

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE UNA BASE BIOLUBRICANTE A
PARTIR DE ACEITE DE RICINO Y TRIMETILOLPROPANO

MARÍA CAMILA BALLESTEROS BECERRA
DIEGO ALEXANDER ESCANDÓN GARZÓN

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍA FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA

2018

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE UNA BASE BIOLUBRICANTE A
PARTIR DE ACEITE DE RICINO Y TRIMETILOLPROPANO

MARÍA CAMILA BALLESTEROS BECERRA
DIEGO ALEXANDER ESCANDÓN GARZÓN

Trabajo de grado presentado como requisito para optar al título de
INGENIERO QUÍMICO

DIRECTOR
GUSTAVO EMILIO RAMIREZ CABALLERO
Ingeniero Químico, Ph.D.

CODIRECTOR
HÉNDERSON IVÁN QUINTERO
Ingeniero Químico, Ph. D

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍA FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA

2018

DEDICATORIAS

En primer lugar, quiero dar gracias a Dios por ser mi soporte en los momentos difíciles, por impulsarme a culminar mis metas y por ser mi escudo ante las adversidades que se me han presentado.

A la mujer más importante de mi vida, mi mamá, María Rosa Ballesteros, que gracias a ella he llegado a ser la persona que soy. Por ser mi guía, apoyo, mi mejor amiga. Por siempre creer en mí y ayudarme a salir adelante.

A mis dos abuelas Fanny Becerra y Gilma Becerra por ser los mejores ejemplos de mujeres luchadoras y amorosas.

A mi hermanito Santiago Castillo por ser mi motor de vida día a día.

A mis amigos Daniel Rodríguez, María Camila Pineda, Leidy Pinilla, Laura Angarita, Brenda Forero y Cielito Plata, por ser mis compañeros y compinches en los buenos y malos momentos.

María Camila Ballesteros Becerra

DEDICATORIAS

Quiero agradecer primeramente a Dios quien ha sido mi apoyo y mi fortaleza en los momentos más difíciles, en aquellos donde parecía rendirme, por ser mi refugio y mi guía.

Quiero agradecer a la mujer más importante de mi vida, Sandra Y. Garzón mi madre, que me ha apoyado en toda esta travesía, que siempre ha creído en mí, quien estuvo para mí en las noches que no dormía por estar realizando actividades necesarias para poder llegar a cumplir mis metas, por siempre permitirme y alentarme a soñar.

Agradecer a mi papá Ludwing Escandón por ser mi apoyo desde la distancia, colaborándome en todo lo que necesitara, por sus concejos y alientos para seguir adelante y recordarme a cada momento la importancia de lograr mis metas en el estudio.

A Alba Forero, Luz Marina Forero y Ángela B.C. Villamizar, por acompañarme en este camino, por ser mi segunda familia, por brindarme su apoyo en momentos difíciles y colaborarme en las adversidades.

Diego Alexander Escandón

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Industrial de Santander, a la escuela de Ingeniería Química y a los docentes que contribuyeron en nuestra formación como profesionales.

Al Doctor Gustavo E. Ramírez por brindarnos la oportunidad de pertenecer a su grupo de investigación y orientarnos en el desarrollo del presente proyecto.

Al Doctor Henderson I. Quintero por la orientación, paciencia, entrega, acompañamiento y apoyo incondicional durante la elaboración de este proyecto.

Al magíster Leidy Solano por ser la persona que nos brindó su apoyo incondicional en los momentos cruciales para el desarrollo del proyecto, además de su disposición siempre al servicio de resolver dudas y a orientarnos en la toma de decisiones.

A la ingeniera Karen Patiño y al Grupo de Investigación Polímeros por la ayuda, espacio y apoyo en el desarrollo de las actividades.

A Joaquín Monroy por su colaboración e información suministrada para la evolución del proyecto.

A todo el personal de la sede UIS Guatiguará por la amabilidad, en especial a Paola Pérez Ortiz.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	15
1. METODOLOGÍA	22
1.1 MATERIALES Y REACTIVOS	22
1.2 ACONDICIONAMIENTO DE LOS REACTIVOS	22
1.3 REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN METIL RICINOLEATO (BIODIESEL)	24
1.3.1 Purificación de biodiésel	25
1.4 ELABORACIÓN DE LA BASE BIOLUBRICANTE	28
1.4.1 Diseño de experimentos	28
1.4.2 Diseño del montaje experimental	29
1.4.3 Purificación de la base biolubricante	31
1.4.4 Caracterización de la base biolubricante	33
2. ANALISIS Y RESULTADOS	35
3. CONCLUSIONES	42
4. RECOMENDACIONES	43
BIBLIOGRAFÍA	44
ANEXOS	49

LISTA DE TABLAS

Pág

Tabla 1: Valores usados para el cálculo del índice de acidez del aceite de ricino.	24
Tabla 2. Reacción de Metanólisis de aceite de Ricino con KOH como catalizador variando las cantidades de HCl en la neutralización.....	26
Tabla 3. Variables de estudio para el diseño de experimentos.....	28
Tabla 4. Valores de conversión para diferentes catalizadores. Ver anexo (C)	36
Tabla 5. Valores de viscosidad e índices de viscosidad del aceite de ricino, biodiésel de ricino y la base biolubricante. (Ver anexo D)	38
Tabla 6. Rangos de viscosidades para la clasificación de los lubricantes SAE.	38
Tabla 7. Rangos de viscosidades para la clasificación de los lubricantes ISO.	39

LISTA DE FIGURAS

	Pág
Figura 1. Reacción de transesterificación	19
Figura 2. Mecanismo de reacción de la transesterificación de biodiesel de ricino con Trimetilolpropano (TMP)	20
Figura 3. Montaje para la elaboración de biodiesel.....	24
Figura 4. Diagrama de flujo del proceso optimizado para la síntesis de biodiesel de aceite de ricino.....	27
Figura 5. Esquema del montaje experimental usado para la síntesis de la base biolubricante.....	30
Figura 6. Diagrama de flujo del proceso de síntesis de la base biolubricante.	32
Figura 7. Análisis termogravimétrico para una muestra de biodiésel y dos bases biolubricantes de relación molar biodiésel:TMP de 3:1, sintetizadas con diferente catalizador.....	35
Figura 8. Análisis de termogravimetría y su derivada sobre puestos de la base biolubricante sintetizada con catalizador KOH.....	37
Figura 9. Termograma DSC Biolubricante sintetizado con KOH y razón molar 3:1	41

LISTA DE ANEXOS

	Pág
Anexo A. cromatografía de gases acoplada a masas realizada a el biodiésel	49
Anexo B. Termograma de biodiésel y de biolubricante con catalizador CH ₃ ONa. a) Relación molar 6:1. b) Relación molar 4:1. c) Relación molar 3:1.	50
Anexo C. Cálculo y determinación de los valores de conversión a partir de los termogramas.....	51
Anexo D Termograma de biodiésel y de biolubricante con catalizador KOH. a) relación molar 6:1. b) relación molar 4:1. c) relación molar 3:1.....	52
Anexo E. Pruebas de Viscosidad e Índice de Viscosidad. a) Aceite de Ricino. b) Biodiésel de Ricino. c) Base Biolubricante.....	53

TITULO: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE UNA BASE BIOLUBRICANTE A PARTIR DE ACEITE DE RICINO Y TRIMETILOLPROPANO*.

AUTORES: MARÍA CAMILA BALESTEROS BECERRA.
DIEGO ALEXANDER ESCANDÓN GARZÓN**

PALABRAS CLAVE: Transesterificación, termogravimetría, viscosidad, biolubricante, Trimetilolpropano (TMP), catalizador.

DESCRIPCION:

El uso de aceites lubricantes de origen mineral se ha convertido en un problema de contaminación de afluentes y del suelo, debido que al finalizar su vida útil no se cuenta con un tratamiento adecuado. Como respuesta a esta problemática aparecen los lubricantes verdes o biolubricantes, llamados así por ser biodegradables. Estos son, en su mayoría, resultado del tratamiento de ácidos grasos de origen vegetal. Los aceites vegetales han demostrado tener potencial para convertirse en la nueva alternativa para los lubricantes, debido a sus características químicas y reológicas, como la alta estabilidad oxidativa y el alto índice de viscosidad. En este trabajo se elaboró una base biolubricante a partir de aceite de ricino. Para ello fue necesario un montaje experimental para la producción de biodiésel, el cual es la materia prima para la síntesis de la base biolubricante. Luego de tener la materia prima, se realizó una reacción de transesterificación del biodiésel de ricino con trimetilolpropano. Se evaluó qué catalizador es más eficiente para la síntesis de la base biolubricante y se variaron los valores de las razones molares, 3:1, 4:1 y 6:1, de biodiésel:TMP para determinar su efecto sobre la conversión de la reacción. Se encontró que la relación molar 3:1 de reactivos es la que obtiene mejor conversión. La conversión se calculó basada en los porcentajes de biodiésel sin reaccionar reportados por termogravimetría (TGA). Se realizaron pruebas de calorimetría diferencial de barrido (DSC), viscosidad e índice de viscosidad a la base biolubricante con mayor conversión obtenida y se compararon las propiedades medidas con las del aceite de ricino, biodiésel de ricino y con lubricantes de marcas comerciales.

* Proyecto de grado

** Facultad de ingenierías Físico–Químicas. Escuela de ingeniería Química. Director: Gustavo Emilio Ramírez Caballero, Ingeniero Químico, Ph.D. Coordinador: Henderson Iván Quintero, Ingeniero Químico, Ph.D. Universidad Industrial de Santander

TITLE: SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF A BIOLUBRICANT
BASE FROM CASTOR OIL AND TRIMETHYLPROPANE *

AUTHORS: MARÍA CAMILA BALLESTEROS BECERRA
DIEGO ALEXANDER ESCANDÓN GARZÓN **

KEYWORDS: Transesterification, thermogravimetry, viscosity, biolubricant,
trimethylolpropane, catalyst

ABSTRACT:

The use of lubricant oils from mineral origin has become a problem of contamination of effluent and soil, due to the fact that at the end of its useful life there is no adequate treatment. In response to this problem, green lubricant or bio lubricants appear, so called because they are biodegradable. These are, mostly, the result of the treatment of fatty acids from vegetable origin. Vegetable oils have shown to have the potential to become the new alternative for lubricants, due to their chemical and rheological characteristics, such as high oxidative stability and high viscosity index. In this work, a biolubricant base was made from castor oil. For this, an experimental assembly was necessary for biodiesel production, which is the raw material for the synthesis of the biolubricant base. After having the raw material, a transesterification reaction of castor biodiesel with trimethylolpropane was carried out. It was evaluated that the catalyst is more efficient for the synthesis of the biolubricant base and the values of the molar ratios were varied, 3:1, 4:1 and 6:1, of biodiesel: TMP to determine its effect on the conversion of the reaction. It was found that the 3: 1 molar ratio of reagents is the one that obtains better conversion. The conversion was calculated based on percentages of unreacted biodiesel reported by thermogravimetry (TGA). Differential scanning of calorimetry (DSC), viscosity and viscosity index based on biolubricant were performed with higher conversion and the properties were compared with castor oil, castor biodiesel and commercial brand lubricants.

