

# VALORIZACIÓN DEL GLICEROL, SUBPRODUCTO DEL BIODIESEL: DESARROLLO DE PROCESOS DE BIORREFINERIAS CON EL USO DE HERRAMIENTAS QUÍMICAS Y BIOLÓGICAS

Miguel A. D'Angelo <sup>1</sup>, Graciela T. Olivera <sup>1</sup>, Raúl N. Comelli <sup>3</sup>, Alejandro J. Beccaria <sup>2</sup>,  
Alberto A. Iglesias <sup>2</sup>, Raúl A. Comelli <sup>1</sup>

(1): Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica - INCAPE (FIQ-UNL, CONICET). Santiago del Estero 2654. S3000AOJ, Santa Fe, Argentina. Correo electrónico: rcomelli@fiq.unl.edu.ar

(2): Instituto de Agrobiotecnología del Litoral - IAL (FBCB-UNL, CONICET).

(3): Departamento de Medio Ambiente, Facultad de Ingeniería y Ciencias Hídricas (FICH-UNL), Paraje El Pozo, Santa Fe

## Introducción

El glicerol es co-producto en la producción de biodiesel, 10% en peso del producto total. La creciente demanda y producción de biocombustibles impulsa valorizar el glicerol, cuyo precio cae por la mayor disponibilidad. Además, por provenir de materias primas renovables permite un desarrollo medioambiental sustentable. Características funcionales del glicerol lo convierten en importante intermediario de gran número de compuestos utilizados en la industria y a través de procesos catalíticos y/o biológicos puede ser transformado en productos con valor agregado y/o energético [1,2]. En este contexto, el glicerol puede ser importante en el entorno de futuras biorrefinerías [3].

Las estrategias de síntesis, utilizando catalizadores o caminos biológicos, presentan ventajas y desventajas. Proyectos conjuntos entre grupos especializados en catálisis y biología, incluyendo medio ambiente, estudian estrategias tecnológicas para valorizar el glicerol transformándolo en compuestos de aplicación industrial de alto valor agregado, entre ellos dihidroxiacetona (DHA) y 1,3-propanodiol (1,3-PDO), así como la obtención de hidrógeno, considerado el combustible del futuro. El planteo experimental incluye obtener y diseñar herramientas para optimizar los procesos de transformación del glicerol, usando catalizadores químicos y microorganismos y enzimas específicas. Se evalúa la eficacia de catalizadores y su modificación con precursores y el desarrollo de estrategias biológicas incluye el crecimiento de microorganismos específicos y el clonado molecular de genes, uso de microorganismos salvajes y también de ingeniería genética para potenciar la eficiencia bioproductiva.

## Resultados

### *Enfoque químico para valorizar el glicerol por rutas catalíticas*

La DHA es principio activo en los bronceados artificiales, que dan un efecto natural pero su mecanismo de acción no conlleva riesgo de desarrollar cáncer de piel. La obtención por ruta catalítica se reportó por oxidación selectiva de glicerol en fase líquida, utilizando Pt-Bi/C [4]. La Tabla 1 presenta el comportamiento de catalizadores en la oxidación selectiva de glicerol; desarrollamos y patentamos un material con base zeolita, Pt/Ferrierita, que es activo y selectivo para producir DHA [5].

**Tabla 1:** Conversión de glicerol (X), selectividad a DHA (S) y producción de DHA (P) por oxidación selectiva de glicerol sobre distintos catalizadores.

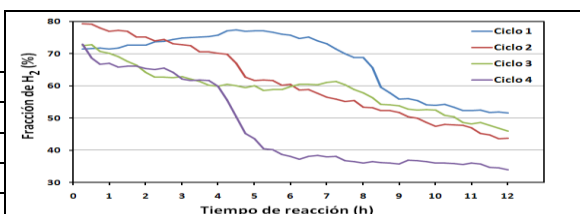
Catalizador	Cromita de cobre	Raney Ni	Bi/K-FER	Ni/K-FER	Pt/C	Pt-Bi/C	Pt/K-FER	Pt-Bi/K-FER
X (%)	1,0	1,0	1,0	1,0	34,9	36,5	48,3	49,8
S(%)	0	0	0	0	0	60	40,5	90,1
P (%)	0	0	0	0	0	22	19,6	44,9

La principal vía de síntesis de 1,3-PDO es biológica, utilizando enterobacterias y clostridios. En 2008, se obtuvo por hidrogenólisis de glicerol, utilizando  $\text{Pt/WO}_3/\text{ZrO}_2$ , catalizador selectivo en condiciones de reacción menos severas [6]. La preparación de este material puede afectar el desempeño catalítico [7]. La Tabla 2 presenta el comportamiento en hidrogenólisis de glicerol de distintos catalizadores.

