesel fuel. *Process Safety and Environmental Protection*, pp. 180 - 188.

- Metsovitia, M., Zengb, A.-P. & Kout, A. A., 2013. Enhanced 1,3-propanediol production by a newly isolated *Citrobacter freundii* strain cultivated on biodiesel-derived waste glycerol through sterile and non-sterile bioprocesses. *Journal of Biotechnology*, 163, pp. 408 - 418.
- Mohon Roy , M. & Da Silva, A. F. G., 2014. An Alternative Use of Crude Glycerin in Canadian Wood Pellet Industry. *International Journal of Mechanical & Mechatronics Engineering*. 4, pp. 23 - 34.
- Morales, W. G., 2012. *Tesis Doctoral:Obtención de Biodiesel con Catalizadores Sólidos Ácidos o Superácidos*, Córdoba: Universidad Tecnológica Nacional.
- Morales, W., Polich, N., Sequeira, A. & Chamorro, E., 2010. Purificación de glicerol obtenido a partir de síntesis de biodiesel de aceite crudo de algodón. *Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente*, 14(6), pp. 25-30.
- Nanda MR, y otros, 2014. Purification of Crude Glycerol using Acidification: Effects of Acid Types and Product Characterization. *Austin Chemical Engineering*, 1(1).
- Nwachukwu, R., Shahbazi, A., Wang, L. & Ibrahim, S., 2012. Bioconversion of glycerol to ethanol by a mutant *Enterobacter aerogenes*. *AMB Express 2012*, 2(20).
- Ogborn, K. L., 2006. Effects of method of delivery of glycerol on performance and metabolism of dairy cows during the transition period. *Thesis of Master of Science*.
- ONU, 1998. Protocolo de Kioto de la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático. s.l.: s.n.
- Ooi, T. L., Yong K., K. C., Dzulkefly, K. & Wanyunus, W. M., 2001. Crude glycerine recovery from glycerol residue waste from a palm kernel oil methyl ester plant. *Journal of oil palm research*, 13(2), pp. 16-22.
- Pachauri, N. & He, B., 2006. Value-added Utilization of Crude Glycerol from Biodiesel Production: A Survey of Current Research Activities. Portland, Oregon, ASABE Annual International Meeting.
- Perez Angueira, L. & Redondo , R., 2014. Producción de Glicerina USP. Proyecto final. Ingeniería Industrial, Trenque Lauquen: Universidad Tecnológica Nacional.
- Pérez Angueira, L. & Redondo, R., 2014. Producción de Glicerina UPS. UTN-FRTL: Proyecto Final. Ingeniería Industrial.
- Pimentel, A., 2001. O método da análise documental: seu uso numa pesquisa historiográfica. *Cadernos de Pesquisa*, 114, pp. 179 - 195.
- Ponce Talancón, H., 2006. La matriz FODA: una alternativa para realizar diagnósticos y determinar estrategias de intervención en las organizaciones productivas y sociales. *Contribuciones a la Economía*, p. Texto completo en <http://www.eumed.net/ce/>.
- Posada Duque , J. A. & Cardona Alzate, C. A., 2010. Análisis de la refinación de glicerina obtenida como co-producto en la obtención de biodiesel. *Revista De La Facultad De Ciencias Universidad Javeriana*. 14, pp. 9-27.
- Posada-Duque, J. A. & Cardona-Alzate, C. A., 2010. Análisis de la refinación de glicerina obtenida como coproducto en la producción de biodiesel. *Ing. Univ. Bogotá (Colombia)*, 14(1), pp. 9-27.
- Qian, P., Schoenau, J. & Urton, R., 2011. Eeffect of soil amendment with thin stillage and glycerol on plant growth and soil properties. *Journal of Plant Nutrition*, 34, pp. 2206 - 2221.