*Bachelor Thesis

** Facultad de ingenierías Físico–Químicas. Escuela de ingeniería Química. Director: Gustavo Emilio Ramírez Caballero, Ingeniero Químico, Ph.D. Coordinador: Henderson Iván Quintero, Ingeniero Químico, Ph.D. Universidad Industrial de Santander

INTRODUCCIÓN

“Los aceites lubricantes son productos líquidos generalmente obtenidos de un mineral fuente, particularmente de la destilación del petróleo”¹, usados ampliamente a nivel mundial en diferentes campos como en el automotriz, en la aviación (aceites de motor, cajas de cambios y fluidos de transmisión) y en el campo industrial (aceites hidráulicos, compresores y de refrigeración)². No obstante, cabe resaltar que por ser el petróleo un recurso no renovable, con efectos contaminantes cuando se utiliza como combustible o en cualquiera de sus derivados (como es el caso de los lubricantes), surge la necesidad de promover en la industria petroquímica alternativas de elaboración de productos de origen orgánico con características ambientalmente amigables y sostenibles, además de la concientización de la población para no desperdiciar ni utilizar inadecuadamente un recurso tan valioso.

Desde el origen de los motores de combustión interna, la utilización de lubricantes de origen orgánico ha sido un tema ampliamente estudiado, debido a que los lubricantes comerciales son en su gran mayoría derivados del petróleo³. Según Mang⁴, alrededor del 90% de la producción y demanda de lubricantes procede de origen mineral; por ende, son agresivos y tóxicos para el medio ambiente, ratificando que se requiere del desarrollo de biolubricantes que contribuyan a mitigar

¹ SABOYA, Rosana María, et al. Synthesis of biolubricants by the esterification of free fatty acids from castor oil with branched alcohols using cationic exchange resins as catalysts. [En base de datos en línea]. Octubre de 2017. *Industrial Crops and Products*, 104, 52-61 (Recuperado 10 de septiembre de 2018). Disponible en:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926669017302480>

² *Ibíd.*, p.52

³ LOAIZA ROMERO, Francia Elena. Cinética de la reacción de transesterificación del aceite de Higuera en la obtención de biodiésel. Línea de Profundización: Ingeniería Ambiental. Manizales: Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ingeniería y Arquitectura. 2003. 2p.

⁴ MANG, Theo. *Encyclopedia of Lubricants and Lubrication*. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2014. ISBN 978-3-642-22647-2.

los problemas medio ambientales de contaminación a nivel mundial reduciendo entre otros, el efecto invernadero⁵.

El término “biolubricantes” se aplica a todos los lubricantes que son rápidamente biodegradables y no tóxicos para los seres humanos y el medio ambiente⁶. Estos pueden ser a base: de aceite vegetal (como los aceites de semillas de colza), de ésteres sintéticos fabricados, de aceites de renovación modificados o de productos a base de aceite mineral. Para que sean aprobados como biolubricantes deben llevar una etiqueta ecológica que los diferencie de los lubricantes convencionales⁷. Ejemplo de esto, es la etiqueta ecológica europea emitida en el 1992⁸, de igual forma, en Colombia, el Instituto Colombiano de Normas Técnicas y Certificación ICONTEC, regula la fabricación, materias primas, usos, etc., de los lubricantes en Colombia desde un enfoque ambiental a través de la Norma Técnica Colombiana NTC 585⁹.

Entre las ventajas de los biolubricantes se pueden destacar su alta lubricidad, disminuyendo así las pérdidas de fricción; una mayor viscosidad e índice de viscosidad, que favorece el uso en un amplio rango de temperaturas y un punto de inflamación más alto, que brinda mayor seguridad¹⁰. Además, al tener un elevado punto de ebullición se minimizan las emisiones, lo cual se considera como la principal ventaja de los biolubricantes, ya que en comparación con los aceites

⁵ LOAIZA. Op. Cit., p.3

⁶ ASKEW Melvyn F. Biolubricants market data sheet IENICA. 2004. p.3

⁷ EUROPEA, Comunidad. Decisión de la comisión del 23 de junio de 2011 por la que se establecen los criterios ecológicos para la concesión de la etiqueta de la UE a los lubricantes. Diario oficial de las Comunidades Europeas, 2011, p.1-6.

⁸ EUROPEA, Comunidad. Reglamento (CEE) No 880/92 del Consejo de 23 de marzo de 1992 relativo a un sistema comunitario de concesión de etiqueta ecológica. Diario oficial de las Comunidades Europeas, 1992, vol. 50, p. 1-7.

⁹ COLOMBIANA, norma técnica. NTC 5585 (26 de marzo de 2008). Etiquetas ambientales tipo I. Sello ambiental colombiano. Criterios para aceites lubricantes para motores de dos tiempos a gasolina. 2008. p.7.

¹⁰ ASKEW. Op. Cit., p.5

minerales son de degradabilidad más rápida¹¹. No obstante, las principales desventajas que presentan algunos biolubricantes son la baja estabilidad oxidativa y su alto punto de fluidez, características detectadas que ya se están corrigiendo utilizando métodos económicos y seguros para mejorar estas propiedades⁸.

La síntesis de biolubricantes se basa en reacciones químicas entre los ácidos grasos libres con alcoholes lineales y ramificados^{12, 13}. Los ácidos grasos libres se obtienen de diferentes plantas, como el girasol, la soja, la palma, el coco o la colza¹⁴. El problema radica en que las plantas de donde se extraen estos ácidos grasos libres también se utilizan como suministro de la industria alimenticia, lo que hace que este proceso sea insostenible a largo plazo. Por tanto, es necesario buscar fuentes alternativas de ácidos grasos fuera de la cadena alimenticia. En este contexto, el aceite de ricino ha surgido como un potencial material para sintetizar biolubricantes¹⁵, ya que no es considerado comestible, aunque posee otros usos en la industria farmacéutica, como emulsificantes para desinfectantes del hogar, cosméticos, como compuesto base en pesticidas etc.

¹¹ WILLING, Andreas. Lubricants based on renewable resources ± an environmentally compatible alternative to mineral oil products. [En base de datos en línea]. abril de 2001. Chemosphere, 43 p 89-98. (Recuperado 10 de septiembre de 2018). Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653500003283>.

¹² SALIMON, Jumat; SALIH, Nadia y YOUSIF, Emad. Biolubricant basestocks from chemically modified ricinoleic acid. [En línea]. Enero de 2012. Journal of King Saud University-Science. vol. 24(1), p. 11-17. Disponible en <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1018364710001230>

¹³WAGNER, Helena; LUTHER, Rolf; MANG, Theo. Lubricant base fluids based on renewable raw materials: their catalytic manufacture and modification. [En línea].30 de noviembre de 2001. Applied Catalysis A: General. vol. 221(1-2), p. 429-442. Disponible en <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0926860X01008912>

¹⁴KUMAR, Ashwani; SHARMA, Satyawati. Potential non-edible oil resources as biodiesel feedstock: an Indian perspective. [En línea]. Mayo de 2011. Renewable and Sustainable Energy Reviews. vol. 15(4), p. 1791-1800. Disponible en <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032110003898>

¹⁵ SALIMON. Op. Cit, p.12.

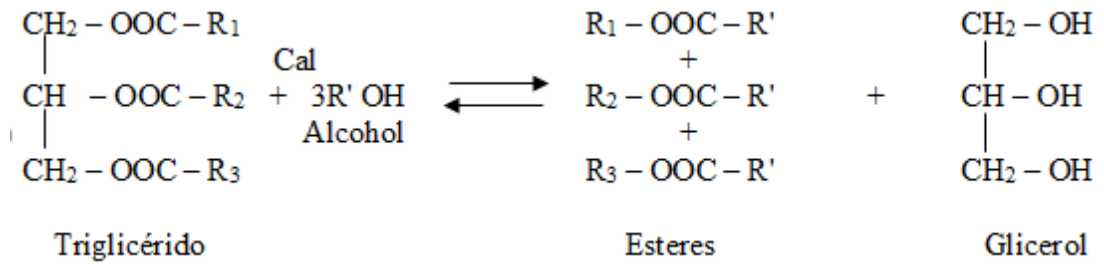
Al emplear el aceite de ricino en la síntesis de biolubricantes, debe tenerse en cuenta que este compuesto no puede usarse directamente debido a la rápida oxidación causada por su baja estabilidad termo-oxidativa¹⁶. De ahí la necesidad de estabilizarlo mediante la reacción con el trimetilolpropano (TMP), alcohol que cuenta con tres grupos OH en su cadena carbonada, el cual le otorgaría al aceite de ricino mayor estabilidad oxidativa, teniendo en cuenta que la oxidación genera efectos graves sobre los aceites y motores, ya que es un proceso en el que el aceite se va transformando mediante la polimerización de las moléculas orgánicas de las que está constituido. Como consecuencia de lo anterior, las propiedades del aceite van evolucionando respecto a las originales, lo que conlleva al aumento de viscosidad y compuestos insolubles, la obturación del filtro, la acumulación de depósitos y sedimentos en el motor, el desgaste corrosivo y la reducción de la vida del aceite, causas más frecuentes provocadas por la oxidación.

Uno de los usos de mayor importancia del aceite de ricino es en la producción de biodiésel, compuesto necesario y parte de la primera etapa para obtener el biolubricante. El biodiésel es un biocombustible sintético líquido, obtenido a partir de lípidos naturales como aceites vegetales o grasas animales, mediante procesos como la esterificación y transesterificación¹⁷. Esta última seleccionada para la obtención del biolubricante a base de aceite de ricino, es también llamada alcoholísis y es la reacción de una grasa o aceite con un alcohol para formar ésteres y glicerol, ver Figura 1.

¹⁶ LUNA, F. Murilo T. Studies on biodegradability of bio-based lubricants. [En línea]. December 2015. Tribology International. vol. 92, p. 301-306. Disponible en <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301679X15002923>

¹⁷ TORRENTES-ESPINOZA, G. Castor oil (*Ricinus communis*) supercritical methanolysis. [Base de datos en línea]. Diciembre 1 de 2017. Revista energy, 140, p. 426-435. (Recuperado 10 de septiembre 2018). Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0360544217314974>

Figura 1. Reacción de transesterificación



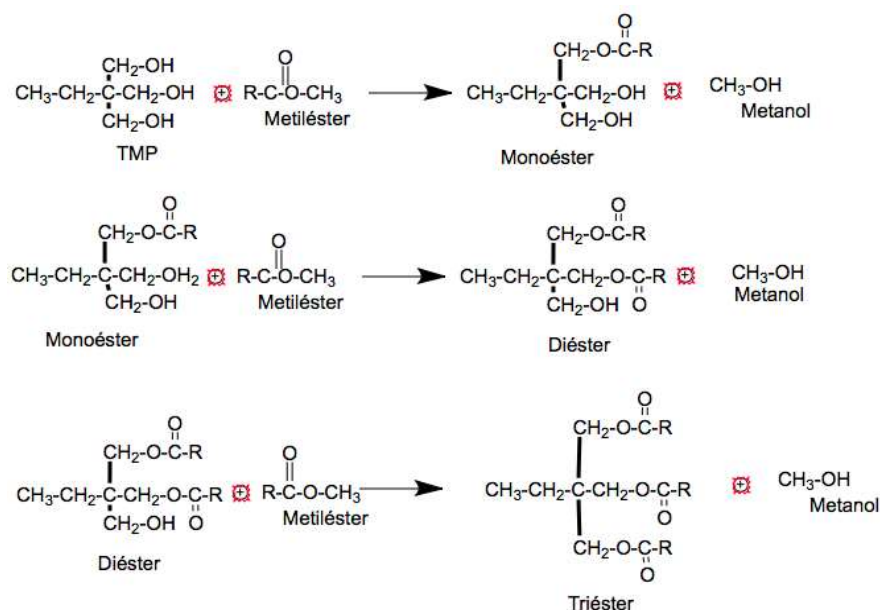
Debido a que la reacción de transesterificación es reversible, se usa un catalizador para mejorar la velocidad y la selectividad de ésta, además de un exceso de alcohol para desplazar el equilibrio hacia los productos. Después de la transesterificación de triglicéridos, los productos son una mezcla de ésteres, glicerol, alcohol, catalizador y tri-, di- y monoglicéridos.

