

Purificación de biodiesel obtenido de aceite de *ricinus*

T. del N. J. García-Cota^a, V. M. de la Cruz-Gonzalez, I. Nájera-Martínez, y O. Sanchez-Daza
Facultad de Ingeniería Química, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla
Avenida San Claudio y 18 sur s/n CU, Puebla 72570, México

Y. Reyes-Ortega
Instituto de Ciencias, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla
Avenida San Claudio y 18 sur s/n CU, Puebla 72570, México

T. López-Arenas
Departamento de Procesos y Tecnología, División de Ciencias Naturales e Ingeniería, UAM-Cuajimalpa
Artificios No. 40, 2° Piso, Col. Hidalgo, Álvaro Obregón, C. P. 01120 México, D. F.
(Recibido: 11 de mayo de 2009; Aceptado: 18 de junio de 2009)

El aceite de ricino representa una materia prima viable para la producción de biodiesel. Sin embargo, la presencia de un grupo hidroxilo en la estructura del ácido ricinoleico provee de características especiales al aceite de ricino y a sus derivados. Debido a esto no hay una separación de fases biodiesel-glicerina formadas durante la reacción de transesterificación. El presente trabajo se enfocó en la generación de una metodología experimental para resolver tal problema de purificación. Resultando como mejor método la adición de glicerina (que puede provenir del proceso mismo) para lograr la separación de fases. Así mismo, se realizó un análisis cualitativo por espectroscopia en la región de Infrarrojo Medio (IR) de la muestra extraída, encontrándose la presencia de glicerina, biodiesel y productos saponificables.

Palabras clave: Biodiesel; Aceite de ricino; Remoción de glicerina; Purificación

Castor oil has shown potential as raw material for biodiesel production. Nevertheless, the hydroxyl group present in ricinoleic acid structure provides special characteristics to castor oil and its derivatives. For this reason, the phase separation between biodiesel and glycerin (produced during the transesterification reaction) is not a spontaneous process. In this work is reported the experimental methodology developed for solving the problem of purification. It was found that the best method to achieve phase separation is to add glycerin to the product mixture. During the experiments, a qualitative analysis was performed on the sample using mid-infrared spectroscopy (IR), the results demonstrated the presence of glycerin, biodiesel and saponified products.

Keywords: Biodiesel, Castor oil, Removal of glycerin, Purification

1. Introducción

La búsqueda de fuentes de energías renovables y limpias se ha convertido en una necesidad urgente, debido a los graves problemas ambientales que ha causado la liberación de contaminantes provenientes de la quema de combustibles fósiles y a la disminución de las reservas petroleras. Existen varias fuentes alternativas de energía que poseen un gran potencial para cubrir nuestras necesidades energéticas en el futuro, dentro de estas fuentes se encuentran: sol, viento, mareas, olas y biomasa; esta última ha cobrado gran importancia en los últimos años y dentro de ella ubicamos a los biocombustibles tales como biodiesel (BD) y bioetanol.

El BD (alquil ésteres de aceites vegetales o grasas animales) representa una alternativa para la sustitución del diesel derivado del petróleo. Las emisiones debido a la combustión del BD son menores en comparación con aquéllas originadas por la combustión del diesel

convencional. Es posible reducir hasta un 100, 48, 47 y 67% el dióxido de azufre, monóxido de carbono, partículas e hidrocarburos no quemados, respectivamente [1].

El BD es producido mediante una reacción de transesterificación (ver figura 1). Los triglicéridos (principales componentes de los aceites vegetales o grasas animales) reaccionan con un alcohol de cadena corta (comúnmente metanol) en presencia de un catalizador (usualmente ácido o básico) para producir alquil ésteres y glicerina (GL) [2]. Después de la reacción, la GL es removida generalmente por gravedad o centrifugado, posteriormente puede ser purificada y utilizada en la industria cosmética, farmacéutica ó de alimentos, principalmente [3,4].

Uno de los factores a considerar en la producción de BD se encuentra en las materias primas utilizadas. El reto para cualquier país o región es la implementación de procesos de producción basados en materias primas con disponibilidad local. En el caso de México, el aceite de

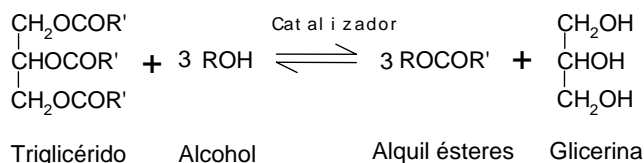


Figura 1. Reacción de transesterificación.

