



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

---

FACULTAD DE QUÍMICA

CIUDAD UNIVERSITARIA

**“Obtención de amidas de ácidos grasos  
a partir de aceites vegetales”**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

**INGENIERO QUÍMICO**

PRESENTA:

**JESÚS ANTONIO SOTO ESTRADA**



MÉXICO D.F.,

OCTUBRE 2011



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## **JURADO ASIGNADO:**

PRESIDENTE	Profesor: <u>M. en I. Mariano Pérez Camacho</u>
VOCAL	Profesor: <u>Dr. Modesto Javier Cruz Gómez</u>
SECRETARIO	Profesor: <u>Dr. Alfonso Duran Moreno</u>
1er. SUPLENTE	Profesor: <u>M. en I. Sergio Adrián García González</u>
2do. SUPLENTE	Profesor: <u>Dr. Néstor Noé López Castillo</u>

## **SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

Universidad Nacional Autónoma de México  
Facultad de Química, Ciudad Universitaria  
Conjunto E, Laboratorio L-2121

Asesor del tema: Dr. M. Javier Cruz Gómez

Supervisor Técnico: Dr. Néstor Noé López Castillo

Sustentante: Jesús Antonio Soto Estrada

## - *AGRADECIMIENTOS:*

Al que Siempre he de agradecer inicialmente, es a Dios, por todas las bendiciones que me ha ofrecido desde el principio y hasta el día de hoy. Por la oportunidad de vivir, por la fuerza que me inyecta día con día y por permitirme seguir intentando.

En segundo lugar agradezco a mi amada universidad, la Universidad Nacional Autónoma de México, la cual siempre he considerado como mi segundo hogar y que siempre me ha brindado todas las oportunidades para llegar hasta donde me encuentro en este momento.

Mi madre y mi padre, los cuales siempre me han apoyado y que han dado todo su esfuerzo para que pueda tener todas las oportunidades para superarme y llegar más lejos.

Igualmente importantes siempre han sido mis hermanos Verónica Estrada, Francisco Estrada y Roberto Soto, los cuales me han cuidado y me han apoyado desde el principio.

En los momentos difíciles siempre he contado con cada uno de mis familiares, abuelos, tíos, primos y sobrinos que siempre me han recibido con una sonrisa y me han dado ánimos para seguir adelante.

Siempre he tenido gente que me ha apoyado, ha creído en mí y me ha levantado cuando estoy cayendo, sin que tengamos ningún parentesco, cada uno de mis amigos que he construido a lo largo de mi vida y que gracias a Dios no he perdido; desde la secundaria, preparatoria, facultad y los que tuve la suerte de que llegaran a mí. En especial a mis dos mejores amigos que estimo tanto y que no quiero perder, Bruno Reyes Bernal y Leonardo Iván Zavala Rodríguez, porque ambos me han apoyado tanto y han tenido tanta fe en mí que espero no defraudarlos.

Para la persona que me apoyó en un momento de dudas y dificultades, que creyó en mí y que se convirtió en mi figura a seguir, mi mentor y amigo, el Dr. Pedro Manuel Arcelus Arrillaga. De verdad que fue un honor el ser su alumno.

Otras personas a las que quisiera agradecer son mis profesores de mi amada Facultad de Química, de donde guardo un sin número de gratos recuerdo. Gracias por toda su entrega, dedicación y sobretodo paciencia al ayudarme en mi formación.

Mi Segundo mentor, también mi muy buen consejero y verdadero amigo, el Dr. Néstor Noé López, que fungió como tutor cuando el Dr. Cruz no podía hacerlo, le agradezco Doctor Néstor por todo el apoyo, todos los conocimientos, todas las recomendaciones y la confianza que me permitieron llegar a realizar lo último de mi carrera; los ánimos para no dejarme caer con las dificultades.

Al Dr. M. Javier Cruz Gómez por aceptarme para trabajar en su laboratorio, por darme el tema de este proyecto y por tenerme la confianza a lo largo del desarrollo de éste.

La última persona que mencionare, con mucho cariño, es mi nueva inspiración, mi nueva amiga y consejera, mi nueva razón para seguir luchando. Porque quiero ser el hombre que te pueda hacer feliz, honrarte respetarte y amarte por el resto de mi vida.

Y finalmente a ti lector, porque espero que este trabajo que realice con tanto cariño y dedicación pueda realmente ayudarte y no solo sea un libro más de consulta...

# - *ÍNDICE*

<b>JURADO ASIGNADO</b>	.....	<i>i</i>
<b>AGRADECIMIENTOS</b>	.....	<i>ii</i>
<b>ÍNDICE GENERAL</b>	.....	<i>iv</i>
<b>ÍNDICE DE TABLAS</b>	.....	<i>xi</i>
<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b>	.....	<i>xii</i>
<b>ABREVIATURAS</b>	.....	<i>xiii</i>
<b>RESUMEN</b>	.....	<i>1</i>
<b>I. <u>CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN</u></b>	.....	<i>4</i>
<b>I.1. JUSTIFICACIÓN</b>	.....	<i>5</i>
<b>I.2. OBJETIVOS</b>	.....	<i>5</i>
<b>I.2.1. OBJETIVO GENERAL</b>	.....	<i>5</i>
<b>I.2.2. OBJETIVOS PARTICULARES</b>	.....	<i>5</i>
<b>I.3. HIPÓTESIS</b>	.....	<i>5</i>
<b>I.4. ALCANCES</b>	.....	<i>5</i>
<b>II. <u>CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO</u></b>	.....	<i>6</i>
<b>II.1. ANTECEDENTES</b>	.....	<i>6</i>
<b>II.1.1. LOS ACEITES VEGETALES</b>	.....	<i>6</i>
<b>II.1.1.1. PLANTAS OLEAGINOSAS</b>	.....	<i>6</i>
<b>II.1.1.2. PROPIEDADES DE LOS ACEITES VEGETALES</b>	.....	<i>6</i>
<b>II.1.1.3. CONSUMO MUNDIAL DE ACEITES</b>	.....	<i>7</i>
<b>II.1.1.4. SITUACIÓN ACTUAL DE LA INDUSTRIA ACEITERA EN MÉXICO</b>	....	<i>8</i>
<b>II.1.1.5. USOS DE LOS ACEITES VEGETALES</b>	.....	<i>10</i>

<b>II.1.2. ACEITES ESTUDIADOS</b>	<b>10</b>
II.1.2.1. ACEITE DE MOSTAZA NEGRA	10
II.1.2.2. ACEITE DE GIRASOL	11
II.1.2.3. ACEITE DE SOYA	11
II.1.2.4. ACEITE DE JATROPHA CURCAS	12
<b>II.1.3. EXTRACCIÓN DE ACEITES</b>	<b>13</b>
II.1.3.1. MÉTODOS DE OBTENCIÓN	13
II.1.3.2. EXTRACCIÓN POR PRENSAS CONTINUAS	14
II.1.3.2.1. Proceso general	14
II.1.3.2.2. Principio físico	15
II.1.3.3. EXTRACCIÓN SÓLIDO-LÍQUIDO (Lixiviación)	15
II.1.3.3.1. Temperatura de extracción	16
II.1.3.3.2. Equilibrio sólido-líquido	17
<b>II.1.4. AMIDAS DE ÁCIDOS GRASOS EN LA ACTUALIDAD</b>	<b>19</b>
II.1.4.1. PROPIEDADES DE LAS AMIDAS GRASAS PRIMARIAS	20
II.1.4.2. HISTORIA DE LAS AMIDAS	21
II.1.4.3. AMIDAS GRASAS COMO ADITIVOS PARA POLÍMEROS	21
II.1.4.4. EFECTOS FISIOLÓGICOS DE LAS AMIDAS GRASAS	22
<b>II.2. REACCIONES INVOLUCRADAS</b>	<b>23</b>
<b>II.2.2. TRANSESTERIFICACIÓN DE LOS ÁCIDOS GRASOS DE LOS DIFERENTES ACEITES</b>	<b>23</b>
II.2.1.1. REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN	23
II.2.1.2. MECANISMO DE REACCIÓN	24
II.2.1.3. DIFICULTADES DE LA REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN	25
II.2.1.3.1. Reversibilidad de las reacciones	25
II.2.1.3.2. Principio de Le Châtelier	25
II.2.1.3.3. Neutralización de los ácidos grasos libres	26
II.2.1.3.4. Saponificación	26

<b>II.2.2. AMINÓLISIS DE LOS ÉSTERES DE LOS DIFERENTES ACEITES</b>	.....	27
<b>II.2.2.1. REACCIÓN DE AMINÓLISIS</b>	.....	27
<b>II.2.2.2. MECANISMO DE REACCIÓN</b>	.....	27
<b>II.2.2.3. HIDRÓLISIS DE LAS AMIDAS</b>	.....	28
<b>III. CAPÍTULO III. METODOLOGÍA Y RESULTADOS</b>	.....	29
<b>III.1. DESARROLLO EXPERIMENTAL</b>	.....	29
<b>III.2. METODOLOGÍA</b>	.....	30
<b>III.2.1. EXTRACCIÓN</b>	.....	30
<b>III.2.1.1. LIMPIEZA DE LAS SEMILLAS</b>	.....	30
<b>III.2.1.2. EXTRACCIÓN POR PRENSADO EN FRÍO (PRENSA HIDRÁULICA)</b>	.....	30
<b>III.2.1.3. MOLIENDA DE LA SEMILLA</b>	.....	30
<b>III.2.1.4. EXTRACCIÓN SÓLIDO-LÍQUIDO (POR SOLVENTES)</b>	.....	30
<b>III.2.1.5. DESTILACIÓN UTILIZANDO EL ROTAVAPOR</b>	.....	32
<b>III.2.1.6. REFINAMIENTO DE LOS ACEITES</b>	.....	33
<b>III.2.2. TRANSESTERIFICACIÓN</b>	.....	33
<b>III.2.2.1. MONTO Y CARGA DEL EQUIPO</b>	.....	33
<b>III.2.2.2. SEPARACIÓN DE FASES</b>	.....	33
<b>III.2.2.3. TRATAMIENTO DE LA FASE MÁS DENSA</b>	.....	34
<b>III.2.2.4. FILTRACIÓN DE LA FASE MENOS DENSA</b>	.....	34
<b>III.2.3. AMINÓLISIS</b>	.....	34
<b>III.2.3.1. PREPARACIÓN DE LA MEZCLA</b>	.....	34
<b>III.2.3.2. CARGA DEL REACTOR</b>	.....	34
<b>III.2.3.3. DESCARGA DEL REACTOR</b>	.....	35
<b>III.2.4. PURIFICACIÓN DE LAS AMIDAS DE LOS DIFERENTES ACEITES</b>	..	35
<b>III.3. DISEÑO EXPERIMENTAL</b>	.....	37
<b>III.4. RESULTADOS</b>	.....	38
<b>III.4.1. EXTRACCIÓN</b>	.....	38



<b>III.4.1.1. ACEITE DE MOSTAZA</b>	.....	<b>38</b>
III.4.1.1.1. Resultados de la extracción	.....	38
III.4.1.1.2. Recomendaciones para la extracción	.....	38
<b>III.4.1.2. ACEITE DE GIRASOL</b>	.....	<b>39</b>
III.4.1.2.1. Pruebas de extracción:	.....	39
III.4.1.2.2. Resultados de la extracción:	.....	40
III.4.1.2.3. Recomendaciones para la extracción:	.....	40
<b>III.4.1.3. ACEITE DE SOYA</b>	.....	<b>40</b>
<b>III.4.2. TRANSESTERIFICACIÓN</b>	.....	<b>41</b>
<b>III.4.2.1. REACCIONES</b>	.....	<b>41</b>
III.4.2.1.1. Prueba 1-T: 23-febrero-2011	.....	41
III.4.2.1.2. Prueba 2-T: 28-febrero-2011	.....	42
III.4.2.1.3. Prueba 3-T: 4-marzo-2011	.....	43
III.4.2.1.4. Prueba 4-T: 8-marzo-2011	.....	43
III.4.2.1.5. Prueba 5-T: 15-marzo-2011	.....	44
III.4.2.1.6. Prueba 6-T: 21-marzo-2011	.....	44
III.4.2.1.7. Prueba 7-T: 31-marzo-2011	.....	45
III.4.2.1.8. Prueba 8-T: 13-abril-2011	.....	45
<b>III.4.2.2. ANÁLISIS CON BASE A LAS CROMATOGRAFÍAS</b>	.....	<b>46</b>
<b>III.4.3. AMINÓLISIS</b>	.....	<b>47</b>
<b>III.4.3.1. REACCIONES</b>	.....	<b>47</b>
III.4.3.1.1. Prueba 1-A: 16-marzo-2011	.....	48
III.4.3.1.2. Prueba 2-A: 22-marzo-2011	.....	48
III.4.3.1.3. Prueba 3-A: 24-marzo-2011	.....	49
III.4.3.1.4. Prueba 4-A: 28-marzo-2011	.....	50
III.4.3.1.5. Prueba 5-A: 30-marzo-2011	.....	50
III.4.3.1.6. Prueba 6-A: 13-abril-2011	.....	51
III.4.3.1.7. Prueba 7-A: 17-abril-2011	.....	51

<b>III.4.3.2.</b>	<b>ANÁLISIS CON BASE A LAS CROMATOGRAFÍAS</b>	<b>52</b>
<b>III.4.3.3.</b>	<b>ANÁLISIS CON BASE A LOS ESPECTROS DE INFRARROJO</b>	<b>53</b>
<b>III.5.</b>	<b>ALGORITMO DE CÁLCULO</b>	<b>56</b>
<b>III.5.1.</b>	<b>CÁLCULO DEL PESO MOLECULAR PROMEDIO</b>	<b>56</b>
<b>III.5.1.1.</b>	<b>PESO MOLECULAR PROMEDIO DE LOS ÁCIDOS GRASOS DE LOS DIFERENTES ACEITES</b>	<b>56</b>
<b>III.5.1.2.</b>	<b>PESO MOLECULAR PROMEDIO TOTAL DE LOS DIFERENTES ACEITES</b>	<b>56</b>
<b>III.5.2.</b>	<b>RENDIMIENTO DE LA EXTRACCIÓN DE ACEITES</b>	<b>57</b>
<b>III.5.3.</b>	<b>TRANSESTERIFICACIÓN</b>	<b>57</b>
<b>III.5.3.1.</b>	<b>VOLUMEN DE METANOL REQUERIDO PARA LA REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN</b>	<b>57</b>
<b>III.5.3.2.</b>	<b>VOLUMEN DE CATALIZADOR (HCL) REQUERIDO PARA LA REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN</b>	<b>58</b>
<b>III.5.4.</b>	<b>AMINÓLISIS</b>	<b>58</b>
<b>III.5.4.1.</b>	<b>MASA DE CARBONATO DE AMONIO REQUERIDO PARA LA REACCIÓN DE AMINÓLISIS</b>	<b>58</b>
<b>III.5.4.2.</b>	<b>GRADO DE CONVERSIÓN PARA LA REACCIÓN DE AMINÓLISIS</b>	<b>59</b>
<b>III.6.</b>	<b>ANÁLISIS RESULTADOS</b>	<b>60</b>
<b>III.6.1.</b>	<b>EXTRACCIÓN</b>	<b>60</b>
<b>III.6.1.1.</b>	<b>CONTROL DE OPERACIÓN DEL SISTEMA PARA LA EXTRACCIÓN DE ACEITE</b>	<b>60</b>
<b>III.6.1.1.1.</b>	<b>Temperatura del sistema</b>	<b>60</b>
<b>III.6.1.1.2.</b>	<b>Rapidez de extracción</b>	<b>60</b>
<b>III.6.1.1.3.</b>	<b>Tiempo de extracción</b>	<b>61</b>
<b>III.6.1.1.4.</b>	<b>Eliminación del disolvente</b>	<b>61</b>
<b>III.6.1.1.4.</b>	<b>Refinación de aceites</b>	<b>62</b>
<b>III.6.1.2.</b>	<b>SOLVENTE</b>	<b>62</b>
<b>III.6.2.</b>	<b>TRANSESTERIFICACIÓN</b>	<b>62</b>

<b>III.6.2.1. CONTROL DE OPERACIÓN DEL REACTOR PARA LA REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN</b>	<b>63</b>
III.6.2.1.1. Temperatura del reactor	63
III.6.2.1.2. Tiempo de reacción	63
III.6.2.1.3. Intensidad de mezclado	64
III.6.2.1.4. Separación de fases y filtrado de la fase menos densa	64
III.6.2.1.5. Titulación de la fase más densa	64
<b>III.6.2.1. SUSTANCIAS INVOLUCRADAS EN LA REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN</b>	<b>64</b>
III.6.2.2.1. Reactivo limitante	64
III.6.2.2.2. Tipo de alcohol	65
III.6.2.2.3. Reactivo en exceso	65
III.6.2.2.4. Tipo de catalizador	66
III.6.2.2.4. Cantidad de catalizador	67
<b>III.6.3. AMINÓLISIS</b>	<b>67</b>
<b>III.6.2.1. CONTROL DE OPERACIÓN DEL REACTOR PARA LA REACCIÓN DE AMINÓLISIS</b>	<b>67</b>
III.6.3.1.1. Temperatura del reactor	67
III.6.3.1.2. Presión del reactor	68
III.6.3.1.3. Tiempo de reacción	69
III.6.3.1.4. Servicios auxiliares	69
<b>III.6.3.2. SUSTANCIAS INVOLUCRADAS EN LA REACCIÓN DE AMINÓLISIS</b>	<b>69</b>
III.6.3.2.1. Reactivo limitante	69
III.6.3.2.2. Reactivo en exceso	70
<b>III.6.3.3. ANÁLISIS PUREZA DE LAS AMIDAS OBTENIDAS</b>	<b>71</b>
<b>III.6.4. CONDICIONES DE OPERACIÓN PARA LA OBTENCIÓN DE AMIDAS DE ÁCIDOS GRASOS DE LOS DIFERENTES ACEITES ESTUDIADOS</b>	<b>71</b>
<b>III.6.5. ELIMINACIÓN DE LA HIDRÓLISIS DEL PROCESO</b>	<b>72</b>

