Reg. 56772

11. Ingeniería de procesos para obtención de productos de valor agregado a partir del aceite de higuerilla.

Orrego C.E[1]
Cardona C. A.[2]
Sánchez C.A.[2]
Rincón L.E.[2]

Resumen

Existen evidencias arqueológicas de su cultivo en Egipto, en donde su aceite era aprovechado como combustible para las lámparas. En los países en donde hay explotación comercial de higuerilla su comercialización puede hacerse desde la forma más simple en racimos o semillas, como producto intermedio (aceite crudo o refinado) o mediante su transformación a productos de alto valor. El aceite industrial también puede ser obtenido de la torta resultante de la extracción del aceite medicinal (Gama de Macedo, 2006). La extracción de la semilla rinde 37.5 kg de aceite y genera 37.5 kg de torta para un rendimiento neto Aceite/fruto de 37.5%. La química del aceite de higuerilla se basa en su alto contenido de ácido ricinoleico y la funcionalidad que presenta esta sustancia en tres puntos de su molécula (Ogunniyi, 2006). Para el caso de países con industrias petroquímicas pequeñas o débiles, el aceite de higuerilla tiene un potencial muy interesante como fuente de productos químicos con la ventaja adicional de ser una materia prima renovable. El cultivo de la higuerilla tiene grandes posibilidades de generar empleo rural sin agredir el medio ambiente. Tal como se mencionó, el aceite de higuerilla como materia prima para biodiesel presenta menores ventajas económicas en relación con el aceite de palma. Sin embargo, teniendo en cuenta la facilidad de mezcla del aceite de higuerilla con los alcoholes, esta materia prima podría utilizarse como parte de mezcla de aceites para facilitar la homogenización de la mezcla líquida en la etapa de transoesterificación o para mejorar las características técnicas del biodiesel producido de esa manera. El aceite de higuerilla es una materia prima interesante para la producción de biocombustibles.

Palabras clave: Agroenergía, biocombustibles.

Introducción

La higuerilla *Ricinus Communis L.* es originaria de África. Existen evidencias arqueológicas de su cultivo en Egipto, en donde su aceite era aprovechado como combustible para las lámparas.

En Europa los principales países productores de aceite son: Alemania, Francia, Italia, Bélgica y Austria, la totalidad de la producción se consume en su propio mercado; de otro lado, la producción mundial tanto de semilla (490.000 Toneladas), como de aceite (340.000 Toneladas) se localiza principalmente en India, China y Brasil, su producción corresponde al 93% del mercado mundial. El comercio se ha dirigido hacia la Unión Europea y Estados Unidos, quienes lo utilizan en más de 80% para la fabricación de aceite modificado. A nivel Latinoamericano, Ecuador, Brasil, Paraguay y Bolivia han iniciado programas sobre la base de plantaciones del cultivo, con rendimientos de alrededor de 1.000 a 1.200 kg/ha.

1 Departamento de Física y Química, Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales.
2 Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales.

En Colombia se conocen tres tipos de higuerilla: variedades enanas, las cuales crecen hasta una altura de 1.6 m, variedades medianas, en donde la altura va desde 2 hasta 5 m y las variedades altas, con una altura entre 2 y 10/m. La variedad alta corresponde a plantas nativas que no son muy utilizadas comercialmente, debido a que su tamaño disminuye la producción del aceite por hectárea. En el país se han encontrado plantas silvestres entre los 0 y 2.800 msnm, y actualmente no se encuentran cultivos tecnificados.

Dentro de la industria procesadora nacional se registran seis empresas con instalaciones para procesar la semilla de higuerilla, concentrándose en los departamentos del Cauca, Valle del Cauca y Antioquia; las empresas son relativamente pequeñas, su capacidad oscila entre 300 y 1.800 toneladas de semilla anualmente (Franco, G., 2007).

En la ecorregión del Eje Cafetero la higuerilla crece en forma silvestre. Con alguna periodicidad se propone la explotación económica de este material; recientemente se ha planteado la utilización de este material como agronegocio (Zuleta, 2005), como material promisorio para el control de la erosión (Escobar, 2006) o como cultivo complementario en proyectos de reforestación (Orrego y col., 2006).

