

CARACTERIZACION TERMOANALITICA DE SEMILLAS DE Ricinus cummunis variedades mamona blanca, mamona negra y silvestre: Analisis de las Propiedades Reològicas del Biodiesel

Amado González E. ¹, Perea Ortega J. C. ², López A. F. ²

¹Instituto de Biocombustibles, Energías Alternativas y Renovables (IBEAR).
Grupo de Energía, Transformación Química y Medio Ambiente.

² Semillero de Investigación del IBEAR.

Universidad de Pamplona

eamado@unipamplona.edu.co

Recibido Febrero 02 de 2006

Aceptado Mayo 15 de 2006

RESUMEN

Se realizó una caracterización termoanalítica mediante análisis calorimétrico (DSC) y termogravimétrico (TGA) de semillas de Ricinus cummunis variedades mamona negra, ecuatoriana y silvestre. Las curvas de DSC muestran cuatro temperaturas de transición. Las propiedades reológicas del aceite de higuera fueron determinadas. El biodiesel fue obtenido en reacción con alcohol etílico. Las semillas de aceite de higuera de las variedades analizadas tienen entre 42-51% de aceite. Los resultados son discutidos.

PALABRAS CLAVE:

Ricinus cummunis,. Aceite de higuera. Biodiesel. Análisis calorimétrico.

ABSTRACT

Thermogravimetric (TGA) and calorimetric (DSC) curves were obtained from Ricinus cummunis varieties of Mamona negra, Ecuatoriana and wild varieties. The curves of DSC show four (4) temperatures of transition, in reological properties of oil from 'higuera' (plant found in Colombia) obtaining Biodiesel oil with ethyl alcohol reaction. The castor oil seed has 42-51% oil.

KEY WORDS:

Ricinus cummunis, Castor oil, Biodiesel, Thermal analysis.

INTRODUCCIÓN

La actual situación de las reservas de petróleo en el mundo, los precios de los combustibles y los efectos sociales, ecológicos y sobre la salud humana, han

dado origen a numerosos estudios que se han realizado para obtener combustibles alternativos. En este respecto, fermentación, transesterificación y pirólisis de biomasa,

desperdicios industriales y domésticos, han sido propuestos como soluciones alternativas para suplir la demanda de energía y proteger el medio ambiente. Entre estos métodos, la Pirólisis parece ser una de las formas más eficiente y simple (D. Lima, et al., 2004)

El interés en la investigación de los biocombustibles se puede ver reflejado en el número de artículos y patentes que se han producido desde el año 2.000 en Estados Unidos (26), Patentes corporativas (19) y Brasil (9)(A. Pinto, et al. 2005).

El cultivo de *Ricinus cummunis* Lineo (familia Eurphorbiaceae) resulta interesante tanto por la producción de aceite como por el uso de sus residuos lignocelulósicos (A. Grigorio, G. Ntalos, 2001), y diversas aplicaciones a nivel industrial (A.S. Trevino, D.L. Trumbo, 2002).

A nivel Nacional el cultivo de la higuera esta dentro de los lineamientos de la firma del Protocolo de Kyoto y las políticas implementadas por la Ley 99 de 1993 del Ministerio del Medio Ambiente, el Plan de educación ambiental para el Departamento Norte de Santander 2002 - 2009 y el Plan de Gestión Ambiental Regional 1997 - 2007 [CORPONOR, 2001]

En las últimas décadas las herramientas de análisis térmico diferencial tales como la termogravimetría, el análisis térmico diferencial, etc, han adquirido gran importancia. Los datos obtenidos puede dar información útil en relación con los mecanismos de reacción, parámetros cinéticos, estabilidad térmica, transformación de fase, calores de reacción, etc.

Este trabajo utiliza las técnicas más modernas de análisis calorimétrico y análisis físico-químico en tres variedades de semillas de *R. cummunis* .

