

Hidrogenación de Aceite Crudo de *Jatropha* para Aplicaciones Industriales

Juan I. del Río⁽¹⁾, Fernando Cardoño⁽¹⁾, Luis A. Ríos⁽¹⁾ y Juan D. Peña⁽²⁾

(1) Grupo Procesos Químicos Industriales – Facultad de Ingeniería, Universidad de Antioquia UdeA, calle 70 No.52–21, Medellín-Colombia. (e-mail: riverignacio@gmail.com; efecl797@yahoo.com; lariospfa@gmail.com)

(2) Empresas Públicas de Medellín E.S.P, carrera 58 N. 42 – 125, Medellín-Colombia. (e-mail: Juan.Pena.Alvarez@epm.com.co)

Recibido May. 18, 2015; Aceptado Jul. 24, 2015; Versión final Ago. 10, 2015, Publicado Dic. 2015

Resumen

Se estudió la hidrogenación de aceite crudo de *Jatropha* usando dos catalizadores comerciales níquel/sílice y níquel/alúmina. Se realizó un diseño experimental 2^3 , comprendiendo las variables temperatura, presión y contenido de catalizador. El aceite y sus productos de reacción fueron caracterizados mediante la medición de composición y los índices de acidez, saponificación y yodo. Los catalizadores se caracterizaron por área BET, FT-IR, TPR y TGA. Dentro de los resultados más relevantes del presente trabajo están: a) el catalizador níquel/sílice mostró mayor actividad, debido posiblemente a su mayor área superficial, lo cual pudo favorecer la dispersión del níquel; b) se encontró una alta estabilidad a la oxidación del catalizador níquel/sílice, lo que le confiere un alto grado de reutilización; c) se obtuvo un producto con una hidrogenación mayor al 98% con potenciales aplicaciones en lubricantes textiles, aditivos suavizantes, entre otros.

*Palabras clave: hidrogenación; catalizador de níquel; aceite crudo de *Jatropha*; temperatura de reducción, diseño de experimentos*

Hydrogenation of Crude *Jatropha* Oil for Industrial Applications

Abstract

Hydrogenation of crude *Jatropha* oil using two commercial catalysts nickel/silica and nickel/alumina was studied. An experimental design 2^3 was carried out, including the variables temperature, pressure and content of catalyst. Oil and their reaction products were characterized by measuring composition and acid value, saponification and iodine. The catalysts were characterized by BET area, FT-IR, TPR and TGA. Among the most relevant results are: a) The catalyst nickel/silica showed higher activity, possibly due to its larger surface area, which could favor the dispersion of nickel; b) high stability to oxidation by catalyst nickel/silica was found, which gives a high degree of reuse; c) a product with hydrogenation greater than 98% with the potential to apply in textile lubricants, softening additives, among others.

*Keywords: hydrogenation; nickel catalyst; *Jatropha* crude oil; temperature reduction, experimental design*

INTRODUCCIÓN

La hidrogenación de aceites vegetales es una tecnología aplicada principalmente a aceites comestibles. Esta reacción consiste en la eliminación o saturación de dobles enlaces presentes en sus triglicéridos constituyentes. Para esta aplicación los catalizadores de níquel (20-25%) son los más empleados y estos generalmente están soportados en materiales de alta área superficial como sílice o alúmina. En general, las condiciones de reacción están determinadas por el tipo de aplicación (grado de saturación de productos), siendo moderadas cuando se usan catalizadores basados en metales nobles (Fernandez et al, 2009). La presión puede estar en el rango de 1 a 20bar, afectando directamente la selectividad de los productos y la actividad del catalizador, mientras que la concentración del catalizador está en el rango de 0,03-0,1%. Debido a que la hidrogenación involucra tres fases (sólida, líquida y gas), la agitación es una variable relevante a ser considerada en sistemas Batch, y típicamente se emplean velocidades de agitación entre 400-2000 rpm (Gunstone et al, 2007). La Tabla 1 (Balakos y Hernández, 1997) muestra un resumen del efecto que tiene el incremento de los principales parámetros sobre la reacción de hidrogenación del ácido linolénico a ácido linoléico. Se puede observar que la presión, temperatura y concentración de catalizador tienen un efecto positivo en la actividad. La temperatura y la concentración del catalizador tienen un efecto positivo en la selectividad de hidrogenación del ácido linolénico a ácido linoléico, mientras que la presión y agitación tienen un efecto negativo.

Tabla 1. Efecto de las principales variables sobre la reacción de hidrogenación de aceites vegetales.