En la estequiometría de la reacción de transesterificación, por cada tres moles de alcohol y una de glicérido, se obtienen tres moles del éster de ácido graso y una mol de glicerol. La relación molar se asocia con el tipo de catalizador utilizado. Por ejemplo, una reacción catalizada con ácido necesita una relación 30:1 de butanol a aceite de soya, mientras una reacción con catalizador alcalino requiere sólo una relación de 6:1 para alcanzar el mismo rendimiento del éster para un tiempo de reacción dado. Relaciones molares altas producen mayor conversión a éster en un corto tiempo.

La transesterificación puede ocurrir a diferentes temperaturas dependiendo del aceite usado. En la metanólisis del aceite de ricino a metil ricinoleato, la reacción procede más satisfactoriamente a 20-35°C con una relación molar de 6:1-12:1 y 0,005-0,35% (por peso de aceite) de catalizador NaOH. Para la transesterificación de aceite de soya refinado con metanol (6:1) usando 1% de NaOH se usan tres temperaturas diferentes. Después de 1 hora los rendimientos son 94.87 y 64% para 60.45 y 32°C, respectivamente. Después de 1 hora la formación del éster es idéntica para las corridas de 60 y 45°C y sólo ligeramente más lenta para la corrida a 32°C.

La temperatura influye claramente en la velocidad de reacción y en el rendimiento de los ésteres.

Figura 2. Mecanismo de reacción de la transesterificación de biodiesel de ricino con Trimetilolpropano (TMP)



Fuente: tomado y modificado de KAMIL, Ruzaimah Nik Mohamad; YUSUP, Suzana. Modeling of reaction kinetics for transesterification of palm-based methyl esters with trimethylolpropane. [En línea]. Agosto 15 de 2010, Bioresource technology. vol. 101, No 15, p. 5878. Disponible en <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852410003950>

Para sintetizar el biolubricante de ricino se utiliza biodiésel y un polioli, que para el caso concreto de esta investigación es el Trimetilolpropano (TMP). El proceso de la transesterificación de metil ésteres de ricino se puede adaptar a 3 etapas. En el primer paso, el TMP se convierte en monoésteres (ME) y metanol (Met), que se convierten en diésteres (DE) y metanol en el segundo paso. En el tercer y último paso, los DE se transforman en triésteres o en polioli ésteres (PE) y metanol, ver Figura 2. El metanol es el subproducto que se elimina para asegurar el cumplimiento

de la reacción¹⁸. Se debe además tener presente, que, en cada una de las etapas, la reacción se comporta como reversible y de primer orden respecto a cada componente. Por esta razón es necesario manipular las condiciones de operación para desplazar el equilibrio y lograr el mayor rendimiento posible.

Este proyecto abarca la síntesis y caracterización de una base biolubricante a partir de aceite de Ricino y Trimetilolpropano mediante una reacción de transesterificación utilizando catalizador básico, además de detenerse en el estudio de las variables que intervienen.

¹⁸ KAMIL, Ruzaimah Nik Mohamad; YUSUP, Suzana. Modeling of reaction kinetics for transesterification of palm-based methyl esters with trimethylolpropane. [En línea]. Agosto 15 de 2010, Bioresource technology. vol. 101, no 15, p. 5878. Disponible en <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852410003950>

1. METODOLOGÍA

1.1 MATERIALES Y REACTIVOS

El aceite de ricino fue suministrado por Laboratorios León S.A se utilizó metanol absoluto (CH_3OH) proporcionado por Merck laboratorios). Como catalizadores se utilizaron hidróxido de potasio ($\geq 85\%$, Merck) y metóxido de sodio. Para determinar el índice de acidez se empleó fenolftaleína (Merck) y una solución de hidróxido de sodio al 0.05 N (Merck). En la síntesis de la base biolubricante se dispuso de Trimetilolpropano (1,1,1-tris(hidroximetil)propano, $\geq 98.0\%$, ALDRICH). Para los procesos de purificación de los productos deseados se utilizó sulfato de sodio anhidro (Merck) como absorbente de agua. En la neutralización del catalizador de las reacciones se usó ácido clorhídrico (37%, Merck).

1.2 ACONDICIONAMIENTO DE LOS REACTIVOS

Para el proceso de transesterificación con catalizadores homogéneos se pueden emplear catalizadores ácidos o alcalinos. Sin embargo, se ha demostrado que con los alcalinos se logra una velocidad de reacción notablemente más alta que con un catalizador ácido. Por ejemplo, una reacción con hidróxido de sodio es casi 4000 veces más rápida que una catalizada por ácido clorhídrico¹⁹. No obstante, para poder realizar una transesterificación con el aceite de ricino y lograr una alta conversión, éste debe tener un porcentaje de ácidos grasos libres inferior al 5% lo cual equivale a un índice de acidez no mayor a 1 mg de KOH/g de aceite²⁰.

¹⁹ DA SILVA, Nivea de Lima. *Otimização Das Variáveis De Processo Da Transesterificação (etanolise) Do Oleo De Mamona: Produção De Biodiesel*. Dissertação de Mestrado apresentada . Campinas: Universidade Estadual De Campinas. Faculdade de Engenharia Química, 2003, p.11

²⁰ Ibid. p 12.

Para conocer si el aceite de ricino que se iba a emplear como materia prima en esta investigación cumplía con el rango de acidez, se realizó una titulación de acuerdo a la norma técnica colombiana NTC 218²¹. Para ello se realizó una mezcla de 50 ml de etanol con fenolftaleína como indicador en una relación de 0.1%V/V con el solvente, se neutralizó la mezcla con una solución de KOH 0.05 N y se procedió a diluir la muestra de aceite de ricino. Posteriormente, se llevó a cabo una titulación con una solución de NaOH al 0.05 N, midiendo el volumen de solución de NaOH que se necesitó para la neutralización y se realizaron los cálculos con la siguiente fórmula:

$$\text{índice de acidez} = \frac{\text{meq} * N * V}{P} \quad (\text{Ec. 1})$$

Donde:

meq: Masa equivalente gramos del hidróxido de sodio

N: Normalidad de la solución neutralizante

V: Volumen en ml de la solución de hidróxido de sodio usado para la neutralización.

P: Masa de la muestra en gramos.

Culminado el procedimiento, se realizaron los cálculos comprobando que el índice de acidez del aceite cumplía con el rango, encontrándose menor a 1 mg de KOH/g de aceite como se reporta en la tabla 1. Se procedió entonces con la transesterificación del aceite de ricino para la obtención del biodiésel.

²¹ COLOMBIA. NORMA TECNICA COLOMBIANA 218. grasas y aceites vegetales y animales determinación del índice de acidez y de la acidez. (16 de junio de 1999). Bogota D.C. p. 8-10.

Tabla 1: Valores usados para el cálculo del índice de acidez del aceite de ricino.

Etanol (ml)	Masa aceite (g)	Volumen NaOH (ml)	Índice Acidez (mg de KOH/g de aceite)
50	15	4.4	0.82

1.3 REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN METIL RICINOLEATO (BIODIESEL)

Esta reacción se realizó a una temperatura de 65 °C y una velocidad de agitación de 300 rpm durante un tiempo de reacción de 2 horas a presión atmosférica. La relación molar con la que se sintetizó el biodiésel fue de 6:1 de metanol respecto al aceite de ricino²².

Figura 3. Montaje para la elaboración de biodiesel



Para llevar a cabo la reacción de transesterificación se utilizó un balón de vidrio de 3 bocas con una capacidad de 250 ml, el cual se acopló a una chaqueta de calentamiento unida a una termocupla para obtener un control de temperatura. Por una de las tres boquillas del reactor se agregó la solución de 2g KOH(catalizador) con alcohol, la boquilla central se usó para acoplar un condensador con el fin de

²² FREEDMAN, B, PRYDE, E. H y MOUNTS, T. L. Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. [En línea]. *Journal of the American Oil Chemists Society*. vol. 61(10), p. 1638-1643. Disponible en <https://link.springer.com/article/10.1007/BF02541649>

evitar la pérdida de metanol y por la tercera boquilla se ubicó el sensor de la termocupla tal como se muestra en la Figura 3.

1.3.1 Purificación de biodiésel. Al finalizar la transesterificación, la muestra de biodiésel fue tratada para retirar el catalizador, el exceso de alcohol y el producto secundario que es el glicerol. El proceso de purificación inició con una decantación, en la que se dejó el biodiésel en un embudo de decantación durante 24 horas. En este paso a diferencia del biodiésel obtenido a partir de otros aceites²³, no hubo separación de fases, por ello el siguiente paso fue retirar el metanol en exceso mediante 10 min rotoevaporación a 55°C y 330 mbar de presión absoluta²⁴. Finalmente, se realizó la neutralización del catalizador y el lavado del biodiésel.

Para la neutralización y lavado del biodiésel se preparó una solución de ácido clorhídrico midiendo un volumen de agua destilada equivalente al 10% del volumen de la muestra de biodiésel resultante²⁵. Luego se hizo un cálculo de la relación 1:1 molar de catalizador y HCl, y se adicionó al volumen de agua. La solución de agua acidulada y el biodiésel sin purificar se llevaron a una temperatura de 80°C y seguidamente se vertió el agua acidulada al biodiésel. Seguidamente la reacción se dejó por un tiempo de 5 min y una agitación magnética de 450 rpm. Terminada la neutralización, la mezcla se introdujo en un embudo de decantación por un tiempo mínimo de 2 horas, en el cual se descartó la fase inferior (compuesta de glicerol, catalizador neutralizado y agua) y se aprovechó la fase superior, compuesta principalmente por metil-ésteres. Para terminar de retirar las trazas de agua, se

²³LÓPEZ L, Luisa; BOCANEGRA, Jenny; MALAGÓN-ROMERO, Dionisio. Production of biodiesel from waste cooking oil by transesterification. [En línea]. Junio de 2015. *Ingeniería y Universidad*. vol. 19(1), p. 160. Disponible en http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0123-21262015000100008

²⁴ HEIDOLPH, Research made easy. Operating instructions. 2009. p. 72.