El proceso de extracción del aceite

En los países en donde hay explotación comercial de higuerilla, su comercialización puede hacerse desde la forma más simple en racimos o semillas, como producto intermedio (aceite crudo o refinado) o mediante su transformación a productos de alto valor. El método utilizado para extraer el aceite puede ser a presión, en frío o en caliente, o extracción por solvente. En el caso de aceite medicinal, el prensaje de las semillas se hace en frío, obteniéndose aceite limpio, incoloro y brillante, libre del alcaloide tóxico ricina, con baja acidez e impurezas. El aceite medicinal todavía debe pasar por los procesos de refinación y neutralización para que se le pueda retirar totalmente la acidez e impurezas. Para la extracción del aceite industrial se puede usar el prensado en frío o en caliente, preferencialmente este último, de las semillas completas, obteniéndose aceite standar limpio, brillante, con una acidez máxima de 1% y 0,5% de impurezas y humedad, luego de refinado. El aceite industrial también puede ser obtenido de la torta resultante de la extracción del aceite medicinal (Gama de Macedo, 2006). En la Tabla 1 se muestran las características de los diferentes tipos de aceite de higuerilla mencionados.
Las tortas obtenidas de la primera operación de prensado, sea del proceso de aceite medicinal o industrial, son trituradas y puestas en contacto con un solvente, calentadas y nuevamente prensadas para obtener aceite comercial cuyos contenidos de acidez y de impurezas, después del refinado, no deben superar 3 y 1%, respectivamente. Entre los solventes que se utilizan en este tipo de extracción están el hexano, el heptano y el éter de petróleo.

Tabla 1. Algunas características de aceites de higuerilla (Ogunniyi, 2006)

Propiedades	Aceite obtenido por prensado en frío	Aceite obtenido por extracción con solventes	Aceite de higuerilla deshidratado
Densidad relativa	0.961-0.963	0.957-0.963	0.926-0.937
Valor ácido	3	10	6
Índice de yodo	82-88	80-88	125-145
Índice de saponificación	179-185	177-182	185-188

El proceso de refinación se hace mediante filtros prensa en donde se obtienen tortas, que luego de molidas se usan como fertilizante rico en nitrógeno. Para que este subproducto sea usado como alimento para animales (tiene un contenido proteico entre 32 y 40%) se requiere eliminar los residuos de ricina; puesto que tal proceso es complejo y costoso, usualmente se prefiere utilizarlo como fertilizante. Se han reportado algunos métodos para la detoxificación de la torta que involucran tratamientos con amoniaco, soda cáustica, cal y calor (Kirk-Othmer, 1979;Horton and Williams, 1989). Cuando se hace tratamiento con vapor de la torta la ricina es detoxificada y el alergeno inactivado.

De acuerdo con (Almeida y Col. 2006), de 100 kg del fruto de la higuerilla se obtienen 75 kg de semilla y 25 de cáscaras. La extracción de la semilla rinde 37.5 kg de aceite y genera 37.5 kg de torta para un rendimiento neto aceite/fruto de 37.5%. Sin embargo, según Cohen (2006), este último factor es de 47.1%, mientras que un reporte de la empresa India Karvy Com Trade Ltd. (2006), menciona factores de 48% teórico y 42% efectivo, luego de un proceso comercial de extracción . Esto es explicable teniendo en cuenta la variación en contenido de aceite de los materiales y la eficiencia del proceso de extracción.

Aprovechamiento integral de la higuerilla

Los residuos del cultivo han sido aprovechados en forma completa. Así, las hojas del higuerillo se han usado como alimento del gusano de seda o, mezcladas con forraje, para aumentar la producción de leche de las vacas. De los tallos se puede fabricar papel o fibras (Gama de Macedo, 2006). Como se aprecia en la Figura 1, el aprovechamiento integral de la higuerilla incluye no sólo el proceso de extracción descrito y el uso de los residuos de estas operaciones, sino que sus productos transformados abarcan una gran variedad de aplicaciones industriales, medicinales y farmacéuticas. En la Tabla 2 se relacionan algunos de los usos de los materiales que se pueden obtener del aprovechamiento integral de la higuerilla.

