

TRANSESTERIFICACIÓN DE ACEITE DE RICINO

E. E. Origlia⁽¹⁾, E. V. Sabre⁽¹⁾, A. L. Cánepa⁽¹⁾, S. G. Casuscelli⁽¹⁾

⁽¹⁾ Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ-UTN-CONICET), Maestro López esq. Cruz Roja Argentina, Córdoba - Argentina
E-mail: eliasoriglia@gmail.com

INTRODUCCIÓN

La producción de energía y productos químicos a partir de recursos sustentables ha promovido que la valorización de la biomasa se convierta en una importante área de investigación (Climent et al., 2014). Entre las diferentes fuentes de biomasa se encuentra el aceite de ricino, el cual se obtiene de la semilla de tártago y no tiene uso agrícola o ganadero actual debido a que es tóxico para su consumo. El tártago, se puede desarrollar en tierras semiáridas que requieren poco mantenimiento y fertilidad del suelo. Esta semilla produce una buena cantidad de aceite, entre el 40 y 55 % en peso y se caracteriza por su elevado contenido de ácido ricinoleico ~85-90% ($C_{18}H_{34}O_2$) con una insaturación en el carbono 9 y un grupo hidroxilo en el carbono 12). La aparición del doble enlace y el grupo hidroxilo en el ácido ricinoleico hace que el aceite de ricino sea químicamente muy diferente de los otros aceites; especialmente su elevada viscosidad y polaridad lo hacen extremadamente valioso para la producción industrial de recubrimientos, plásticos y cosméticos, etc. (da Costa Barbosa et al., 2010).

La importancia del aceite de ricino como materia prima para la industria química se debe a que los triglicéridos, sus principales constituyentes, pueden funcionalizarse a través de diferentes reacciones químicas (Sinadinovic-Fiser et al., 2012). En el presente trabajo se realizó la transesterificación de los triglicéridos de ricino para obtener la mezcla de FAME's (biodiesel).

La transesterificación generalmente se lleva a cabo utilizando alcoholes primarios y secundarios (Onukwuli et al., 2017). El metanol es el alcohol más usado porque es el menos costoso y muestra ventajas químicas como su cadena más corta y su naturaleza polar. La transesterificación se puede llevar a cabo utilizando ácidos (heterogéneos), álcalis (homogéneos) o enzimas como catalizadores de la reacción. En el presente estudio se utilizó la transesterificación con metanol (metanolisis) en una catálisis homogénea con KOH.

MÉTODOS

Se pesó 25 g de aceite de ricino y se calentó suavemente por 60 minutos para evaporar la humedad presente. Una masa determinada de metanol y de KOH, necesarios para proporcionar la relación molar deseada de metanol:aceite y la concentración de catalizador,

respectivamente, se mezclaron para su disolución. El aceite de ricino se sumergió parcialmente en un baño de agua (a una temperatura de reacción de 60 °C) con un agitador magnético. La mezcla de metanol-KOH se introdujo en el aceite de ricino agitando inmediatamente durante un período de tiempo. La reacción se controló de acuerdo con la siguiente variación en el tiempo de reacción 30, 45, 60, min, manteniendo constante la relación molar, la cantidad de catalizador, la temperatura de reacción y la velocidad de agitación. Después de la reacción, el exceso de metanol se evaporó a una temperatura suave (70 °C) bajo vacío moderado en un evaporador rotativo. La mezcla se transfirió a un embudo y se dejó reposar para la separación entre la fase liviana (FAME's) y la fase pesada (Glicerol), ambos como productos de reacción en la transesterificación. La fase liviana se lavó con agua destilada a temperatura ambiente para eliminar trazas de jabón y/o catalizador restante. Finalmente, la mezcla se secó a 90 °C por 30 minutos en evaporador rotativo.

Previo a la reacción, se midió la humedad del aceite de ricino por el método Karl-Fischer, según ISO 12937:2000, y además su contenido de acidez y ácidos grasos libres (FFA). El grupo funcional principal presente en el aceite de ricino y FAME se determinó por FTIR, utilizando el equipo Thermo Scientific Nicolet iS10 con reflectancia total atenuada (ATR), en el rango de espectro entre 400-4000 cm^{-1} con una resolución de 4 cm^{-1} .

RESULTADOS

Se tomaron 5 variables a controlar en el proceso: la relación molar metanol:aceite, el % en peso de catalizador, la velocidad de agitación, la temperatura y el tiempo de reacción. Para una primera aproximación se utilizó una relación molar 6:1, 0,8% en peso de KOH a 60°C durante 60 min, con una velocidad de agitación de entre 200 y 250 rpm. Dicha reacción no condujo a un resultado satisfactorio debido a la formación de cantidades significativas de jabones.

Para la siguiente prueba se midió, previamente a la reacción, la cantidad de ácidos grasos libres (FFA) y el porcentaje de acidez. Cuando ambos valores superan el 1% se debe optar por una reacción ácida (empleando H_2SO_4 como catalizador) para neutralizar los ácidos grasos libres que en grandes cantidades favorecen a la saponificación, es decir, a la formación jabones (Halder et al., 2015). El porcentaje de FFA medido fue de 0,16% y la acidez del

0,33 %. Por lo cual, se descartó que la presencia de jabones sea consecuencia de la acidez del aceite. Por lo tanto, se trabajó con una relación molar mayor 12:1, para asegurarse que el exceso de metanol desplace la reacción hacia la formación de FAME desfavoreciendo la reacción secundaria (indeseada) de saponificación. No se obtuvieron resultados favorables.