MATERIALES Y METODOS

La metodología utilizada es para densidad

(ASTM D 4052), viscosidad (ASTM D 4052), contenido de azufre (ASTM D 4294) y purificación de los aceites (ASTM D 86). La extracción del aceite de higuera se realizó de acuerdo al método de Soxhlet (L. Seung-Koo, 1981;O. Karanta, A. Anusiem, 1996).

Análisis Termogravimétrico. Una termobalanza (TGA Q600, TA Instruments) se utilizó.

Una muestra de Aproximadamente 70 mg se colocó en la balanza a temperatura ambiente. Rampa 10.00 °C/min. Gas: Oxígeno.



Figura 1.. Variedad mamona blanca o ecuatoriana blanca. Características 48% de aceite. Se cultiva desde los 500 hasta los 1800 m snm .Tiempo de cosecha 5 - 7 meses Cantidad por Hectárea: 2 a 5 Kg.



Figura 2. Variedad mamona negra. Características 52% de aceite. Se cultiva desde los 0 hasta los 600 m snm. Tiempo de cosecha 4 - 5 meses. Cantidad por Hectárea: 2 a 4 Kg.



Figura 3. Variedad silvestre de *R. cummunis* procedente del Brasil caracterizada por un producción perenne.

Obtención del Biodiesel. El aceite de higuerrilla se convirtió en biodiesel mediante transesterificación alcalina con etanol al 20% en peso. Se utilizó hidróxido de potasio como catalizador disuelto en alcohol. La mezcla se calentó a 35 °C bajo constante agitación por un tiempo de 30 min. La glicerina se separa mediante un proceso de decantación. El biodiesel se purificó con un rendimiento de 89%.

RESULTADOS Y DISCUSION

1. Transesterificación

El radio molar de alcohol-aceite más aceptado es 6:1 -30:1 (A. Demirbas, 2003 ; E. Amado et al., 2005). La reacción (1) general de transesterificación es:

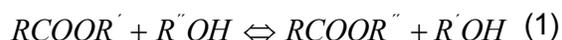


Tabla 1. Comparación de propiedades físico-químicas del biodiesel obtenido a partir de las tres variedades de semillas de *R. cummunis*

Característica	(1)	(2)	(3)
Densidad 20 C (g/cc)	0.9283	0.9272	0.9189
Viscosidad 20 C (mm ² /s)	13.76	13.65	13.61
Azufre (%)	0	0	0

(1) Variedad mamona blanca

(2) Variedad mamona negra

(3) Variedad silvestre

El aceite de higuerrilla se convirtió en biodiesel mediante transesterificación alcalina con etanol al 20% en peso. Se utilizó hidróxido de potasio como catalizador disuelto en alcohol. La mezcla se calentó a 35 °C bajo constante agitación por un tiempo de 30 min. La glicerina se separa mediante un proceso de decantación. El biodiesel se purificó con un rendimiento de 89%.

2. Propiedades Reológicas.

En la tabla 1 se resumen la comparación de las propiedades fisicoquímicas del aceite de higuerrilla frente a diesel y biodiesel.

El alto valor de la viscosidad del biodiesel obtenido a partir del aceite de higuerrilla comparado con el diesel es un obstáculo para su uso en motores. Sin embargo la necesidad de biocombustibles, obligará a realizar las modificaciones necesarias en el diseño de los motores para utilizar todo tipo de biocombustibles. De otra parte, la alta viscosidad puede ser corregida mediante procesos de mezcla a diferentes proporciones con diesel a 5, 10, 15, 20 y 25 %, donde la viscosidad aumenta con la proporción de biodiesel. (Conceicao, M., et al., 2005; S. Asadauskas, et al., 1997).

El aceite de palma *Elaeis sp.* presenta diferencias notables en composición (ver Tabla 2) con el aceite de higuerrilla, especialmente en relación el ácido ricinoleico, lo que le confiere sus características reológicas.