<b>III.6.6. PROCESO COMPLETO DE OBTENCIÓN DE AMIDAS DE ÁCIDOS GRASOS DE LOS DIFERENTES ACEITES ESTUDIADOS</b>	<b>74</b>
<b>IV. CAPÍTULO IV. CONCLUSIONES</b>	<b>75</b>
<b>REFERENCIAS</b>	<b>77</b>
<b>ANEXOS</b>	<b>79</b>
<b>Anexo I. REACCIONES ELIMINADAS</b>	<b>79</b>
<b>Anexo II. PRUEBAS DE SOLUBILIDAD EN DISOLVENTES ORGÁNICOS</b>	<b>81</b>
<b>Anexo III. ANÁLISIS POR CROMATOGRAFÍA DE GASES</b>	<b>84</b>
<b>Anexo IV. ANÁLISIS POR INFRARROJO (IR)</b>	<b>86</b>

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 3.1:	Ácidos grasos presentes en el aceite de mostaza y peso molecular promedio de estos.	38
Tabla 3.2:	Ácidos grasos presentes en el aceite de girasol y peso molecular promedio de estos.	39
Tabla 3.3:	Ácidos grasos presentes en el aceite de soya y peso molecular promedio de estos.	41
Tabla 3.4:	Datos de la Prueba 1-T errónea, cantidades utilizadas.	42
Tabla 3.5:	Datos de la Prueba 1-T corregida, cantidades utilizadas.	42
Tabla 3.6:	Datos de la Prueba 2-T, cantidades utilizadas.	43
Tabla 3.7:	Datos de la Prueba 3-T, cantidades utilizadas.	43
Tabla 3.8:	Datos de la Prueba 4-T, cantidades utilizadas.	44
Tabla 3.9:	Datos de la Prueba 5-T, cantidades utilizadas.	44
Tabla 3.10:	Datos de la Prueba 6-T, cantidades utilizadas.	45
Tabla 3.11:	Datos de la Prueba 7-T, cantidades utilizadas.	45
Tabla 3.12:	Datos de la Prueba 8-t, cantidades utilizadas.	46
Tabla 3.13:	Esteres metílicos identificados en la cromatografía de gases del aceite de mostaza.	46
Tabla 3.14:	Esteres metílicos identificados en la cromatografía de gases del aceite de girasol.	47
Tabla 3.15:	Esteres metílicos identificados en la cromatografía de gases del aceite de soya.	47
Tabla 3.16:	Datos de la Prueba 1-A, cantidades utilizadas.	48
Tabla 3.17:	Datos de la Prueba 2-A, cantidades utilizadas.	49
Tabla 3.18:	Datos de la Prueba 3-A, cantidades utilizadas.	49
Tabla 3.19:	Datos de la Prueba 4-A, cantidades utilizadas.	50
Tabla 3.20:	Datos de la Prueba 5-A, cantidades utilizadas.	50
Tabla 3.21:	Datos de la Prueba 6-A, cantidades utilizadas.	51
Tabla 3.22:	Datos de la Prueba 7-A, cantidades utilizadas.	51
Tabla 3.23:	Aminas identificadas en la cromatografía de gases del aceite de mostaza.	52
Tabla 3.24:	Aminas identificadas en la cromatografía de gases del aceite de girasol.	52
Tabla 3.25:	Aminas identificadas en la cromatografía de gases del aceite de soya.	52
Tabla 3.26:	Análisis del espectro de infrarrojo de las muestras amidas.	55
Tabla 5.1:	Solubilidad y formación de cristales de las amidas.	82

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1:	Consumo mundial de aceites en el 2010.	7
Figura 2.2:	Superficie agrícola de México.	8
Figura 2.3:	Principales cultivos que se realizan en México.	9
Figura 2.4:	Demanda de semillas y frutos oleaginosos en México en el 2010.	9
Figura 2.5:	Planta, semillas oleaginosas y aceite de mostaza negra.	10
Figura 2.6:	Planta, semillas oleaginosas y aceite de girasol.	11
Figura 2.7:	Planta, semillas oleaginosas y aceite de soya.	12
Figura 2.8:	Planta, semillas oleaginosas y aceite de jatropha curcas.	12
Figura 2.9:	Usos industriales de la jatropha curcas.	13
Figura 2.10:	Proceso de obtención de los aceites a partir de semillas oleaginosas.	14
Figura 2.11:	Esquema de fuerzas de una prensa hidráulica.	15
Figura 2.12:	Esquema de la extracción sólido-líquido.	16
Figura 2.13:	Comparación de amidas con aminos.	20
Figura 2.14:	Reacción general de transesterificación de un triglicérido.	23
Figura 2.15:	Reacciones reversibles de transesterificación de un triglicérido.	24
Figura 2.16:	Reacción de transesterificación ácida.	24
Figura 2.17:	Mecanismo completo de reacción de transesterificación.	24
Figura 2.18:	Hidrólisis de un triglicérido.	26
Figura 2.19:	Reacción de Saponificación de un ácido graso.	26
Figura 2.20:	Reacción de saponificación y productos obtenidos.	26
Figura 2.21:	Reacción de aminólisis por descomposición de una sal de amonio.	27
Figura 2.22:	Reacción de aminólisis completa.	27
Figura 2.23:	Mecanismo completo de reacción de aminólisis.	27
Figura 2.24:	Reacción de hidrólisis de una amida.	28
Figura 2.25:	Mecanismo de reacción de hidrólisis de una amida.	28
Figura 3.1:	Diagrama de flujo de la metodología.	29
Figura 3.2:	Extracción sólido líquido por SOXHLET.	31
Figura 3.3:	Rotavapor.	32
Figura 3.4:	Sistema de reflujo.	33
Figura 3.5:	Reactor Parr 4560.	34
Figura 3.6:	Espectro de infrarrojo de las cuatro muestras de amidas.	45

## ABREVIATURAS

### ➤ Unidades

$^{\circ}\text{C}$	Grado Celsius. Unidad de temperatura.
<i>psi</i>	Libra sobre pulgada cuadrada. Unidad de presión.
<i>atm</i>	Atmósfera. Unidad de presión.
<i>g</i>	Gramos. Unidad de masa.
<i>Ton</i>	Tonelada. Unidad de masa.
<i>cm</i>	Centímetro. Unidad de longitud.
<i>mm</i>	Milímetro. Unidad de longitud.
<i>nm</i>	Nanómetro. Unidad de longitud.
<i>ha</i>	Hectárea. Unidad de área.
<i>mL</i>	Mililitro. Unidad de capacidad.
<i>gmol</i>	Gramo mol. Unidad de cantidad de sustancia en sistema internacional.
<i>N</i>	Normal (gramos mol por litro). Unidad de concentración (normalidad).
% p/p	Por ciento en peso/peso.
<i>h</i>	Hora. Unidad de tiempo.

### ➤ Sustancias

$\text{CO}_2$	Dióxido de carbono.
$\text{N}_2$	Nitrógeno gaseoso
$\text{NH}_3$	Amoniaco
vitaminas A	Retinol.
Vitaminas D	Calciferol.
Vitaminas E	$\alpha$ -Tocofenol.
Vitamina K	Fitomenadiona.
PVC	Cloruro de polivinilo.
LDL	Lipoproteína de baja densidad ( <i>low density lipoprotein</i> ).
HCl	Ácido clorhídrico.
NaOH	Hidróxido de sodio (sosa).
KOH	Hidróxido de potasio (potasa).
MET-OH	Metanol.
Ac. Most.	Aceite de mostaza.
Ac. Gira.	Aceite de girasol.
Ac. Soya	Aceite de soya.
Ac. Grasos	Ácidos grasos presentes en un aceite.
Est. Most.	Esteres metílicos los ácidos grasos del aceite de mostaza.
Est. Gira.	Esteres metílicos los ácidos grasos del aceite de girasol.
Est. Soya	Esteres metílicos los ácidos grasos del aceite de soya
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	Carbonato de amonio.
KBr	Bromuro de potasio

### ➤ Grupos Funcionales

$-\text{NH}_2$	Grupo amina. Amina primaria.
$-\text{NHR}$	Grupo amina. Amina secundaria.
$-\text{NR}'\text{R}$	Grupo amina. Amina terciaria.
$-\text{CONH}_2$	Grupo amida. Amida primaria.
$-\text{CONHR}$	Grupo amida. Amida secundaria.
$-\text{CONR}'\text{R}$	Grupo amida. Amida terciaria.
$-\text{OR}$	Grupo alcoxi.

-COOR	Grupo ester.
-OH	Grupo hidroxilo.
-OCH <sub>3</sub>	Grupo metóxido.
-CH <sub>2</sub> -	Metileno

### ➤ Cadenas de carbono

C-8:0	Cadena de 8 carbonos saturada (ácido caprílico).
C-10:0	Cadena de 10 carbonos saturada (ácido cáprico).
C-12:0	Cadena de 12 carbonos saturada (ácido láurico).
C-14:0	Cadena de 14 carbonos saturada (ácido mirístico).
C-16:0	Cadena de 16 carbonos saturada (ácido palmítico).
C-18:0	Cadena de 18 carbonos saturada (ácido esteárico).
C-20:0	Cadena de 20 carbonos saturada (ácido araquídico).
C-16:1	Cadena de 16 carbonos con una insaturación (ácido palmitoleico).
C-18:1	Cadena de 18 carbonos con una insaturación (ácido oleico).
C-18:2	Cadena de 18 carbonos con dos insaturaciones (ácido linoleico).
C-18:3	Cadena de 18 carbonos con tres insaturaciones (ácido linolénico).
C-20:1	Cadena de 20 carbonos con una insaturación (ácido eicosapentanoico).
C-22:1	Cadena de 22 carbonos con una insaturación (ácido erúcido).

### ➤ Otros

<i>M</i>	Peso molecular.
$\bar{M}$	Peso molecular promedio.
<i>X</i> [%]	Fracción en por ciento.
<i>m</i>	Masa.
<i>V</i>	Volumen.
<i>N</i>	Mol.
$\lambda$	Longitud de onda
<i>f</i>	Inicio.
<i>o</i>	Final.
<i>IR</i>	Infrarrojo.
<i>P<sub>i</sub></i>	Presión i.
<i>F<sub>i</sub></i>	Fuerza i.
<i>S<sub>i</sub></i>	Superficie i.
<i>N<sub>s</sub></i>	Rapidez másica de difusión por unidad de área.
<i>D<sub>L</sub></i>	Difusividad del soluto a través del disolvente.
<i>z</i>	Distancia en el interior del poro.
<i>A</i>	Superficie de contacto partícula-disolución.
<i>t</i>	Tiempo
<i>C<sub>s</sub></i>	Concentración del soluto en la superficie del sólido.
<i>C</i>	Concentración.
<i>K<sub>L</sub></i>	Coefficiente de transferencia de materia.





# TESIS

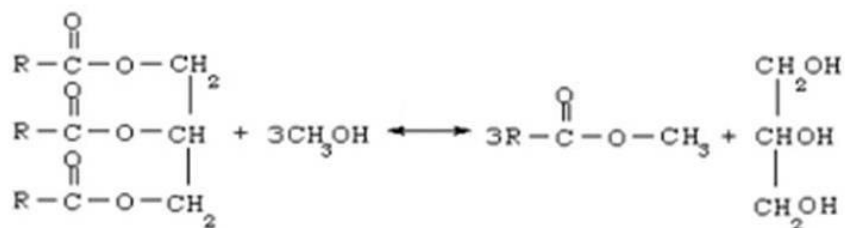
## OBTENCIÓN DE AMIDAS DE ÁCIDOS GRASOS A PARTIR DE ACEITES VEGETALES

(Jesús Antonio Soto Estrada)  
Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México

### RESUMEN

Se estableció una ruta de obtención de las amidas de ácidos grasos a partir de diferentes aceites (aceite de mostaza, aceite de girasol, aceite de mostaza y aceite de jatropha curcas) y de las reacciones involucradas en este proceso, lo anterior basado en los trabajos encontrados en la literatura y en la tesis de **“Análisis de la ruta de obtención de erucamida a partir de ácido erúcico”** de Adriana B. Abundis Hernández<sup>1</sup>, obteniendo así, la metodología de las reacciones que se involucran en el proceso, llegando a las consideraciones de realizar un proceso completo de extracción del aceite a partir de las semillas (excepto del aceite de soya con el cual se contaba), una transesterificación, una aminólisis posterior y una purificación final de las amidas.

La síntesis más factible para la formación de esteres metílicos de los ácidos grasos de los aceites estudiados fue la transesterificación directa de los triglicéridos del aceite.



La síntesis más factible para la formación de amidas es la aminólisis de los esteres metílicos de los ácidos grasos.



<sup>1</sup> "ANÁLISIS DE LA RUTA DE OBTENCIÓN DE ERUCAMIDA A PARTIR DE ÁCIDO ERÚCICO" Tesis de Adriana B. Abundis Hernández para obtener el título de Ingeniero Químico, Facultad de Estudios Superiores Zaragoza, 2010.

El objetivo principal de éste trabajo fue el desarrollar una metodología para la obtención de una mezcla de amidas primarias grasas, estableciendo las condiciones adecuadas de la extracción de los aceites estudiados de las semillas oleaginosas (con excepción del aceite de soya con el cual ya se contaba), de las reacciones de transesterificación de los aceites estudiados y la aminólisis de los esteres metílicos de los ácidos grasos con carbonato de amonio para la producción de amidas, analizando todas las variables involucradas y los procesos alternos.

### **EXTRACCIÓN DE ACEITES**

Para la extracción de los aceites a partir de las semillas oleaginosas se estableció como metodología: tratamiento de las semillas oleaginosas, un proceso de extracción mecánica y/o fisicoquímico, recuperación del aceite y por último una refinación de este.

### **TRANSESTERIFICACIÓN**

Para la transesterificación se estableció el rango de ebullición del metanol (de 65 a 70 °C) como temperatura de reacción y como presión la atmosférica.

Se modificó inicialmente la relación molar entre el aceite y el metanol; dado que se necesitan tres moléculas de metanol para poder reaccionar con una molécula de triglicérido en la reacción de transesterificación, las relaciones molares para las pruebas se establecieron de la siguiente forma: 1:3, 1:6, 1:9, y 1:12.

Posteriormente, se realizaron pruebas con diferentes relaciones molares aceite-catalizador con la siguiente forma: 1:0.5, 1:1 y 1:1.5.

Conocidas las condiciones anteriormente descritas, se varió el tiempo de reacción de 4 hasta 9 horas (4, 5, 7 y 9 h) hasta lograr alcanzar una conversión adecuada para la reacción de transesterificación.

### **AMINOLISIS**

En la aminólisis, inicialmente se estableció la temperatura dentro del reactor, realizando pruebas a 150, 180 y 200 °C, con esto se pudo observar el comportamiento de la reacción. Al modificar la temperatura directamente cambia la presión, por lo que se estableció un límite máximo permitido dentro del reactor de 900 psi (61.2 atm) para evitar accidentes.

Posteriormente, se realizaron pruebas modificando la relación molar entre el aceite y el carbonato de amonio (fuente de amoniaco); dado que necesitan dos moléculas del éster metílico para reaccionar con una molécula de carbonato de amonio en la reacción de aminólisis, la relación molar se modificó de la siguiente forma: 1:0.5, 1:1 y 1:1.5.

Conocidas las condiciones anteriormente descritas, se varió el tiempo de reacción de 2 hasta 5 horas (2, 3 y 5 h) hasta lograr alcanzar una conversión adecuada para la reacción de aminólisis.

Una vez obtenidas las amidas grasas, se realizaron pruebas de purificación por medio de la cristalización con solventes orgánicos<sup>2</sup>.

Para la identificación de los compuestos presentes en las muestras obtenidas por las reacciones de transesterificación y de aminólisis se realizó un análisis por medio de cromatografía de gases y por espectrometría de infrarrojo (IR).

---

<sup>2</sup> PRUEBAS DE SOLUBILIDAD EN DISOLVENTES ORGÁNICOS. *Manual de prácticas de laboratorio de química orgánica I (1311). Prácticas 3 y 4. Facultad de Química, UNAM.*

## **I. CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN**

### **I.1. JUSTIFICACIÓN**

En la actualidad, se producen en gran medida las películas de polipropileno para atender a la enorme demanda existente y cumplir con una serie muy variada de aplicaciones.

Durante la fabricación de estas películas y la incorporación a las materias primas, se agregan una serie de aditivos dentro de los que destacan los agentes conocidos como de deslizamiento y antibloqueo. Los aditivos de deslizamiento comúnmente utilizados son las amidas primarias de ácidos grasos de cadena larga, siendo la erucamida uno de los mejores aditivos de deslizamiento por su alto punto de fusión (79 °C) y su mayor resistencia al calor.

La erucamida se obtiene a partir del ácido erúxico, el cual está presente en todos los aceites vegetales, aunque en la mayoría de estos se encuentra en forma de trazas; solamente en los aceites de colza, nabo y mostaza se encuentra presente de manera significativa, en concentraciones que oscilan entre el 25 y el 50% del total de ácidos grasos presentes en el aceite, sin embargo, en México los dos primeros aceites no se producen (colza y nabo) y el tercero (mostaza) se produce en una mínima cantidad.