²⁵ DA SILVA, Nívea de Lima. PRODUÇÃO DE BIODIESEL: PROCESSO E CARACTERIZAÇÕES. Tese de Doutorado apresentada. Campinas: Universidade Estadual De Campinas. Faculdade de Engenharia Química, 210, p.32

aplicó una rotoevaporación durante 45 min a una temperatura de 50°C y 330 mbar de presión absoluta.

Al finalizar la primera reacción de neutralización, correspondiente a la muestra 1, se le hizo una medición de pH y se observó un valor muy por debajo de 7, lo cual se intentó corregir con un nuevo lavado empleando solamente agua destilada, pero el resultado no varió. Por ello, se procedió a realizar nuevas reacciones variando las cantidades de HCl en la etapa de neutralización hasta obtener la adecuada para llevar el producto a un pH cercano al neutro. En la Tabla 2 se pueden observar los valores que se usaron para las diferentes muestras.

Tabla 2. Reacción de Metanólisis de aceite de Ricino con KOH como catalizador variando las cantidades de HCl en la neutralización.

Muestra	Metanólisis					Neutralización				
	Metanol (ml)	Aceite (g)	KOH (g)	T°C	t (min)	Agua (ml)	HCl (ml)	T°C	pH	
									Lavado 1	Lavado 2
1	30	145.2	1.9	65	90	20	3.5	80	1.5	1.6
2	30	145	2.1	65	90	20	1	80	8.87	1.7
3	25	130.2	1.91	65	90	17	2.5	80	2.7	4.4
4	25	130	2	65	90	17	1.5	80	6.38	

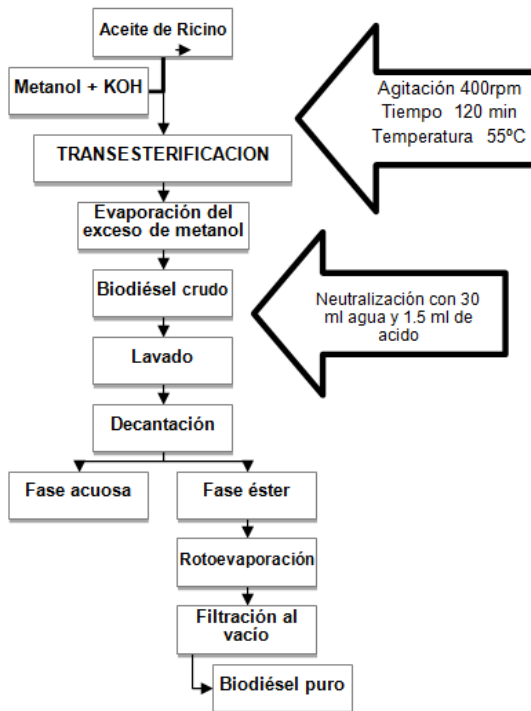
En la Tabla 2 se puede observar en la columna de pH que con el lavado 1 no se lograba un valor cercano al neutro ($\text{pH}=7$), lo cual hacía necesario un segundo lavado con agua acidulada, como en el caso de la muestra 2, para disminuir su pH; o con agua destilada, para aumentarlo como el caso de las muestras 1 y 3. Con la muestra 4 se obtuvo un valor cercano a 7, por lo cual no fue necesario realizar un segundo lavado. De acuerdo con los resultados de pH obtenidos, se determinó según la neutralización de la muestra 4, que para 2 g de KOH como catalizador, se

deben usar 1.5 ml de HCl a una concentración de 37%v/v en la etapa de neutralización.

Para retirar el agua empleada en los lavados, la muestra se sometió a una decantación durante 2 horas, seguida de una rotoevaporación a 55°C y 70 mbar de presión absoluta durante un tiempo de 45 min. Al finalizar se realizó una filtración a vacío con sulfato de sodio anhidro como absorbente para retirar aquellas moléculas de agua que no lograron ser removidas con la rotoevaporación. Este procedimiento sólo fue aplicado para la muestra 4, debido a que, de las 4 muestras, la muestra 4 fue la que presentó un pH más cercano a 7. De esta manera se estandarizó el proceso y montaje para la producción de biodiésel, el cual es una de las materias primas usada para la síntesis de la base biolubricante en este trabajo.

En la Figura 4 puede observarse el diagrama de flujo empleado durante la síntesis del biodiesel a partir del cual posteriormente se desarrollará el biolubricante.

Figura 4. Diagrama de flujo del proceso optimizado para la síntesis de biodiesel de aceite de ricino.



Seguidamente se realizó una caracterización mediante cromatografía gaseosa (GC) para determinar la presencia de metilesteres como resultado de la transesterificación del aceite de ricino. (Ver anexo A)

1.4 ELABORACIÓN DE LA BASE BIOLUBRICANTE

La elaboración de la base biolubricante parte del biodiésel de ricino y del Trimetilolpropano como materias primas. Puesto que la reacción es reversible, es importante para el desarrollo de la reacción el uso de un catalizador y la razón molar de reactivos adecuada, por lo cual se tomaron como variables de estudio el tipo de catalizador y el efecto de la razón molar de reactivos sobre la conversión.

1.4.1 Diseño de experimentos. Para el diseño de experimentos las variables independientes de estudio que se tuvieron en cuenta fueron la razón molar de biodiésel-Trimetilolpropano y el tipo de catalizador alcalino utilizado.

Tabla 3. Variables de estudio para el diseño de experimentos.

Factor	Valores			Tipo de variable
RM Biodiésel:TMP	3:1	4:1	6:1	Cuantitativa
Tipo de catalizador	KOH		CH ₃ ONa	Cualitativa

En la Tabla 3 se observan los valores y las variables independientes de estudio. El modelo resultante para el diseño de experimentos se basó en un diseño factorial 2x3, por lo cual se obtiene un número total de 6 experimentos, cada uno con su réplica respectiva para así poder determinar la influencia de cada una de las variables en el proceso.

La variable respuesta fue la conversión de la reacción de síntesis de la base biolubricante, observada por análisis termogravimétrico de la mezcla reaccional, en donde se pueden determinar por porcentaje de masa la cantidad de reactivo consumido y transiciones térmicas de los productos. Cabe mencionar que un método más adecuado para la determinación de la conversión corresponde a la cromatografía líquida acoplada a espectrómetro de masas, sin embargo, esta técnica no estuvo disponible para la realización de este trabajo.

1.4.2 Diseño del montaje experimental. La elaboración de la base biolubricante se realiza en condiciones de vacío y a altas temperaturas, con una agitación magnética y rotación externa, además de una condensación externa que permite la recuperación del metanol que se reemplaza en el biodiésel de ricino.

Se realizaron diferentes montajes preliminares para la reacción de transesterificación de biodiésel como síntesis de la base biolubricante. En el primer montaje se utilizó un reactor de tres bocas sumergido en un baño térmico de aceite mineral, acoplado a un agitador mecánico, un sensor de temperatura y un condensador en espiral. Todo bien conectado para evitar fugas y garantizar el vacío. El condensador se encontraba unido por mangueras a una trampa de condensación, ésta a un manómetro seguido de una bomba de vacío. Este montaje tuvo dos inconvenientes: en primero lugar, no generaba el vacío suficiente debido a las posibles fugas en las uniones con las mangueras y, en segundo lugar, el metanol resultante de la reacción no era recuperado en la trampa, debido a las pérdidas a lo largo de las mangueras.

Debido a lo anterior, se diseñó un nuevo montaje, ver Figura 5, con mayor precisión en la medición y control de condiciones en donde se acopló una plancha de calentamiento a un rotoevaporador para poder garantizar la temperatura de la mezcla reactante y la agitación interna.

Figura 5. Esquema del montaje experimental usado para la síntesis de la base biolubricante.



La síntesis del biolubricante se llevó a cabo a 130°C, 40 mbar²⁶ de presión absoluta y una agitación magnética de 1000 rpm. La cantidad del catalizador utilizada fue de 1,5%p/p la masa total de la mezcla, para el caso del KOH, y del 1%p/p para las reacciones con metóxido de sodio.

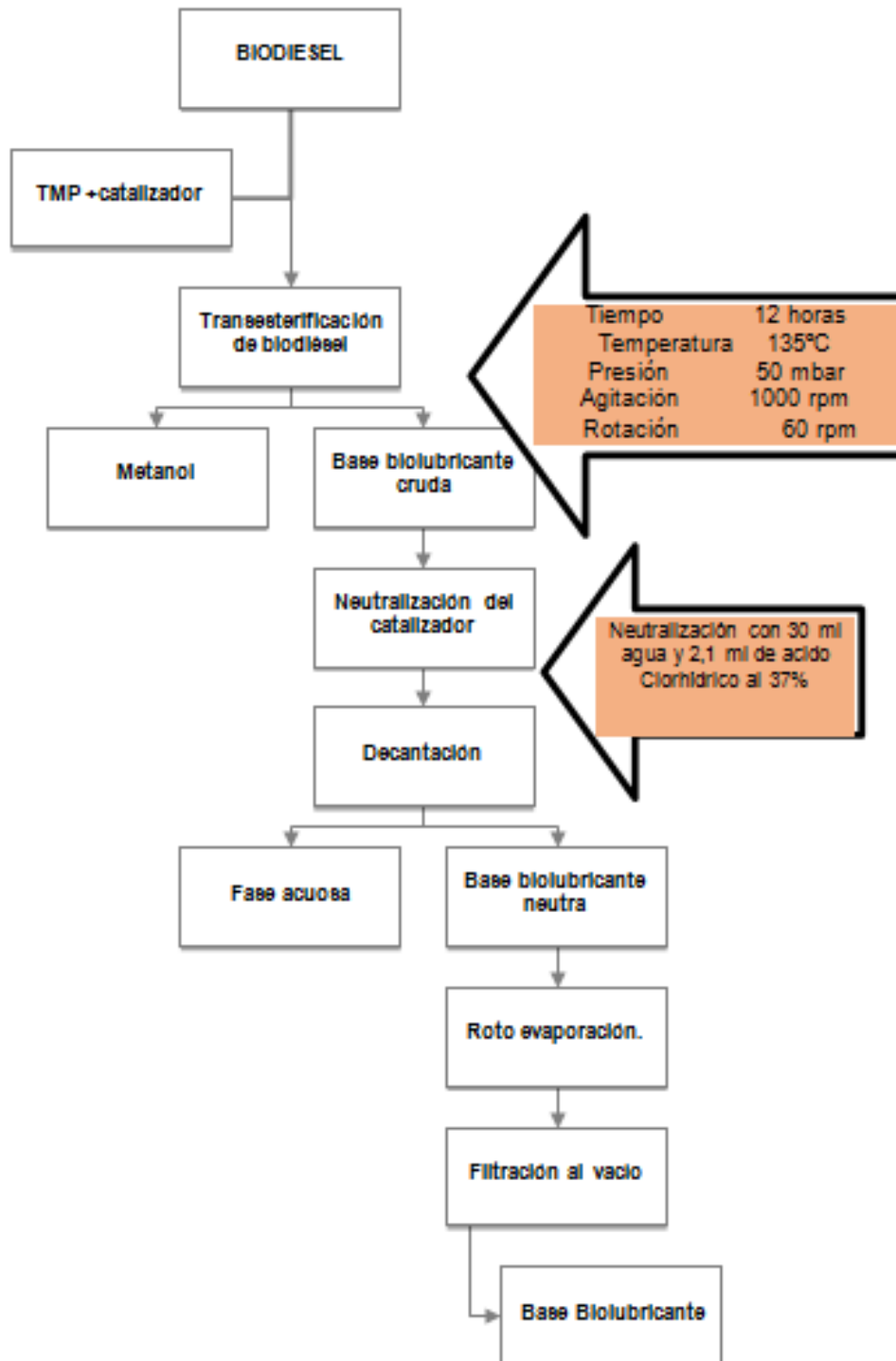
Para las diferentes pruebas de síntesis se disolvió el catalizador (KOH o metóxido de sodio, según el experimento) con agitación constante en el TMP. Se calentó la mezcla y el biodiésel por separado hasta la temperatura de operación y, al alcanzar la temperatura adecuada, se mezclaron los reactivos dando inicio a la reacción. Posteriormente, se acoplaron al mecanismo del rotoevaporador para empezar la aplicación del vacío. El tiempo de reacción para esta etapa fue de 12 horas.

