

Epoxidación del aceite vegetal de *Jatropha curcas* L con ácido per fórmico

Epoxidation of Jatropha curcas L Vegetable oil with Performic Acid
Francisco Lafargue-Pérez^I, lafargue@fim.uo.edu.cu, Manuel Díaz-Velázquez^{II},
mano@fiq.uo.edu.cu, Ignacio Leiva-Aguilar^{III}, José Sánchez-Hechavarría^{III},
jorge@cies.edu.cu, Osvaldo Salazar-Avila^I

^IFacultad de Ingeniería Mecánica, Universidad de Oriente, Santiago de Cuba, Cuba;

^{II}Facultad de Ingeniería Química, Universidad de Oriente, Santiago de Cuba, Cuba;

^{III}Centro de Investigaciones de Energía Solar, Santiago de Cuba, Cuba

Resumen

Para producir aceite base para lubricantes a partir del aceite vegetal de *Jatropha curcas* L con una buena estabilidad oxidativa, el aceite de *Jatropha curcas* L refinado fue modificado químicamente. La epoxidación fue realizada con perácido formado in situ, por reacción del ácido fórmico con peróxido de hidrógeno. Las propiedades físico- químicas del aceite de *Jatropha curcas* L epoxidado, tales como: índice de yodo, densidad, viscosidad dinámica y estabilidad oxidativa (prueba Rancimat) fueron determinadas. Los resultados muestran que el aceite de *Jatropha curcas* L epoxidado posee menor índice de yodo, mayor densidad y viscosidad dinámica; así como mejor estabilidad oxidativa que el aceite de *Jatropha curcas* L refinado.

Palabras clave: aceite de *Jatropha curcas* L epoxidado, índice de yodo, densidad, viscosidad, estabilidad oxidativa.

Abstract

To produce *Jatropha curcas* L oil-based lubricants with good oxidative stability, refined *Jatropha curcas* L oil was chemically modified. The epoxidation is carried out using peracid formed in situ, by reacting a carboxylic acid with concentrated hydrogen peroxide. The physicochemical properties of the epoxidized *Jatropha curcas* L oil, such as: iodine value, density, dynamic viscosity and oxidative stability (Rancimat test) were determined. Results indicate that the epoxidized *Jatropha curcas* L oil has lower iodine value, higher density and dynamic viscosity and even better oxidative stability than refined *Jatropha curcas* L oil.

Keywords: epoxidized *Jatropha curcas* L. oil, iodine value, density, viscosity, oxidative stability.

Introducción

Los aceites vegetales constituyen un gran potencial en la sustitución de los aceites lubricantes derivados del petróleo, ya que son relativamente no tóxicos y biodegradables [1,2] además, con respecto a los aceites minerales poseen mayor índice de viscosidad, mayor temperatura de inflamación, menor evaporabilidad y mejor lubricidad; sin embargo sus desventajas radican en la

baja estabilidad oxidativa e hidrolítica, así como sus propiedades a bajas temperaturas [3,4].

Los aceites vegetales más empleados en la industria como aceite base para la formulación de lubricantes, son aquellos que poseen un alto contenido de ácidos grasos monoinsaturados (más del 80 %), pues estos les confieren un equilibrio entre una adecuada estabilidad oxidativa y un buen comportamiento a bajas temperaturas; en el caso de los aceites vegetales que no poseen estas características deben modificarse químicamente [5,6]. Una de las modificaciones químicas más exitosas con vista a incrementar la estabilidad oxidativa de los aceites vegetales es la epoxidación, en la cual los dobles enlaces presentes en los ácidos grasos son remplazados por el oxígeno convirtiéndose en epóxidos [7].

El aceite vegetal de *Jatropha curcas* L. ha sido definido como un fuerte candidato para ser utilizado como aceite base en la formulación de lubricante [8,9]; sin embargo, por su composición química prevalecen los ácidos grasos con más de un doble enlace (polinsaturados) [10], convirtiéndose en un aceite inestable a la oxidación.

El trabajo tiene como objetivo realizar la epoxidación del aceite vegetal de *Jatropha curcas* L refinado, con el fin de incrementar su estabilidad oxidativa, también se determinan las propiedades físico-químicas tales como: índice de yodo, densidad, viscosidad dinámica y la estabilidad oxidativa, esta última empleando la prueba de Rancimat.

Materiales y métodos

Se utiliza el aceite vegetal de *Jatropha curcas* L refinado de la variedad nativa cosechado en la región semiárida de la franja costera sur de la provincia de Guantánamo en Cuba [11]. La reacción de epoxidación se realiza con el ácido per fórmico como agente epoxidante, el cual se obtiene por reacción del peróxido de hidrogeno al 30 % con el ácido fórmico, por su parte el ácido sulfúrico se empleó como catalizador [12]. La reacción se realiza a la temperatura de 75 °C en 2,5 h. En la figura 1 se muestra el reactor, donde se realiza la reacción de epoxidación.



Figura 1. Reactor para la epoxidación

Luego se determinaron las propiedades físicas químicas de ambos aceites (refinado y epoxidado) tales como: índice de yodo, densidad, viscosidad dinámica y estabilidad oxidativa. El índice de yodo es un indicador del grado de insaturación de los ácidos grasos componentes del aceite, para ello se emplea la norma oficial AOCS Cd 1-25.