Este trabajo se elaboró para obtener una evaluación de las amidas primarias de diferentes ácidos grasos, a partir de diferentes aceites vegetales en comparación con la erucamida:

- Aceite de mostaza negra, el cual contiene un 32% de ácido erúxico del total de los ácidos grasos presentes en este aceite.
- Aceite de girasol, el cual contiene ácido erúxico en forma de trazas.
- Aceites de soya y de jatropha curcas, los cuales no contienen ácido erúxico.

Para esto, se deben conocer las condiciones de operación para obtener, a partir del aceite de las semillas oleaginosas, las amidas deseadas.

## **I.2. OBJETIVOS**

### **I.2.1. OBJETIVO GENERAL**

- Establecer la metodología para la obtención de amidas a partir de los ácidos grasos de diferentes aceites vegetales con las condiciones adecuadas de operación.

### **I.2.2. OBJETIVOS PARTICULARES**

- Obtener la temperatura y tiempo adecuados para la extracción del aceite de mostaza y del aceite de girasol.
- Obtener la temperatura, tiempo de reacción y relaciones molares (aceite-metanol y aceite-catalizador) adecuadas para la reacción de transesterificación de los ácidos grasos de los diferentes aceites vegetales, utilizando un catalizador ácido.
- Obtener la temperatura, tiempo de reacción y relación molar (ésteres-sal de amonio) adecuadas para la reacción de aminólisis de los esteres metílicos de los diferentes aceites vegetales.
- Establecer el método más apropiado de purificación de las amidas.

## **I.3. HIPÓTESIS**

- “Si se aplica un procedimiento de extracción se puede obtener, a partir de las semillas oleaginosas, una cantidad adecuada de aceite, la cual, si se hace reaccionar con metanol, para llevar a cabo la reacción de transesterificación, se obtendrán los esteres metílicos de los ácidos grasos, y finalmente, si estos se hacen reaccionar con una fuente de amoniaco, se realizará la reacción de aminólisis para obtener las amidas buscadas.”

## **I.4. ALCANCES**

Para el presente proyecto el alcance es determinar las condiciones de reacción para obtener las amidas primarias de los ácidos grasos de los aceites vegetales, así como la producción de 500 g de estas a partir de las condiciones obtenidas, con la finalidad de ser evaluadas para determinar su comportamiento en los materiales plásticos.

## **II. CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO**

### **II.1. ANTECEDENTES**

El avance en el conocimiento científico ha llevado consigo a un desarrollo extraordinario de la tecnología, pero también, ha traído consigo un uso indebido de los recursos naturales, una producción y emisión desmesurada de contaminantes y residuos que han irrumpido con los ciclos naturales de la vida. Debido al gran impacto ambiental y ecológico, en los últimos años se ha tenido la necesidad de sustituir los productos derivados del petróleo y de origen sintético por productos obtenidos de aceites vegetales y grasas animales, ya que estos son recursos renovables que no llevan a un aumento en la producción de CO<sub>2</sub> y su biodegradabilidad es menos complicada en comparación con los análogos sintéticos.

#### **II.1.1. LOS ACEITES VEGETALES**

Utilizado para cocinar los alimentos, como medio de iluminación e incluso como arma de guerra en la antigüedad, el aceite es un producto obtenido de las llamadas plantas oleaginosas. Los aceites se utilizan en la industria alimenticia y como materia prima en la elaboración de diversos productos (desde jabones y dulces hasta cosméticos o lubricantes). Los aceites esenciales se utilizan para dar sabor y aroma al café, el té, los vinos y las bebidas alcohólicas. Son los ingredientes básicos en la industria de los perfumes y se utilizan en jabones, desinfectantes y productos similares. También tienen importancia en medicina, tanto por su sabor como por su efecto calmante del dolor y su valor fisiológico.

##### **II.1.1.1. PLANTAS OLEAGINOSAS**

El término planta oleaginosa designa a aquellas especies vegetales cuyo elevado contenido en sustancias grasas, concentradas en flores, frutos, hojas, raíces, semillas o corteza de los vegetales, las hace particularmente aptas para la extracción de aceites, que tienen múltiples aplicaciones alimenticias o de uso industrial. Los aceites se forman en las partes verdes del vegetal (con clorofila) y cuando la planta crece, los aceites son transportados a otros tejidos, en concreto a los brotes en flor. Actualmente, las plantas oleaginosas más sembradas en el mundo son: la soya, la palma, el cacahuate, el girasol, el maíz y el lino.

##### **II.1.1.2. PROPIEDADES DE LOS ACEITES VEGETALES**

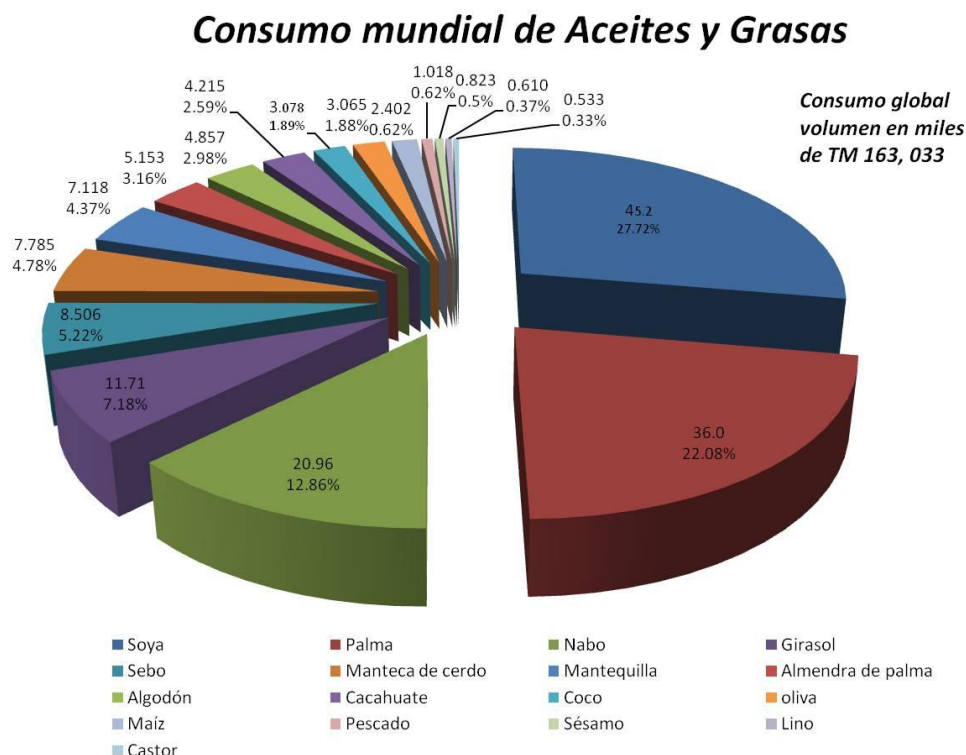
Los aceites son líquidos viscosos a temperatura ambiente, raramente tienen color y su densidad es inferior a la del agua. Son solubles en algunos alcoholes y en disolventes

orgánicos lo que permite extraerlos con facilidad de las semillas oleaginosas; son liposolubles y muy poco solubles en agua, aunque pueden ser arrastrados por el vapor de agua.

Todos los aceites esenciales son antisépticos (analgésicos, fungicidas, insecticidas, diuréticos o expectorantes), pero cada uno tiene sus virtudes específicas. Dentro del organismo pueden actuar de modo farmacológico, fisiológico y psicológico. Habitualmente producen efectos sobre diversos órganos (especialmente los órganos de los sentidos) y sobre diversas funciones del sistema nervioso (propiedades psicotrópicas).

### II.1.1.3. CONSUMO MUNDIAL DE ACEITES

La cantidad total de aceites y de grasas producidas en todo el mundo ha ido aumentando a partir de 1980, de 53 a más de 160 millones de toneladas los últimos años, siendo el aceite de soya y palma los principales consumidos; la figura 2.1 muestra el consumo mundial de aceites y grasas en 2010<sup>3</sup>.



**Figura 2.1: Consumo mundial de aceites en el 2010.**

El 80% del aceite producido se destina al consumo humano, el 5% al consumo animal y solamente el 15% es para uso industrial. De lo anterior, el 60% es para uso de detergentes, 30% en biodiesel, lubricantes y líquidos hidráulicos, y el resto (10%) se utiliza para tintas y pinturas y compuestos fitoquímicos.

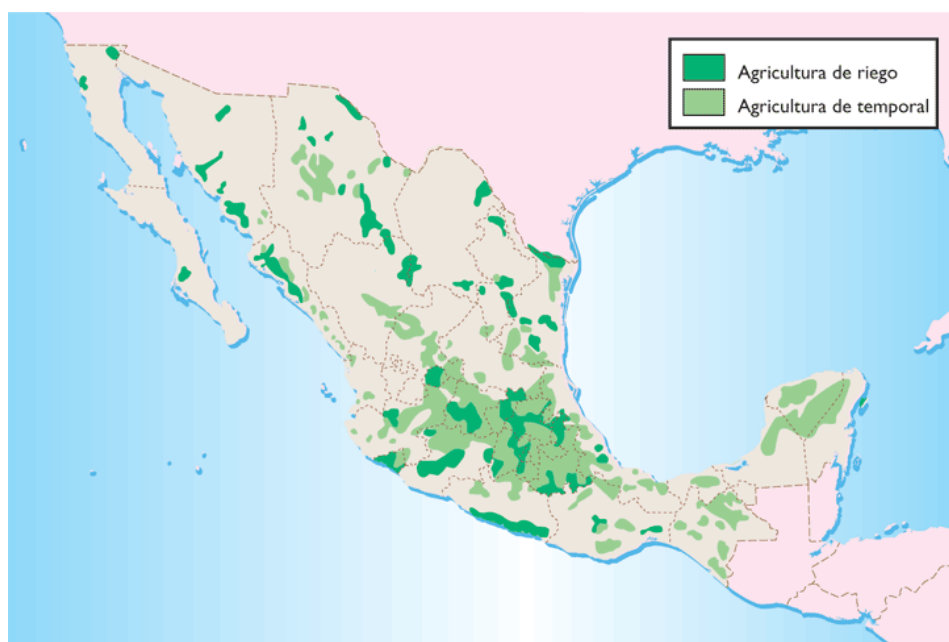
<sup>3</sup> OIL WORLD: Oil world annual 2010

#### II.1.1.4. SITUACIÓN ACTUAL DE LA INDUSTRIA ACEITERA EN MÉXICO

Aun cuando en México se tiene un gran potencial para el desarrollo de especies agroindustriales, la superficie actual cultivada es incipiente en relación a la capacidad y tecnología ya implantada en la zona para la obtención de cultivos de alta calidad.

De la superficie total de México (196.4 millones de hectáreas), 44.5 millones de hectáreas son tierras con vocación agrícola (23% de la superficie total)<sup>4</sup>, aunque en el último censo la extensión sembrada fue de 22.8 millones de hectáreas (12% de la superficie total)<sup>5</sup>. La figura 2.2 muestra la extensión agrícola del territorio mexicano basado en los dos tipos de agricultura según el control de los campesinos sobre el agua (agricultura de riego y agricultura de temporal).

De lo anterior, alrededor de 6.3 millones de hectáreas son las más productivas, representando un 3% del territorio total, debido a que estas tierras disponen de infraestructura hidráulica para riego; las plantaciones con irrigación son 2.5 veces más productivas que las de temporal. De las 16.5 millones de hectáreas de temporal, menos del 30% son de buen temporal y las restantes son de mal temporal y de rendimientos bajos.



**Figura 2.2: Superficie agrícola de México.**

A pesar de que el 80% de los cultivos sembrados en el país se dedican al cultivo de granos y oleaginosas, México importa cerca del 85% del aceite que se consume, lo que representa más de mil millones de dólares al año. La figura 2.3.

<sup>4</sup> Instituto Nacional de Ecología, SAGARPA- SIAP.

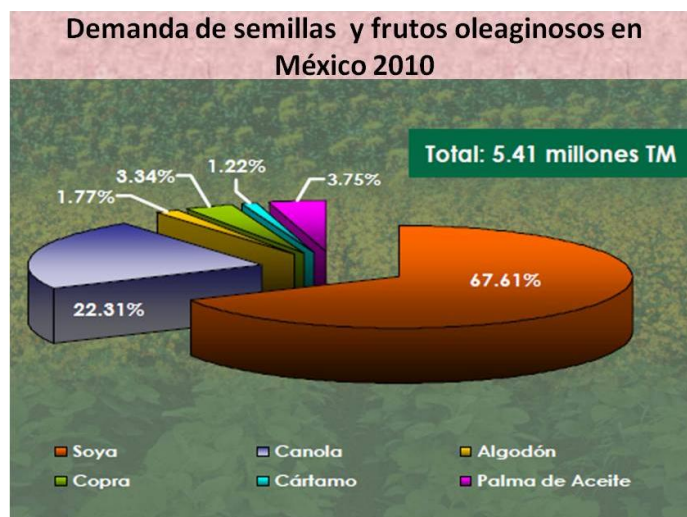
<sup>5</sup> Sistema de Información Agropecuaria de Consulta (SIACON-2010).





**Figura 2.3: Principales cultivos que se realizan en México.**

El aceite de soya es el aceite vegetal dominante en el consumo mexicano, con 67% del mercado, le siguen el aceite de canola con 22% y el aceite de palma con 3% del consumo nacional (figura 2.4)<sup>6</sup>. Sin embargo, mucha de esta demanda es abastecida por importaciones de oleaginosas de otros países, siendo Estados Unidos el principal importador abasteciendo el 75% de las necesidades de oleaginosas.



**Figura 2.4: Demanda de semillas y frutos oleaginosos en México en el 2010.**

Para abastecer la demanda interna de soya, cártamo y canola, sería necesario sembrar aproximadamente 600,000 ha de canola y cerca de 2 millones de ha entre soya y cártamo al año (aproximadamente 2.6 millones de ha). A pesar de esto, la producción mexicana de soya está recuperándose y con esto las exportaciones e importaciones de este producto.

Además de los aceites mencionados, México produce en menores proporciones aceite de aguacate, de albaricoque, de almendras dulces, de germen de trigo, de jojoba, de eucalipto, de cítricos (limón, naranja y toronja), de romero y de tomillo.

<sup>6</sup> FAO 2010: Food and Agriculture Organization of the United Nations.

La necesidad de incorporar zonas de cultivo para la productividad agro-industrial y aumentar los recursos para el desarrollo de la agricultura es imperante; sin embargo, contar con mayores recursos para el campo no es suficiente, se deben utilizar los recursos en donde se necesite, donde se pueda impactar el desarrollo social, en el cuidado al medio ambiente y en la capitalización de los productores para aumentar la productividad y sus ingresos. Utilizar especies con potencial productivo en zonas húmedas de México, que ayuden a generar nuevos empleos y que aporten productos de consumo nacional siempre será bienvenido.

#### **II.1.1.5. USOS DE LOS ACEITES VEGETALES**

Como ya se mencionó, su aplicación se distribuye en dos áreas: 85% se destina a la alimentación y el resto se dedica en numerosas categorías al uso industrial.

- a) **Usos Alimenticios:** Los aceites vegetales tienen una importancia cada vez mayor en la alimentación. Juegan un papel importante en la fijación del calcio, caroteno, tiamina, lactosa y con sus vitaminas A, D y K, contribuyendo a proveer parcialmente a las necesidades de la alimentación humana
- b) **Usos Industriales:** Se utilizan aceites en la preparación de cosméticos, jabones, detergentes, aditivos para plásticos, etc. En este caso existe un alto grado de sustitución con las grasas de origen animal. Además de su aplicación directa en la investigación química, este tipo de sustancias intervienen en la protección de objetos lustrosos y en la vaporización en calderas industriales.

#### **II.1.2. ACEITES ESTUDIADOS**

##### **II.1.2.1. ACEITE DE MOSTAZA NEGRA**

El aceite de mostaza proviene del prensado en seco de las semillas de la mostaza (*Brassica nigra*). Aunque se estima que la mostaza negra es originaria de la región mediterránea, muy frecuentemente, se emplea en la cocina india como aceite para freír alimentos. El aceite de mostaza es rico en ácidos grasos insaturados, principalmente el ácido erúrico el cual es muy utilizado como aditivo en poliméricas. La figura 2.5 muestra la planta de mostaza, las semillas y el aceite obtenido:



**Figura 2.5: Planta, semillas oleaginosas y aceite de mostaza negra.**

La mostaza se conoce por tener propiedades rubefacientes, irritantes, estimulantes, diuréticas y eméticas. Ningún otro aceite es tan efectivo e inocuo cuando se aplica en zonas delicadas, como la nariz, las orejas, la garganta, el ano o los genitales.

La semilla de mostaza se cultiva como condimento para las comidas y para usos terapéuticos; siendo el principal productor de aceite de mostaza es India. En la industria de elaboración de pegamentos, es agregado como aditivo en cantidades adecuadas para proporcionar un olor desagradable y ayudar a evitar así el empleo del pegamento como droga inhalada. Hervido con hojas de heena, es útil para el crecimiento sano del pelo.

### **II.1.2.2. ACEITE DE GIRASOL**

El girasol (*Helianthus annuus L*) es nativo de Norteamérica, de Estados Unidos y el norte de México, territorio en el cual aún crece en forma silvestre; sin embargo, fue en Rusia, a finales del siglo XVIII, donde se realizaron las primeras pruebas de extracción de aceite y, a mediados del siglo XIX, cuando se empezó a comercializar a gran escala. La figura 2.6 muestra la planta de girasol, las semillas y el aceite obtenido:



**Figura 2.6: Planta, semillas oleaginosas y aceite de girasol.**

Actualmente, se obtienen dos principales productos, la harina y el aceite; la primera es utilizada en la industria de alimentos, principalmente para la alimentación del ganado. Por otro lado, el aceite de girasol, es uno de los aceites con mayores beneficios a la salud, por su alto contenido de grasas poliinsaturadas. Estos ácidos grasos se consideran esenciales y deben proporcionarse diariamente a través de los alimentos, ya que no pueden ser sintetizados por nuestro organismo.