²⁶ YUNUS, Robiah, et al. Preparation and characterization of trimethylolpropane esters from palm kernel oil methyl esters. [En línea]. 2 Diciembre 2003. *Journal of Oil Palm Research*.vol. 15(2), p.47. Disponible en <http://palmoilis.mpob.gov.my/publications/jopr15n2-Robiah-p.pdf>

1.4.3 Purificación de la base biolubricante. Terminado el tiempo de la síntesis de la base biolubricante, se procedió a la neutralización del catalizador. Para esta etapa se permitió el enfriamiento de la base biolubricante hasta los 80°C y se calentaron 30 ml de agua acidulada con 2,1 ml de HCl a 37% hasta la misma temperatura. Cuando las 2 partes lograban la misma temperatura, se mezclaron con agitación magnética por un tiempo de 5 min. La mezcla fue luego depositada en un embudo de decantación de 250ml en donde se dejó por al menos 2 horas. La fase acuosa fue retirada y descartada y se aprovechó la fase superior, es decir, la fase rica en éster (monoéster, diéster, triéster de ricinoleatos), la cual fue sometida luego a una rotoevaporación para retirar residuos de agua a condiciones de 90 mbar, 80 rpm y 60°C por un tiempo de 60 min. Por último, para terminar de retirar las trazas de agua, se agregó sulfato de sodio anhidro como absorbente, en una relación de 1%p/p de la muestra y se filtró al vacío.

En la Figura 6 puede observarse el diagrama de flujo del proceso de síntesis de la base biolubricante empelando el biodiésel previamente sintetizado.

Figura 6. Diagrama de flujo del proceso de síntesis de la base biolubricante.



1.4.4 Caracterización de la base biolubricante. Un lubricante debe cumplir con ciertos requerimientos para poder operar de modo óptimo. Entre las funciones de los lubricantes en general se encuentra la protección de la oxidación de la maquinaria y permitir que las piezas en contacto se deslicen disminuyendo su desgaste. Por ello, era importante que el biolubricante de este proyecto demostrara estabilidad oxidativa a medida que se aumentaba la temperatura y el índice de viscosidad. Cuanto mayor es el índice menor es la variación de la viscosidad con la temperatura y viceversa. El índice se determina midiendo la viscosidad del aceite a 40°C y 100°C y comparándolas con aceites de referencia a los cuales se les asignó arbitrariamente los índices 0 y 100 respectivamente²⁷.

Para el estudio de la estabilidad térmica del biolubricante se realizó un análisis termogravimétrico (TGA) con la finalidad de identificar las pérdidas de peso del material en función de la temperatura. La prueba se realizó empleando una rampa de calentamiento de 10°C/min desde temperatura ambiente hasta 500°C y a una atmósfera de aire, esto último con el fin de observar el comportamiento de la base biolubricante en presencia de oxígeno.

Se realizó una prueba de calorimetría diferencial de barrido (DSC), con el objetivo de observar los cambios de fase de la muestra, el punto de cristalización y complementar la información del TGA para la estabilidad del material en función de la temperatura. Este análisis se realizó en atmósfera de aire y en dos partes: en la primera se llevó la muestra a una temperatura de 50°C y se aplicó una isoterma durante 5 minutos para luego llevarla a una temperatura de -80°C en una rampa de 10°C/min y así conocer su punto de cristalización; en la segunda etapa se llevó la muestra de temperatura ambiente (22°C) hasta 500°C con una rampa de 10°C/min.

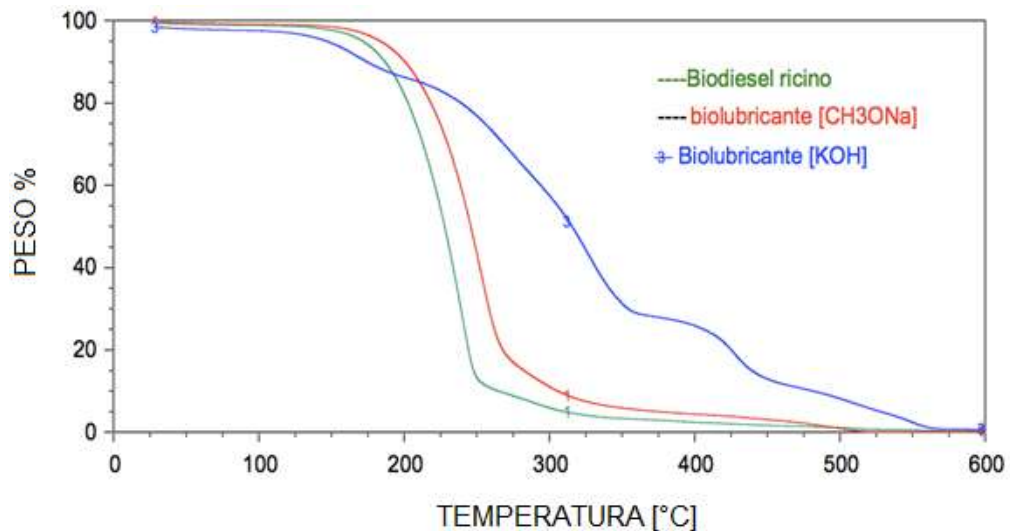
²⁷ LUBRICACION Y LUBRICANTES, Centro Técnico Shell. [Consultado 18 de octubre de 2018].p.7. Disponible en: http://www.maquina.org.ar/images/descargables/Curso_lubricantes.pdf

La última caracterización realizada fue empleando un viscosímetro, en el que se midió la viscosidad a 40°C y a 100°C, con el fin de determinar el índice de viscosidad.

2. ANALISIS Y RESULTADOS.

De acuerdo al diseño de experimentos, una de las variables a estudiar fue la influencia del tipo de catalizador en la reacción de transesterificación del biodiésel con Trimetilolpropano. Los dos catalizadores que se usaron fueron el metóxido de sodio y el hidróxido de potasio. Para la determinación de la influencia del catalizador, se analizaron por termogravimetría TGA las bases biolubricantes sintetizadas según el diseño de experimentos de la Tabla 3, ver Figura 7.

Figura 7. Análisis termogravimétrico para una muestra de biodiésel y dos bases biolubricantes de relación molar biodiésel:TMP de 3:1, sintetizadas con diferente catalizador.



El objetivo al realizar los termogramas TGA fue de determinar la conversión en cada una de las muestras. Para ello, se observó el porcentaje de masa perdido de cada muestra a medida que aumentaba la temperatura. Estas muestras también se compararon con el termogramas TGA del biodiésel de ricino, el cual es la materia prima base.

El cálculo de la conversión se hizo respecto al biodiésel con base en el porcentaje de masa consumido de este reactivo. En la Tabla 4, se reportan los valores de conversión para las muestras sintetizadas. Puede observarse la influencia que ejerce el catalizador sobre la conversión de la reacción, puesto que con KOH se

obtuvieron las mejores conversiones. De hecho, la relación molar con mejor conversión de la reacción con KOH, es decir, la 3:1 (conversión del 77.78%) es casi 5 veces mayor que la conversión lograda con metóxido de sodio.

Tabla 4. Valores de conversión para diferentes catalizadores. Ver anexo (C)

Catalizador	Metóxido de sodio (CH ₃ ONa)			Hidróxido de potasio (KOH)		
	3:1	4:1	6:1	3:1	4:1	6:1
Relación molar	3:1	4:1	6:1	3:1	4:1	6:1
Conversión (%)	15.31	16.87	14.45	77.78	60.47	55.32

De acuerdo a las conversiones reportadas en la Tabla 4, se decidió seguir el desarrollo de la presente investigación con las bases lubricantes obtenidas empleando KOH como catalizador. Por su baja conversión, las muestras obtenidas con metóxido de sodio se descartaron para las pruebas posteriores de caracterización.

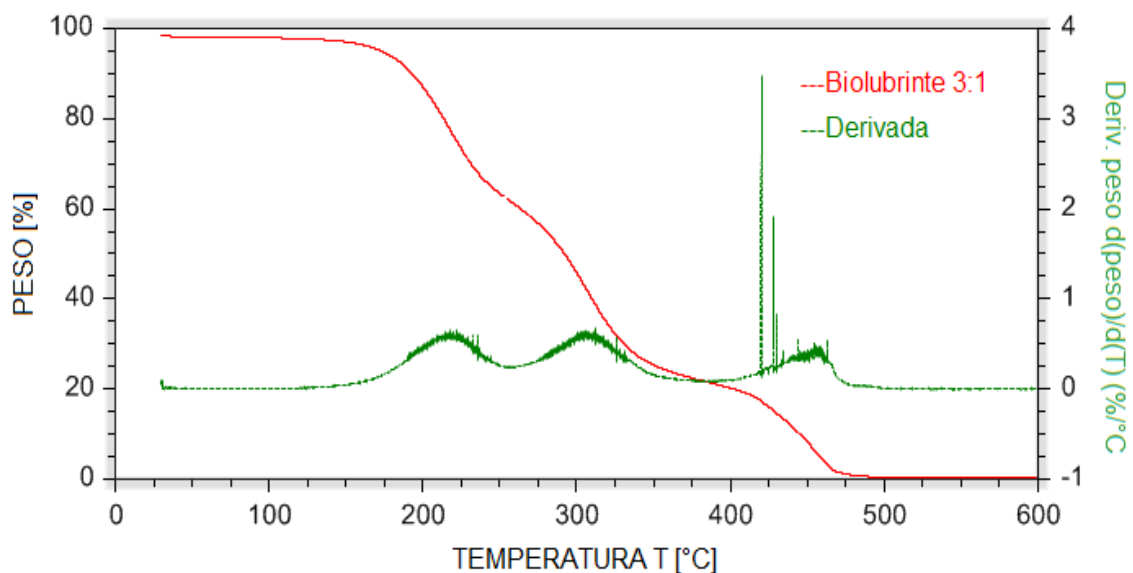
En la Figura 7 también puede observarse que para el biolubricante sintetizado con catalizador KOH hay dos depresiones en la curva, una entre los 200°C y 225°C, otra entre los 350°C y 375°C. Estos puntos obedecen a los cambios de fase que sufre la mezcla a medida que aumenta la temperatura. La primera pérdida de peso se atribuye al biodiésel sin reaccionar que según la literatura se reporta en aproximadamente los 180°C²⁸, sin embargo, las fuerzas de atracción entre las componentes de la mezcla, como los monoácidos, pueden mover su punto de ebullición debido a su similitud en el peso molecular, formando un azeótropo. La segunda curva que se observa en las gráficas obedece al cambio de fase de los diácidos de ricino y el TMP sin reaccionar, por lo cual lo siguiente a esa depresión

²⁸ Metil ricinoleate. Chemical book. [En línea]. [Consultado el 17 de octubre de 2018]. Disponible en: https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB0380980.htm

es el porcentaje de masa que corresponde a los triaciles de ricino y la cantidad en porcentaje de masa da noción directa sobre cuál fue la reacción con mayor conversión.