- Ramachandran, K., Nagendra Gandhi, N., Suganya, T. & Renganathan, S., 2013. Recent developments for biodiesel production by ultrasonic assist transesterification using different heterogeneous catalyst: A review. *Renewable and Sustainable Energy Review*, 22, pp. 410-418.
- Rasetto, M. & Midulla, G., 2007. Biodiesel, autoconsumo y desarrollo local, s.l.: s.n.
- Raslavicius, L., 2012. Characterization of the woody cutting waste briquettes containing absorbed glycerol. *Biomass and Bioenergy*, pp. 144 - 151.
- REN 21, 2012. Renewables 2012 - Global Status Report. REN21, Paris,. En: Paris: s.n., pp. 31 - 39.
- Roca, C., Albuquerque, G. & Maria Reis, M., 2010. Evolutionary engineering of *Actinobacillus succinogenes* for improved succinic acid production on glycerol. *Journal of Biotechnology*, 150, p. S373.
- Sánchez, E. A. & Comelli, R. A., 2014. Hydrogen production by glycerol steam-reforming over nickel and nickel-cobalt impregnated on alumina. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39, pp. 8650 - 8655.
- Sánchez, E. y otros, 2013. Caracterización de cultivos de una cepa de *Escherichia coli* promisorio para la producción de hidrógeno a partir de glicerol crudo. Buenos Aires, XIII Congreso Argentino de Microbiología 2013 y II Congreso de Microbiología Agrícola y Ambiental.
- Sarma, S. J. y otros, 2012. Microbial hydrogen production by bioconversion of crude glycerol: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, pp. 6473 - 6490.
- Saxena, R., Anand, P., Saran, S. & Isar, J., 2009. Microbial production of 1,3-propanediol: Recent developments and emerging opportunities. *Biotechnology Advances*, 27, pp. 895 - 913.
- Secretaría de Energía de la Nación, 2004. Descripción, Desarrollo y Perspectivas de las Energías Renovables en la Argentina y en el mundo, Argentina: s.n.
- Shields, M. C., van Heugten, E., Odle, J. & Stark, C., 2012. Impact of crude glycerol on feed milling characteristics of swine diets. *Animal Feed Science and Technology* 175, pp. 193 - 197.
- Siles, J. A., Martín, M. A., Chica, A. F. & Martín, A., 2010. Anaerobic co-digestion of glycerol and wastewater derived from biodiesel manufacturing. *Bioresource Technology* 101, pp. 6315 - 6321.
- Singhabhandhu, A. & Tezuka, T., 2010. A perspective on incorporation of glycerol purification process in biodiesel plants using waste cooking oil as feedstock. *Energy*, 35, pp. 2493-2504.
- Skoulou, V., Manara, P. & Zabaniotou, A. A., 2012. H₂ enriched fuels from co-pyrolysis of crude glycerol with biomass. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 97, pp. 198 - 204.
- Sricharoenchaikul, V., Puavilai, D. & Thassanaprichayanont, S., 2011. Investigation on thermochemical conversion of pelletized *Jatropha* residue and glycerol waste using single particle reactivity technique. *Chemical Engineering Journal*, pp. 217 - 224.
- SRS International Biodiesel, 2016. www.srsbiodiesel.com. [En línea] Available at: <http://www.srsbiodiesel.com/technologies/glycerin-purification/glycerin-specifications>
- Steinmetz, S. A. y otros, 2013. Crude glycerol combustion: Particulate, acrolein, and other volatile organic emissions. *Proceedings of the Combustion Institute*, pp. 2749 - 2757.
- Striugas, N. y otros, 2008. Processing of the glycerol fraction from biodiesel production plants to provide new fuels for heat generation. *ENERGETIKA. T* 54. 3, pp. 5 - 12.