Figura 1. Diagrama del aprovechamiento integral de la Higuerilla

Tabla 2. Algunos usos del aceite de higuerilla y sus derivados

Sector de uso	Producto
Agricultura	Fertilizante orgánico Semillas híbridas
Alimentario	Semillas con contenido de aceite entre 35 y 55% Recipientes para alimentos Surfactantes Aditivo reductor de viscosidad Ésteres de aceite de higuerilla
Productos químicos para textiles	Materiales para terminados textiles Ayudas de tinturado Nylon, fibras sintéticas y resinas Detergentes sintéticos Surfactantes Agentes de humedecimiento de pigmentos
Industria papelera	Antiespumante Aditivo a prueba de agua
Plásticos y caucho	Nylon 11 Películas plásticas Adhesivos Resinas sintéticas Plastificantes Polioles
Perfumería	Heptaldehido Ácido heptamoico Ácido undecilénico Alcohol heptílico Heptoato de etilo Acetato de heptilo
Cosméticos[2] Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional de Colombia sede Manizales.	Labiales Tónicos capilares Champús Brillos Aceite de higuerilla Emulsificantes Ésteres de aceite de higuerilla Ácido undecilénico Desodorantes Cera
Electrónica y telecomunicaciones	Polímeros Poliuretanos Aislamientos Aceite de higuerilla Ésteres de aceite de higuerilla Polioles
Farmacéutica	Antihelmíntico Anticaspa Antitusivo Catártico Emoliente Emulsificante Encapsulante Expectorante Laxativo y purgante Glicerina Aceite de higuerilla Ácido undecilénico Undecilenato de zinc Anhídrido enántico Undecilenato de calcio Aceite de higuerilla hidrogenado

Pinturas y tintas	Pinturas Plastificantes y recubrimientos Barnices Lacas Removedores Aditivos dispersantes y humectantes Polioles Glicerina Poliamidas Resinas alquídicas Ácido ricinoleico Agente tixotrópico Aceite de higuerilla deshidratado Todos los grados de aceite de higuerilla
Lubricantes	Grasa lubricante Lubricantes para aviones Lubricantes para jets Lubricantes para autos de carreras Fluidos hidráulicos Aditivos para lubricantes Agentes anticorrosion Ácido ricinoleico Aceite de higuerilla pardo Ácido heptanoico Aceite de higuerilla hidrogenado Ceras hidroxi-amídicas Ácido 12 hidroxi-esteárico Ácido sebácico
Otros	Sellante Componentes de vidrios de seguridad Aceites secantes Compuestos fungistáticos Jabones Sales metálicas

Aspectos químicos del aceite de higuerilla

La química del aceite de higuerilla se basa en su alto contenido de ácido ricinoleico y la funcionalidad que presenta esta sustancia en tres puntos de su molécula (Ogunniyi, 2006):

(1) El grupo carbóxilo que permite una amplia variedad de esterificaciones.
(2) El doble enlace o insaturación puede alterarse por hidrogenación, epoxidación o vulcanización.
(3) El grupo hidróxilo que puede acetilarse, alcoxilarse o ser removido por deshidratación para obtener una mayor instauración del material y obtener con ello un aceite semi-desecante. La reactividad de la posición hidroxilo puede usarse para que en un proceso pirolítico con fusión cáustica se obtengan productos de cadena más corta de interés comercial. El contenido en hidróxilos además se refleja en su densidad y viscosidad que es inusualmente alta para un aceite vegetal. Su presencia también explica su solubilidad en alcoholes, lo que facilita la reacción de producción de biodiesel de higuerilla, pues se puede hacer la reacción de transesterificación a temperatura ambiente.

La Tabla 3 resume estas y otras posibilidades de modificaciones químicas de este versátil aceite.