Incrementando parámetro	Concentración de H ₂ en el aceite	Actividad	Selectividad a linoléico	Ácidos grasos trans
Presión	+	+	-	-
Temperatura	-	+	+	+
Concentración de catalizador	-	+	+	+ o -
Agitación	+	+	-	-

Las grasas hidrogenadas tienen alto uso en la industria textil como lubricantes y aditivos suavizantes en compuestos para fibras de recubrimiento (Seydel y Hunt, 1972). La hidrogenación selectiva de aceite de girasol (25–30% de C18:1 cis isomero) permite obtener lubricantes con un mínimo de 80%-88% cis-ácido oleico, con buena estabilidad a la oxidación, previniendo así su polimerización (Nohair, 2005). En compuestos de pulido de metales, una mezcla de grasas hidrogenada y grasas o aceites sin hidrogenar pueden formar una pasta que puede ser usada como base para el material abrasivo del compuesto. Algunas veces, esos materiales son impregnados en almohadillas de pulido, que pueden usarse con pulidores mecánicos. Los procesadores del cuero pueden usar una variedad de grasas: aceite de pata de buey, de cerdo, sebo, de aves de corral, de pescado y algunos aceites vegetales. Después del procesamiento, los productos terminados de cuero deben ser flexibles y algo suaves, dependiendo de la aplicación, pero no deben tener una superficie grasa. La grasa también provee de algún grado de repelencia al agua. Aceites parcialmente saturados son los mejores para este propósito y el alto grado natural de saturación de las grasas extraídas las hace más adecuadas que otros aceites menos saturados (Fereidoon, 2005).

Los aceites vegetales hidrogenados juegan también un papel importante en la producción de biocombustibles basados en parafinas, desde que la saturación de dobles enlaces previene que se lleven a cabo reacciones secundarias indeseables que producen hidrocarburos más livianos (Kovács et al, 2011). El aceite de *Jatropha* (*Jatropha curcas*) es una materia prima muy interesante para la producción de oleoquímicos porque tiene aproximadamente un 80% de compuestos insaturados y es un aceite no comestible (Garay et al., 2012). Por tanto, este aceite puede ayudar a reducir el consumo de aceites comestibles para propósitos químicos, que se ha convertido hoy en día en un tema álgido de discusión (Aguilar et al., 2015). Además, el cultivo de *Jatropha* se da bajo condiciones menos exigentes que otros cultivos oleaginosos. Tanto la semilla como el aceite de la *Jatropha curcas* contienen compuestos de ésteres de forbol y curcina, los cuales son toxinas que les impide ser usados como ingredientes para alimentos (Li et al, 2010). Los ésteres de forbol y la curcina son los fitoquímicos tóxicos presentes en extractos con solventes orgánicos y extractos acuosos evaluados a diferentes partes de la planta, y su toxicidad aplica a una gran variedad de organismos, desde microorganismos a animales grandes (Makkar, 1997; Li et al, 2010; Devappa, 2010).

En la industria de alimentos, durante la hidrogenación de las insaturaciones presentes en las moléculas de triglicéridos, que generalmente tienen configuración *cis*, algunas cambian a configuración *trans* (FAO, 2008) de acuerdo a las condiciones de reacción y a los catalizadores empleados; y el consumo de alimentos con alto contenido de ácidos grasos *trans* (TFA) ha demostrado incrementar el colesterol de lipoproteína de baja densidad y reducir los niveles de colesterol de lipoproteína de alta densidad, lo cual incrementa el riesgo de desarrollar enfermedades coronarias (Mensink, 1990). Por lo tanto, diferentes investigaciones se han conducido para minimizar el contenido de TFA en los productos de hidrogenación de los aceites comestibles (Babaee, 2007). Se ha demostrado que al incrementar la presión y bajar la temperatura tiene un efecto benéfico en términos de reducir la formación de la configuración *trans* durante la hidrogenación. Por ejemplo, se ha reportado (Li et al, 2010) que el contenido de enlaces *trans* se puede reducir significativamente mediante el uso del catalizador comercial Pricat/sílice, que es uno de los catalizadores empleados en la presente investigación. En el presente trabajo de investigación se reporta la hidrogenación de aceite crudo no comestible de *Jatropha* (tóxica para humanos) usando dos catalizadores de níquel (Ni/sílice y Ni/alúmina) por medio de un diseño de experimentos factorial, con el objetivo de correlacionar el grado de hidrogenación deseado con las condiciones del proceso, y comparar los resultados con los obtenidos a las condiciones típicas usadas en la industria de los alimentos.

METODOLOGÍA

Diseño experimental:

Se empleó el aceite crudo de *Jatropha* el cual fue suministrado por una empresa local; a dicho aceite no se le realizó ninguna etapa de acondicionamiento. Se emplearon los catalizadores comerciales de níquel, Pricat 9910 y Pricat 9920 de la empresa Johnson Matthey; estos catalizadores tienen el mismo contenido de metal activo de níquel (22% p/p) y están recubiertos por un agente protector de grasa saturada. Las reacciones fueron llevadas a cabo en un reactor agitado de 25 mL, a 184 rpm, con un tiempo de reacción de 3 horas constante para todas las reacciones, y fue operado en semi-continuo con alimentación continua de H₂.

Se realizó un diseño factorial de experimentos de 2³ para ambos catalizadores, cuyos resultados se presentan en la Tabla 2, en el cual se definieron las siguientes variables: a) P, es la presión medida en bares (10 y 20bar); b) T, es la temperatura en °C (150 y 200°C); c) %Cat, es el porcentaje de catalizador empleado en g de níquel/100g de aceite (0,05 y 0,1% peso); d) %H, es el porcentaje de hidrogenación expresado como el cambio de índice de yodo con respecto al aceite de partida; e) IY, es el índice de yodo en g de yodo/100g de muestra; f) IS, es el índice de saponificación en mg de KOH/g de muestra; g) IA, es el índice de acidez en mg de KOH/g de muestra. Estos dos últimos sirvieron para identificar la posible reacción del triglicérido en el grupo carbonilo.