Tabla 1. Comparación de la composición (%) ácidos grasos

Aceite vegetal	Palmítico	Estearico	Oleico	Linoleico	Linolenico
Ricinoleico					
Aceite de Palma	35	6	44	15	-----
Aceite de Higuera	2	3	5	2	-----

Fuente: D. Lima, et al., 2004

Los grupos hidróxilo del aceite de higuera son los responsables de sus propiedades reológicas. Es decir, su alta viscosidad relativa y gravedad específica, su solubilidad en alcohol en cualquier proporción y su limitada solubilidad en solventes alifáticos

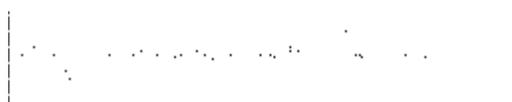


Figura 4. Estructura del ácido ricinoleico .

3. Análisis térmico.

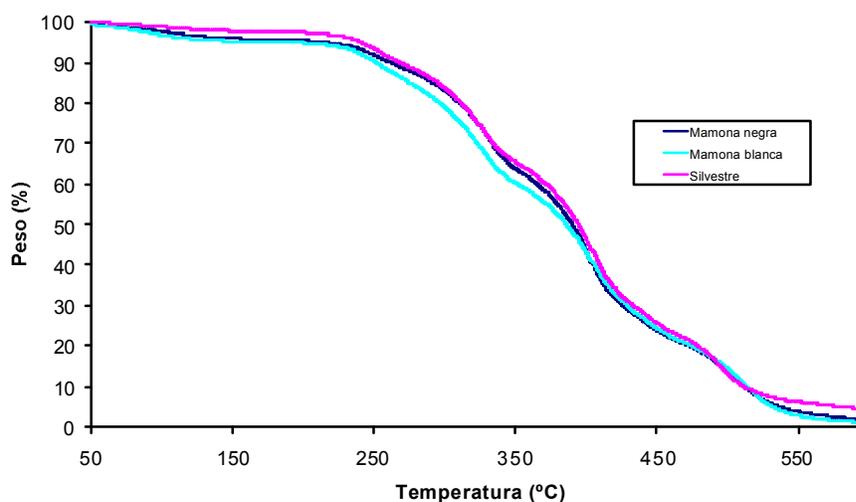
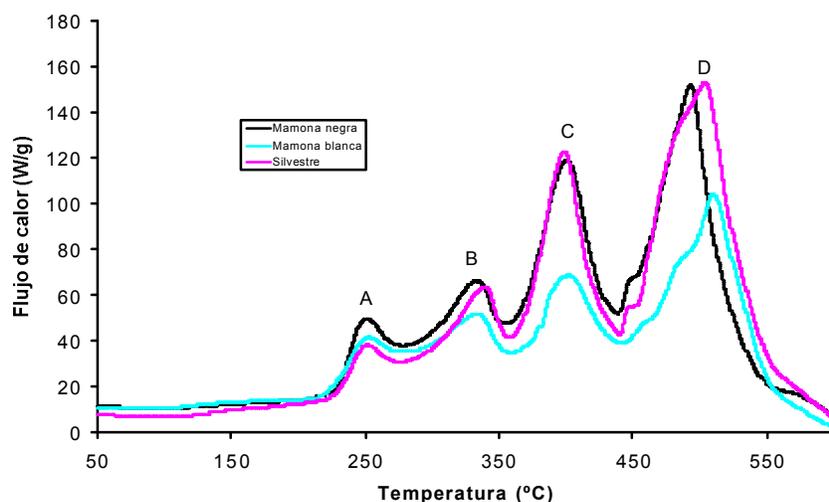


Figura 5. Curvas TG para las tres variedades de *R. cummunis*

La Figura 5, muestra las curvas TGA de las tres variedades de *R. cummunis* presentan tres estados de aumento de masa claramente observables, los cuales son consecutivos y que podrían ser debidos a la volatilización o descomposición de los distintos aceites presentes, especialmente el aceite ricinoleico a temperaturas 205-336, 336-440 y 440-550 °C con las respectivas pérdidas de masa 33%, 72% y 97%..