Tabla 3. Algunas reacciones del aceite de higuerilla

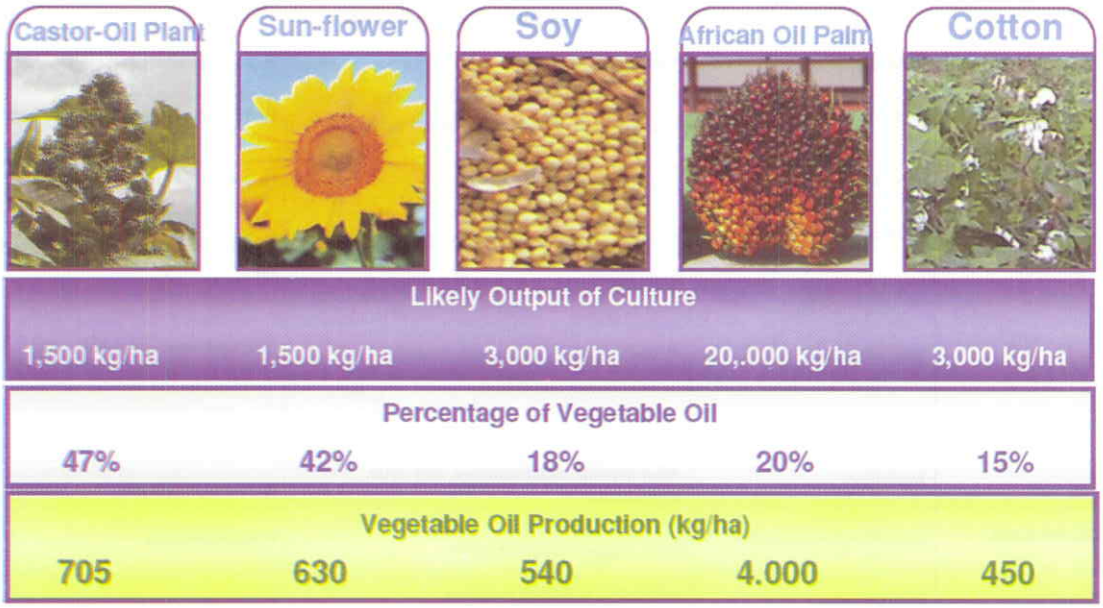
Various reactions of castor oil

	Nature of reaction	Added reactants	Type of products
Ester linkage	Hydrolysis	Acid, enzyme, or Twitchell reagent catalyst	Fatty acids, glycerol
	Esterification	Monohydric alcohols	Esters
	Alcoholysis	Glycerol, glycols, pentaerythritol, and other compounds	Mono- and diglycerides, molloglycols, etc..
	Saponifica tion	Alkalies, alkalies plus metallic salts	Soluble soaps, insoluble soaps
	Reduction	Na reduction	Alcohols
	Amidation	Alkyl amines, alkanolamines, and other compounds	Amine salts, amides
Double bond	Oxidation,polymerization	Heat, oxygen, crosslink agent	Polymerized oils
	Hydrogenation	Hydrogen (moderate pressur)	Hydroxystea rates
	Epoxidation	Hydrogen peroxide	Epoxidized oils
	Halogenation	Cl_2, Br_2, I_2	Halogenated oils
	Addition reactions	S, maleic acid	Polymerized ois, factice
	Sulphonation	H_2S0_4	Sulphonated oils
Hydroxyl group	Dehydration, hydrolysis, distillation	Catalyst (plus heat)	Dehydrated castor oil, octadecadienoic acid
	Caustic fusion	NaOH	Sebacic acid, capryl alcohol
	Pyrolysis	High heat	Undecylenic acid, heptaldehyde
	Halogenation	PCl_5, $POCl_3$	Halogenated castor oils
	Alkoxylation	Ethylene and/or propylene oxide	Alkoxylated castor oils
	Esterification	Acetic, phosphoric, maleic, phthalic anhydrides	Alkyl and alkylaryl esters, phosphate esters
	Urethane reactions	Isocyanates	Urethane polymers
	Sulphation	H_2S0_4	Sulphated castor oil (Turkey red oil)

Source: http://www.groshea.com

Se debe tener en cuenta que se pueden producir además otros materiales que no se han mencionado. Para el caso de países con industrias petroquímicas pequeñas o débiles, el aceite de higuerilla tiene un potencial muy interesante como fuente de productos químicos con la ventaja adicional de ser una materia prima renovable.

El cultivo de la higuerilla tiene grandes posibilidades de generar empleo rural sin agredir el medio ambiente. Sin embargo, uno de los mayores retos de un programa de siembras de higuerilla en Colombia, con el propósito de su utilización como combustible, se enfrenta a grandes retos de competitividad económica frente a otros materiales oleosos como es el caso de la palma africana, tal como se evidencia en las cifras comparativas de producción de aceite por hectárea año mostradas en la Figura 2.