### **II.1.2.3. ACEITE DE SOYA**

La soya (*Glycine max*) es una leguminosa semejante a las habas verdes; el grano de soya y sus subproductos (aceite y harina de soya, principalmente) se utilizan en la alimentación humana y del ganado, pero además tienen gran utilidad en la industria cosmética y de producción de biodiesel.

Esta especie es originaria de China, aunque su nombre proviene de Japón. La figura 2.7 muestra la planta de soya, las semillas y el aceite obtenido:



**Figura 2.7: Planta, semillas oleaginosas y aceite de soya.**

Durante la Primera Guerra Mundial, la soya comenzó a utilizarse como materia prima para la fabricación de aceite vegetal y, hasta la fecha, sigue cumpliendo esa función por su bajo costo, disponibilidad y funcionalidad, por tanto es la oleaginosa más productiva del mundo entero. Es una materia prima fundamental para elaboración de alimento para ganado, cosméticos, plásticos, barnices, lubricantes y para la elaboración del biodiesel. El alto valor proteico de la legumbre lo hace un buen sustituto de la carne.

#### **II.1.2.4. ACEITE DE JATROPHA CURCAS**

Es conocida como piñón de tempate o jatropa, la *jatropha curcas* es un arbusto perenne y resistente a la sequía que pertenece a la familia de las *Euphorbiaceae*. Es nativa de América Central, fue difundida por Asia y África por comerciantes portugueses, como planta para cercar y hoy en día se ha expandido por el mundo entero. Su aceite no comestible, pero se utiliza desde la antigüedad para aprovisionar de combustible a lámparas y motores de combustión; actualmente, el aceite de *jatropha* se transforma en biodiesel o para producir jabón. La figura 2.8 muestra la planta de *jatropha*, las semillas y el aceite obtenido:

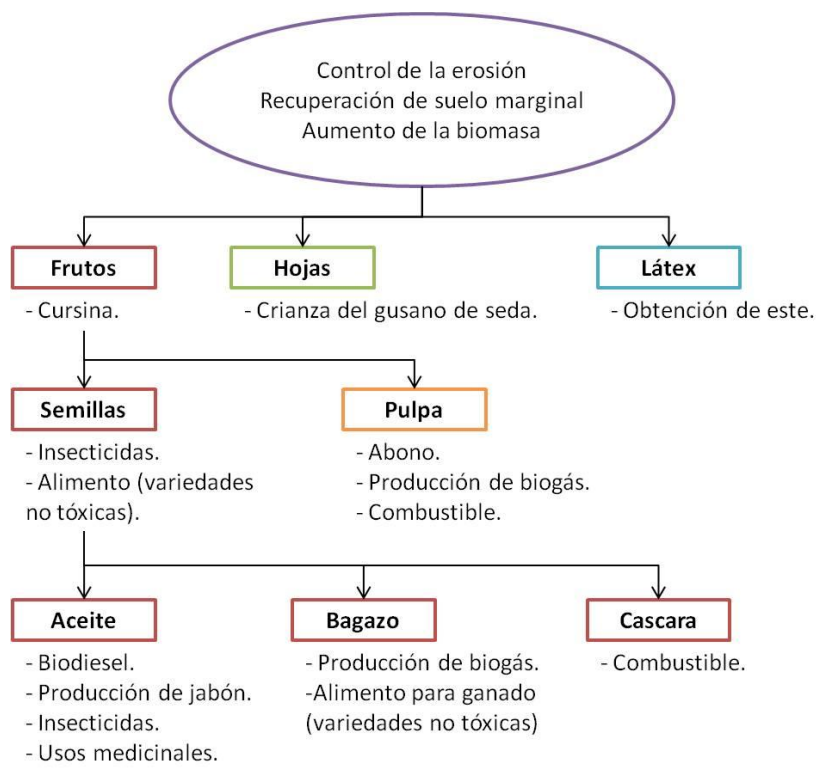


**Figura 2.8: Planta, semillas oleaginosas y aceite de jatropha curcas.**

Como muchas especies de la familia *Euforbiaceae*, la *jatropha curcas* es tóxica para el ganado y alelopáticas para plantas de utilidad forrajera. Gracias a las características pesticidas y fungicidas de la misma planta, no es necesario el uso de insecticidas en su cultivo, además, abre camino hacia la producción de insecticidas naturales.

Los principales componentes responsables de la toxicidad de las semillas de *jatropha curcas* son los esteres de forbol y la cursina, se han realizado muchos intentos de detoxificación de la semilla, debido al gran interés que se tiene por su uso como alimento para ganado, además de que el aceite debe ser completamente inocuo antes de su comercialización.

A pesar de la toxicidad que presenta, todas las partes de la *Jatropha curcas* presentan un uso industrial, la figura 2.9 muestra las aplicaciones de la planta de *Jatropha* y de sus subproductos en la actualidad.



**Figura 2.9: Usos industriales de la *Jatropha curcas*.**

### **II.1.3. EXTRACCIÓN DE ACEITES**

#### **II.1.3.1. MÉTODOS DE OBTENCIÓN**

Los métodos generales de extracción de aceite del material que lo contiene son:

- Destilación por arrastre de vapor.
- Extracción con disolventes volátiles.
- Extracción por prensado.
- Extracción a mano o a máquina (aceite de limón).
- Extracción utilizando grasa como disolvente.

Los aceites vegetales se pueden obtener **mecánica o fisicoquímicamente**, y en general, se utiliza una combinación de ambas técnicas. El proceso de obtención de aceites a partir de semillas oleaginosas se describe de manera general en de la figura 2.10:

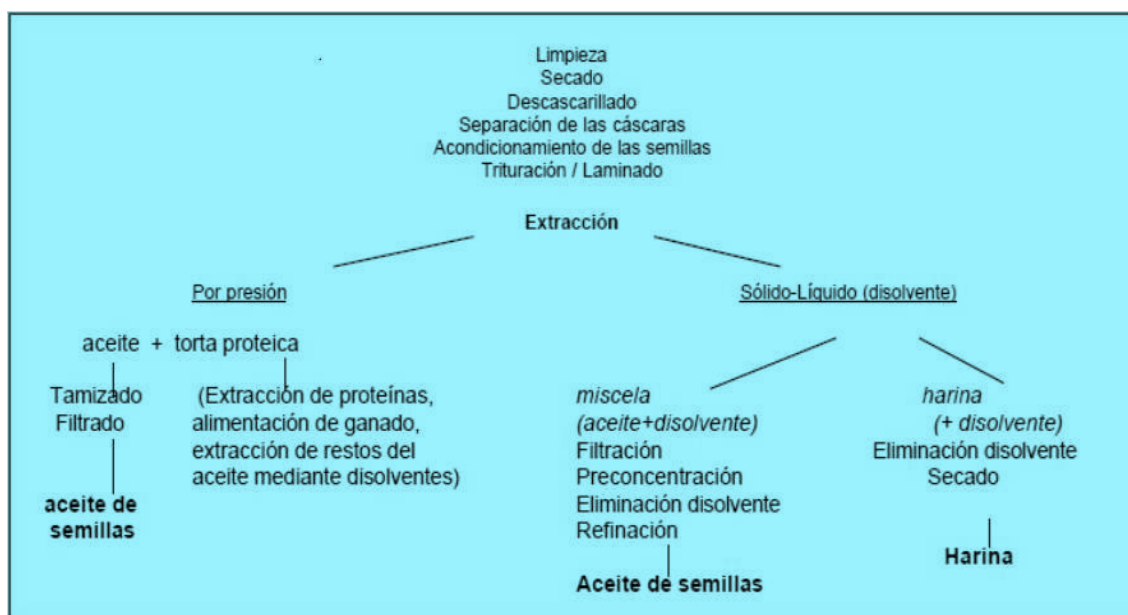


Figura 2.10: Proceso de obtención de los aceites a partir de semillas oleaginosas.

### II.1.3.2. EXTRACCIÓN POR PRENSAS CONTINUAS

En el caso de las semillas oleaginosas se recurre a la extracción por presión, cuando el contenido en aceite es mayor del 20% (gramos de aceite por gramo de semilla).

Para extraer el aceite del material que lo contiene por presión, las paredes de las células que lo contienen deben romperse. Esto se puede conseguir molturando la semilla o fruto, haciéndolos copos ("flaking"), pasándolos por rodillos o sometidos a grandes presiones.

#### II.1.3.2.1. Proceso general

El proceso general de extracción de aceite de semillas oleaginosas por prensas continuas se podría subdividir en las siguientes operaciones:

- Operaciones previas (Recolección, transporte y limpieza de las semillas o frutos).
- Secado de las semillas.
- Descascarillado.

Las semillas se convierten en una pasta o harina, lo que consigue una rotura de la pared celular y expone el aceite localizado en el interior de la célula. El resultado de la molienda se somete a extracción por presión. En general la prensa de tornillo ha reemplazado a muchas prensas hidráulicas, porque permite un proceso continuo, tiene mayor capacidad, requiere menor mano de obra y extrae una mayor cantidad de aceite.

Posterior a la extracción se eliminan las impurezas "gruesas" en un tamiz vibratorio y el abrillantamiento final se obtiene por filtración.



### II.1.3.2.2. Principio físico

La prensa hidráulica es una máquina que constituye la aplicación fundamental del principio de Pascal y que permite multiplicar fuerzas; al aplicar fuerzas pequeñas, se obtengan grandes presiones. Consiste, en esencia, en dos cilindros de diferente sección (distintos diámetros) comunicados entre sí, y cuyo interior está completamente lleno de un líquido. Dos émbolos de secciones diferentes se ajustan, respectivamente, en cada uno de los dos cilindros, de modo que estén en contacto con el líquido. La figura 2.11 muestra un esquema de fuerzas de una prensa hidráulica:

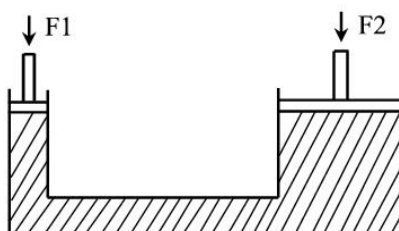


Figura 2.11: Esquema de fuerzas de una prensa hidráulica.

Cuando se ejerce una fuerza  $F_1$  sobre el émbolo de menor sección  $S_1$ , la presión  $P_1$  que se origina en el líquido en contacto con él se transmite íntegramente y de forma casi instantánea a todo el resto del líquido. Por el principio de Pascal esta presión será igual a la presión  $P_2$  que ejerce el fluido en la sección  $S_2$ . Aprovechando esto, una pequeña fuerza sobre una superficie pequeña es equivalente a una fuerza grande sobre una superficie también grande. Por lo tanto, el modelo se puede expresar de la siguiente manera:

$$P_1 = P_2 \quad \longrightarrow \quad \frac{F_1}{S_1} = \frac{F_2}{S_2}$$

Dónde:

$P_1, P_2$  = Presiones 1 y en 2.

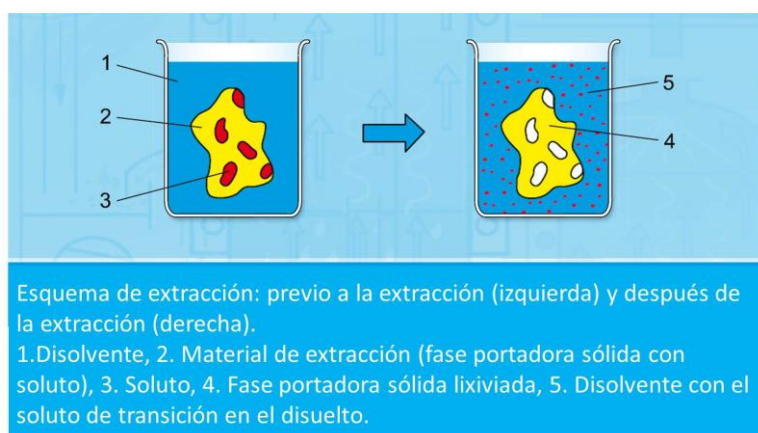
$F_1, F_2$  = Fuerzas 1 y 2.

$S_1, S_2$  = Superficies 1 y 2.

### II.1.3.3. EXTRACCIÓN SÓLIDO-LÍQUIDO (Lixiviación)

Es una operación que se utiliza para separar los constituyentes solubles de un sólido inerte con un solvente. Tiene gran importancia en un gran número de procesos industriales. En operaciones a gran escala, para la obtención de aceites es más económico en comparación con la extracción por prensado y su aplicación va aumentando rápidamente, especialmente para la obtención de aceite de soya. En la práctica, al término de la extracción, la fase portadora sólida siempre contendrá todavía una parte del soluto en el sólido (como se

muestra en la figura 2.12). Además, una parte del disolvente permanecerá también ligada de forma adsorbato a la fase portadora sólida.



**Figura 2.12: Esquema de la extracción sólido-líquido.**

El aceite de la semilla se difunde y es extraído a través del disolvente, mientras que la proteína permanece en la torta residual con fibra e hidratos de carbono. También se agotan con disolvente las tortas obtenidas tras la operación de prensado, que suelen contener entre un 3 y un 15% de aceite residual. Se suele realizar cuando el valor del aceite en sí mismo es considerablemente mayor que como parte de la torta.

En el caso de que la materia a extraer contenga gran cantidad de aceite, más del 20% (gramos de aceite por gramo de semilla), es común someterla a un prensado previo a su extracción por solventes, en prensa de tornillo.

Como disolventes, en los métodos comerciales de extracción, se recurre a compuestos hidrocarbonados volátiles purificados, especialmente las distintas clases de bencinas de petróleo, conocidas comúnmente como éter de petróleo, hexano o heptano.

#### II.1.3.3.1. Temperatura de extracción

Por lo general, se desea realizar la lixiviación a temperaturas lo más elevadas posible, puesto que al aumentar la temperatura directamente se aumenta la rapidez de extracción, dado que las difusividades son mayores, la viscosidad del líquido es menor y se produce una mayor solubilidad del soluto en el disolvente y, en consecuencia, concentraciones finales mayores en el licor de lixiviación. La temperatura máxima para cada sistema estará limitada por: el punto de ebullición del solvente, el punto de degradación del producto o del solvente, solubilidad de impurezas y por economía. En el caso de algunos productos naturales, como las remolachas, las temperaturas muy elevadas pueden producir la lixiviación de cantidades excesivas de solutos indeseables o de deterioro químico del sólido.



### II.1.3.3.2. Equilibrio sólido-líquido

Así como ocurre en otras operaciones unitarias, debe considerarse el equilibrio que se tiende a alcanzar durante lixiviación y la rapidez con que se llega a él, considerando los diversos factores que afectan a este. El mecanismo de la extracción de un soluto contenido en una partícula sólida utilizando un líquido como disolvente, se considera que ocurre en tres etapas sucesivas hasta alcanzar el equilibrio. Estas etapas se describen a continuación:

#### 1. *Cambio de fase del soluto.*

En este paso el soluto pasa desde la fase sólida (sólido que lo contiene) a la fase líquida (disolvente). La disolución del soluto se realiza a través de una interfase sólido-líquido. Se suele considerar que este fenómeno de disolución es instantáneo, por lo que no influye en la rapidez global de extracción; para el estudio de esta etapa podría aplicarse la teoría de la capa límite, aunque no ha sido desarrollada en este caso.

#### 2. *Difusión del soluto en el disolvente contenido en los poros del sólido.*

En la mayoría de los casos, el soluto se encuentra en el interior de las partículas sólidas, siendo preciso que el disolvente se ponga en contacto con él, por lo que debe llenar los poros del sólido inerte. La transferencia del soluto desde el interior de la partícula sólida hasta la superficie se realiza debido al gradiente de concentración existente entre la interfase sólido-líquido y la superficie exterior del sólido. Se considera que el disolvente en el interior de los poros permanece prácticamente en estado estacionario, por lo que la transferencia del soluto desde zonas de mayor concentración al exterior, se realiza únicamente por difusión molecular. La expresión de la rapidez de transferencia de materia en esta etapa vendrá dada por la primera ley de Fick:

$$N_s = -D_L \frac{dC}{dz}$$

Dónde:

$N_s$  = Rapidez másica de difusión por unidad de área en  $\text{kg m}^{-2}\text{s}^{-1}$ .

$D_L$  = Difusividad del soluto a través del disolvente en  $\text{m}^2\text{s}^{-1}$ .

$C$  = Concentración de disolución en  $\text{kg m}^{-3}$ .

$z$  = Distancia en el interior del poro en m.

Si se quiere aumentar la transferencia de materia se logrará aumentando la temperatura, ya que con esto se provoca un aumento en la difusividad. Además, si las partículas se trituran se logra que la longitud de los poros disminuya, lo que traerá consigo el que la rapidez de transferencia aumente. Aunque, en algunos casos puede ocurrir que el disolvente rompa la

estructura de los sólidos inertes procediéndose partículas finas que pueden llegar a obstruir los poros, dificultando de este modo la penetración del disolvente. En otros casos, como en la extracción de azúcar de remolacha, la disolución tiene lugar a través de las paredes celulares que permiten el paso del azúcar pero no dejan pasar componentes indeseables; sin embargo, si la trituración fuese lo suficientemente grande como para romper la estructura celular, estos componentes se disolverían llegando a contaminar la solución azucarada.