- Südekum, K. y otros, 2008. Quality characteristics of pelleted compound feeds under varying storage conditions as influenced by purity and concentration of glycerol from biodiesel production. *Journal of Animal and Feed Sciences*, 17, pp. 120 - 136.
- Tan, H., Abdul Aziz, A. R. & Aroua, M. K., 2013. Glycerol production and its applications as a raw material: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 27, pp. 118 - 127.
- Thompson & Strickland, 1985. El Proceso de Dirección Estratégica. En: *Conceptos y Técnicas de la Dirección y Administración Estratégicas*. s.l.:Mc Graw-Hill.
- Tolner, L., Rétháti, G. & Kovács, A., 2012. Examination of an alternative way to prevent nitrate leaching in soil by using glycerol as a biodiesel by-product. *11th Alps-Adria Scientific Workshop*, pp. 267 - 270.
- Tudela, F., 2014. Negociaciones Internacionales sobre cambio climático, Santiago de Chile: Naciones Unidas.
- Valliappan, T., Bakhshi, N. N. & Dalai, A., 2008. Pyrolysis of glycerol for the production of hydrogen or syn gas. *Bioresource Technology* 99, pp. 4476 - 4483.
- Veiga, M. P. P., 2014. Tesis Doctoral: Aprovechamiento de la Glicerina por Esterificación, Madrid: s.n.
- Vlysidisa, A., Binnsa, M., Webb, C. & Theodoropoulos, C., 2011. Glycerol utilisation for the production of chemicals: Conversion to succinic acid, a combined experimental and computational study. *Biochemical Engineering Journal*, 58, pp. 1 -11.
- Wang, C., Liu, Q., Huo, W. J. & Yang, W. Z., 2009. Effects of glycerol on rumen fermentation, urinary excretion of purine derivatives and feed digestibility in steers. *Livestock Science*, Volumen 121, pp. 15- 20.
- Yazdani, S. S. & Gonzalez, R., 2007. Anaerobic fermentation of glycerol: a path to economic viability for the biofuels industry. *Biotechnology*, 18, pp. 213- 219.
- Yu-Chuan Lin, 2013. Catalytic valorization of glycerol to hydrogen and syngas. *International Journal of hydrogen energy*, 38, pp. 2678 - 2700.
- Zhao, Y.-N., Chen, G. & Yao, S.-J., 2006. Microbial production of 1,3-propanediol from glycerol by encapsulated *Klebsiella pneumoniae*. *Biochemical Engineering Journal*, 32, pp. 93 - 99.

ANEXO

ENCUESTA PARA PRODUCTORES DE BIODIESEL

Fecha: 11/08/2016

INFORMACION DE LA EMPRESA

Razón social (opcional): **Estinger SA**

Localidad: **Barranqueras**

Contacto telefónico: Víctor Resti 11 36597788

Provincia: **Chaco**

Correo electrónico: vresti@gmail.com

ENCUESTA

Planta sin funcionar desde 11 de 2015

1. ¿Cuáles son las materias primas utilizadas en la producción de biodiesel?
 - Aceite **de Soja**
 - Alcohol **Metanol**
 - Catalizador **Soda caustica**
2. ¿Cuál es el origen del aceite para la producción de biodiesel?
 - Producción propia **si**
 - Compra a terceros **no**
 - Otros
3. ¿Cuál es la capacidad instalada de la planta (lt/día)? **10.000 lts dia**
4. ¿Cuál es la producción media mensual de biodiesel (último año en lt/mes)? **Cero. Se están realizando modificaciones en la planta por lo que no se está produciendo biodiesel en último tiempo.**
5. ¿Cuál es el destino del biodiesel obtenido?
 - Autoabastecimiento **uso propio**
 - Venta **NO**
 - Otros **NO**
6. ¿Cuál es la disposición final del glicerol obtenido como subproducto?
 1. *Almacenaje* **Tambores de 200 litros**
 2. *Consumo en explotación agropecuaria y combustible*
 - A. Crudo **como combustible que sustituye al fuel oil**
 - B. Purificado
 - C. Como producto derivado (especificar)
 3. *Venta*
 - A. Crudo **no**
 - B. Purificado **no**
 - C. Como producto derivado (especificar) **no**
 4. *Otros (especificar)*
7. En el caso de aplicar algún tratamiento posterior al glicerol crudo para hacerlo apto para el consumo y/o venta y/o elaboración de productos derivados, ¿Cuáles son estos tratamientos? **ninguno**
8. ¿Cuál es la capacidad de almacenamiento de glicerol de la planta? **200.000 lt en tambores**
9. ¿Considera Ud que es un problema la generación de glicerol como subproducto del proceso de obtención de biodiesel? **no**