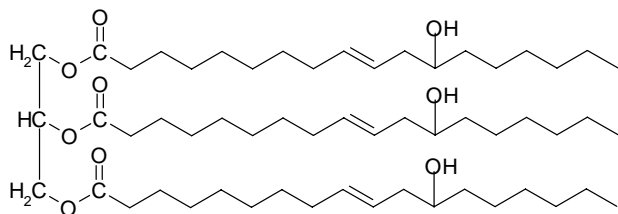


Figura 2. Triglicérido del aceite de ricino.

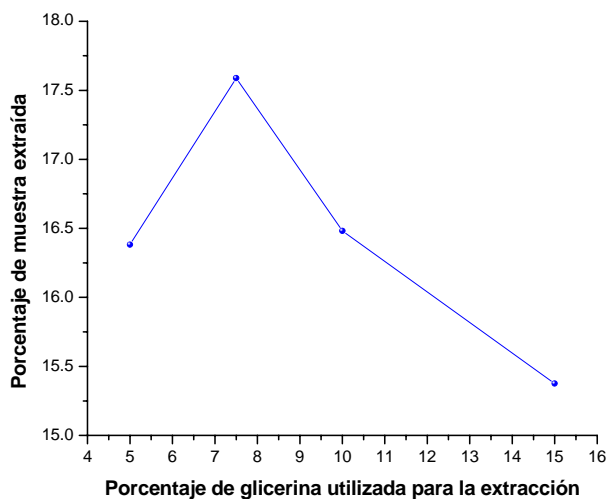


Figura 3. Porcentaje de muestra extraída (p/p) en función del porcentaje de glicerina utilizada para la extracción (GGI).

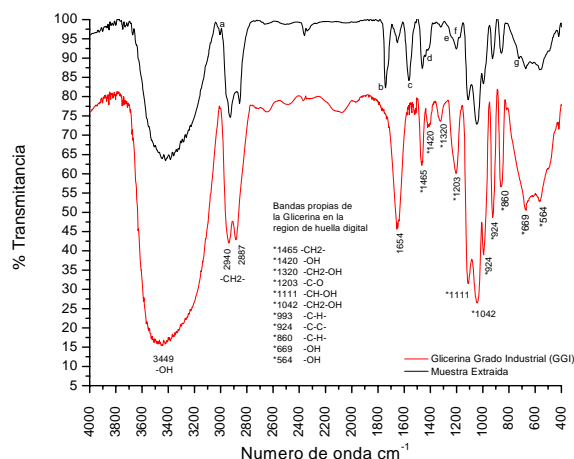


Figura 4. Comparación de Espectros IR.

ricino representa una materia prima viable para la producción de BD; debido a que es extraído de la semilla de higuierilla (*Ricinus communis*), una planta endémica de zonas tropicales y subtropicales, que crece en forma silvestre, no requiere de condiciones especiales para su cultivo (humedad, temperatura, etc.) y es vista como maleza. Además, la semilla de esta planta no es comestible, a diferencia de las materias primas más utilizadas para producir BD (soya, girasol y canola), por lo tanto, no implicaría competir con la industria alimentaria, aspecto por el cual ha sido muy criticada la producción de este biocombustible. Además, diversos estudios han demostrado que el cultivo de higuierilla es adecuado en pequeña escala, situación que podría mejorar las condiciones de vida de los pequeños agricultores [5,6].

El aceite de ricino posee una composición química peculiar, debido al alto contenido (87-97%) de ácido ricinoleico (ácido cis-12-hidroxi octadeca-9-enoico) (ver figura 2). La presencia del grupo hidroxilo provee de características únicas tanto al aceite de ricino como a sus derivados: polaridad, alta viscosidad y gravedad específica, además de permitir su completa solubilidad en alcoholes [7-9].