Caracterización de materia prima y productos:

El aceite y sus productos de reacción fueron caracterizados mediante la medición de los siguientes parámetros de calidad: índice de acidez (norma ASTM D664); índice de saponificación (norma ASTM D1962); índice de yodo (norma EN 14111); composición de ácidos grasos en la materia prima y en los productos de reacción se tomaron como punto de referencia las normas internacionales ISO 5508 y 5509; de acuerdo a estas normas los análisis fueron realizados por cromatografía gaseosa empleando un equipo AGILENT 7890A provisto de una columna capilar de 30 x 0,32 HP INNOWAX y un detector FID; de manera complementaria, se realizaron algunos análisis cualitativos empleando un detector de masas AGILENT 5975C para determinar la presencia de isómeros de ácidos grasos.

Caracterización de catalizadores:

Se empleó un equipo NICOLET FT 6700 IR usando pastillas de KBr, y las muestras fueron diluidas 1:100. Los análisis de reducción a temperatura programada (TPR) se realizaron en un equipo construido en el laboratorio. El método consistió en calentar la muestra en un tubo de cuarzo que empleó una rampa de temperatura desde 100°C a 800°C a 5,8 °C/min, bajo un flujo de una mezcla hidrógeno-argón (6% H₂) de 42 mL/min, midiéndose el consumo de hidrógeno con un detector de conductividad térmica (TCD). Para éste análisis, 30mg de catalizador seco fueron usados después de una extracción soxhlet del catalizador para separarlo del medio protector. Adicionalmente se realizaron análisis termogravimétricos (TGA/DTA) de los catalizadores antes y después de reacción y para ello se empleó una rampa de calentamiento de 10°C/min hasta 1000°C en atmósfera de aire, usando un equipo Linseis.

Se midió área superficial (método BET), volumen de poro y tamaño de poro a los catalizadores Ni/sílice y Ni/alúmina antes de reacción, y para ello fue necesario calcinarlos a 450°C para remover el medio protector

y exponer la superficie. Así mismo, los catalizadores fueron desgasificados antes del análisis bajo las siguientes condiciones: 150°C, 12 h y atmósfera de N₂.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Diseño experimental y caracterización de materia prima y productos:

Los resultados del diseño experimental son presentados en la Tabla 2.

Tabla 2. Diseño factorial de experimentos para los catalizadores Ni/sílice y Ni/alúmina

Corrida	Variables			Resultados							
	P (Bar)	T (°C)	% Cat.	%H		IY		IS		IA	
				Ni/sílice	Ni/alúmina	Ni/sílice	Ni/alúmina	Ni/sílice	Ni/alúmina	Ni/sílice	Ni/alúmina
1	10	150	0,05	35,7	25,3	63,7	74,1	192,70	193,2	11,0	11,0
2	20	150	0,05	59,7	54,1	40,5	45,5	192,40	192,7	11,0	11,0
3	10	200	0,05	63,7	61,1	36,0	38,6	192,40	192,7	11,0	11,0
4	20	200	0,05	97,2	64,7	2,9	35,4	192,20	192,5	11,0	11,0
5	10	150	0,10	37,6	34,7	61,8	64,7	192,90	192,8	11,0	11,0
6	20	150	0,10	71,2	56,9	28,5	42,7	192,30	192,7	11,0	11,0
7	10	200	0,10	68,9	64,5	30,8	35,2	192,60	192,2	11,0	11,0
8	20	200	0,10	98,6	98,6	1,3	1,3	192,50	192,1	11,0	11,0
Blanco	20	200	0,00	3,1	--	96,5	--	186,7	--	11,0	--

Se encontraron los siguientes valores de calidad para el aceite crudo de Jatropha empleado: IY=99,4; IS=189,9; IA=9,6; la composición de ácidos grasos hallada por cromatografía para el aceite se presenta en la Tabla 3.

Tabla 3. Composición de ácidos grasos (% peso) del aceite de Jatropha empleado.

Ácido graso	Contenido en el aceite (% peso)
Oleico 18:1	44,9
Linoleico 18:2	34,1
Palmitic 16:0	12,2
Esteárico 18:0	7,3
Palmitoléico 16:1	0,7
Linolénico 18:3	0,2
Araquídico 20:0	0,2
Eicosenoico C20:1	0,1
Margárico 17:0	0,1
Mirístico 14:0	0,1
Saturados	20,0
Monoinsaturados	45,7
Polinsaturados	34,3

Efecto de las variables de proceso sobre los productos

Se realizó análisis estadístico en el software Statgraphics (Centurion 15) de los resultados del diseño experimental, mediante el cual se logró identificar que la temperatura y la presión son las variables que más influyeron en el grado de hidrogenación (%H) y tienen un efecto estadístico significativo con una confiabilidad del 95% para ambos catalizadores. También se identificó que la cantidad de catalizador (ambos catalizadores) no tuvo un efecto estadístico significativo en los resultados analizados. Estos resultados son acordes a los planteamientos realizados por otros autores como ya se había mencionado. Los resultados presentados en la tabla 2, indican de manera importante para el proceso, que las moléculas de triglicéridos presentes en el aceite de *Jatropha*, bajo las condiciones de proceso señaladas arriba, reaccionan solamente en sus insaturaciones y no en los grupos carbonilos, tal como lo demuestran los resultados de índices de acidez y saponificación de la materia prima y los productos, que permanecieron en promedio constantes; como complemento, se realizó un blanco de reacción, el cual ratificó esta importante conclusión.