Otra hipótesis de la formación de jabones es la cantidad de humedad que pueda tener el aceite, lo que estaría favoreciendo la saponificación. Por lo tanto, se midió la humedad del aceite por el método Karl-Fischer y se obtuvo un valor de aproximadamente 3500 ppm (0,35%), el cual es considerablemente superior al recomendado (0,06%). Con lo mencionado anteriormente, se optó previamente por secar el aceite por 60 minutos a temperaturas suaves (90°C), obteniéndose así un valor de humedad de 600 ppm de agua (0,06%). Además, se disminuyó la cantidad de catalizador a 1% en peso, ya que el aumento de KOH también puede favorecer la saponificación. En resumen, las condiciones operativas seleccionadas fueron: relación molar metanol:aceite 12:1, 1% de KOH a 225 rpm, 60°C por 60 minutos. Se pudo obtener una mezcla, en la que se aprecia la fase liviana (FAME) y la fase pesada (Glicerol), con escaso contenido de jabón.

El espectro FTIR del aceite de ricino y su biodiesel (o FAME) se presenta en la Fig. 1. De acuerdo con Rabelo et al. (2015), la principal región espectral que permite la distinción química entre el aceite y su biodiesel resultante es 1500-1000 cm^{-1} , que se conoce como “región de huella digital”. Las bandas características del aceite se encuentran en $\sim 1097 \text{ cm}^{-1}$, debido al estiramiento axial asimétrico del grupo $\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}$, y a $\sim 1377 \text{ cm}^{-1}$, estiramiento del grupo $\text{O}-\text{CH}_2$ correspondiente al mono, di y triglicérido. Las bandas características de FAME se ubican en $\sim 1436 \text{ cm}^{-1}$, que corresponde a la flexión asimétrica de $-\text{CH}_3$, y a $\sim 1197 \text{ cm}^{-1}$ debido al estiramiento $\text{O}-\text{CH}_3$.

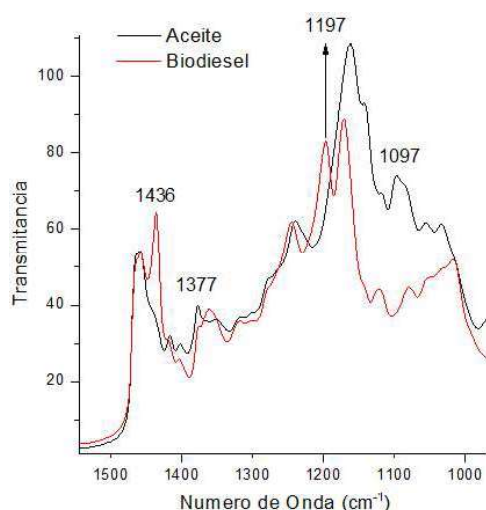


Fig. 1. FTIR del aceite de ricino y su biodiesel (FAME)

CONCLUSIONES

Se controlaron diferentes variables en el proceso: la relación molar metanol:aceite, el % en peso de catalizador, la humedad del aceite, la velocidad de agitación, la temperatura y el tiempo de reacción. Por lo que se pudo observar, las variables más determinantes fueron la relación molar, la cantidad de catalizador y la humedad presente en el aceite. Como la velocidad de reacción viene determinada por el ataque de un nucleófilo, ya sea el ion alcóxido en la transesterificación o bien el hidróxido en la saponificación, es de suma importancia la utilización de reactivos anhidros para minimizar la presencia de agua permitiendo que el ataque del ion alcóxido sea el determinante en la velocidad de reacción, esto, sumado a un exceso de alcohol que desplaza el equilibrio hacia la formación de ésteres metílicos, permitió atenuar el efecto de la reacción de saponificación, la cual no es reversible.

Al analizar y cuantificar los resultados obtenidos del espectro de FTIR (Fig. 1), podemos confirmar que se ha logrado sintetizar el FAME del aceite de ricino con una conversión del 93%.

REFERENCIAS

- Climent M.J., Corma A. and Iborra S., “Conversion of biomass platform molecules into fuel additives and liquid hydrocarbon fuels”, 16, 516-547 (2014). doi: 10.1039/C3GC41492B
- da Costa Barbosa D., Serra T., Meneghetti S.M.P. and Meneghetti M.R., “Biodiesel production by ethanolysis of mixed castor oil and soybean oil”, 89, 3791-3794 (2010). doi: 10.1016/j.fuel.2010.07.016
- Halder S., Dhawane S.H., Kumar T. and Halder G., “Acid-catalyzed esterification of castor (Ricinus communis) oil: optimization through a central composite design approach”, ISSN: 1759-7269 (2015). doi: 10.1080/17597269.2015.1078559
- Onukwuli D.O., Emembolu L.N., Ude C.N., Aliozo S.O. and Menkiti M.C., “Optimization of biodiesel production from refined cotton seed oil and its characterization”, 26, 103-110 (2017). doi: 10.1016/j.ejpe.2016.02.001
- Rabelo S.N., Ferraz V.P., Oliveira L.S., Franca A.S., “FTIR analysis for quantification of fatty acid methyl esters in biodiesel produced by microwave-assisted transesterification”. International Journal of Environmental Science and Development, 6(12), 964-969 (2015). doi: 10.7763/IJESD.2015.V6.730
- Sinadinovic-Fiser S., Jankovic M. and Borota O., “Epoxidation of Castor oil with peracetic acid formed in situ in the presence of an ion exchange resin”, 62, 106-113 (2012). doi: 10.1016/j.cep.2012.08.005