La determinación de la densidad se utilizó como un picnómetro de 25 mL, a la temperatura de 27 °C.

Se determinó la viscosidad dinámica en un reómetro ThermoHaake 550 de cilindros concéntricos a la temperatura de 27 °C (figura 2).



Figura 2. a) Reómetro ThermoHaake 550, b) Calefactor

Una vez determinada la viscosidad dinámica se calcula la viscosidad cinemática, empleando la siguiente ecuación:

$$v = (981 \mu) / \rho \quad (1)$$

donde

ν : viscosidad cinemática (mm^2/s)

ρ : densidad (g/cm^3)

μ : viscosidad dinámica ($\text{Pa}\cdot\text{s}$)

La estabilidad oxidativa se determina utilizando la prueba de Rancimat. La estabilidad a la oxidación, es la resistencia de los aceites a la oxidación. En la prueba de Rancimat se acelera el proceso de oxidación, calentando el aceite en un tubo de reacción y haciendo pasar aire continuamente a través del aceite. En este proceso se oxidan las moléculas de los ácidos grasos. En primer lugar se forman peróxidos como productos primarios de la oxidación, luego al cabo de un tiempo, los ácidos grasos se descomponen completamente y se forman productos de oxidación secundarios, (ácidos orgánicos volátiles) de bajo peso molecular como, por ejemplo, el ácido acético y el ácido fórmico. Estos son transportados por una corriente de aire a un recipiente con agua destilada, donde se mide de forma continua la conductividad. El aumento de la conductividad indica la presencia de ácidos volátiles.

El tiempo transcurrido hasta la formación de estos productos de reacción secundarios se denomina “tiempo de inducción”. El tiempo de inducción es un indicador de la resistencia del aceite a la oxidación. Cuanto más largo es el tiempo de inducción, más estable es el aceite [13]. En el trabajo no se determina el tiempo de inducción, sino que se valora la magnitud y tendencia de la conductividad para cada aceite respecto al tiempo. Se estableció como tiempo máximo del experimento siete horas. En la figura 3 se ilustra el equipo para la prueba de Rancimat y en la figura 4 el tubo de reacción.

En el ensayo, la muestra de aceite es de 5 g. El flujo de aire es de 16 L/h y la temperatura es de 100 °C.



Figura 3. Equipo Rancimat

1. Entrada de aire
2. Filtro de secar aire
3. Flujómetro
4. Baño termostático
5. Tubo de reacción
6. Conductímetro
7. Agua destilada con sensor.

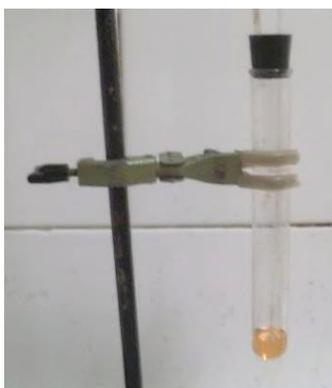


Figura 4. Tubo de reacción

Resultados y discusión

Los resultados de las propiedades físico químicas de ambos aceites tales como: índice de yodo, densidad y viscosidades se muestran en la tabla 1.

Tabla 1
Propiedades físico químicas del aceite vegetal de *Jatropha curcas* L refinado y epoxidado

Propiedad	Aceite refinado	Aceite epoxidado
Índice de Yodo	90, 82	36, 91
Densidad (g/cm ³)	0, 910 8	1, 006 6
Viscosidad dinámica (Pa.s)	0, 047 7	0, 437 3
Viscosidad cinemática (mm ² /s)	51, 37	426,14

Como se puede observar en la tabla 1, el índice de yodo para el aceite de *Jatropha curcas* L refinado es de 90,82, este valor está cercano al resultado que aparece en la literatura, donde el índice de yodo se encuentra entre 92-112 [14]. Para el aceite epoxidado, el índice de yodo es de 36,91, lo que indica que al epoxidar el aceite, el 59,36 % de los dobles enlaces fueron eliminados de los restos de ácidos grasos en 2,5 h de reacción.

En cuanto a la densidad, el aceite de *Jatropha curcas* L refinado fue igual a 0,9108 g/cm³ y el epoxidado, después de efectuar la modificación química (aceite epoxidado) fue igual a 1,0066 g/cm³, por lo que tuvo un aumento apreciable, este aumento de la densidad se debe al incremento del peso molecular por inserción del oxígeno en el aceite epoxidado, con respecto al refinado.

La viscosidad dinámica del aceite epoxidado fue de 0,4373 Pa.s, mientras que la viscosidad dinámica del aceite refinado fue de 0,0477 Pa.s, por lo que luego de la epoxidación la viscosidad dinámica aumentó en 9,16 veces, de forma similar la viscosidad cinemática aumentó en 8,3 veces para el aceite epoxidado con respecto al aceite refinado, la viscosidad también incrementa, debido al aumento del peso molecular del compuesto.