Los resultados obtenidos indican que el catalizador Ni/sílice tiene un mejor desempeño que Ni/alúmina, puesto que con él se obtuvieron siempre mejores resultados de hidrogenación de las insaturaciones; el mejor resultado obtenido (experimento 8) presentó un producto altamente saturado con un porcentaje de hidrogenación del 98%(p/p). De acuerdo a los resultados obtenidos, se definió realizar con el catalizador Ni/sílice, un seguimiento en el tiempo bajo estas condiciones de temperatura, presión y cantidad de catalizador como se muestra en la Fig 1, en la cual se presentan las variaciones, en el tiempo, de la concentración de compuestos saturados, mono-insaturados y poli-insaturados.

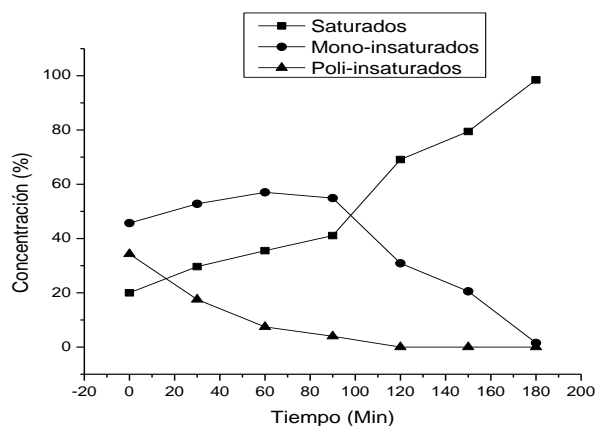


Fig 1. Seguimiento de hidrogenación de aceite de *Jatropha* en el tiempo usando catalizador Ni/sílice a 20bar, 200°C y 0,05%

Los resultados de la Fig 1, que presentan un %H de alrededor de 98% (p/p) de compuestos saturados a 180 min, destacan las condiciones trabajadas como una opción alternativa a la hidrogenación tradicional de grasas y aceites, debido al más bajo tiempo empleado y la más alta conversión alcanzada. Por otro lado, la Fig 2 presenta los resultados de hidrogenación a las condiciones de reacción típicas de la industria de alimentos, con el objetivo de compararlos con los del presente trabajo. En esta figura se puede observar una concentración máxima de sólo alrededor de 35% (p/p) de compuestos saturados, lo cual es típico en la industria de alimentos, tal y como está reportado en la literatura científica y técnica (Balakos & Hernandez, 1997) (Fernández, 2009; Balakos, 1997; Babae, 2007; McArdle, 2011; Fernandez, 2007). Por tanto, esto sugiere la necesidad de desarrollar nuevos procesos para la obtención de productos con mayor contenido de compuestos saturados que pueden ser aplicados como intermedios en diferentes industrias, como las mencionadas anteriormente en la introducción. Estos resultados obtenidos, son un punto de referencia, que se puede implementar, para aplicaciones industriales que requieran una materia prima altamente saturada, tales como los lubricantes y aditivos suavizantes.

El catalizador Ni/sílice fue más activo hacia la saturación de dobles enlaces debido a que produjo una concentración de compuestos saturados mayor que usando Ni/alúmina a 200°C, 20bar y 0,05% de catalizador, hecho que se ve reflejado en el %H. Estos resultados son consistentes con trabajos previos (Babae, 2007; List, 2004), que han demostrado que el catalizador Ni/sílice es preferido cuando se busca mayor grado de saturación de dobles enlaces que selectividad hacia compuestos semisólidos (como el ácido oleico). Sin embargo, se debe considerar que muchos productos, como los de recubrimiento en confitería, cremas de relleno, extensores grasos, son producidos bajo condiciones de alta selectividad hacia compuestos semisólidos a temperatura ambiente pero que se derritan fácilmente a temperatura cercana a la del cuerpo (Babae, 2007).

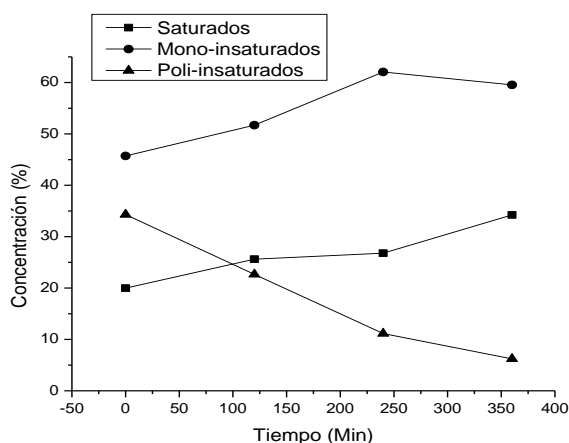


Fig 2. Cinética de reacción usando catalizador Ni/sílice a 3bar, 180°C y 0,05%

Caracterización de catalizadores:

Los resultados de la caracterización superficial realizada a los catalizadores se presentan en la Tabla 4.