### 3. *Transferencia del soluto desde la superficie de las partículas hasta el seno de la disolución.*

Una vez que el soluto ha alcanzado la superficie de la partícula, se transfiere desde este punto hasta el seno de la disolución gracias a un gradiente de concentración, realizándose esta transferencia de materia por transporte molecular y de manera turbulenta, de forma simultánea. En esta etapa, la rapidez de transferencia de materia viene dada por convección:

$$N_s = \frac{1}{A} \frac{dm}{dt} = K_L(C_s - C)$$

Dónde:

$N_s$  = Rapidez másica de difusión por unidad de área en  $\text{kg m}^{-2}\text{s}^{-1}$ .

$A$  = Superficie de contacto partícula-disolución en  $\text{m}^2$ .

$m$  = Masa de soluto transferida en kg.

$t$  = tiempo en s.

$C_s$  = Concentración del soluto en la superficie del sólido en  $\text{kg m}^{-3}$ .

$C$  = Concentración del soluto en el seno de la disolución en un instante determinado en  $\text{kg m}^{-3}$ .

$K_L$  = Coeficiente de transferencia de materia en  $\text{m s}^{-1}$ .

Si se quiere aumentar la transferencia de materia se debe aumentar la agitación de la disolución, ya que ello favorece el aumento del coeficiente  $K_L$ .

Cada una de las etapas descritas posee su propia rapidez de transferencia, siendo la más lenta la que controla el proceso de extracción. En la primera etapa la disolución del sólido se considera instantánea, por lo que no va a influir en el proceso. De las otras dos etapas, es la segunda la que suele controlar la rapidez del proceso, ya que normalmente se desarrolla lentamente. Para aumentar la rapidez global de transferencia se deben modificar los distintos factores que afectan al proceso: tamaño de partícula, temperatura y agitación del fluido. Además de estos, otro factor a tomar en cuenta para aumentar la rapidez de transferencia, es el tipo de disolvente, siendo preciso que se utilice un disolvente selectivo, con una viscosidad lo suficientemente baja para que pueda circular con facilidad.

Es evidente que la transferencia de materia se realiza hasta que se alcanza el equilibrio. Este se alcanza cuando el soluto se disuelve totalmente, obteniéndose una disolución de concentración uniforme (debe resaltarse que no se trata de un verdadero equilibrio, pues podría ser que el disolvente pudiera contener más soluto). En el caso de que el contenido de soluto en el sólido sea lo suficientemente elevado, se considera que se ha llegado al equilibrio cuando la solución que se halla en contacto con el sólido esté saturada.

Si el sistema ha llegado al equilibrio, al dejarlo en reposo se separarán dos fases:

- *Extracto o flujo superior*. Es la disolución separada, formada por soluto y disolvente. También se denomina miscela.
- *Refinado o flujo inferior*. Es el residuo formado por los sólidos inertes y la solución retenida en su seno. Si se ha alcanzado el equilibrio esta solución tendrá la misma concentración en soluto que el extracto. Y si la solución está saturada, el sólido inerte puede contener además soluto sin disolver.

#### **II.1.4. AMIDAS DE ÁCIDOS GRASOS EN LA ACTUALIDAD**

Existe en la actualidad una gran demanda de películas de polipropileno de todo tipo de características: monocapas, multicapas, materiales barrera, materiales para atmósfera controlada, etc. Tienen grandes aplicaciones en la industria del envasado y del embalaje de forma general. Estas películas, además de cumplir una serie de requisitos intrínsecos y otros extrínsecos para su preparación, manejo, aplicación y utilización, deben satisfacer otras dos funciones fundamentales:

- ✓ Que en las cadenas de envasado o embalaje, puedan ser fácilmente manipuladas por la maquinaria correspondiente
- ✓ Que no presenten buenas propiedades de deslizamiento y antibloqueo (no presenten fenómenos estáticos y adhesión).

Para ello, durante la fabricación de la película e incorporación a las materias primas, se agregan aditivos conocidos como de deslizamiento y antibloqueo, que comúnmente son las amidas primarias de ácidos grasos de cadena larga. Además de lo anterior, estas amidas, son utilizadas como agentes de deslizamiento, que también reducen el bloqueo entre las superficies de las películas. Las amidas primarias grasas son producidas extensamente por la reacción de ácidos grasos con amoníaco. Estos ácidos grasos se obtienen en gran parte de los aceites esenciales y son utilizados directamente en la producción de la amida.

Se sabe que la erucamida es uno de los mejores aditivos de deslizamiento y antibloqueo que está sustituyendo a las demás amidas de ácidos grasos por su mayor punto de fusión

(79 °C) y su mayor resistencia al calor (efectiva a altas temperaturas con excelente estabilidad térmica)<sup>7</sup>. Puede ser utilizada en polietileno de baja y alta densidad; provocando buena estabilidad a la oxidación, baja volatilidad, efecto deslizante, características antibloqueantes. También, es muy eficaz como agentes deslizantes en películas de poliolefinas y otros polímeros, además de sus aplicaciones antibloqueo, pues no presenta aspectos de opacidad en la película, mejorando la claridad de la película y las propiedades de deslizamiento.

Las aminas grasas se emplean en las industrias química, farmacéutica, de caucho, plásticos, colorantes, tejidos, cosméticos y metales. Sirven como productos químicos intermedios, disolventes, aceleradores del caucho, catalizadores, emulsionantes, lubricantes sintéticos para cuchillas, inhibidores de la corrosión y agentes de flotación. Además, muchas de ellas se emplean en la fabricación de herbicidas, pesticidas y colorantes. Sirven también como productos intermedios, estabilizantes, agentes de desmolde para plásticos, películas, surfactantes y fundentes.

#### II.1.4.1. PROPIEDADES DE LAS AMIDAS GRASAS PRIMARIAS

Las amidas pueden considerarse como derivados acilados del amoníaco y de las aminas. La sustitución del grupo hidroxilo del carboxilo por el grupo amino ( $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NHR}$  o  $-\text{NR}'\text{R}$ ) da lugar a una amida ( $-\text{CONH}_2$ ,  $-\text{CONHR}$  o  $-\text{CONR}'\text{R}$ , respectivamente). Las amidas de los ácidos grasos son amidas alifáticas, igual que todas las amidas se encuentran en la naturaleza como sólidos inodoros a temperatura ambiente, no volátiles e insolubles en agua, con puntos de ebullición elevados, superiores que los de los ácidos correspondientes. Presentan excelentes propiedades disolventes y son bases muy débiles, esto se debe a que el par electrónico está deslocalizado – varía entre el oxígeno y el nitrógeno, en comparación con las aminas, donde el par electrónico está localizado (como se puede observar en la figura 2.13), principalmente sobre el nitrógeno. Las soluciones acuosas de las aminas son básicas, mientras que las de las amidas son fundamentalmente neutras.

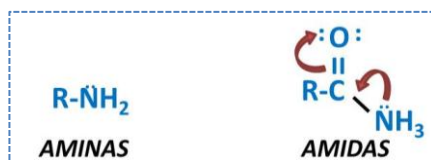


Figura 2.13: Comparación de amidas con aminas.

Además de lo anterior, son los menos reactivos de los derivados de los ácidos carboxílicos (completamente inocuas), por lo que no presentan ningún riesgo a la salud.

<sup>7</sup> I. Quijada-Garrido, J. M. Barrales-Rienda, J. M. Perefia "Solubility of erucamide (13-cisdocosenamide) in isotactic poly(propylene) and thermal behaviour of their blends". Received 11 December 1996; Available online 16 May 1998.

Se encuentran en la naturaleza, por ejemplo en forma de proteínas u otros compuestos químicos. La síntesis de amidas, en la mayoría de los casos, requiere condiciones críticas, tales como temperaturas altas que van desde los 95 °C hasta 220 °C, con tiempos de reacción muy largos, que van desde 3 hasta 48 h y el uso de catalizadores fuertes<sup>4</sup>.

#### **II.1.4.2. HISTORIA DE LAS AMIDAS**

Albert Hoffmann encontró en 1960 alcaloides del tipo del ácido lisérgico, entre ellos obtuvo la amida del ácido lisérgico y su epímero (en forma cristalina), la amida del ácido isolisérgico, ambos con fórmula  $C_{16}H_{17}ON_3$  y el alcaloide de hongos, la chanoclavina. Los mismos alcaloides se encontraron en otra convolvulácea, la Ipomea tricolor. Hoffmann ensayó las amidas del ácido lisérgico y del ácido isolisérgico, pero no encontró en ellos propiedades alucinógenas, sólo le produjeron cansancio, apatía y somnolencia. También descubrió la dietilamida del ácido lisérgico, el conocido LSD con las propiedades alucinógenas potentes.

#### **II.1.4.3. AMIDAS GRASAS COMO ADITIVOS PARA POLÍMEROS**

Los aditivos son materiales que se añaden a un polímero para producir un cambio deseado de las propiedades o características del material. En la actualidad se utiliza una gran variedad de aditivos en los termoplásticos para expandir o ampliar propiedades del material:

- ✓ Mejoran las condiciones del proceso y reducir costos.
- ✓ Mejorar la estabilidad de la resina a la oxidación y resistencia al Impacto y a la flama.
- ✓ Permite controlar la dureza, la tensión superficial y el bloqueo
- ✓ Facilita la extrusión y el moldeo.

Generalmente se hace un mezclado en seco con la resina del polímero o con un concentrado con una resina compatible. Si son varios aditivos se hace un compuesto primero y después si se mezcla con el polímero. Se debe considerar además, el cumplimiento de las limitaciones legales y la migración al elegir los aditivos a mezclar.

Como aditivos para polímeros, las amidas primarias de los ácidos grasos se presentan en la industria como cuatro tipos de aditivos:

- *Agentes Lubricantes.* Promueven el flujo y evitan la adherencia en dados de extrusión, moldes, etc. Pueden ser aplicados al molde, esreado o mezclado en resina.
- *Agentes antiestáticos.* Algunos polímeros son altamente susceptibles a acumular carga estática, las fuerzas resultantes generan: Mal flujo de películas sobre la máquina, bloqueos y adherencia, igniciones y posibles explosiones de vapores. Los agentes antiestáticos aumentan la conductividad y disminuyen la resistividad. Pueden ser de

aplicación interna o externa y su uso se da generalmente en el área de electrodomésticos.

- *Agentes antideslizamiento.* Evitan la atracción de polvo, la adhesión de una superficie a otra una vez que la película es embobinada y facilitan el manejo de las mismas en procesos posteriores a la extrusión. Son útiles cuando se hacen estibas e incrementan la fricción o la atracción entre dos superficies.
- *Agentes de desmoldeo.* Facilitan la remoción de partes de plástico de un molde. Pueden ser esparcidos sobre la superficie del molde o combinados con el polímero.

#### **II.1.4.4. EFECTOS FISIOLÓGICOS DE LAS AMIDAS GRASAS**

El desarrollo de las investigaciones sobre el cannabis, en comparación con otros psicotrópicos, ha avanzado lentamente, esto debido a todas las complicaciones legales relacionadas con éste y no por la falta de interés de la comunidad científica hacia la farmacología de los cannabinoides<sup>8</sup>. De hecho, la explotación terapéutica del cáñamo indio, que incluía el tratamiento de los calambres, migrañas, convulsiones, neuralgias, náuseas, diarrea, asma y anorexia, ya había sido reconocida por varios médicos occidentales en el siglo XIX. Probablemente fue la naturaleza lipofílica del principio activo más abundante del cannabis, el Tetrahidrocannabinol (THC), lo que atrajo la atención científica y con ello el interés para sintetizarla y conocer su estructura química. Fue aislado por primera vez en Rejovot, Israel, en 1964 y desde ese tiempo su caracterización farmacológica no ha avanzado significativamente.

Las únicas sustancias endógenas, aisladas y caracterizadas hasta ahora, que son capaces de imitar las acciones farmacológicas del principio activo de la *Cannabis indica* (marihuana), son las amidas y los ésteres de los ácidos grasos. Las amidas de ácidos grasos (FAAS) representan una creciente familia de lípidos biológicamente activos implicados en una amplia gama de procesos celulares y fisiológicos. En la actualidad, se han identificado dos tipos generales de amidas de ácidos grasos como potenciales neuromoduladores fisiológicos /neurotransmisores de los mamíferos:

- Las N-aciletanolamidas (NAES), como son el 2-araquidonoilglicerol y anandamida (AEA), actúan como verdaderos 'cannabinoides endógenos' por la unión y funcionalmente la activación de receptores cannabinoides presentes en membranas celulares y nervios.
- Las amidas primarias de ácidos grasos (FAPAS), como la oleamida, que es inductor del sueño.

<sup>8</sup> Vincenzo Di Marzo "Endocannabinoids and other fatty acid derivatives with cannabimimetic properties: biochemistry and possible physiopathological relevance". 1998 Jun 15;1392(2-3):153-75.

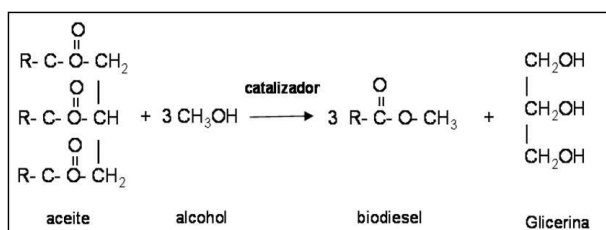
## II.2. REACCIONES INVOLUCRADAS

### II.2.1. TRANSESTERIFICACIÓN DE LOS ÁCIDOS GRASOS DE LOS DIFERENTES ACEITES.

En los años 40, los investigadores buscaban un mejor método para producir glicerina, que era utilizada para producir explosivos (producción de nitroglicerina). Uno de los primeros usos del aceite vegetal transesterificado fue para potenciar vehículos potentes en África en los años 50. El uso de aceites vegetales como combustible se registra desde los orígenes del motor diesel, pero ha tomado fuerza a partir de la crisis energética de 1970. Desde entonces, y debido a los problemas generados en el motor al utilizar directamente aceite vegetal, se han desarrollado procesos para modificarlo químicamente, de tal manera que los triglicéridos se transforman en sus correspondientes ésteres grasos. A esta conversión química del aceite se la conoce como proceso de transesterificación y los ésteres grasos son llamados biodiesel. El biodiesel es un biocombustible líquido sintético que se caracteriza porque en el proceso de combustión es entre 40% y 80% menos contaminante que el diesel obtenido del petróleo, pues en su molécula contiene átomos de oxígeno. No es tóxico, ya que no emite óxidos de azufre ni sustancias nocivas, y es completamente biodegradable.

#### II.2.1.1. REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN

La transesterificación (o alcoholisis) consta del intercambio del grupo alcoxi (–OR) de un éster por otro alcoxi de un alcohol. Esta reacción es catalizada mediante la adición de un ácido o una base. La figura 2.14 muestra la reacción y las sustancias involucradas.



**Figura 2.14: Reacción general de transesterificación de un triglicérido.**

Como es de esperarse, la reacción resulta en un equilibrio, el cual puede ser desplazado hacia los ésteres metílicos deseado utilizando un exceso apropiado del alcohol o bien removiendo del medio de reacción uno de los productos (*Principio de Le Chatelier*). La transesterificación de los triglicéridos consta de tres reacciones reversibles y consecutivas, el triglicérido es convertido consecutivamente en diglicérido, monoglicérido y glicerina, liberando un mol de ésteres metílicos en cada reacción, la figura 2.15 muestra dichas reacciones.

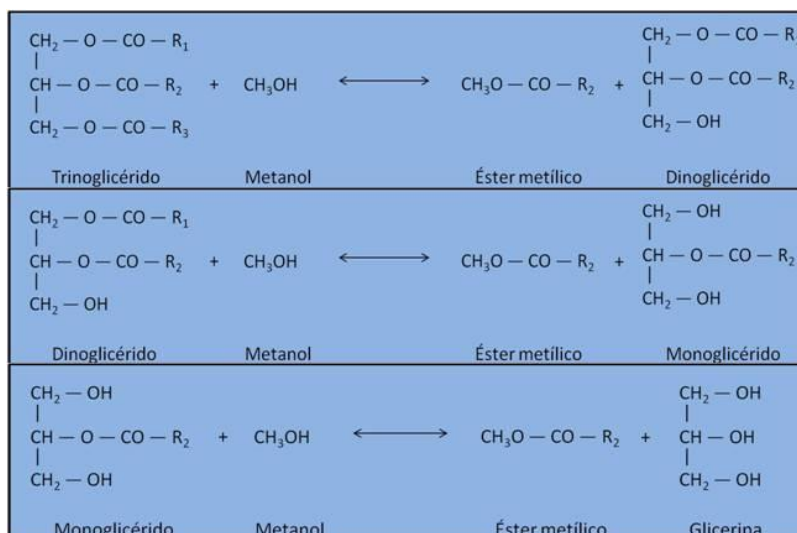


Figura 2.15: Reacciones reversibles de transesterificación de un triglicérido.

### II.2.1.2. MECANISMO DE REACCIÓN

La reacción de transesterificación completa es la que se muestra en la figura 2.16.

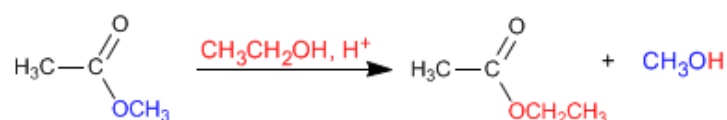


Figura 2.16: Reacción de transesterificación ácida.

El mecanismo de la transesterificación ácida transcurre en cuatro etapas, las cuales se describen en la figura 2.17.