Los resultados de la estabilidad oxidativa se muestran en la figura 5, donde se observa que ambos aceites mantienen el mismo valor de conductividad hasta la primera hora de ensayo, a partir del cual la pendiente de la curva; así como la magnitud de la conductividad correspondiente al aceite epoxidado de *Jatropha curcas* L son mucho menores que los correspondiente al aceite refinado, lo que indica una mayor estabilidad oxidativa para el aceite epoxidado, siendo la magnitud de la conductividad del aceite epoxidado al cabo de las siete horas de ensayo, 2,31 veces inferior con respecto al aceite refinado.

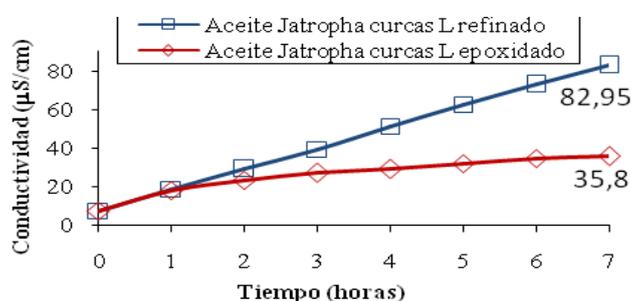


Figura 5. Resultados del ensayo Rancimat de ambos aceites

Conclusiones

1. **La epoxidación del aceite de *Jatropha curcas L* refinado, para las condiciones establecidas en el ensayo, trae por consecuencia la disminución en un 59.36 % del índice de yodo y por tanto, una disminución del número de doble enlaces.**
2. **Las propiedades físicas tales como: la densidad y la viscosidad dinámica y cinemática aumentan con la reacción de epoxidación.**
3. **La estabilidad oxidativa del aceite de *Jatropha curcas L* refinado mejora significativamente con la reacción de epoxidación, por lo que resulta muy interesante esta alternativa para el empleo de este aceite epoxidado como lubricante.**

Bibliografía

1. BILAL, S., et al. "Production of biolubricant from *Jatropha curcas* seed oil". *Journal of Chemical Engineering and Materials Science*. 2013, vol. 12, pp. 72-79.
2. ADHVARYU A.; ERHAN, S. Z.. "Epoxidized soybean oil as a potential source of high-temperature lubricants". *Industrial Crops and Products*. 2002, 15, pp. 247–254.
3. KAILAS, M. et al. "Study on physicochemical properties of vegetable oils and their blends use as possible ecological lubricant". *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*. 2012, vol. 4, núm. 12, pp. 5139-5144.
4. SUKIRNO, L.; RIZKON, F. "Anti-wear properties of bio-grease from modified palm oil and calcium soap thickener". *Agricultural Engineering International*. 2010, vol. 12, pp. 64-69.
5. Sukirno, R. F. et al. "Biogrease Based on Palm Oil and Lithium Soap Thickener: Evaluation of Antiwear". *World Applied Sciences Journal*. 2009, vol. 6, núm. 3, pp. 401-407.

6. ERHAN, S. Z.; SHARMA, B. K. (2006) "Modification of Vegetable Oils for use as Industrial Lubricants". Disponible en línea <http://www.icatconf.com/icat20002006/tr/data/b4>
7. HEERES, H. J. Friction in the Market-Review of the market for environmentally acceptable lubricants. University of Groningen, 54 pág., 2006.
8. MOHD, T.; GUNAM, M.; IDRISZ. A. "Production of Biodegradable Lubricant from *Jatropha curcas* and Trimethylolpropane". *International Journal of Chemical Reactor Engineering*. 2009, vol. 7, pp. 1-9.
9. RODRIGUEZ, M. C. *et al.* "Determinación de las propiedades físicas y carga crítica del aceite vegetal *Jatropha curcas* L". *Ingeniería Mecánica*. 2012, vol. 15, pp. 170-175.
10. CHITUE de A. J. C.; LAFARGUE, P. F.; DÍAZ, V. M. "Características y propiedades del aceite de *Jatropha Curcas*. Un resumen de diferentes investigadores". Conferencia Internacional de Ingeniería Mecánica y Energía. CIME 2010. ISBN: 978-959-207-399-9. Santiago de Cuba. Cuba.
11. LAFARGUE, P. F.; BARRERA, V. N.; CHITUE de A. J.; DÍAZ, V. M., RODRIGUEZ, M. C. "Caracterización físico química del aceite vegetal de *Jatropha curcas* L". *Revista Tecnología Química*. 2012, vol. 32, núm. 2, pp. 162-165.
12. GARCÍA, C. A. *Diseño, selección y producción de nuevos biolubricantes*. Tesis Doctoral. Instituto de Química. Barcelona. 2011.
13. LAUBLL, M. W.; BRUTTEL, P. A. "Determination of Oxidative Stability of Fat and Oils: Comparison between The Active Oxygen Method (AOCS Cd 12-57) and the Rancimat Method". *J. Amer. Oil Chem. Soc.* 2007, vol. 84, pp. 205-209.
14. ACHTEN, W. M. J. *et al.* "*Jatropha* bio-diesel production and use". 2008, vol. 32, pp. 1063 – 1084.