Tabla 4. Propiedades texturales y contenido de Ni de los catalizadores Ni/sílice y Ni/alúmina

Catalizador	Área superficial (m ² /g)	Ni (% peso)	Volumen de Poro (cm ³ /g)	Tamaño de poro (nm)
Ni/sílice	232,4	22	0,26	5,38
Ni/alúmina	112,3	22	0,57	25,68

Análisis de propiedades texturales

Los resultados de área son consistentes con lo reportado para este tipo de catalizadores (Bockish, 1998), y como se puede apreciar en la tabla 4, el catalizador soportado en sílice presenta mayor área superficial. Como el contenido de níquel en ambos catalizadores es de 22%, el catalizador Ni/sílice tiene posiblemente una mayor dispersión del Ni que el catalizador Ni/alúmina, lo cual podría explicar su mayor actividad hacia la hidrogenación; esto se suma al hecho de que como se reporta en (Bockisch, 1998) cuando el tamaño de partícula es menor a 5nm se obtiene del catalizador una actividad óptima, y el catalizador Ni/sílice presenta un tamaño de poro de 5,38nm, mientras que para valores superiores a 5nm se obtiene del catalizador una selectividad óptima, y el catalizador Ni/alúmina presenta un tamaño de poro de 25,68nm. Esto puede ser debido a que entre mayor sea el tamaño del poro, en un área superficial dada habrá menor cantidad de poros y habrá mayor probabilidad de acumulación y formación de multicapas de moléculas de triglicéridos (los cuales miden en promedio entre 1 y 2nm) en dichos poros que no interactúan con los sitios metálicos activos, y por tanto no se convertirán; mientras que, si el tamaño de poro es menor, habrá mayor cantidad de poros en un área superficial dada y la formación de multicapas de reactivo será mucho menor, obteniéndose así una mayor distribución del reactivo en los sitios activos del catalizador.

Análisis de espectroscopia infrarroja (FT-IR)

Este análisis IR permitió confirmar la naturaleza química del agente protector que se le adiciona al catalizador para inhibir la oxidación del Ni. Para el catalizador crudo se logró demostrar que dicho agente protector consiste en un aceite vegetal hidrogenado, en tanto que el espectro presenta absorción de grupo carbonilo a 1739cm⁻¹, estiramiento CH₂ y CH₃ a 2849 y 2918cm⁻¹ (ver Fig 3). Éste mismo patrón de bandas se observa para el catalizador lavado después de reacción (Fig 4), pero con menor intensidad, indicando que a pesar del proceso de lavado (extracción soxhlet con diclorometano) el catalizador permanece con una capa protectora de producto hidrogenado que puede provenir de la reacción de hidrogenación o del aceite vegetal hidrogenado del catalizador crudo.

Análisis de reducción a temperatura programada (TPR)

Debido a que los catalizadores crudos se encuentran reducidos, y no sería posible determinar su reducibilidad en este estado, se les sometió a un proceso de calcinación a 800°C para oxidarlos completamente, y luego llevarlos a análisis de reducción a temperatura programada. El catalizador soportado en alúmina después de calcinación presenta los óxidos de níquel típicos de color verde, mientras

que el catalizador soportado en sílice, de acuerdo a su color, permanece con cierto grado de reducción debido a su coloración oscura. Esto puede indicar de manera muy importante para los resultados obtenidos, que el catalizador Ni/sílice no fue oxidado completamente durante la calcinación a 800°C, lo cual sugiere que este catalizador tiene una alta estabilidad bajo presencia de aire; se puede plantear que esta alta estabilidad de este catalizador le confiere posibilidades en muchas aplicaciones industriales.

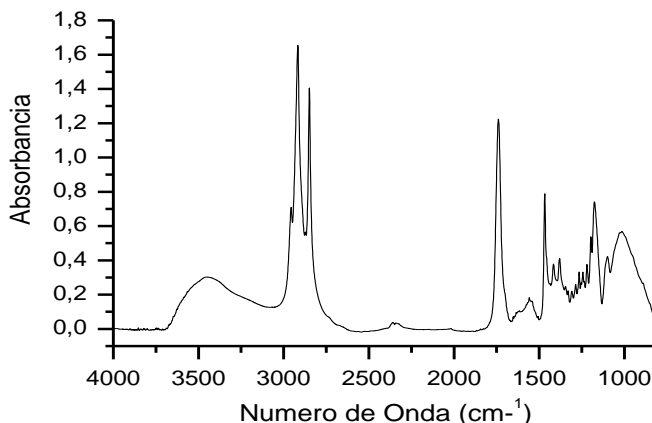


Fig 3. Espectro Infrarojo del catalizador crudo Ni/Sílice.