10. En caso de comercializar el glicerol en alguna de sus formas (glicerol crudo, glicerol purificado o productos derivados)

a. ¿Quiénes son sus clientes?

b. ¿Cuál es el precio de venta?

FIN DE LA ENCUESTA
POR FAVOR ENVIAR A *nataliapolich@gmail.com*
MUCHAS GRACIAS POR SU COLABORACION

ENCUESTA PARA PRODUCTORES DE BIODIESEL

Fecha: 08/07/2016

INFORMACION DE LA EMPRESA

Razón social (opcional): **Cabañas "El Yacaré"**

Localidad: **Capitán Solari**

Contacto telefónico: **362 - 4335803**

Provincia: **Chaco**

Correo electrónico: -

ENCUESTA

1. ¿Cuáles son las materias primas utilizadas en la producción de biodiesel?
 - Aceite de **Cártamo (de Salta por canje)**
 - Alcohol **Metanol (de Santa Fe)**
 - Catalizador **Soda Caustica, pero desde que no se puede comercializar hemos probado con Metilato, el cual se agrega al metanol.**
2. ¿Cuál es el origen del aceite para la producción de biodiesel?
 - Producción propia
 - Compra a terceros
 - Otros **X (Canje)**
3. ¿Cuál es la capacidad instalada de la planta (lt/día)? **2400**
4. ¿Cuál es la producción media mensual de biodiesel (último año en lt/mes)?
5. ¿Cuál es el destino del biodiesel obtenido?
 - Autoabastecimiento **X**
 - Venta
 - Otros
6. ¿Cuál es la disposición final del glicerol obtenido como subproducto?
 1. **Almacenaje X (en tachos de 200lts)**
 2. *Consumo*
 - A. Crudo
 - B. Purificado
 - C. Como producto derivado (especificar)
 3. *Venta*
 - A. Crudo
 - B. Purificado
 - C. Como producto derivado (especificar)
 4. *Otros (especificar)*
7. En el caso de aplicar algún tratamiento posterior al glicerol crudo para hacerlo apto para el consumo y/o venta y/o elaboración de productos derivados, ¿Cuáles son estos tratamientos? **Usamos un tiempo pulverizandolo, en época de verano, como fungicida. Cuando se encuentra solidificado se hace una disolución en agua previamente.**
8. ¿Cuál es la capacidad de almacenamiento de glicerol de la planta? **Almacenamos en los tachos de metanol de 200lts**

9. ¿Considera Ud que es un problema la generación de glicerol como subproducto del proceso de obtención de biodiesel? **No, pero por el momento no le encontramos la utilidad al mismo.**
10. En caso de comercializar el glicerol en alguna de sus formas (glicerol crudo, glicerol purificado o productos derivados)?
- ¿Quiénes son sus clientes?
 - ¿Cuál es el precio de venta?

FIN DE LA ENCUESTA
POR FAVOR ENVIAR A nataliapolich@gmail.com
MUCHAS GRACIAS POR SU COLABORACION

ENCUESTA PARA PRODUCTORES DE BIODIESEL

Fecha: 07/07/2016

INFORMACION DE LA EMPRESA

Razón social (opcional): **Guillermo Arriortua**

Localidad: **Concepción del Bermejo**

Contacto telefónico:

Provincia: **Chaco**

Correo electrónico: **362-4653288**

ENCUESTA

1. ¿Cuáles son las materias primas utilizadas en la producción de biodiesel?
 - Aceite **de Girasol y de Algodón**
 - Alcohol **Metanol**
 - Catalizador **Soda Cáustica**
2. ¿Cuál es el origen del aceite para la producción de biodiesel?
 - Producción propia **X (el de Girasol)**
 - Compra a terceros **X (el de Algodón)**
 - Otros
3. ¿Cuál es la capacidad instalada de la planta (lt/día)? **3600**
4. ¿Cuál es la producción media mensual de biodiesel (último año en lt/mes)? **180000**
5. ¿Cuál es el destino del biodiesel obtenido?
 - Autoabastecimiento **X**
 - Venta
 - Otros **X (algo se comercializa, canje por aceite de algodón)**
6. ¿Cuál es la disposición final del glicerol obtenido como subproducto?
 1. *Almacenaje X*
 2. *Consumo*
 - A. Crudo
 - B. Purificado
 - C. Como producto derivado (especificar)
 3. *Venta*
 - A. Crudo
 - B. Purificado
 - C. Como producto derivado (especificar)
 4. *Otros (especificar)*
7. En el caso de aplicar algún tratamiento posterior al glicerol crudo para hacerlo apto para el consumo y/o venta y/o elaboración de productos derivados, ¿Cuáles son estos tratamientos? **Alguna vez probamos agregarlo a alimentos balanceados, pero se dificulta porque en verano el glicerol es líquido pero en invierno solidifica y se dificulta su manipulación**
8. ¿Cuál es la capacidad de almacenamiento de glicerol de la planta? **En tachos de 200 lts**

9. ¿Considera Ud que es un problema la generación de glicerol como subproducto del proceso de obtención de biodiesel? **Si considero que es un problema, porque el mercado del glicerol ya está cubierto.**
10. En caso de comercializar el glicerol en alguna de sus formas (glicerol crudo, glicerol purificado o productos derivados)
- ¿Quiénes son sus clientes?
 - ¿Cuál es el precio de venta?

FIN DE LA ENCUESTA
POR FAVOR ENVIAR A nataliapolich@gmail.com
MUCHAS GRACIAS POR SU COLABORACION

ENCUESTA PARA PRODUCTORES DE BIODIESEL

Fecha: 27/06/2016

INFORMACION DE LA EMPRESA

Razón social (opcional): **Roberto Wojun**

Localidad: **Fontana**

Contacto telefónico: **3624541198**

Provincia: **Chaco**

Correo electrónico: **rwojun@gmail.com**

ENCUESTA

1. ¿Cuáles son las materias primas utilizadas en la producción de biodiesel?
 - Aceite **aceite de girasol, algodón y reciclado de la cocina**
 - Alcohol **metanol**
 - Catalizador **hidróxido de sodio**
2. ¿Cuál es el origen del aceite para la producción de biodiesel?
 - Producción propia
 - Compra a terceros **si**
 - Otros **reciclado**
3. ¿Cuál es la capacidad instalada de la planta (l/día)? **120**
4. ¿Cuál es la producción media mensual de biodiesel (último año en l/mes)? **800**
5. ¿Cuál es el destino del biodiesel obtenido?
 - Autoabastecimiento **si**
 - Venta
 - Otros
6. ¿Cuál es la disposición final del glicerol obtenido como subproducto?
 1. *Almacenaje* **si**
 2. *Consumo* *si*
 - A. Crudo **si**
 - B. Purificado
 - C. Como producto derivado (especificar)
 3. *Venta*
 - A. Crudo
 - B. Purificado
 - C. Como producto derivado (especificar)
 4. *Otros (especificar)*
7. En el caso de aplicar algún tratamiento posterior al glicerol crudo para hacerlo apto para el consumo / venta / elaboración de productos derivados, ¿Qué tratamientos aplica? **ninguno**
8. ¿Cuál es la capacidad de almacenamiento de glicerol de la planta? **2000 litros en bidones de 200 litros**
9. ¿Considera Ud que es un problema la generación de glicerol como subproducto del proceso de obtención de biodiesel? **no**