Fuente: Cohen, 2006

Biocombustibles de higuerilla

A escala mundial se está promoviendo ampliamente el uso de los biocombustibles. Tal como se mencionó, el aceite de higuerilla como materia prima para biodiesel presenta menores ventajas económicas en relación con el aceite de palma.. Sin embargo, teniendo en cuenta la facilidad de mezcla del aceite de higuerilla con los alcoholes, esta materia prima podría utilizarse como parte de mezcla de aceites para facilitar la homogenización de la mezcla líquida en la etapa de trans-esterificación o para mejorar las características técnicas del biodiesel producido de esa manera. La demanda futura de materias primas para los biocombustibles es muy amplia y hoy ya se nota en los incrementos de los precios de las materias primas (azúcar, maíz, aceites).

Para la promoción de los biocombustibles se utilizan dos instrumentos de políticas: mandatos (porcentaje fijo en una mezcla con gasolina o diesel) o incentivos fiscales (subsidios) para hacer más competitivo el precio del biocombustible. Algunos ejemplos de los mandatos actuales o planificados son (Pfaumann, 2006):

• Japón: 20% de la demanda de petróleo con biocombustibles y gas licuado hasta el 2030 (mandato previsto);

• Canadá, mezcla de 10% etanol en 45% de la gasolina hasta el 2010;

• Unión Europea: mezcla de 5.75% en todos los combustibles (diesel y gasolina) hasta el 2010 en todos los países miembros;

• Estados Unidos: el "Renewable Fuels Standard (RFS)", exige el uso de 28.4 billones de litros (7.5 billones de galones) de biocombustibles en el 2012;

• Brasil: mezcla de Biodiesel de 2% hasta 2008, y 5% hasta 2013 (mandato);

• Colombia: mezcla de 10% en gasolina en ciudades mayores de 500.000 habitantes en el 2006 (mandato); mezcla de ACPM con biodiesel (5%) (mandato)

• Tailandia: mezcla de 10% en gasolina hasta el 2007 (mandato);

• Filipinas: mezcla de 2% en diesel y 5% en gasolina hasta el 2007 (mandato previsto);

BIBLIOTECA AGRONEGOCIOS DE COLOMBIA

• India: mezcla de 5% en gasolina, (subiendo a 10% y 20%);

• China: mezcla de 10% en gasolina en 5 Provincias (mandato).

Se estima que entre 150.000 y 200.000 personas trabajan en la industria de etanol en Estados Unidos; la industria de etanol de Brasil emplea 500.000 personas. Algunos países estiman un fuerte aumento del empleo en la industria de biocombustibles (Pfaumann, 2006):

• Francia espera 25.000 empleos adicionales.

• Colombia, espera que el mandato para mezclar etanol cree 170.000 nuevos empleos aumentando los ingresos promedios de los agricultores 2 a 3 veces;

• Venezuela, espera crear un millón de empleos con la mezcla de 10 % de etanol hasta el 2012;

• China, espera crear 9 millones empleos nuevos.

• Para África sub-Sahariana, el Banco Mundial estima que la mezcla de 10% en gasolina y 5% en diesel creará entre 700.000 y 1.1 millón de empleos.

Estos programas de biocombustibles pueden ofrecer beneficios para la población en las zonas rurales, pues sus materias primas proceden de allí. Hasta la fecha la industria de biocombustibles parece tener una tendencia menor a la concentración, y más intensiva en mano de obra que la industria de los combustibles en base a petróleo. Sin embargo, los precios más altos para productos agrícolas pueden llevar hacia una concentración de tierras o a través de una mecanización disminuir la necesidad de mano de obra (Pfaumann, 2006). Otro problema es la competencia por la tierra agrícola y la elevación del precio de las materias primas de los alimentos (aceites, azúcar, cereales), que ya es notorio.

La higuerilla, que no es comestible, podría ser un cultivo que paliaría este fenómeno de mercados, pues es adecuado para tierras áridas, erosionadas y, por lo tanto, no aptas para otros cultivos alimentarios.

Adicionalmente, a estos efectos directos, la industria de biocombustibles puede traer más beneficios para las áreas rurales: inversiones relacionadas con la construcción y el mantenimiento de las plantas de transformación, transporte de los productos hacia la fábrica, igualmente como gastos de los empleados de las plantas en su comunidad. Otro posible efecto positivo puede ser el biocombustible como tal para cubrir las necesidades energéticas del área rural (Pfaumann, 2006).