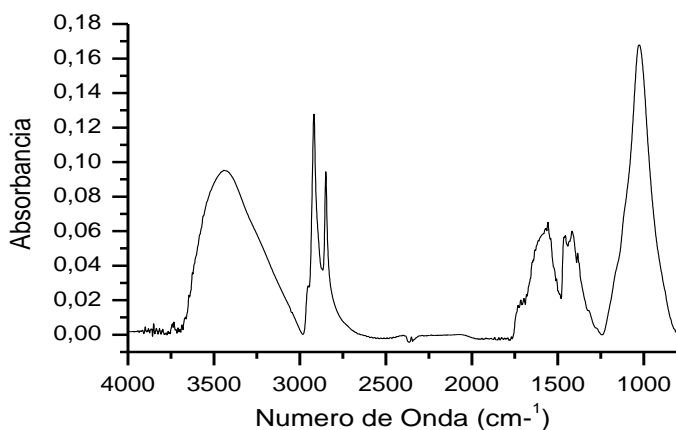


Fig 4. Espectro Infrarojo del catalizador Ni/sílice después de reacción y lavado soxhlet (diclorometano).

En la Fig 5 se pueden observar las señales de reducción de los catalizadores calcinados a 800°C (para oxidarlos completamente), en la cual se puede apreciar que el pico de reducción del catalizador soportado en alúmina oxidado presenta una mayor intensidad que el soportado en sílice oxidado, indicando que éste último presenta menor contenido de níquel oxidado; esta última observación complementa la afirmación anterior (figura 5) sobre la estabilidad en presencia de aire del catalizador Ni/sílice. Dado que el contenido de metal de ambos catalizadores es similar, estos resultados indican posiblemente que hay una muy fuerte interacción Ni-SiO₂ que hace más difícil la oxidación del Ni.

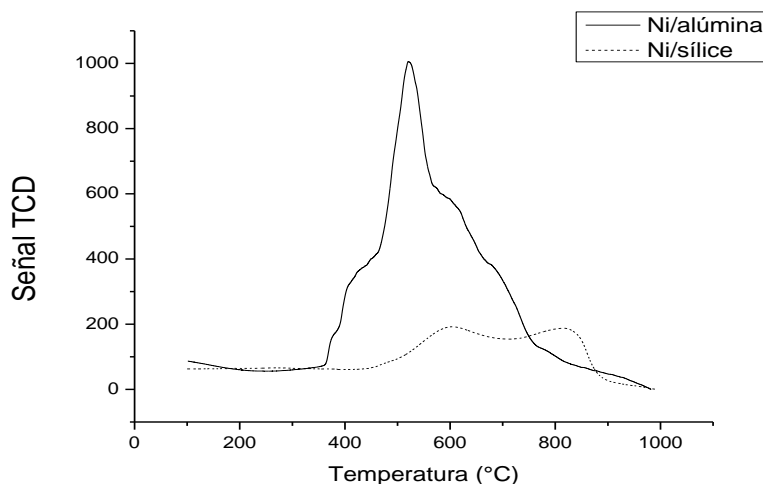


Fig 5. TPR de los catalizadores Ni/sílice y Ni/alúmina calcinados a 800°C

En la Fig 6 se muestran los TPR del catalizador Ni/sílice antes de la primera reacción (fresco) y después de última reutilización (4 re-usos), en donde se puede apreciar que no hay picos de reducción en el rango comprendido entre 100-800°C, indicando que el níquel permanece reducido y no ha sido oxidado de manera apreciable. De éste resultado se corrobora que el catalizador Ni/sílice presenta alta estabilidad a la oxidación, debido posiblemente a una fuerte interacción del Ni con la sílice, de tal manera que el catalizador presenta alta reutilización. Esto se pudo corroborar al someterlo a reacciones sucesivas de hidrogenación a condiciones de 200°C, 20bar y 0,05% catalizador, encontrándose que después de cuatro re-usos el %H permanecía en un valor de 97%.

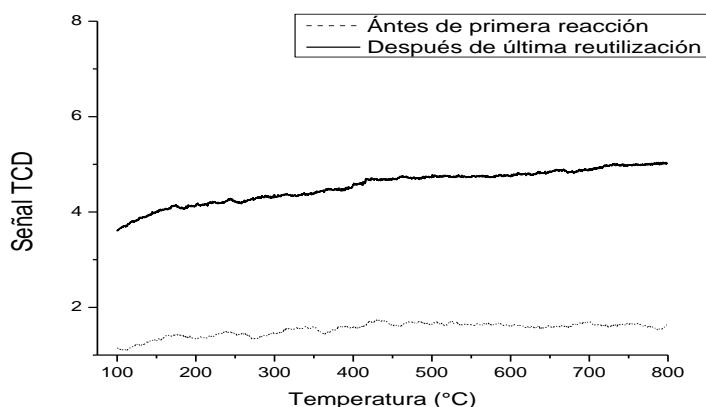


Fig 6. TPR del catalizador Ni/sílice crudo

Análisis termogravimétrico (TGA)

Se realizó análisis termo gravimétrico a los catalizadores Ni/sílice y Ni/alúmina. La Fig 7 muestra una pequeña pérdida de masa de 3%, entre 25°C y 200°C, que se asocia a la pérdida de humedad del catalizador Ni/sílice fresco. Luego, se observa una pérdida de aproximadamente 67% de masa del catalizador, entre 200 y 800°C, que corresponde al agente protector. El material residual (30%) corresponde a 22% de níquel, y 8% de sílice.