10. En caso de comercializar el glicerol en alguna de sus formas (glicerol crudo, glicerol purificado o productos derivados)

a. ¿Quiénes son sus clientes? **Ganadería y talleres mecánicos**

b. ¿Cuál es el precio de venta? **2 pesos/ litro**

FIN DE LA ENCUESTA
POR FAVOR ENVIAR A *nataliapolich@gmail.com*
MUCHAS GRACIAS POR SU COLABORACION

ENCUESTA PARA PRODUCTORES DE BIODIESEL

Fecha: 01/06/2016

INFORMACION DE LA EMPRESA

Razón social (opcional): **Germán Ernesto Heizenbeker**

Localidad: **Las Breñas, Zona Rural.**

Contacto telefónico: **03731-541198**

Provincia: **Chaco**

Correo electrónico: **mipi08@gmail.com**

ENCUESTA

1. ¿Cuáles son las materias primas utilizadas en la producción de biodiesel?
 - Aceite **de fritura/ de algodón**
 - Alcohol **Metanol**
 - Catalizador **Soda cáustica**
2. ¿Cuál es el origen del aceite para la producción de biodiesel?
 - Producción propia
 - Compra a terceros **X**
 - Otros **Adquisición de aceite de frituras de restaurantes**
3. ¿Cuál es la capacidad instalada de la planta (lt/día)? **500 lt/día**
4. ¿Cuál es la producción media mensual de biodiesel (último año en lt/mes)? **2500 lt/día**
5. ¿Cuál es el destino del biodiesel obtenido?
 - Autoabastecimiento **X (para máquinas)**
 - Venta **X**
 - Otros
6. ¿Cuál es la disposición final del glicerol obtenido como subproducto?
 1. *Almacenaje* **X**
 2. *Consumo*
 - A. Crudo **X (Como combustible)**
 - B. Purificado
 - C. Como producto derivado (especificar)
 3. *Venta*
 - A. Crudo
 - B. Purificado
 - C. Como producto derivado (especificar)
 4. *Otros (especificar)*
7. En el caso de aplicar algún tratamiento posterior al glicerol crudo para hacerlo apto para el consumo y/o venta y/o elaboración de productos derivados, ¿Cuáles son estos tratamientos? **X**
8. ¿Cuál es la capacidad de almacenamiento de glicerol de la planta? **En bidones de 20 lts.**
9. ¿Considera Ud que es un problema la generación de glicerol como subproducto del proceso de obtención de biodiesel? **No, es una oportunidad de negocio. Me interesaría producir jabones de glicerina pero hasta el momento no he realizado ninguna prueba para la purificación del glicerol crudo.**

10. En caso de comercializar el glicerol en alguna de sus formas (glicerol crudo, glicerol purificado o productos derivados)

a. ¿Quiénes son sus clientes?

b. ¿Cuál es el precio de venta?

FIN DE LA ENCUESTA
POR FAVOR ENVIAR A *nataliapolich@gmail.com*
MUCHAS GRACIAS POR SU COLABORACION

ENCUESTA PARA PRODUCTORES DE BIODIESEL

Fecha: 30/05/2016

INFORMACION DE LA EMPRESA

Razón social (opcional): **Grupo La Tambora SH**

Localidad: **Machagai**

Contacto telefónico: 03734-401416

Provincia: **Chaco**

Correo electrónico: **marcon.oscar@inta.gob.ar**

ENCUESTA

1. ¿Cuáles son las materias primas utilizadas en la producción de biodiesel?

- Aceite **Girasol, algodón**
- Alcohol **metanol**
- Catalizador **soda caustica**

2. ¿Cuál es el origen del aceite para la producción de biodiesel?

- Producción propia **x**
- Compra a terceros **x**
- Otros

3. ¿Cuál es la capacidad instalada de la planta (lt/día)? **1500**

4. ¿Cuál es la producción media mensual de biodiesel (último año en lt/mes)? **55.000 lt/año 2015 total durante el año.**

5. ¿Cuál es el destino del biodiesel obtenido?