IFigura 6. DSC para las tres variedades de *R. cummunis*

La Figura 6, muestra las curvas DSC para las tres variedades de *R. cummunis* con cuatro transiciones exotérmicas atribuidas a los procesos de descomposición de los aceites (ver Tabla 2)

Tabla 2. Temperatura de transición y entalpías correspondientes para las tres variedades de *H. cummunis*.

Variedad	A		B		C		D	
	°C	J/g	°C	J/g	°C	J/g	°C	J/g
Mamona negra	252	194	334	339	402	1027	493	3600
Mamona blanca	252	161	335	286	403	597	510	3708
Silvestre	253	149	341	335	400	946	505	4941

La capacidad calorífica de las semillas de *H. cummunis* en el intervalo de 254-509 °C fue de 6.05 -15.32 J/gK. Estos valores sugieren que el aceite de higuera tiene una capacidad mayor de transferencia de calor en comparación con los biodiesels.

CONCLUSION

Las propiedades reológicas como viscosidad

y densidad del aceite de higuera están afectadas por la presencia de grupos hidroxiácidos. El proceso de transesterificación se puede realizar con excelentes resultados utilizando etanol a condiciones ambiente.

Las curvas de TGA sugieren tres procesos de aumento de masa importantes. Mientras

que las curvas de DSC presentan cuatro temperaturas de transición observables.

Los altos valores de entalpía de la variedad silvestre podrían sugerir su utilización en procesos de combustión abierta sin la presencia de compuestos con presencia de azufre en vez de carbón u otros materiales

de origen lignocelulósicos. .

AGRADECIMIENTOS

El autor agradece la colaboración de Sercoagro Ltda., por el material de semillas facilitado, a la Universidad de Pamplona por su financiación.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- Amado, E. Villamizar, A., Gáfaró, A. Evaluación de procesos de producción de biodiesel a partir de grasa amarillas con altos contenidos de ácidos grasos libres. *Bistua*. 2005, 3(1): 54-60.
- Asadauskas, S., Pérez, J., Duda L. Lubrication properties of castor oil –potential basestock for biodegradable lubrication. *Lubrication Eng.* 1997, 53, 35-40.
- Conceição, M., Candeia, R., Dantas, H., Soledade, L., Fernandez, V., Souza, A. Rheological Behavior of castor oil biodiesel. *Energy and Fuels*. 2005, 19, 2185-2188.
- CORPONOR. Plan de educación ambiental para el departamento Norte de Santander 2002 – 2009. Cúcuta, 2004.
- Demirbas, A. Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey. *Energy Conversion and Management*. 2003, 44, 2093-2109.
- Grigoriou, A., Ntalos, G. The Potential use of *Ricinus communis* L. (Castor) stalks as a lignocellulosic resource of particleboards. *Industrial Crops and Products*. 2001, 13, 209-218.
- Karanta, O., Anusiem, A. A bioresource solvent for extraction of castor oil. *Industrial Crops and Products*. 1996, 5, 273-277.
- Lima, D., Soares, V., Ribeiro, E., Carvalho, D., Cardoso, E., Rassi, F., Mundim, K., Rubim, J., Suarez, P., Diesel like fuel obtained by pyrolysis of vegetable oils. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 2004, 71, 987-996.
- Pinto, A., Guarieiro, L., Rezende, M., Ribeiro, N., Torres, E., Lopes, W., Pereira, P., Andrade, J. J. *Braz. Chem. Soc.*, 2005, 1, 2-17.
- Seung-Koo, L. Methods for percent oil analysis of avocado fruit. *California Avocado Society*. 1981, 65, 133-141.
- Trevino, A., Trumbo, L. Acetoacetylated castor oil in coatings applications *Progress in Organic Coatings* 44 (2002) 49–54