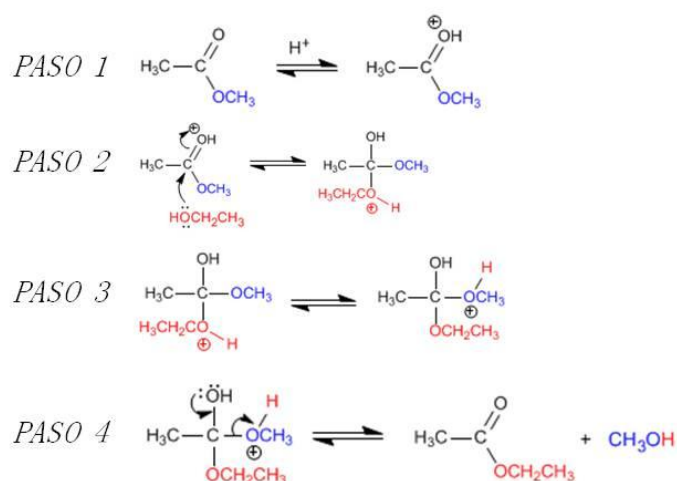


Figura 2.17: Mecanismo completo de reacción de transesterificación.

**Paso 1.** Protonación del éster. Se protona el oxígeno debido a sus electrones no compartidos, dejando al carbono más electrofílico por la carga positiva generada.



**Paso 2.** Adición nucleofílica del alcohol al carbonilo. El oxígeno del grupo hidroxilo ( $-\text{OH}$ ) del alcohol ataca al carbono más electrofílico. Se neutraliza la carga positiva del oxígeno del éster por el movimiento de los electrones a éste (figura 2.20).

**Paso 3.** Equilibrio ácido-base, que transforma el metóxido ( $-\text{OCH}_3$ ) en buen grupo saliente (metanol). El protón del grupo hidroxilo del alcohol se mueve hacia este nuevo grupo saliente, moviendo la carga positiva hacia este nuevo grupo (figura 2.21).

**Paso 4.** Eliminación de metanol. El oxígeno regresa los electrones al carbono electrofílico y libera el protón que tomó del medio ácido, los carbonos solo pueden tener 4 uniones, por lo que se libera el metanol para estabilizar a la molécula (2.17).

### II.2.1.3. DIFICULTADES DE LA REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN

La reacción de transesterificación de los ácidos grasos de los aceites puede presentar reacciones no deseadas que se deben prevenir tal como la reversibilidad de las tres reacciones involucradas y reacciones con el catalizador, si es básico. De esta manera, las reacciones secundarias no deseadas que se pueden dar con catalizador son la reacción de neutralización de los ácidos grasos libres y la reacción de saponificación.

#### II.2.1.3.1. Reversibilidad de las reacciones

Una **reacción reversible** es una reacción química que se efectúa en ambos sentidos simultáneamente, es decir, los productos reaccionan entre sí y regeneran a los reactivos. La formación del producto deseado se verá limitada por la existencia de este equilibrio cinético. Puesto que la reacción puede proceder en ambas direcciones y el sentido neto de la reacción está definido por la presión, la temperatura y la concentración relativa de reactivos y productos en el medio en que se desarrolla.

#### II.2.1.3.2. Principio de Le Châtelier

*“Si un sistema químico en equilibrio experimenta un cambio en la concentración, temperatura, volumen, o la presión parcial, entonces el equilibrio se desplaza para contrarrestar el cambio impuesto”.*

Si no existe intervención externa (adición de reactivos, separación de productos o cambio de las condiciones de operación definidas básicamente por la presión y la temperatura) estas reacciones evolucionan espontáneamente hacia un estado de equilibrio en el que la rapidez de formación de productos iguala a la rapidez en que estos se transforman en reactivos.

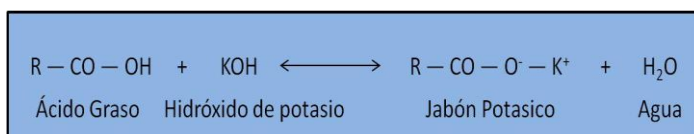
### II.2.1.3.3. Neutralización de los ácidos grasos libres

En presencia de agua (debida al catalizador), el triglicérido reacciona con esta y libera ácidos grasos y glicerina (reacción de hidrólisis). La figura 2.18 muestra la reacción de hidrólisis de un triglicérido.



**Figura 2.18: Hidrólisis de un triglicérido.**

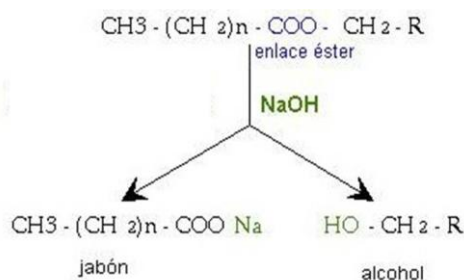
Cuando la esterificación o transesterificación tienen un catalizador básico, los ácidos grasos libres (presentes en el aceite o liberados por la reacción de hidrólisis) reaccionan con este y producen jabones (reacción de saponificación), como se muestra en la figura 2.19.



**Figura 2.19: Reacción de Saponificación de un ácido graso.**

### II.2.1.3.4. Saponificación:

Es la reacción química entre un ácido graso (o lípido saponificable, portador de residuos de ácidos grasos) y una base o álcali (NaOH o KOH comúnmente), en la que se obtiene como principal producto la sal de dicho ácido y de dicha base y un alcohol (figura 2.20). Estos compuestos tienen la particularidad de ser anfipáticos, es decir, tienen una parte polar y otra no polar, con lo cual pueden interactuar con sustancias de propiedades dispares.



**Figura 2.20: Reacción de saponificación y productos obtenidos.**

Una vez efectuada la saponificación, los ésteres de los aceites no se pueden recuperar, pues esta reacción es irreversible. Para evitar reducir al mínimo la saponificación, se debe tener especial precaución con las condiciones de reacción, especialmente la temperatura y la cantidad de catalizador básico.

## II.2.2. AMINÓLISIS DE LOS ÉSTERES DE LOS DIFERENTES ACEITES

Las amidas grasas son comercialmente significativas, se utilizan en la industria textil, de polímeros, cosmética, del papel y en la industria farmacéutica como anticonvulsivos, agentes antihipertensivos y en el tratamiento de la tuberculosis.

### II.2.2.1. REACCIÓN DE AMINÓLISIS

La reacción se lleva a cabo por la descomposición de una sal intermedia de amonio con la cual se produce la amida (figura 2.21), en la mayoría de los casos, requiere condiciones críticas, tales como temperaturas altas que van desde los 95 hasta 220 °C, con tiempos de reacción largos de 3 hasta 48 horas y el uso de catalizadores fuertes<sup>4</sup>.

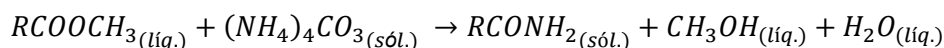


Figura 2.21: Reacción de aminólisis por descomposición de una sal de amonio.

### II.2.2.2. MECANISMO DE REACCIÓN

Los ésteres metílicos reaccionan con amoníaco, aminas o sales de amonio para formar amidas, y requiere calor para poder llevarse a cabo. La reacción de aminólisis completa es la que se muestra en la figura 2.22.

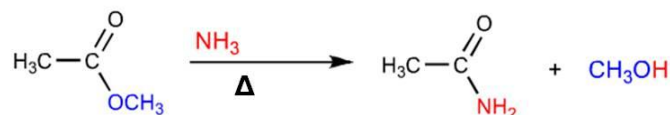


Figura 2.22: Reacción de aminólisis completa.

El mecanismo de la aminólisis transcurre en tres etapas, las cuales se describen en la figura 2.23.

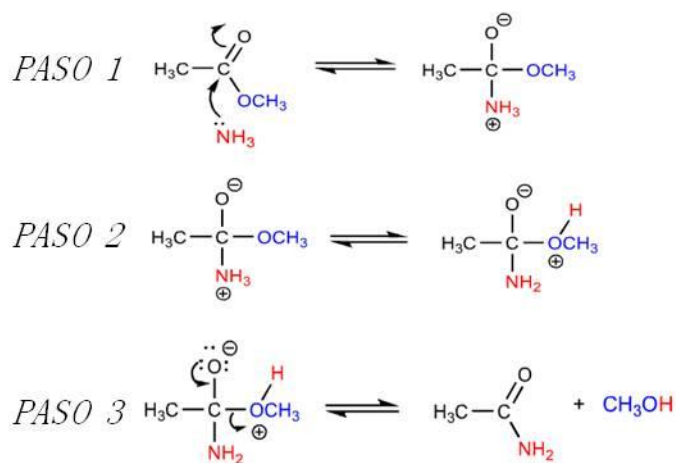


Figura 2.23: Mecanismo completo de reacción de aminólisis.

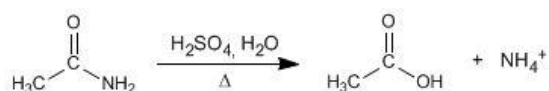
**Paso 1.** Adición nucleofílica del amoniaco al carbonilo. El oxígeno atrae a los electrones hacia sí mismo obteniendo una carga negativa y dejando al carbono más electrofílico por la carga positiva generada.

**Paso 2.** Equilibrio ácido-base, que transforma el metóxido en buen grupo saliente (metanol). El amoniaco ataca al carbono más electrofílico. El protón del amoniaco se mueve hacia este nuevo grupo saliente, moviendo la carga positiva hacia este nuevo grupo.

**Paso 3.** Eliminación de metanol. El oxígeno regresa los electrones al carbono electrofílico, los carbonos solo pueden tener 4 uniones, por lo que se libera el metanol para estabilizar a la molécula.

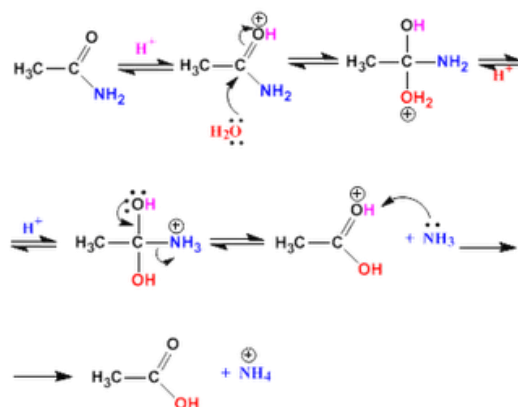
### II.2.2.3. HIDRÓLISIS DE LAS AMIDAS

La reacción de aminólisis no es reversible, una vez que se ha llevado a cabo dicha reacción y se han obtenido las amidas primarias de los ácidos grasos, estas no volverán a ser esteres metílicos de manera espontanea, puesto que son muy estables; sin embargo, si las amidas se encuentran en presencia en un medio ácido, se puede llevar a cabo una reacción de hidrólisis, donde las amidas volverán a transformarse en ácidos grasos y liberando el grupo amida en forma de ión amonio. En medios ácidos las amidas se hidrolizan con el calentamiento formando ácidos carboxílicos, la figura 2.24 muestra esta reacción.



**Figura 2.24:** Reacción de hidrólisis de una amida.

Esta reacción puede ocurrir cuando se están purificando las amidas, ya que se requiere de calentamiento y tiempos de proceso de 2 a 3 horas; para evitar que esta ocurra, las amidas no deben estar en contacto con sustancias ácidas. La figura 2.25 muestra el mecanismo de reacción que se lleva a cabo en la reacción de hidrólisis de las amidas.



**Figura 2.25:** Mecanismo de reacción de hidrólisis de una amida.

### III. CAPÍTULO III. METODOLOGÍA Y RESULTADOS

#### III.1. DESARROLLO EXPERIMENTAL

El desarrollo experimental establecido para llevar a cabo este proyecto, se describe en el diagrama de la figura 3.1, el cual se encuentra basado en lo reportado en la literatura y en trabajos anteriores:

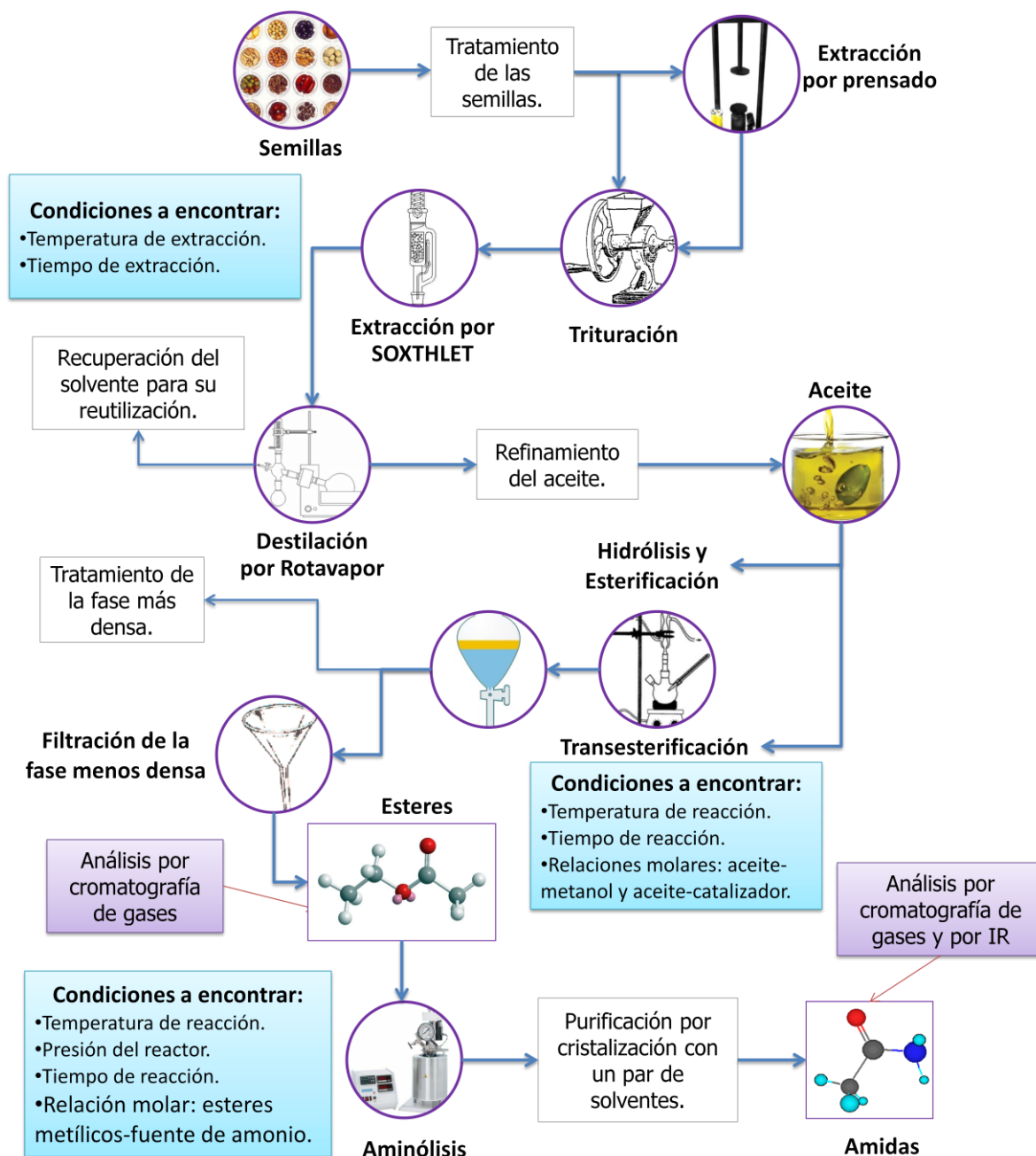


Figura 3.1: Diagrama de flujo de la metodología.

La metodología de este proyecto se irá describiendo paso a paso para detallar su acción.

## **III.2.METODOLOGÍA**

### **III.2.1. EXTRACCIÓN**

#### **III.2.1.1. LIMPIEZA DE LAS SEMILLAS**

Se trata a las semillas oleaginosas con un lavado muy sencillo, utilizando agua de la llave y posteriormente un secado por aireación.

Previo al proceso de extracción es recomendable este lavado, esto eliminará las materias extrañas en el aceite que se va a extraer, tales como polvo, tierra, palillos o piedras.

#### **III.2.1.2. EXTRACCIÓN POR PENSADO EN FRÍO (PRENSA HIDRÁULICA)**

Como se mencionó anteriormente, solamente se recurrirá a este método si el contenido de aceite de las semillas oleaginosas es mayor al 20% y si la semilla tiene un tamaño mayor a 5 mm de diámetro (al ser tan pequeñas se pueden salir por los orificios de la prensa).

Las semillas previamente limpias se pasan a una prensa hidráulica y se someten a altas presiones por un corto intervalo de tiempo. Una vez presionadas las semillas, se recogerá el aceite en un recipiente metálico para su posterior tratamiento de refinamiento.

#### **III.2.1.3. MOLIENDA DE LA SEMILLA**

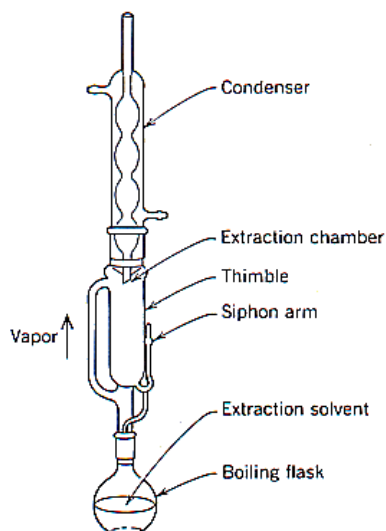
Se realiza mediante un molino mecánico del cual se obtienen diferentes tamaños de partículas de semilla ajustando la abertura de los platos reductores; para nuestro proceso, se obtuvo una molienda muy fina.