En la Figura 8 se muestra una gráfica de TGA Y derivada sobrepuestas las cuales coinciden en los puntos de cambios de fase.

Figura 8. Análisis de termogravimetría y su derivada sobre puestos de la base biolubricante sintetizada con catalizador KOH



Para medir la viscosidad de la muestra se utilizó un viscosímetro SVM 3000, el cual se programó para medir a 40 °C y a 100°C para la determinación del índice de viscosidad²⁹. De manera automática el equipo calculó la viscosidad a ambas temperaturas y su índice de viscosidad. Los datos medidos se reportaron en la Tabla 5. Adicionalmente se conoce que por literatura el índice de viscosidad se calcula según la norma ASTM D 2270³⁰

²⁹ LUBRICACION Y LUBRICANTES, Centro Técnico Shell.[Consultado 18 de octubre de 2018].p.6. Disponible en: http://www.maquinaval.org.ar/images/descargables/Curso_lubricantes.pdf

³⁰ ASTM, D. Standard practice for calculating viscosity index from kinematic viscosity at 40 and 100° C. ASTM Standard D 2270, Annual Book of ASTM Standards, 2004.

Tabla 5. Valores de viscosidad e índices de viscosidad del aceite de ricino, biodiésel de ricino y la base biolubricante. (Ver anexo D)

Muestra	Viscosidad a 40°C (mm²/s)	Viscosidad a 100°C (mm²/s)	Índice de viscosidad
<i>Biodiésel</i>	19,887	3,6738	40,1
<i>Aceite de ricino</i>	245,12	17,18	86,1
<i>Biolubricante</i>	221,91	17,68	84,2

En la Tabla 5 se pueden comparar los valores de viscosidad de las 3 muestras, donde a 40°C se demuestra el alto índice de viscosidad del biolubricante sintetizado en este trabajo en comparación con el biodiésel de ricino. Por esta razón el biodiésel de ricino no se puede usar como biolubricante, pues al tener un bajo índice de viscosidad señala que su viscosidad varía notablemente en el rango de temperatura de operación norma de un motor.

Según la Tabla 6 y tabla 7, el lubricante se clasifica como un lubricante SAE 90 o como ISO 220 respectivamente.

Tabla 6. Rangos de viscosidades para la clasificación de los lubricantes SAE.

Grado de viscosidad SAE	Temperatura máxima para una viscosidad de 150,000 cP (°C) ASTM D 2983	Viscosidad cinemática Mínima * (cSt) a 100°C ASTM D 445	Viscosidad cinemática máxima (cSt) a 100°C
70W	-55°C	4.1	-
75W	-40°C	4.1	-
80W	-26°C	7.0	-
85W	-12°C	11.0	-

80	-	7.0	<11.0
85	-	11.0	<13.5
90	-	13.5	<18.5
110	-	18.5	<24.0

Tomado y modificado de WIDMAN INTERNATIONAL. <https://www.widman.biz/Seleccion/j306.html>.

Tabla 7. Rangos de viscosidades para la clasificación de los lubricantes ISO.

Grado ISO	Viscosidad Cinemática Media cSt@40°C	Límite Viscosidad cSt@40°C Mínima	Límite Viscosidad cSt@40°C Máxima
VG2	2.2	1.98	2.42
VG3	3.2	2.88	3.52
VG5	4.6	4.14	5.03
VG7	6.8	6.12	7.48
VG10	10.0	9.00	11.0
VG15	15.0	13.50	16.50
VG22	22.0	19.80	24.20
VG32	32.0	28.80	35.20
VG46	46.0	41.40	50.60
VG68	68.0	61.20	74.80
VG100	100.0	90.00	110.00
VG150	150.0	135.00	165.00
VG220	220.0	198.00	242.00
VG320	320.0	288.00	352.00
VG460	460.0	414.00	506.00

Tomado y modificado de: Lubricantes PDVSA. Disponible en:

<http://www.lubricantespdv.com.ec/pdf/industrial/inf-gral/Pg%20120%20Sistema%20ISO%20de%20clasificacion%20segun%20viscosidad.pdf>;

Se procede a comparar el índice de viscosidad de la base biolubricante sintetizada en este trabajo con lubricantes comerciales para determinar la competitividad del lubricante en el desempeño básico, como se muestra en la Tabla 8.

Tabla 8. Viscosidades e índices de viscosidad de aceites lubricantes comerciales y la base biolubricante.

Marca de aceite lubricante	Viscosidad a 40°C (cSt)	Viscosidad a 100°C (cSt)	Índice de viscosidad
MOBIL	220	30,4	180
SHELL	220	19,4	100
TEXACO	209	20,2	112
BIOLUBRICANTE	221,91	17,68	84,2

Tomado de fichas técnicas SHELL³¹, MOBIL³², TEXACO³³.

Es fácil ver la ventaja que existe entre los índices de viscosidad de los lubricantes comerciales sobre el biolubricante aquí sintetizado, pues entre mayor sea el índice de viscosidad, el lubricante puede ser usado en un mayor rango de temperaturas. Sin embargo, hay que tener en cuenta la composición de cada uno de ellos, a los cuales ya se les han agregado aditivos para mejorar sus propiedades mecánicas y su estabilidad química, mientras que la base biolubricante de este trabajo no ha recibido ninguno otro tipo de tratamiento.

Entre los tipos de aditivos que se le agregan a las bases lubricantes están los poliésteres y los hidrocarburos, con el fin de mejorar su índice de viscosidad³⁴. Estos aditivos no son biodegradables por lo que son considerados contaminantes. Por su parte, la base biolubricante a partir de aceite de ricino tiene un índice de viscosidad bastante bueno para no tener ningún tipo de aditivo, lo que la hace potencialmente competitiva en el rendimiento y también amigable con el medio ambiente.

³¹ Ficha técnica Shell. Disponible en [http://www.shellbahia.com.ar/estaciones/fichas_tecnicas/110/GPCDOC_Local_TDS_Argentina_Shell_Omala_S2_G_220_\(es-AR\)_TDS.pdf](http://www.shellbahia.com.ar/estaciones/fichas_tecnicas/110/GPCDOC_Local_TDS_Argentina_Shell_Omala_S2_G_220_(es-AR)_TDS.pdf)

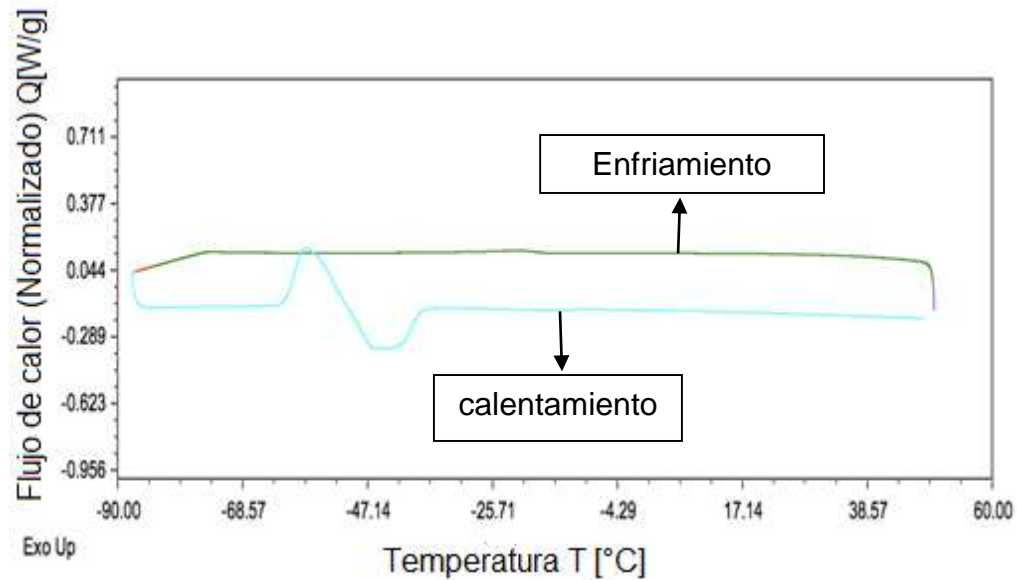
³² Ficha técnica Mobile. Disponible en <https://www.mobil.com.mx/es-mx/industrial/Lubricants/Products/Mobil-SHC-Gear-220>

³³ Ficha técnica Texaco. Disponible en <http://www.lubricantestexaco.com.uy/sites/default/files/Lubricating%20Oil%20FM.pdf>

³⁴ DE VITA, Yiovanina. Aditivos para lubricantes para motores a gasolina. Laboratorio de formación, interfaces, reología y procesos. Mérida: Universidad de los andes. Facultad de ingeniería. 2015, p.18. Disponible en: <http://www.firp.ula.ve/archivos/cuadernos/S831B.pdf>

Otra propiedad que se determinó en este trabajo fue el punto de cristalización de la base lubricante, pasando la muestra por calorimetría diferencial de barrido (DSC) y enfriándolo hasta observar el cambio de fase. Lo anterior puede observarse en la Figura 9.

Figura 9. Termograma DSC Biolubricante sintetizado con KOH y razón molar 3:1



Esta característica brinda una idea del rango de temperaturas en las que se puede usar la base biolubricante, pues entre menor sea la temperatura del punto de cristalización, indicaría que puede ser usado en operaciones a bajas temperaturas. El pico que se observa en la Figura 9 señala un cambio de fase el cual correspondería a la característica de estudio. Para la base biolubricante tenemos entonces que la temperatura de cristalización es -57°C , por ello se puede afirmar que esta puede ser usada en zonas frías, reduciendo el riesgo de formación de cristales o escamas en las paredes de los equipos.

3. CONCLUSIONES

Se determinó que la relación molar Biodiésel:TMP que favorece la conversión de la transesterificación es de 3:1. También se evidenció que el tipo de catalizador tiene un mayor efecto sobre la conversión en la reacción de transesterificación y se comprobó que la síntesis catalizada con hidróxido de potasio obtiene la mayor conversión que con metóxido de sodio.

La base biolubricante obtenida demostró que su índice de viscosidad mejora considerablemente en comparación con el biodiésel de ricino, lo que le permite un rango de temperaturas de operación más amplio y por ello aumenta su campo de aplicación.