Debido a las peculiaridades antes mencionadas, después de llevarse a cabo la reacción de transesterificación del aceite de ricino, no ocurre una separación de las fases BD-GL (como comúnmente sucede con los aceites más utilizados), dificultando la purificación del BD [10,11]. Para resolver este problema, algunos autores han optado por lavar la mezcla con agua inmediatamente después de concluir la reacción, propiciando la formación de fuertes emulsiones [12,13]. Otros han utilizado mezclas de aceites como materia prima, soya/ricino, algodón/ricino; lo que ha facilitado la formación de fases y con ello la purificación del BD [14].

La remoción de la GL representa una etapa vital dentro del proceso de purificación del BD. Este trabajo se enfocó en la generación de una metodología experimental para resolver el problema de la separación de GL y BD obtenido a partir de aceite de ricino. Así mismo, se realizó un análisis cualitativo por espectroscopia en la región de Infrarrojo Medio (IR) de la muestra extraída, con el fin de verificar la presencia de otras sustancias provenientes de la mezcla resultante al concluir la reacción.

2. Metodología experimental

El trabajo experimental se llevó a cabo en el Laboratorio de Química Inorgánica del ICUAP (Instituto de Ciencias de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla), como parte del proyecto “Estudio Tecnológico para la Obtención de Biodiesel a Partir de Materias Primas Regionales”.

2.1 Reactivos

Aceite de ricino crudo obtenido en nuestro laboratorio vía extracción por solvente, metanol (CH₃OH) (Fermont, 99.8% de pureza), hidróxido de sodio (NaOH) (Fermont 98.9% de pureza) y glicerina grado industrial (GGI).

2.2. Obtención de las muestras de biodiesel

La reacción se llevó a cabo en un reactor por lotes de 125 ml. acoplado a un condensador de reflujo y a un agitador magnético. Las proporciones molares de aceite, metanol e NaOH fueron 1:6:0.2, respectivamente. Se disolvió el NaOH en el metanol para la formación de metóxido de sodio y posteriormente se agregó el aceite. Esta mezcla se calentó hasta llegar a una temperatura de 64 °C ($\pm 2^\circ\text{C}$) y manteniendo esta condición, se agitó de forma constante durante 2 hrs para alcanzar la máxima conversión, 87% [13].

2.3. Separación de fases BD-GL

Después de concluido el tiempo de reacción, la mezcla resultante se enfrió a temperatura ambiente y se realizaron las siguientes pruebas:

- Separación por gravedad durante 24 hrs
- Centrifugado a 5000 rpm durante 30 minutos a 0, 5 y 25 °C
- Adición de GGI, en diferentes porcentajes (p/p) 5, 7.5, 10 y 15

2.4. Obtención de espectros IR

Se realizaron espectros de la muestra extraída, GGI, aceite de ricino y su biodiesel, en un espectrofotómetro Nicolet-Magna-IR 750, en la región de 4000 a 400 cm⁻¹, utilizando tabletas comprimidas de KBr.

2.5. Análisis espectrofotométrico

Las bandas de absorción características de cada muestra se eligieron con base en la reproducibilidad de tres espectros. Así mismo se compararon los espectros IR de la muestra extraída y la GGI, las bandas ajenas a los grupos funcionales característicos de la glicerina en la fase extraída, fueron evaluadas y relacionadas con las correspondientes al aceite de ricino y su BD.

3. Resultados y discusión

Para los casos en donde las muestras fueron centrifugadas y las que se dejaron reposar durante 24 hrs. no se observó una separación de fases, debido a la composición química del BD de ricino, ya que el grupo hidroxilo del metil ricinoleato y los grupos hidroxilo de la

GL forman puentes de hidrógeno que permiten la miscibilidad de estos dos compuestos. Otro efecto del grupo hidroxilo es la formación de fuertes emulsiones al utilizar agua para purificar el BD, elevando los costos en esta etapa del proceso y la no recuperación del subproducto de la reacción de transesterificación.

No obstante, la incorporación de GGI hizo posible la separación de fases y con ello la extracción de GL formada durante la reacción. Como se puede observar en la figura 3, el porcentaje de GGI que ofreció un mejor resultado fue 7.5. Es importante mencionar que el porcentaje de muestra extraída no sólo representa a la glicerina formada durante la reacción, sino también al porcentaje de componentes solubles en ésta.