La producción de hidrógeno por reformado con vapor de glicerol se evaluó sobre catalizadores  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  [8]. La Figura 1 muestra la producción de hidrógeno en sucesivos ciclos de reacción-regeneración, evaluando los procesos de desactivación.

**Tabla 2:** Conversión de glicerol (X) y selectividades (S) a 1,2-PD, acetol, EG y 1,3-PD durante la hidrogenólisis.

Catalizador	X (%)	S (%)				
		1,2-PD	Acetol	EG	1,3-PD	3HPA
B-27	8,9	57,3	5,8	3,5	0	0
Ni/13X	4,4	42,3	15,8	2,5	0	0
$\text{Pt/WO}_3/\text{ZrO}_2$	2,2	3,0	6,8	1,2	5,2	6,7
Cu/FK	1,3	11,3	10,3	0	12,9	19,2



**Figura 1:** Fracción de  $\text{H}_2$  en reformado de glicerol

### Enfoque biológico para valorizar el glicerol

La abundancia de glicerol en la naturaleza estableció que muchos organismos, principalmente micro-organismos pueden metabolizar el poliol, utilizándolo como fuente de carbono y energía. Diferentes vías metabólicas se encuentran en función del microorganismo. Estas diferencias son relevantes en la consideración de herramientas biológicas para agregar valor al poliol, debido a que muchos metabolitos intermedios o productos finales son útiles para industrias específicas y para el desarrollo de estrategias de biorrefinería. Se analizan posibilidades para usar microorganismos enteros o enzimas que participan en los principales pasos metabólicos como herramientas biológicas y moleculares. Estrategias biológicas pueden permitir utilizar glicerol para diferentes fines: (i) como sustrato para microorganismos en crecimiento de valor estratégico por sí mismos, (ii) como sustrato en bruto para hacer crecer células transgénicas produciendo proteínas recombinantes y enzimas, medicamentos, pigmentos, o metabolitos de alto valor, o (iii) para convertir glicerol en metabolitos clave de valor como productos químicos mediante uso conjunto específico de enzimas. Variantes en el uso de glicerol para microbiología industrial han sido reportadas [2]. Las rutas a 1,3-PDO y DHA han sido profundizadas, y la transformación de glicerol en DHA se está integrando con la de fructosa en sorbitol y azúcares-alcoholes.

### Conclusión

Desde el punto de vista del sector productivo, valorizar el glicerol obteniendo productos con valor agregado o energético interesa por mejorar el balance económico del proceso global. Resultados de los procesos de oxidación selectiva a DHA, hidrogenólisis a PDO y reformado con vapor para obtener hidrógeno son ejemplos.

### Referencias

- [1] A. Corma, S. Iborra, y A. Velty, Chem. Rev. 107, 2411 (2007).
- [2] A. Beccaria, A. Iglesias, R.A. Comelli, en "Glycerol Production-Structure and Applications", Nova Science Publishers, NY(2012).
- [3] R.A. Comelli, en "Biodiesel – Book 2", Cap "Glycerol, the co-product of biodiesel: One key for the future bio-refinery" InTech (2011).
- [4] H. Kimura, K. Tsuto, T. Wakisaka, Y. Kazumi, Y. Inaya. Appl. Catal. A, 96, 217 (1993).
- [5] S. Antuña y R.A. Comelli, Patente Argentina 20100103278 (2010)
- [6] T. Kurosaka, H. Maruyama, I. Naribayashi, y Y. Sasaki, Catal. Commun. 9, 1360 (2008).
- [7] S. Vaudagna, R.A. Comelli, N. Fígoli, Appl. Catal. A: General 164, 265 (1997).
- [8] E. Sanchez, M. D'Angelo y R.A. Comelli, Inter. J. Hydrogen Energy 35, 5902 (2010).