Conclusiones

El aceite de higuerilla, debido principalmente a la reactividad de la posición hidróxilo de su principal molécula, puede usarse como fuente de productos químicos con la ventaja adicional de ser una materia prima renovable.

El aprovechamiento integral de la higuerilla incluye no sólo el proceso de extracción y el uso de los residuos de esta operación, sino de sus productos transformados que abarcan una gran variedad de aplicaciones industriales, medicinales y farmacéuticas.

El aceite de higuerilla es una materia prima interesante para la producción de biocombustibles. Podría ser un cultivo que paliaría el fenómeno de encarecimiento de las materias primas alimenticias que se usan en la producción de biocombustibles, pues, además de que no es comestible, es adecuado para tierras áridas, erosionadas y, por lo tanto, no aptas para otros cultivos alimentarios.

BIBLIOTECA AGROPECUARIA DE COLOMBIA

Este panorama hace que un programa de siembras de higuerilla se debe asumir con un esfuerzo importante en investigación. No solamente en aspectos como zoneamiento agroclimático, técnicas de manejo, reducción de costos de producción, manejo poscoseha, sino en el desarrollo de la capacidad técnica local para la fabricación de equipos que manejen pequeños volúmenes en las etapas de beneficio, extracción del aceite, y, para garantizar la innovación del programa, desarrollar paralelamente, desde las tecnologías más simples hasta las más complejas, el know how para la obtención de un número creciente de productos químicos intermedios o de uso final, tales como los planteados en la Tabla 2. Así aprovechar el potencial de este agronegocio, mediante un esfuerzo de fortalecimiento de un sistema de investigación e innovación que dé apoyo técnico permanente a los agentes de la cadena de producción de la higuerilla.

Un programa de esta naturaleza además tiene un componente social muy positivo, pues demanda mano de obra intensiva y, con el apoyo de políticas estatales de fomento (a manera de ejemplo, para mantener el foco en el alivio de pobreza, el gobierno brasilero exige que los productores de biodiesel compren una cuota mínima de su materia prima de los pequeños productores), puede explotarse en pequeñas parcelas con la consecuente generación de ofrecer nuevas oportunidades para disminuir la pobreza rural.

Bibliografía

Almeida, C.H.T., Amorim, H., Castelletti, C.E.M., Peres, S., Caracterização dos Coprodutos do Processamento do Biodiesel de Mamona para Geração de Energia Térmica e Elétrica, Biodiesel, 2006

Cohen, J.D., Bioethanol and biodiesel in Brazil, 2006

Escobar, C.E. Utilización de la higuerilla como cobertura vegetal de laderas inestables". Comunicación personal, 2006

Gama de Macedo, M.H., Mamona. Proposta de preço mínimo, safra 2006/2007. Companhia Nacional de Abastecimento, Brazil, 2006

Haas, M.J., McAloon, A.J., Yee, W.C., Foglia, T., A process model to estimate biodiesel production costs, Bioresource biotechnology, 97, 671-678, 2006

Horton, J., Williams, M.A.A cooker–extruder for deallergenation of castor bean meal. J. Am. Oil Chem. Soc. 66, 227–231, 1989.

Karvy Com Trade Ltd., Castor med term,URL: http://www.karvycomtrade.com, 2006. Consultado en abril de 2007

Kirk-Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology, vol. 5. John Wiley & Sons, New York, 1979.

Ogunniyi, D.S., Castor oil: A vital industrial raw material, Bioresource Technology 97, 1086–1091, 2006.

Orrego, C.E., Cardona C.A., Franco, G. Aprovechamiento de la higuerilla en el proyecto forestal para la cuenca del río Chinchiná, Propuesta de proyecto de investigación a Procuenca, Manizales, 2006.

Pfaumann, P. Biocombustibles: la fórmula mágica para las economías rurales de ALC? , BID, 2006

Ramos, N.P., Amorim, E.P., Filho, A.S., Potencial da cultura da mamona como fonte de matéria-prima para o PNPB, II Simpósio do Agronegócio de Plantas Oleaginosas, USP . ESALQ, Piracicaba, 2006

Zuleta, J. Utilización pertinente de 50.000 has. de la superficie agrícola útil de la ecorregión del Eje Cafetero y reactivación de su economía rural, Presentación powerpoint. Universidad Autónoma de Manizales, 2005.