La alimentación se hace a través de una tolva colocada en la parte superior del molino y la molienda propiamente se obtiene de la trituración de la semilla. Este paso es importante para la extracción por solventes, al tenerse la semilla triturada se obtiene una mayor cantidad de aceite con un menor tiempo de extracción.

#### **III.2.1.4. EXTRACCIÓN SÓLIDO- LÍQUIDO (POR SOLVENTES)**

Se recurrirá a este método si el contenido de aceite de las semillas oleaginosas es menor al 20% (0.2 g de aceite por cada gramo de semilla) y/o posteriormente que se ha recurrido a la extracción por prensado, utilizando las semillas que han sido presionadas.

Se montará un sistema de extracción sólido-líquido en continuo como el de la figura 3.2; se llevará a cabo el proceso de extracción con ayuda de un sistema SOXHLET:



**Figura 3.2: Extracción sólido líquido por SOXHLET.**

1. En un matraz de bola de 500 mL se colocan 300 mL del disolvente; para la extracción del aceite de semillas de girasol y de semillas de mostaza se utilizará n-hexano como disolvente, pues este puede disolver a ambos aceites.
2. Se añaden de 50 a 60 g de las semillas previamente molidas al dedal (cartucho de celulosa) para extracción y se coloca dentro del SOXHLET; el dedal se llena a una altura un poco menor al borde, esto permitirá que no se derramen las semillas trituradas y sea más fácil limpiar el sistema al terminar el proceso. Es conveniente no comprimir demasiado la muestra para que no se vea impedida la difusión del solvente.
3. A continuación, se conecta el agua de refrigeración y se comienza a calentar el matraz con una parrilla con agitación constante hasta alcanzar un rango de temperatura de 65 a 70 °C (en este rango se encuentra la temperatura de ebullición del n-hexano).
4. El vapor de n-hexano asciende hasta el refrigerante donde condensa y cae en forma de líquido sobre el sólido gota a gota hasta que alcanza un determinado nivel, momento en el cual se ceba el sifón y el disolvente saturado de la sustancia a extraer cae al matraz inferior. Se debe cuidar que el matraz de bola quede siempre con solvente (aunque sea una pequeña cantidad como 50 mL), esto evitará que la muestra no se caliente demasiado y pueda quemarse. Continuará evaporándose el n-hexano (solo él ya que el aceite no se evapora a esta temperatura) y se repite nuevamente cada ciclo.
5. En intervalos de 2 h se debe agregar hielo al agua de refrigeración, esto evitará que el agua se caliente demasiado y se pierda una gran cantidad de solvente.
6. Tras un tiempo de 5 a 6 h (tras varios ciclos) se habrá conseguido extraer todo el aceite de las semillas trituradas, momento en el cual se dará por finalizada la operación.
7. Una vez que se ha dado por terminada la operación de extracción, es conveniente esperar un cierto intervalo de tiempo para que el sistema se enfríe hasta que sea fácil manipularlo (hasta alcanzar una temperatura cercana a los 40 °C).
8. A continuación, no hay que olvidarse de cerrar el agua de refrigeración para no realizar consumo innecesario. Después se desarma el equipo y se extraerá el dedal que está saturado de solvente y se coloca en un sitio aireado o en la campana para que se seque la muestra.

### III.2.1.5. DESTILACIÓN UTILIZANDO EL ROTAVAPOR

Una vez terminada la extracción y que el matraz bola se encuentre lleno del solvente y del aceite, se debe esperar a que este tenga una temperatura cercana a los 40 °C, posteriormente se coloca en el rotavapor para obtener el aceite.

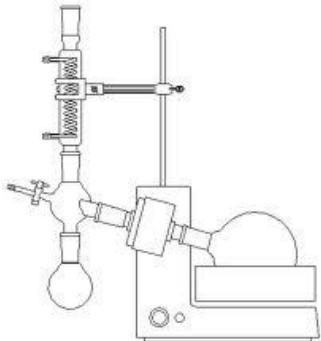
El rotavapor, es un aparato que se utiliza en los laboratorios químicos para recuperar solventes. Los principales componentes de un rotavapor son:

- Un sistema de vacío que consiste en una bomba de vacío y un controlador.
- Un recipiente para evaporación, que rota, el cual puede calentarse en un baño.
- Un condensador con un recipiente colector.

El sistema trabaja porque con el vacío disminuye la presión y, por lo tanto, disminuye el punto de ebullición del solvente que se desea evaporar. Esto permite que el solvente sea removido sin la necesidad de aplicar calor excesivo al sistema.

Otra ventaja del rotavapor, es que como rotan juntos, el recipiente y el solvente, el líquido es forzado a apoyarse en las paredes del recipiente por fuerza centrífuga y así aumenta la superficie de evaporación del líquido, por lo que se evapora en un menor tiempo que si se realizara el mismo proceso sin rotación.

El rotavapor trabaja de manera muy sencilla y se muestra en la figura 3.3.



**Figura 3.3. Rotavapor.**

1. Se calienta el baño a una temperatura de 70 a 80 °C (temperatura de evaporación del n-hexano).
2. Se conecta el matraz bola y se abre al vacío, esto permitirá que el matraz no se caiga, no se debe olvidar el poner un poco de vaselina a la boquilla del matraz, pues este podrá quedar pegado y se puede romper al tratar de separarlos.
3. Se abre el agua de enfriamiento, lo que permitirá condensar el solvente y perder la menor cantidad de este con el vacío.
4. Se introduce el matraz bola al baño caliente y se enciende este para que el matraz comience a girar.
5. El solvente se evapora y se enfría en el refrigerante, condensa y cae al colector.
6. Una vez que ya no se ve que caiga el solvente se puede dar por concluida la destilación.
7. Se deja enfriar el sistema, se cierra el vacío y el agua de enfriamiento, posteriormente se recoge el aceite.



### III.2.1.6. REFINAMIENTO DE LOS ACEITES

Para los aceites de mostaza y girasol extraídos se hace una filtración en caliente de estos con ayuda de un embudo de filtración y papel filtro lo que permite quitar las impurezas sólidas.

Después de lo anterior, los aceites quedan listos para hacerlos reaccionar y obtener las amidas de los ácidos grasos.

### III.2.2. TRANSESTERIFICACIÓN

#### III.2.2.1. MONTO Y CARGA DEL EQUIPO

La reacción de transesterificación se llevó a cabo en un reactor de tipo batch y la metodología que se siguió fue la siguiente:

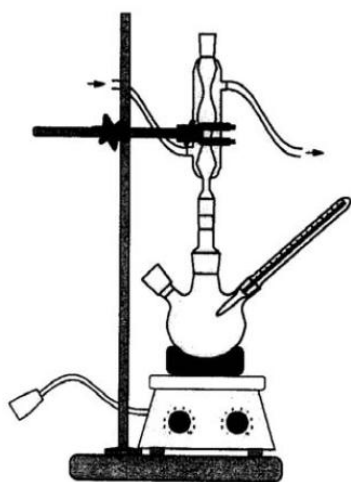


Figura 3.4: Sistema de reflujo.

1. Montar un sistema de reflujo como el de la figura 3.4. En un matraz de tres bocas colocar 100 g de aceite e iniciar el calentamiento con la mantilla de calentamiento y la agitación con la parrilla. La mantilla de calentamiento se debe conectar a un controlador de temperatura (reostato), este debe encontrarse en 120 A y estar indicando 50.
2. Medir en una probeta de 35 a 40 mL de metanol y agregar al acetite que se está calentando.
3. Medir de 12 a 15 mL de ácido clorhídrico, agregarlos a la mezcla que se está calentando y cerrar el sistema.
4. Monitorear la temperatura para que se mantenga entre 65 y 70 °C, dejando que reaccione por 7 h.
5. Transcurrido el tiempo de reacción, retirar la mantilla de calentamiento y dejar enfriar. Esto dará por terminada la reacción de transesterificación.
6. Cuando el sistema ha alcanzado una temperatura cercana a 40 °C, se debe pasar la mezcla a un embudo de separación para permitir que las dos fases se separen. No se debe olvidar el cerrar el agua de refrigeración para no realizar consumo innecesario.
7. Finalmente, se debe desarmar el equipo y lavar el material utilizado.

#### III.2.2.2. SEPARACIÓN DE FASES

Una vez que se han presentado las dos fases en el embudo de separación, se debe aislar la fase rica en glicerina (la fase más densa) para evitar la reacción inversa (de esteres metílicos a ácidos grasos). Dicha fase se tendrá un tratamiento para ser desechada.

### **III.2.2.3. TRATAMIENTO DE LA FASE MÁS DENSA**

En la fase más densa, además de encontrarse el glicerol, se hallan los restos del catalizador (HCl), por lo que se le debe neutralizar para poder ser desechada.

1. Colocar la fase menos densa en un matraz de 125 mL y medir el volumen obtenido.
1. Agregar tres gotas de solución anaranjado de metilo a la fase más densa.
2. Llenar una bureta con solución de sosa 2 N para neutralizar.
3. Titular la fase más densa hasta que vire de color rosa a naranja.
4. Agregar la fase neutralizada a un contenedor identificado para su posterior disposición.

### **III.2.2.4. FILTRACIÓN DE LA FASE MENOS DENSA**

Una vez aisladas las dos fases, se filtra la fase menos densa, utilizando un embudo de vidrio con papel filtro, esto permitirá eliminar los sólidos que puedan estar presentes en esta fase.

## **III.2.3. AMINÓLISIS**

### **III.2.3.1. PREPARACIÓN DE LA MEZCLA**

1. Pesarse en una balanza 100 g de los esteres metílicos obtenidos de la transesterificación de los diferentes aceites estudiados.
2. Pesarse en una balanza analítica 20 g de carbonato de amonio.
3. Verter los esteres metílicos y el carbonato de amonio en el contenedor del reactor.

### **III.2.3.2. CARGA DEL REACTOR**

Una vez que se haya cargado el reactor con la mezcla, se debe tapar con sus respectivos seguros, cerrar las válvulas de entrada y de salida del reactor y presionarlo a 100 psi (6.8 atm) utilizando nitrógeno gas (N<sub>2</sub>), la figura 3.5 muestra el reactor cerrado.



**Figura 3.5: Reactor Parr 4560.**

Finalizado esto, se debe colocar el reactor en el controlador para comenzar la reacción:

1. Colocar la mantilla de calentamiento en el reactor, verificar que esté conectado el termopar y el agitador al controlador correctamente. Encender la agitación.
2. Conectar las mangueras al reactor para que pueda circular el líquido refrigerante (agua) y prender la bomba para que el agua circule a través del sistema.
3. Mover el controlador del reactor a la temperatura que se desea alcanzar, la cual corresponde a 180 °C (set point). Colocar el set point unos grados abajo para asegurar que se alcance la temperatura deseada (175 a 177 °C).
4. Tomar lecturas de temperatura y presión cada 10 minutos durante las 5 h de la reacción. Esto evitará que ocurran accidentes y el sistema se mantenga estable.
5. Una vez pasado el tiempo de reacción apagar el calentamiento, retirar la mantilla de calentamiento y dejar enfriar.
6. Dada por concluida la reacción de aminólisis, es conveniente esperar de 20 a 30 minutos para que el sistema se enfríe hasta alcanzar una temperatura que sea fácil manipularlo (hasta alcanzar una temperatura cercana a los 30 °C).
7. Cuando el reactor ha alcanzado una temperatura en la que se pueda manipular (30 °C), se deben desconectar los sensores, apagar y desconectar la agitación, desconectar la bomba de agua para que deje de circular esta a través del sistema y desconectar las mangueras de ésta.

### **III.2.3.3. DESCARGA DEL REACTOR**

Desconectado el sistema, se debe desfogar el reactor y posteriormente abrirlo para obtener las amidas, para esto, se debe realizar lo siguiente:

1. Se desfoga el reactor bajo la campana encendida, abriendo las válvulas de salida.
2. Terminado el desfogue se quitan los seguros, se destapa y recuperan las amidas para su posterior purificación y finalmente se obtiene el rendimiento.

### **III.2.4. PURIFICACIÓN DE LAS AMIDAS DE LOS DIFERENTES ACEITES**

Al producto de la aminólisis se le realizó una purificación por cristalización con un par de disolventes utilizando metanol y una mezcla de agua destilada y hexano:

1. En una balanza analítica se pesan 20 g de las amidas obtenidas.
2. En un vaso de precipitados de 150 mL se colocan 75 mL de agua destilada y las amidas.
3. Se coloca el matraz en una parrilla con una barra magnética de agitación y se activa la agitación.

4. Se mantiene la agitación hasta que desaparezcan todos los grumos y las amidas adquieran una coloración blanca, en ese momento se agregan 25 mL de hexano, se calienta la solución hasta que se disuelvan las amidas.
5. En una cubeta se coloca un matraz Erlenmeyer de 250 mL en baño de hielo.
6. Se filtra la mezcla caliente en otro matraz de 250 mL utilizando un embudo de vidrio con papel filtro y posteriormente se coloca la mezcla de metanol y amidas en el matraz que se encuentra en el hielo.
7. Se permite que la mezcla repose en el baño de hielo hasta lograr la cristalización. En caso de que no ocurra la cristalización se induce a ésta, raspando con una espátula paredes del matraz (interfase solución-aire) o “sembrando” algunos cristales de amidas puras y repitiendo el procedimiento de tallado.
8. Una vez cristalizada la mezcla, se filtra a vacío con ayuda de un embudo Büchner y un matraz Kitazato. Las amidas permanecerán en el papel filtro, mientras que la mezcla de agua y hexano con el metanol y los esteres metílicos producidos en la reacción quedarán en el matraz Kitazato y estas, posteriormente se llevarán a un contenedor de residuos.
9. En un matraz de 250 mL se colocan 100 mL de metanol, este se lleva a una parrilla de calentamiento, colocando un agitador magnético; se inicia el calentamiento y la agitación, manteniendo el alcohol a una temperatura máxima de 50 °C.
10. Se agregaron al metanol que está en calentamiento las amidas filtradas y posteriormente, que estas se hayan disuelto, se quita el matraz del calentamiento.
11. En una cubeta se coloca un matraz Erlenmeyer de 250 mL en baño de hielo.
12. Se filtra la mezcla caliente en otro matraz de 250 mL utilizando un embudo de vidrio con papel filtro y posteriormente se coloca la mezcla de metanol y amidas en el matraz que se encuentra en el hielo.
13. Se permite que la mezcla repose en el baño de hielo hasta lograr la cristalización. En caso de que no ocurra la cristalización se induce a esta, raspando con una espátula paredes del matraz (interfase solución-aire) o “sembrando” algunos cristales de amidas puras y repitiendo el procedimiento de tallado.
14. Una vez cristalizada la mezcla, se filtra a vacío con ayuda de un embudo Büchner y un matraz Kitazato. Se secan los cristales en un desecador y se pesan estos para obtener el rendimiento.

### III.3.DISEÑO EXPERIMENTAL

Para la extracción de los aceites de mostaza y de girasol de las semillas se mantuvieron a las siguientes condiciones: tiempo de proceso de 7 h y temperatura de extracción entre 65 y 70 °C.

Para la transesterificación se estableció como parámetros de reacción: el rango de ebullición del metanol (65 a 70 °C) como temperatura de reacción y presión ambiente.

Inicialmente se modificó la relación molar aceite-metanol, manteniendo constante el tiempo de reacción de 4 h y la cantidad de catalizador de 10% m/m; dado que se necesitan tres moléculas de metanol para reaccionar con una molécula de triglicérido se modificó de la siguiente forma: 1:3, 1:6, 1:9 y 1:12.

Al conocer la relación molar más apropiada entre el aceite y metanol, se obtuvo la cantidad de catalizador (ácido clorhídrico) requerida para la reacción; para esto se realizaron tres pruebas variando la relación molar aceite-catalizador, manteniendo el tiempo de reacción en 4 h, esta relación se modificó de la siguiente forma para cada prueba: 1:0.5, 1:1 y 1:1.5.

Conocidas las características apropiadas para el proceso, se buscó obtener una conversión adecuada para esta reacción, esto se logró modificando el tiempo de reacción de 4 a 7 h, basado en los datos de la literatura y trabajos ya establecidos.

Para la aminólisis, se modificó inicialmente la temperatura dentro del reactor de 150, 180 y 200 °C, manteniendo constante la relación molar esteres metílicos-carbonato de amonio (1:0.5) y el tiempo de reacción de 2 h. Se observó que al modificar la temperatura directamente se modifica la presión, por lo que se estableció como límite máximo permitido dentro del reactor una presión de 900 psi (61.2 atm) para evitar accidentes.

Conocida la temperatura de reacción, se buscó la relación molar adecuada aceite-carbonato de amonio, manteniendo el tiempo de reacción de 2 h. Dado que necesitan dos moléculas del esteres metílicos para reaccionar con una molécula de carbonato de amonio se modificó esta relación de la siguiente forma: 1:0.5, 1:1 y 1:1.5.

Una vez que se conocían las características apropiadas para el proceso se buscó el obtener la conversión más adecuada para esta reacción, esto se logró modificando el tiempo de reacción de 2 hasta 5 h aumentando de una hora en una hora.

Como paso final, se realizó un análisis para la purificación de las amidas por cristalización con un par de disolventes orgánicos.

Obtenidas las amidas puras se analizaron por cromatografía de gases y por espectro de infrarrojo (IR) para identificar las amidas presentes y las impurezas que aún se pudieran encontrar.