En cuanto al análisis por espectroscopia IR, la figura 4 muestra los espectros de la glicerina adicionada (GGI) y la muestra extraída, encontrándose bandas adicionales en esta última.

Las bandas, **a**, **e** y **g**, en 3006, 1241 y 723 cm⁻¹, corresponden a vibraciones de alargamiento, balanceo y deformación fuera del plano del grupo funcional C=C en posición *cis*, respectivamente. La banda **b**, en 1742 cm⁻¹, corresponde a una vibración de alargamiento del grupo C=O. La banda **d**, en 1438 cm⁻¹, corresponde a una vibración de deformación del grupo O-CH₃ de metil éster. La banda **f**, en 1176 cm⁻¹ corresponde a una vibración de alargamiento del grupo C-O de metil éster. La banda **c**, en 1571 cm⁻¹, corresponde a una vibración de alargamiento del grupo CO₂⁻, sal de ácido carboxílico [15,16]. Debido a la similitud entre la estructura del triglicérido y los metil ésteres provenientes del aceite de ricino, las bandas adicionales en la muestra extraída (**a**, **b**, **e**, **f**, **g**) provienen de ambas sustancias presentes.

4. Conclusiones

La metodología que hizo posible la separación de las fases fue la adición de glicerina (GGI), encontrando un porcentaje óptimo de 7.5. El análisis espectroscópico de la muestra extraída, nos confirmó la presencia de glicerina, biodiesel y productos saponificables. Para el caso del aceite de ricino el análisis no fue concluyente debido a que la banda característica del triglicérido (-O-CH₂-), en 1031 cm⁻¹, fue traslapada por bandas de mayor intensidad correspondientes a la glicerina. Un estudio a futuro será la experimentación con otros métodos analíticos, que nos permitan cualificar y cuantificar de una manera más exacta todos los componentes que pueden estar presentes en la fase extraída, y de esta manera diseñar un proceso de purificación de BD (proveniente del aceite de ricino) más eficiente y menos complicado, en comparación con los que hasta ahora se han utilizado. De igual manera se plantea la posibilidad de usar la glicerina proveniente de la misma reacción para lograr la separación de fases BD-GL.

Referencias

- [1]. Caye M. D., Nhuan P., Terry H.W., 2008, Biofuels Engineering Process Technology. McGraw-Hill (USA).
- [2]. Ayhan D., Biodiesel a Realistic Fuel Alternative for Diesel Engines. Springer-Verlag, London (UK) 2008.
- [3]. Berrios M., Skelton R.L. Chem. Eng. Journal **144**, 459 (2008).
- [4]. Bondioli P. J. Synthetic Lubrication **21**, 331 (2005).
- [5]. Volkhard S., da Silva Jadir N.. Biomass and Bioenergy, **32**, 95 (2008).
- [6]. Ogunniyi D.S., Bioresource Technology **97**, 1086 (2006).
- [7]. C. Naughton F., Castor oil. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons (USA) 2002.
- [8]. G. R. O'Shea Company, Castor oil and its Chemistry, MSDS 2005.
- [9]. Marta M.C., Roberlúcia A.C.. Energy & Fuels **19**, 2185 (2005).
- [10]. Plentz Meneghetti S., Meneghetti R. M., Wolf R. C., Silva E.. Energy & Fuels **20**, 2262 (2006).
- [11]. Plentz Meneghetti S., Meneghetti R. M., Wolf R. C., Silva E.. JAOCS **83**, 819 (2006).
- [12]. Benavides A., Benjumena P., Pashova V.. Dyna **153**, 141 (2007).
- [13]. Peña R., Romero R., Martínez S.L., Ramos M.J., Martínez A., Natividad R.. Ind. Eng. Chem. Res. **48**, 1186 (2009).
- [14]. Plentz Meneghetti S., Meneghetti R. M., Wolf R. C., Daniela C.B.. Energy & Fuels **21**, 3746 (2007).
- [15]. Socrates G., , Infrared Characteristic Group Frequencies (Tables and Charts), John Wiley & Sons, 2nd Ed. (England) 1997.
- [16]. Lambert J. B., Shurvell H. F., Lightner D. A., Cooks R. G., Organic Structural Spectroscopy, Prentice Hall (USA) 2001.