- Autoabastecimiento **x**
- Venta
- Otros

6. ¿Cuál es la disposición final del glicerol obtenido como subproducto?

1. *Almacenaje* **x**

2. *Consumo*

A. Crudo

B. Purificado

C. Como producto derivado (especificar)

3. *Venta*

A. Crudo

B. Purificado

C. Como producto derivado (especificar)

4. *Otros (especificar)*

7. En el caso de aplicar algún tratamiento posterior al glicerol crudo para hacerlo apto para el consumo y/o venta y/o elaboración de productos derivados, ¿Cuáles son estos tratamientos? -

8. ¿Cuál es la capacidad de almacenamiento de glicerol de la planta?

9. ¿Considera Ud que es un problema la generación de glicerol como subproducto del proceso de obtención de biodiesel? **si**

10. En caso de comercializar el glicerol en alguna de sus formas (glicerol crudo, glicerol purificado o productos derivados)

a. ¿Quiénes son sus clientes? -

b. ¿Cuál es el precio de venta? -

FIN DE LA ENCUESTA
POR FAVOR ENVIAR A *nataliapolich@gmail.com*
MUCHAS GRACIAS POR SU COLABORACION

ENCUESTA PARA PRODUCTORES DE BIODIESEL

Fecha: 7/6/20196

INFORMACION DE LA EMPRESA

Razón social (opcional): **Borges**

Localidad: **Resistencia**

Contacto telefónico: **0362-15-4591326**

Provincia: **Chaco**

Correo electrónico: **alfreseq@gmail.com**

ENCUESTA

1. ¿Cuáles son las materias primas utilizadas en la producción de biodiesel?
 - Aceite **Usado de Cocina**
 - Alcohol **Metílico - Metanol**
 - Catalizador **Hidroxido de Sodio - NaOH**
2. ¿Cuál es el origen del aceite para la producción de biodiesel?
 - Producción propia
 - Compra a terceros
 - Otros **Aceite usado de cocina de Restaurantes de Resistencia**
3. ¿Cuál es la capacidad instalada de la planta (lt/día)? **2400 litros/día para jornadas de 8 hs laborales**
4. ¿Cuál es la producción media mensual de biodiesel (último año en lt/mes)? **6000 litros seis mil litros mensuales dependiendo del abastecimiento de aceite usado de cocina o aceite vegetal usado (AVU).**
5. ¿Cuál es el destino del biodiesel obtenido?
 - Autoabastecimiento 60%
 - Venta 40% (a empresas dedicadas al transporte de mercadería)
 - Otros
6. ¿Cuál es la disposición final del glicerol obtenido como subproducto?
 1. Almacenaje
 2. Consumo
 - A. Crudo
 - B. Purificado
 - C. Como producto derivado (especificar)
 3. Venta
 - A. Crudo
 - B. Purificado
 - C. Como producto derivado (especificar) **Desengrasante para uso industrial (destinado principalmente a la limpieza de desagües de cocinas de Restaurantes comerciales, para la limpieza de pisos y piezas de talleres automotrices de mecánica ligera como último destino a lavadero de automotores como desincrustantes de barras para la parte inferior de los vehículos)**
 4. Otros (especificar)
7. En el caso de aplicar algún tratamiento posterior al glicerol crudo para hacerlo apto para el consumo y/o venta y/o elaboración de productos derivados, ¿Cuáles son estos tratamientos? **El glicerol, en caso de encontrarse sólido se calienta hasta la fluidificación, se diluye en agua con agitación fuerte en una relación de 50% de agua y 50% de glicerol, se lleva a temperatura ambiente, se**

filtra y decolora utilizando filtros por gravedad de arena y carbón activado (arena y carbón activado van mezclados dependiendo del color del glicerol). A la mezcla al 50% de glicerol y agua ya filtrada se le agrega 2% de detergente base y 2% surfactante tipo lauril sulfato (SLS) se agita nuevamente y luego se incorpora el colorante y el aromatizante en cantidades variables (nunca más de un 3% de cada uno) dependiendo del producto.