En comparación con los aceites lubricantes comerciales de origen mineral, la base biolubricante tiene un bajo índice de viscosidad, por lo que hace necesario tratarla y utilizar aditivos que mejoren sus características físicas y mecánicas, con el fin de hacerla competente en el mercado en eficiencia y desempeño.

El punto de cristalización de la base biolubricante se encuentra a -57°C y su primera curva de termogravimetría se encuentra a los 200°C , lo que la convierte en una potencial base biolubricante, con buena estabilidad térmica y oxidativa, sin olvidar que además no es contaminante al medio ambiente, convirtiéndose en una posible alternativa en el mercado.

4. RECOMENDACIONES

Realizar un estudio de optimización de variables en la síntesis de la base biolubricante, modificando factores de temperatura y presión.

Aplicar pruebas de cromatografía líquida acoplada a masas para identificar la composición de la base biolubricante y el rendimiento de la reacción de síntesis.

Elaborar un proceso de purificación de la base biolubricante, en el que se pueda retirar los reactivos que quedaron sin reaccionar, ácidos grasos presentes en la mezcla y los glicéridos de transición.

Realizar un estudio de reología y lubricidad para comparar con propiedades físicas de lubricantes comerciales.

Diseñar un análisis económico que relacione los costos de producción de la base biolubricante con los precios actuales del mercado y así empezar a visualizar su viabilidad.

BIBLIOGRAFÍA

ASKEW Melvyn F. Biolubricants market data sheet IENICA. 2004. p.3

ASTM, D. Standard practice for calculating viscosity index from kinematic viscosity at 40 and 100° C. ASTM Standard D 2270, Annual Book of ASTM Standards, 2004.

COLOMBIANA. Norma Técnica. NTC 218. (16 de junio de 1999). grasas y aceites vegetales y animales determinación del índice de acidez y de la acidez. Bogotá D.C. p. 8-10.

COLOMBIANA, Norma Técnica. NTC 5585 (26 de marzo de 2008). Etiquetas ambientales tipo I. Sello ambiental colombiano. Criterios para aceites lubricantes para motores de dos tiempos a gasolina. 2008. p.7

DA SILVA, Nivea de Lima. *Otimização Das Variáveis De Processo Da Transesterificação (etanolise) Do Oleo De Mamona: Produção De Biodiesel*. Dissertação de Mestrado apresentada . Campinas: Universidade Estadual De Campinas. Faculdade de Engenharia Química,2003, p.11

DA SILVA, Nívea de Lima. *PRODUÇÃO DE BIODIESEL: PROCESSO E CARACTERIZAÇÕES*.Tese de Doutorado apresentada. Campinas: Universidade Estadual De Campinas. Faculdade de Engenharia Química,210, p.32

DE VITA, Yiovanina. Aditivos para lubricantes para motores a gasolina. Laboratorio de formación, interfaces, reología y procesos. Mérida: Universidad de los andes. Facultad de ingeniería. 2015, p.18. Disponible en: <http://www.firp.ula.ve/archivos/cuadernos/S831B.pdf>

EUROPEA, Comunidad. Decisión de la comisión del 23 de junio de 2011 por la que se establecen los criterios ecológicos para la concesión de la etiqueta de la UE a los lubricantes. Diario oficial de las Comunidades Europeas, 2011, p.1-6.

EUROPEA, Comunidad. Reglamento (CEE) No 880/92 del Consejo de 23 de marzo de 1992 relativo a un sistema comunitario de concesión de etiqueta ecológica. Diario oficial de las Comunidades Europeas, 1992, vol. 50, p. 1-7.

Ficha técnica Mobile. Disponible en <https://www.mobil.com.mx/es-mx/industrial/Lubricants/Products/Mobil-SHC-Gear-220>

Ficha técnica Shell. Disponible en [http://www.shellbahia.com.ar/estaciones/fichas_tecnicas/110/GPCDOC_Local_TD_S_Argentina_Shell_Omala_S2_G_220_\(es-AR\)_TDS.pdf](http://www.shellbahia.com.ar/estaciones/fichas_tecnicas/110/GPCDOC_Local_TD_S_Argentina_Shell_Omala_S2_G_220_(es-AR)_TDS.pdf)

Ficha técnica Texaco. Disponible en <http://www.lubricantestexaco.com.uy/sites/default/files/Lubricating%20Oil%20FM.pdf>

FREEDMAN, B, PRYDE, E. H y MOUNTS, T. L. Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. [En línea]. *Journal of the American Oil Chemists Society*. vol. 61(10), p. 1638-1643. Disponible en <https://link.springer.com/article/10.1007/BF02541649>

HEIDOLPH, Research made easy. Operating instructions. 2009. p. 72. Disponible en: https://nano.tbzmed.ac.ir/Uploads/User/40/Instruction,%20guidelines%20and%20protocols%20of%20facilities/manual_hei_vap_value.pdf

KAMIL, Ruzaimah Nik Mohamad; YUSUP, Suzana. Modeling of reaction kinetics for transesterification of palm-based methyl esters with trimethylolpropane. [En

linea]. Agosto 15 de 2010, Bioresource technology. vol. 101, no 15, p. 5878.
Disponibile en
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852410003950>

KUMAR, Ashwani; SHARMA, Satyawati. Potential non-edible oil resources as biodiesel feedstock: an Indian perspective. [En línea]. Mayo de 2011. Renewable and Sustainable Energy Reviews. vol. 15(4), p. 1791-1800. Disponible en <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032110003898>

LOAIZA ROMERO, Francia Elena. Cinética de la reacción de transesterificación del aceite de Higuierilla en la obtención de biodiésel. Línea de Profundización: Ingeniería Ambiental. Manizales: Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ingeniería y Arquitectura. 2003. 2p.

LÓPEZ L, Luisa; BOCANEGRA, Jenny; MALAGÓN-ROMERO, Dionisio. Production of biodiesel from waste cooking oil by transesterification. [En línea]. Junio de 2015. *Ingeniería y Universidad*. vol. 19(1), p. 160. Disponible en http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0123-21262015000100008

LUBRICACION Y LUBRICANTES, Centro Técnico Shell.[Consultado 18 de octubre de 2018].p.6. Disponible en: http://www.maquinaval.org.ar/images/descargables/Curso_lubricantes.pdf

LUBRICACION Y LUBRICANTES, Centro Técnico Shell.[Consultado 18 de octubre de 2018].p.7. Disponible en: http://www.maquinaval.org.ar/images/descargables/Curso_lubricantes.pdf

LUNA, F. Murilo T. Studies on biodegradability of bio-based lubricants. [En línea]. December 2015. Tribology International. vol. 92, p. 301-306. Disponible en <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301679X15002923>

MANG, Theo. Encyclopedia of Lubricants and Lubrication. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2014. ISBN 978-3-642-22647-2.

Metil ricinoleate. Chemical book. [En línea]. [Consultado el 17 de octubre de 2018]. Disponible en: https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB0380980.htm

SABOYA, Rosana María, et al. Synthesis of biolubricants by the esterification of free fatty acids from castor oil with branched alcohols using cationic exchange resins as catalysts. [En base de datos en línea]. Octubre de 2017. Industrial Crops and Products, 104, 52-61 (Recuperado 10 de septiembre de 2018). Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926669017302480>

SALIMON, Jumat; SALIH, Nadia y YOUSIF, Emad. Biolubricant basestocks from chemically modified ricinoleic acid. [En línea]. Enero de 2012. Journal of King Saud University-Science. vol. 24(1), p. 11-17. Disponible en <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1018364710001230>

TORRENTES-ESPINOZA, G. Castor oil (*Ricinus communis*) supercritical methanolysis. [Base de datos en línea]. Diciembre 1 de 2017. Revista energy, 140, p. 426-435. (Recuperado 10 de septiembre 2018). Disponible en: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0360544217314974>

WAGNER, Helena; LUTHER, Rolf; MANG, Theo. Lubricant base fluids based on renewable raw materials: their catalytic manufacture and modification. [En línea]. 30 de noviembre de 2001. Applied Catalysis A: General. vol. 221(1-2), p. 429-

442.Disponible

en

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0926860X01008912>

WILLING, Andreas. Lubricants based on renewable resources ± an environmentally compatible alternative to mineral oil products. [En base de datos en línea]. abril de 2001. *Chemosphere*, 43 p 89-98. (Recuperado 10 de septiembre de 2018).

Disponible en:

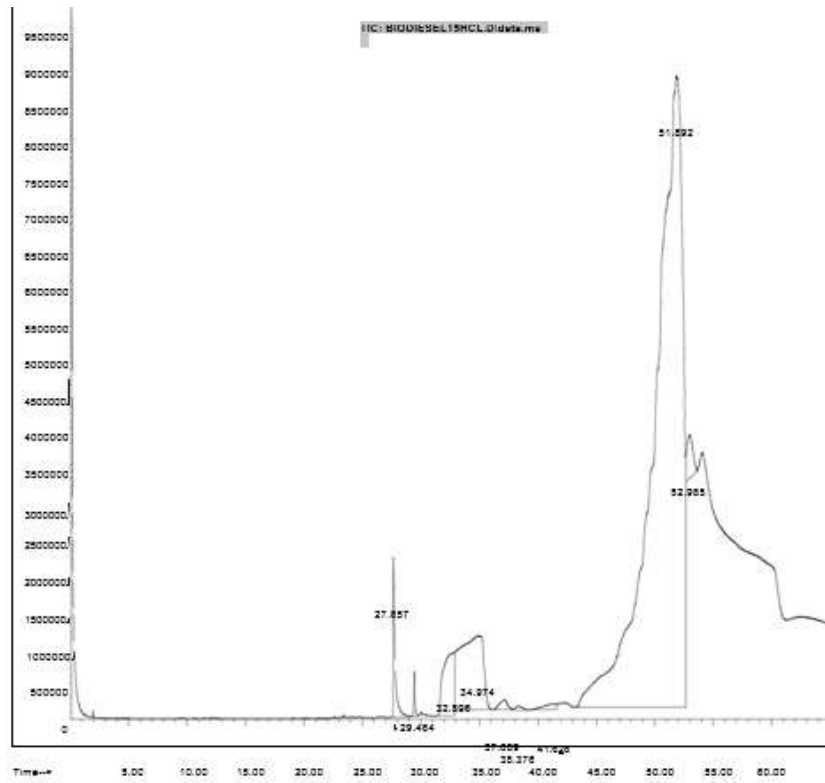
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653500003283>.