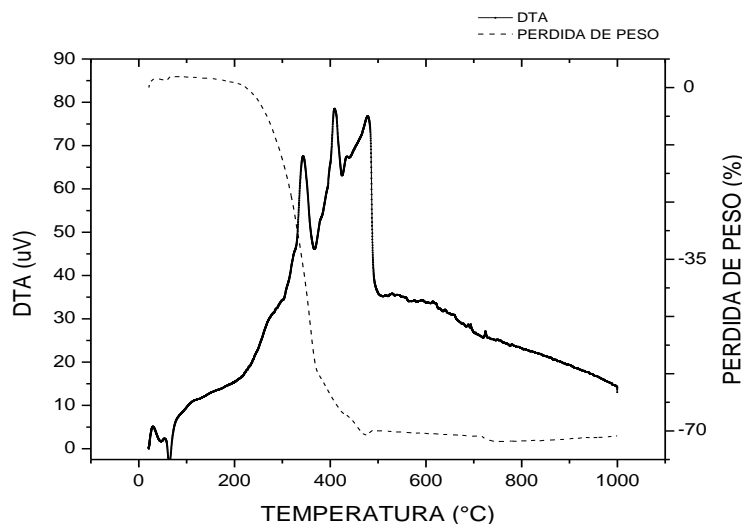


Fig 7. Análisis termogravimétrico (TGA-DTA) del catalizador Ni/sílice fresco

Además, se realizó un análisis termogravimétrico al catalizador reusado después de lavado por reflujo continuo de diclorometano. El termograma del catalizador reusado 3 veces se muestra en la Fig 8, de la cual se puede observar una temprana pérdida de masa de aproximadamente 10% en peso, entre 25 y 200°C, asociada a la humedad y residuos de diclorometano en el catalizador lavado. Luego, se puede observar una pérdida de masa de 26%, entre 200 y 800°C, correspondiente al medio protector remanente que no se pudo remover del lavado soxhlet. El 64% de masa restante corresponde al níquel y al soporte (sílice). De este modo, incluso después de reutilización el catalizador conserva una delgada capa de grasa hidrogenada, protegiéndolo de la oxidación.

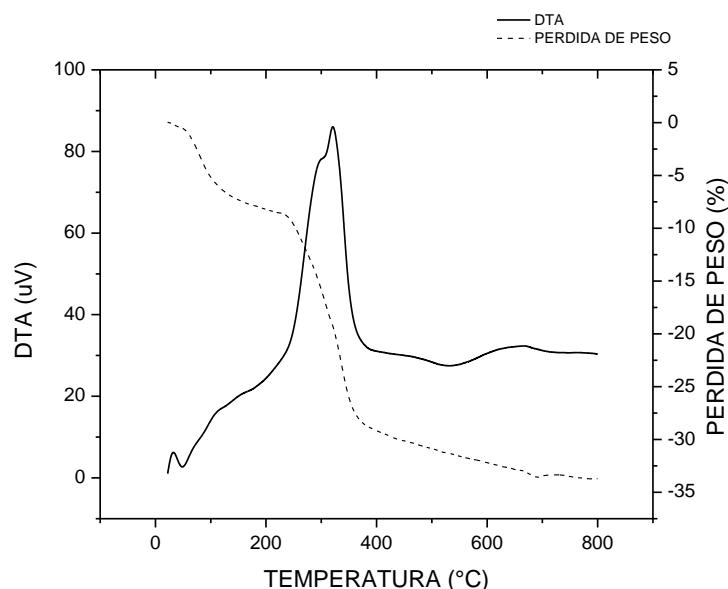


Fig 8. Análisis térmico (ATG-ATD) del catalizador Ni/sílice reusado 3 veces y lavado con diclorometano (extracción soxhlet).

CONCLUSIONES

De acuerdo a los resultados del diseño de experimentos, las variables que más influyeron en el grado de hidrogenación del aceite de Jatropha fueron la temperatura y la presión. El resultado más relevante fue la obtención de un alto porcentaje de hidrogenación sobre el aceite crudo de Jatropha (sin refinar), mayor al 98%, empleando el catalizador Ni/sílice a condiciones de 20bar, 200°C y 0,1% de catalizador.

El catalizador Ni/Sílice mostró mayor actividad que el catalizador Ni/Alúmina; esto se debe a una mayor área superficial de 232m²/g y un menor tamaño de poro de 5.38nm, además de a una más alta estabilidad a la oxidación al presentar menor área de reducción en TPR. Esta alta estabilidad a la oxidación del catalizador Ni/sílice conduce también a su alto grado de reutilización, evidenciado en cuatro reutilizaciones que arrojaron 97% de hidrogenación.

De manera positiva para los resultados de la presente investigación se logró identificar una alta estabilidad a la oxidación del catalizador Níquel/sílice comparado con el Ni/alúmina, lo que le confiere un alto grado de reutilización en estas reacciones y potenciales aplicaciones que requieran un catalizador con buena estabilidad en presencia de aire.