8. ¿Cuál es la capacidad de almacenamiento de glicerol de la planta? **285 litros totales (sin embargo los productos derivados son demandados de manera inmediata).**
9. ¿Considera Ud que es un problema la generación de glicerol como subproducto del proceso de obtención de biodiesel? **No es un problema, en todo caso es una nueva alternativa comercial**
10. En caso de comercializar el glicerol en alguna de sus formas (glicerol crudo, glicerol purificado o productos derivados)
 - a. ¿Quiénes son sus clientes? **Restaurantes, para la limpieza de desagües de cocinas (sin colorantes ni aromatizantes), talleres automotrices de mecánica ligera para la limpieza de pisos y piezas (con colorantes y aromatizantes) y lavadero de automotores como desincrustantes de barro para la parte inferior de los vehículos (con colorantes y aromatizantes). En todos los casos con surfactante y detergente base.**
 - b. ¿Cuál es el precio de venta? **Promedio por litro de glicerol \$35,00 (treinta y cinco pesos)**

FIN DE LA ENCUESTA

POR FAVOR ENVIAR A nataliapolich@gmail.com

MUCHAS GRACIAS POR SU COLABORACION

ENCUESTA PARA PRODUCTORES DE BODIESEL

Fecha: 30/05/2016

INFORMACION DE LA EMPRESA

Razón social (opcional): **AMIAMI – Nutrición Animal (Enrique Lapebié)**

Localidad: **SAN MARTÍN**

Contacto telefónico: **03725-463415**

Provincia: **CHACO**

Correo electrónico: **informes@amiami.com.ar**

ENCUESTA

1. ¿Cuáles son las materias primas utilizadas en la producción de biodiesel?

- Aceite de **Girasol**
- Alcohol **Metanol**
- Catalizador **Soda Cáustica**

2. ¿Cuál es el origen del aceite para la producción de biodiesel?

- Producción propia **X**
- Compra a terceros
- Otros

3. ¿Cuál es la capacidad instalada de la planta (lt/día)? **2400 lt/día**

4. ¿Cuál es la producción media mensual de biodiesel (último año en lt/mes)? **60000 lt**

5. ¿Cuál es el destino del biodiesel obtenido?

- Autoabastecimiento **X**
- Venta
- Otros

6. ¿Cuál es la disposición final del glicerol obtenido como subproducto?

1. *Almacenaje* **X**

2. *Consumo*

- A. Crudo
- B. Purificado
- C. Como producto derivado (especificar)

3. *Venta*

- A. Crudo
- B. Purificado
- C. Como producto derivado (especificar)

4. *Otros (especificar)*

7. En el caso de aplicar algún tratamiento posterior al glicerol crudo para hacerlo apto para el consumo y/o venta y/o elaboración de productos derivados, ¿Cuáles son estos tratamientos?

8. ¿Cuál es la capacidad de almacenamiento de glicerol de la planta? **Se almacena en tambores de 200lts.**

9. ¿Considera Ud que es un problema la generación de glicerol como subproducto del proceso de obtención de biodiesel? **No es un problema. Se podría acondicionar para eliminar los vestigios de metanol y soda cáustica, y luego usarlo en nuestros productos (alimentos balanceados y expellers proteicos). Todavía no hemos desarrollado nada al respecto.**

Alguna vez probamos como combustible en la caldera y anduvo bastante bien.

10. En caso de comercializar el glicerol en alguna de sus formas (glicerol crudo, glicerol purificado o productos derivados)
- ¿Quiénes son sus clientes? -
 - ¿Cuál es el precio de venta? -

FIN DE LA ENCUESTA
POR FAVOR ENVIAR A nataliapolich@gmail.com
MUCHAS GRACIAS POR SU COLABORACION