YUNUS, Robiah, et al. Preparation and characterization of trimethylolpropane esters from palm kernel oil methyl esters. [En línea]. 2 Diciembre 2003. *Journal of Oil Palm Research*.vol. 15(2), p.47.Disponible en <http://palmoilis.mpob.gov.my/publications/jopr15n2-Robiah-p.pdf>

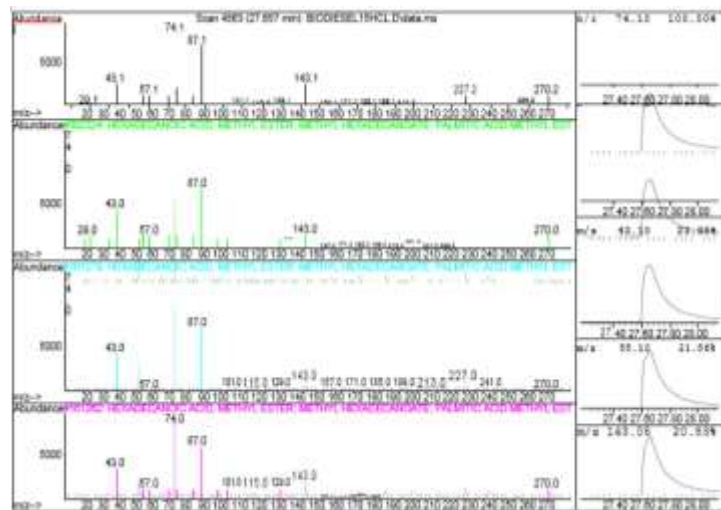
ANEXOS

Anexo A. Cromatografía de gases acoplada a masas realizada a el biodiésel

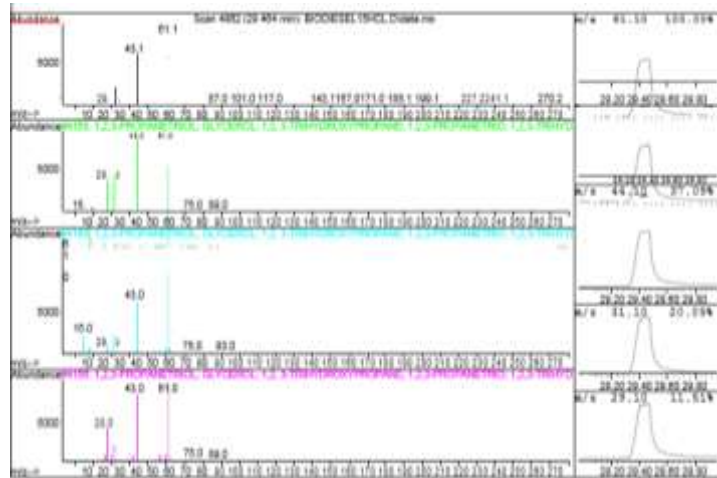
a)



b)

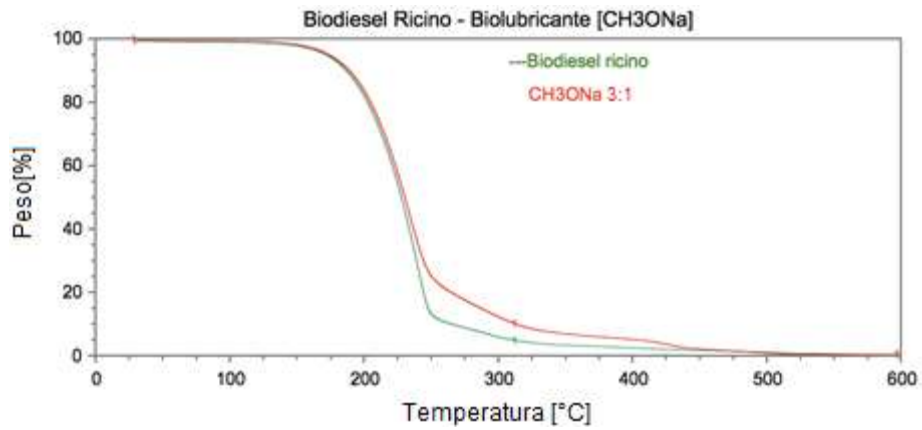


c)

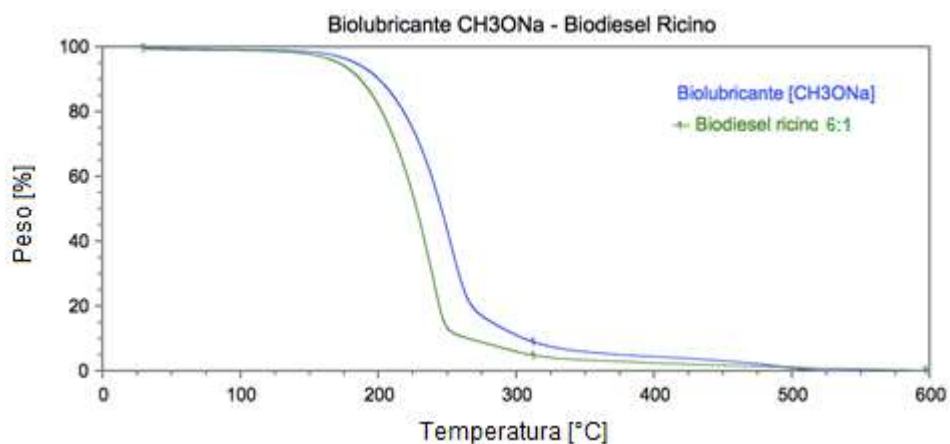


Anexo B. Termograma de biodiésel y de biolubricante con catalizador CH₃ONa. a) Relación molar 6:1. b) Relación molar 4:1. c) Relación molar 3:1.

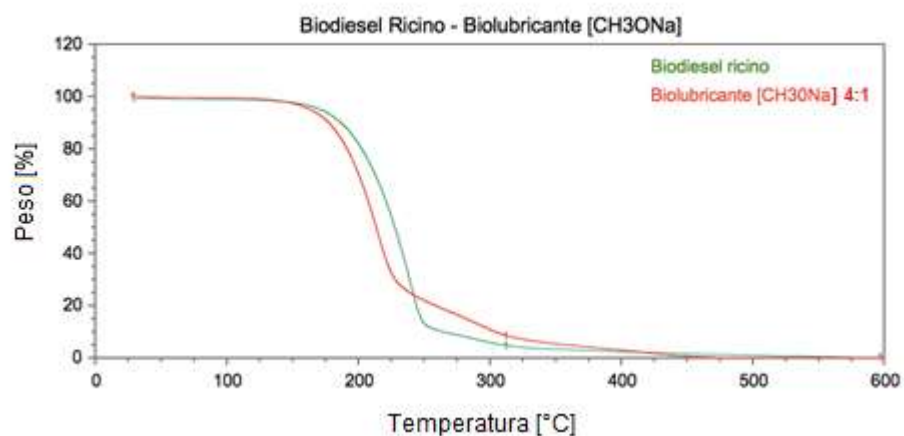
a)



b)



c)



Anexo C. Cálculo y determinación de los valores de conversión a partir de los termogramas.

Para evaluar el porcentaje de biodiésel sin reaccionar al final de la reacción, se tomó el primer punto de inflexión de los termogramas. Dicho valor se le restó al porcentaje total. Por tanto, los valores máxicos de biodiésel fueron los que se reportan en la siguiente tabla.

Catalizador	Metóxido de sodio (CH ₃ ONa)			Hidróxido de potasio (KOH)		
	3:1	4:1	6:1	3:1	4:1	6:1
Relación molar	3:1	4:1	6:1	3:1	4:1	6:1
% p/p de biodiésel sin reaccionar	72.17	73.44	78.87	9.7	29.83	38

Conversión (%)	15.31	16.87	14.45	77.78	60.47	55.32
----------------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

El cálculo del porcentaje de biodiésel que reaccionó se realizó con las siguientes ecuaciones.

$$Bi = (Pm * Rm) / (Pm * Rm + PM)$$

$$B = Bi - Bf$$

Donde:

Bi: porcentaje de masa de biodiésel al inicio de la reacción.

Pm: peso molecular del biodiésel

Rm: relación molar del biodiésel

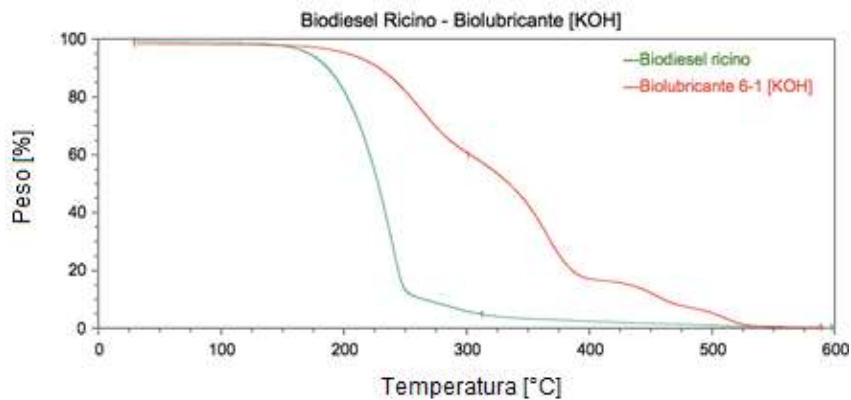
PM: peso molecular del TMP

B: porcentaje de biodiésel que reaccionó

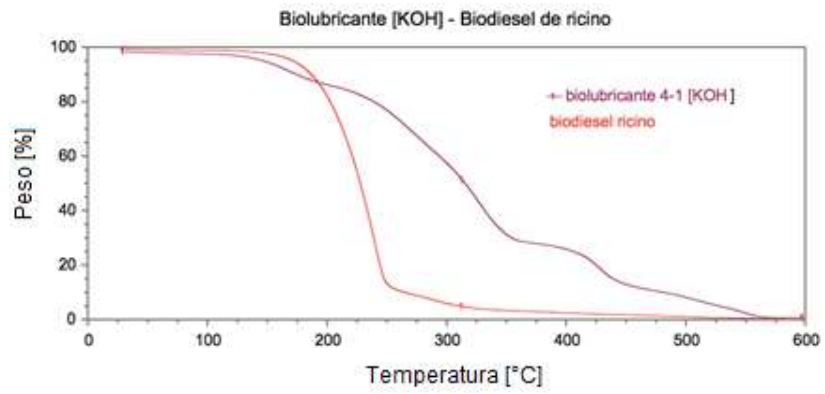
Bf: porcentaje de biodiésel que se reportó sin reaccionar.

Anexo D Termograma de biodiésel y de biolubricante con catalizador KOH. a) relación molar 6:1. b) relación molar 4:1. c) relación molar 3:1.

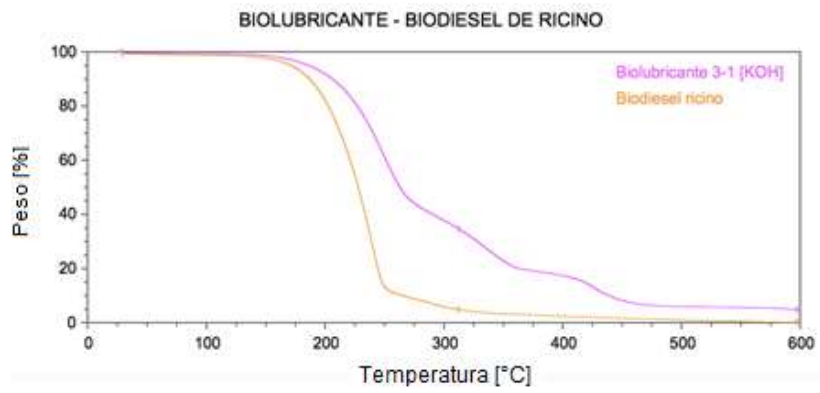
a)



b)



c)



Anexo E. Pruebas de Viscosidad e Índice de Viscosidad. a) Aceite de Ricino. b) Biodiésel de Ricino. c) Base Biolubricante

a)



b)



c)