Variando las condiciones de temperatura, presión y tiempo de reacción se puede ajustar, según la conveniencia, el porcentaje de hidrogenación del aceite de Jatropha, así como su perfil de compuestos saturados, mono-insaturados y poli-insaturados. Con esto se obtiene una amplia gama de productos derivados del aceite de Jatropha para aplicaciones industriales no comestibles.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a Empresas Públicas de Medellín E.S.P, Colciencias-Patrimonio Autónomo Fondo Nacional de Financiamiento para la Ciencia, la Tecnología y la Innovación, Francisco José de Caldas y a la Universidad de Antioquia, Comité para el Desarrollo de la Investigación- Sostenibilidad 2013-2014.

REFERENCIAS

- Aguilar, C. A., Rodríguez, K., González, S. C., y Rios, L. A. Evaluación de la Estabilidad Oxidativa del Biodiesel de Jatropha (*Jatropha curcas* L.) mediante el uso de Antioxidantes Sintéticos y Biodiesel de Palma. *Información tecnológica*, 26 (2), 51-60, (2015)
- Babaei Z., H. Nikoopour, H. Safafar Hamed., A Comparison of Commercial Nickel Catalysts Effects on Hydrogenation of Soybean Oil, *World Applied Sciences Journal*, 2 (6), 621-626, (2007)
- Balakos M. W. y E.E. Hernandez, Catalyst characteristics and performance in edible oil hydrogenation, *Catalysis Today*, 35, 415–425, (1997)

- Bockish M, Modification of Fats and Oils, Fats and Oils Handbook, AOCS Press, 563-585, Hamburg, Germany, (1998)
- Devappa R. K., H.P.S. Makkar, K. Becker, *Jatropha* Toxicity-A Review, Journal of Toxicology and Environmental Health Part B, 13, 476-507, (2010)
- FAO, Fats and fatty acids in human nutrition: Report of an expert consultation, Food and Nutrition Paper, No 91, 1-180, (2008)
- Fereidoon S., Polymorphism in Fats and Oils, Bailey's Industrial Oil and Fat Products, 6ta Edición, John Wiley & Sons, Inc Publication, Volume 6, 87-89, (2005)
- Fernández M.B, J.F. Sánchez M, G.M. Tonetto, D.E. Damiani, Hydrogenation of sunflower oil over different palladium supported catalysts: Activity and selectivity, Chemical Engineering Journal 155, 941–949, (2009)
- Fernandez M.B., G.M. Tonetto, G.H. Crapiste, D.E. Damiani, Revisiting the hydrogenation of sunflower oil over a Ni catalyst, Journal of Food Engineering, 82, 199-208, (2007)
- Garay, R., Hidalgo, E., Alegría, J. A., & Mendieta, O. Determinación de Periodos Fisiológicos en la Maduración y Calidad del Aceite de Piñón Blanco (*Jatropha curcas* L.). Información tecnológica, 23(4), 53-64, (2012)
- Gunstone F.D, J.L. Harwood y A.J. Dijkstra, Modification processes and food uses, The Lipid Handbook, 3ra Edición, CRC Press, 264-284, New York, Estados Unidos, (2007)
- ISO 5508:2012. Animal and vegetable fats and oils -- Analysis by gas chromatography of methyl esters of fatty acids.
- ISO 5509:2000. Animal and vegetable fats and oils — Preparation of methyl esters of fatty acids
- Kovács S., T. Kasza, A. Therneszb, I. W. Horváthb, J. Hancsóka, Fuel production by hydrotreating of triglycerides on NiMo/Al₂O₃/F catalyst, Chemical Engineering Journal, 176-177, 237-243, (2011)
- Li C.Y, R. K. Devappa, J.X Liu, J.M Lv, H.P.S. Makkar, K. Becker, Toxicity of *Jatropha curcas* phorbol esters in mice, Food and Chemical Toxicology, 48 (2), 620-625, (2010)
- List G.R., Decreasing trans and saturated fatty acid content in food oils, Food Technology, 58, 23-31, (2004)
- Makkar H.P.S, K. Becker, F. Sporer y M. Wink, Studies on Nutritive Potential and Toxic Constituents of Different Provenances of *Jatropha curcas*, J. Agric. Food Chem, 45, 3152-3157, (1997)
- McArdle S., S. Girish, J.J. Leahy, T. Curtin, Selective hydrogenation of sunflower oil over noble metal catalysts, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 351, 179-187, (2011)
- Mensink R. P, M. B. Katan, Effect of dietary trans fatty acids on high-density and low-density lipoprotein cholesterol levels in healthy subjects, New England Journal of Medicine, 323 (7) 439-445, (1990)
- Nohair B., C. Especel., G. Lafaye, P. Marcécot, L.C. Hoang, J. Barbiera., Palladium supported catalysts for the selective hydrogenation of sunflower oil, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 229, 117–126, (2005)
- Seydel P. V. y J. R. Hunt, Textile Warp Sizing, Long & Clopton Inc, 91–93, Atlanta, Estados Unidos, 197. (1972)