### III.4.RESULTADOS

#### III.4.1. EXTRACCIÓN

##### III.4.1.1. ACEITE DE MOSTAZA

Dado que las semillas de mostaza son pequeñas, su aceite no se puede obtener por extracción por prensado, ya que estas logran escapar por los agujeros de la prensa, por lo que el aceite de mostaza se obtuvo, solamente, por el método de extracción sólido-líquido, con n-hexano como solvente y utilizando el SOXHLET.

La tabla 3.1 muestra los ácidos grasos presentes en el aceite de mostaza y el peso molecular promedio de estos ácidos.

**Tabla 3.1: Ácidos grasos presentes en el aceite de mostaza y peso molecular promedio de estos.**

Ácidos Grasos	%	M (g/gmol)	(g)
<b>SATURADOS</b>			
Ácido palmítico	4.70%	256.4	12.05
Ácido esteárico	2.00%	284.48	5.69
<b>INSATURADOS</b>			
Ácido oleico	9.90%	282	27.92
Ácido linoleico	20.50%	280	57.40
Ácido linolénico	14.70%	278.43	40.93
Ácido eicosenoico	9.10%	312	28.39
Ácido erúxico	39.10%	340	132.94
Peso molecular Promedio de los ácidos Grasos (g/gmol)			305.32

##### III.4.1.1.1. Resultados de la extracción

Para la extracción de las semillas de mostaza negra molida se obtuvieron 0.17 g de aceite por cada gramo de semilla.

##### III.4.1.1.2. Recomendaciones para la extracción

Para obtener una mayor cantidad de aceite de las semillas de mostaza se debe:

- ✓ Moler las semillas previo a la extracción lo más fino posible utilizando una licuadora, un molino o moler con un mortero de porcelana.
- ✓ Permitir que la extracción se realice por 6 o 7 h.
- ✓ Mantener el agua de enfriamiento a muy baja temperatura, esto evitará pérdidas de n-hexano por ebullición y se pueda quemar el aceite.
- ✓ Trabajar a un rango de temperatura de 65 a 70 °C.

### III.4.1.2. ACEITE DE GIRASOL

La semilla de girasol es grande, en comparación con la semilla de mostaza (diámetro casi de un cm), aproximadamente el 45% del peso de esta se debe a su cáscara, por lo que no se puede obtener mucho aceite sin antes quitar la mayor cantidad de la cáscara a la semilla. Aunque el aceite de girasol se puede conseguir con una marca comercial, se buscó una semilla oleaginosa a la que se le pudiese obtener el aceite por prensado, para poder observar el proceso de extracción físico.

El aceite de girasol se obtuvo por extracción por prensado, aunque con ayuda de la prensa no se pudo obtener una gran cantidad de aceite, por lo que se tomaron las semillas aplastadas, se quitó la mayor cantidad de cáscara, se trituraron las semillas y posteriormente se les hizo extracción sólido-líquido con n-hexano como solvente y utilizando el SOXHLET, lo que permitió obtener una mayor cantidad de aceite. La tabla 3.2 muestra los ácidos grasos presentes en el aceite de girasol y el peso molecular promedio de estos ácidos.

**Tabla 3.2: Ácidos grasos presentes en el aceite de girasol y peso molecular promedio de estos.**

Ácidos Grasos	%	M (g/gmol)	(g)
<b>SATURADOS</b>			
Ácido mirístico	0.1%	228.36	0.23
Ácido palmítico	6.4%	256.4	16.41
Ácido esteárico	4.30%	284.48	12.23
<b>INSATURADOS</b>			
Ácido palmitoléico	0.6%	254.408	1.53
Ácido oléico	24.0%	282	67.68
Ácido linoléico	64.5%	280	180.60
Ácido linolénico	0.1%	278.43	0.28
Peso molecular Promedio de los ácidos Grasos (g/gmol)			278.96

#### III.4.1.2.1. Pruebas de extracción

Se realizaron tres pruebas para la extracción de aceite de girasol, a continuación se presentan la cantidad de semilla utilizada (muestra) y la cantidad de aceite extraído, recordando que las semillas fueron antes aplastadas por la prensa hidráulica y posteriormente trituradas con el molino.

a) *Prueba 1.* Extracción de aceite utilizando semillas aplastadas.

Muestra (g)	60.39	25% (m/m)
Aceite (g)	13.3	

b) *Prueba 2.* Extracción de aceite utilizando semillas sin cáscara y aplastadas.

Muestra (g)	99.98	50% (m/m)
Aceite (g)	40.2	

c) *Prueba 3.* Extracción de aceite utilizando semillas con cáscara trituradas.

Muestra (g)	98.35	42% (m/m)
Aceite (g)	35.3	

Para extraer una mayor cantidad de aceite de girasol se debe descarapelar las semillas y aplastarlas, sin embargo este no es el mejor método, pues para descarapelar las semillas de girasol se debe pelar semilla por semilla, lo que toma mucho tiempo.

Lo más recomendable para extraer una cantidad aceptable de aceite de girasol es moler las semillas con una licuadora o un molino con todo y cáscara.

#### III.4.1.2.2. Resultados de la extracción

Para la extracción de las semillas de girasol molida se obtuvieron 0.42 g de aceite por cada gramo de semilla.

#### III.4.1.2.3. Recomendaciones para la extracción

Para obtener una mayor cantidad de aceite de las semillas de girasol se debe:

- ✓ Moler las semillas aplastadas antes de comenzar la extracción lo más fino posible utilizando una licuadora o un molino, esto permitirá obtener una mayor cantidad de aceite.
- ✓ Quitar la mayor cantidad de cáscara de la muestra triturada.
- ✓ Permitir que la extracción se realice por 6 o 7 h.
- ✓ Mantener el agua de enfriamiento a muy baja temperatura, esto evitará pérdidas de n-hexano por ebullición y se pueda quemar el aceite.
- ✓ Trabajar a un rango de temperatura de 65 a 70 °C.

#### III.4.1.3. **ACEITE DE SOYA**

El aceite de soya no se obtuvo por extracción de las semillas oleaginosas, si no que se utilizó un aceite de marca comercial con el que ya se contaba. Sin embargo, se realizó una filtración de este aceite para quitar las posibles impurezas sólidas que pudiera contener con un embudo de vidrio con papel filtro. La tabla 3.3 muestra los ácidos grasos presentes en el aceite de soya y el peso molecular promedio de estos ácidos.



**Tabla 3.3: Ácidos grasos presentes en el aceite de soya y peso molecular promedio de estos.**

Ácidos Grasos	%	M (g/gmol)	(g)
<b>SATURADOS</b>			
Ácido palmítico	11.5%	256.4	29.49
Ácido esteárico	5.0%	284.48	14.22
<b>INSATURADOS</b>			
Ácido oleico	22.0%	282	62.04
Ácido linoléico	54.0%	280	151.20
Ácido linolénico	7.5%	278.43	20.88
Peso molecular Promedio de los ácidos Grasos (g/gmol)			277.83

### III.4.2. TRANSESTERIFICACIÓN

#### III.4.2.1. REACCIONES

Se realizaron varias pruebas para poder obtener las condiciones adecuadas de operación para la reacción de transesterificación de los ácidos grasos de los diferentes aceites vegetales estudiados, basados en lo establecido en la literatura y en trabajos anteriores, de las cuales cabe destacar 8 pruebas.

Las pruebas permitieron conocer los siguientes parámetros por medio del método de prueba y error:

- ✓ Temperatura del sistema.
- ✓ Tiempo de reacción.
- ✓ Relación molar entre el aceite y el metanol.
- ✓ Relación molar entre el aceite y el catalizador.

Además, permitieron conocer el comportamiento y los resultados de cada uno de los aceites, manteniendo las mismas condiciones.

##### III.4.2.1.1. Prueba 1-T: 23-febrero-2011

Esta prueba se realizó con los parámetros establecidos y las cantidades sugeridas en la literatura; se utilizó para la realización de esta prueba, aceite de soya: temperatura de 70°C (ebullición del metanol), presión atmosférica, relaciones molares aceite-metanol 1:6 y aceite-catalizador 1:1.

En la tabla 3.4 se presentan los datos de las cantidades de los reactivos y el catalizador utilizadas en esta prueba.

**Tabla 3.4: Datos de la Prueba 1-T errónea, cantidades utilizadas.**

<i>Aceite</i>	<i>Masa de aceite</i>	<i>Volumen de Metanol</i>		<i>Volumen de HCl</i>		<i>Volumen de NaOH</i>		<i>Temperatura</i>	<i>Tiempo</i>
Soya	(g)	(mL)	Relación molar con el aceite	(mL)	Relación molar con el aceite	(mL)	(N)	(°C)	(h)
	108.273	30	1:6	12.0	1:1	-	-	70	4

La mezcla no presentó diferencia a las dos fases iniciales de la mezcla (metanol-catalizador y aceites) bajo las condiciones establecidas, después de un análisis por cromatografía de gases, se llegó a la conclusión de que no se había llevado a cabo la reacción de transesterificación, pues no se identificó ningún éster metílico, por lo que se permitió que se llevara a cabo nuevamente la reacción por otras 4 h, con una cantidad extra de metanol (10 mL). La tabla 3.5 muestra los datos de la prueba y los resultados utilizados en la misma.

**Tabla 3.5: Datos de la Prueba 1-T corregida, cantidades utilizadas.**

<i>Aceite</i>	<i>Masa de aceite</i>	<i>Volumen de Metanol</i>		<i>Volumen de HCl</i>		<i>Volumen de NaOH</i>		<i>Temperatura</i>	<i>Tiempo</i>
Soya	(g)	(mL)	Relación molar con el aceite	(mL)	Relación molar con el aceite	(mL)	(N)	(°C)	(h)
	108.273	50	1:9	12.0	1:1	45	4.0	70	8

**Observaciones:** Se estableció una relación molar de 1:6, aceite-metanol para esta prueba.

No hubo cambios visibles y no se logró identificar ningún éster metílico en el análisis por cromatografía de gases, parece no haber reaccionado. Posteriormente a que se volvió a montar el equipo (figura 3.4), con la misma mezcla, pero con una mayor cantidad de metanol (20 mL extras), permitiendo que reaccionara por otras 4 h; al finalizar, se pudo observar que la reacción se había llevado a cabo de manera adecuada y se lograron identificar los ésteres metílicos buscados. La temperatura del sistema se mantuvo en todo el tiempo establecido en 70 °C, tal y como se establece en la literatura, por lo que no se modificó este parámetro.

#### III.4.2.1.2. Prueba 2-T: 28-febrero-2011

Dados los resultados de la prueba anterior, esta prueba se realizó con un tiempo y una relación molar aceite-metanol mayores (7 h y 1:9 respectivamente), manteniendo la temperatura en 70 °C y la relación molar aceite catalizador (1:1). Para esa prueba se utilizó aceite de girasol como reactivo limitante. En la tabla 3.6 se presentan los datos de las cantidades de los reactivos y el catalizador utilizadas en esta prueba.

**Tabla 3.6: Datos de la Prueba 2-T, cantidades utilizadas.**

Aceite	Masa de aceite		Volumen de Metanol		Volumen de HCl		Volumen de NaOH		Temperatura (°C)	Tiempo (h)	
	(g)	(mL)	Relación molar con el aceite		(mL)	Relación molar con el aceite					
<b>Girasol</b>	77.055	32	1:9		8.5	1:1		58	2.0	70	7

**Observaciones:** Se agregó el triple de la proporción estequiométrica de metanol (relación 1:9 aceite-metanol), la relación molar entre el catalizador y el aceite fue 1:1 y se estableció un tiempo de 7 h de reacción. Se separaron las dos fases y se pudieron identificar una gran variedad de ésteres de metilo en el análisis por cromatografía de gases. Se dejó como tiempo de reacción 7 h y comparar resultados modificando la relación molar aceite-metanol.

#### III.4.2.1.3. Prueba 3-T: 4-marzo-2011

Esta prueba se realizó con el mismo tiempo de reacción que en la prueba anterior (7 h) y la misma relación molar aceite-metanol (1:9); se utilizó aceite de soya como reactivo limitante. En la tabla 3.7 se presentan los datos de las cantidades de los reactivos y el catalizador utilizadas en esta prueba.

**Tabla 3.7: Datos de la Prueba 3-T, cantidades utilizadas.**

Aceite	Masa de aceite		Volumen de Metanol		Volumen de HCl		Volumen de NaOH		Temperatura (°C)	Tiempo (h)	
	(g)	(mL)	Relación molar con el aceite		(mL)	Relación molar con el aceite					
<b>Soya</b>	98.221	41	1:9		10.9	1:1		31.8	4.0	67	7

**Observaciones:** Se mantuvieron las condiciones de la prueba anterior, lo único que se modificó fue el aceite utilizado (aceite de soya en vez de aceite de girasol). Se separaron las dos fases y se identificaron una gran variedad de ésteres de metilo en el análisis por cromatografía de gases. Los resultados fueron los esperados tanto con aceite de girasol como con aceite de soya.

#### III.4.2.1.4. Prueba 4-T: 8-marzo-2011

Esta prueba se realizó con las mismas condiciones de las dos pruebas anteriores (tiempo de reacción de 7 h y relación molar aceite-catalizador 1:1); sin embargo, en esta prueba se modificó la relación molar aceite-metanol, se aumentó a 1:12, se utilizó aceite de soya como reactivo limitante. En la tabla 3.8 se presentan los datos de las cantidades de los reactivos y el catalizador utilizadas en esta prueba.

**Tabla 3.8: Datos de la Prueba 4-T, cantidades utilizadas.**

Aceite	Masa de aceite		Volumen de metanol		Volumen de HCl		Volumen de NaOH		Temperatura (°C)	Tiempo (h)
	(g)	(mL)	Relación molar con el aceite	(mL)	Relación molar con el aceite	(mL)	(N)			
Soya	101.081	56	1:12	11.2	1:1	32	4.0	74	7	

**Observaciones:** Se agregó el cuatro veces de la proporción estequiométrica de metanol (relación 1:12 aceite-metanol), la relación molar entre el catalizador y el aceite y el tiempo de reacción se mantuvieron (1:1 y 7 h). Los resultados fueron muy similares a las dos pruebas anteriores, por lo que se consideró que era demasiado metanol y la relación de 1:9 aceite-metanol fue la adecuada.

#### III.4.2.1.5. Prueba 5-T: 15-marzo-2011

Esta prueba se realizó con un tiempo de reacción de 7 h y relación molar aceite-metanol 1:9; sin embargo, en esta prueba se aumentó la relación molar entre el aceite y el catalizador (ácido clorhídrico) de 1:1 a 1:1.5, utilizando aceite de soya como reactivo limitante. En la tabla 3.9 se presentan los datos de las cantidades de los reactivos y el catalizador utilizadas en esta prueba.

**Tabla 3.9: Datos de la Prueba 5-T, cantidades utilizadas.**

Aceite	Masa de aceite		Volumen de Metanol		Volumen de HCl		Volumen de NaOH		Temperatura (°C)	Tiempo (h)
	(g)	(mL)	Relación molar con el aceite	(mL)	Relación molar con el aceite	(mL)	(N)			
Soya	103.145	43	1: 9	11.4	1:1.5	33.0	4.0	73	7	

**Observaciones:** La variable a observar en esta prueba fue la relación molar entre el aceite y el catalizador. Se identificaron una gran variedad de esteres metílicos en el análisis por cromatografía de gases. Los resultados obtenidos fueron similares a las pruebas anteriores, por lo que se consideró se estaba desperdiciando catalizador y se estableció que la relación molar de aceite-catalizador 1:1 fue la más adecuada.

#### III.4.2.1.6. Prueba 6-T: 21-marzo-2011

Esta prueba se realizó para repetir los resultados obtenidos en las pruebas anteriores bajo las condiciones que se establecieron como las adecuadas (tiempo de reacción de 7 h, relaciones molares aceite-metanol 1:9 y aceite-catalizador 1:1), utilizando aceite de girasol como reactivo limitante. En la tabla 3.10 se describen los datos de las cantidades de los reactivos y el catalizador obtenidos de las pruebas anteriores.

**Tabla 3.10: Datos de la Prueba 6-T, cantidades utilizadas.**

<i>Aceite</i>	<i>Masa de aceite</i>	<i>Volumen de Metanol</i>	<i>Volumen de HCl</i>	<i>Volumen de NaOH</i>	<i>Temperatura</i>	<i>Tiempo</i>
<b>Girasol</b>	(g)	(mL)	Relación molar con el aceite	(mL)	Relación molar con el aceite	(mL) (N) (°C) (h)

**Observaciones:** Igual que en la prueba realizada el 28 de febrero de 2011, los resultados fueron los esperados. Se separaron las dos fases y se pudieron identificar una gran variedad de ésteres de metilo en el análisis por cromatografía de gases.

#### III.4.2.1.7. Prueba 7-T: 31-marzo-2011

Esta prueba se realizó para observar el comportamiento con aceite de mostaza, manteniendo las mismas condiciones de la prueba anterior (tiempo de reacción de 7 h, relaciones molares aceite-metanol 1:9 y aceite-catalizador 1:1). En la tabla 3.11 se describen los datos de las cantidades de los reactivos y el catalizador obtenidos de las pruebas anteriores.

**Tabla 3.11: Datos de la Prueba 7-T, cantidades utilizadas.**

<i>Aceite</i>	<i>Masa de aceite</i>	<i>Volumen de Metanol</i>	<i>Volumen de HCl</i>	<i>Volumen de NaOH</i>	<i>Temperatura</i>	<i>Tiempo</i>
<b>Mostaza</b>	(g)	(mL)	Relación molar con el aceite	(mL)	Relación molar con el aceite	(mL) (N) (°C) (h)
	107.920	41	1:9	10.9	1:1	- 2.0 115 7

**Observaciones:** En algún momento la reacción supero los 70°C y comenzó a elevarse, alcanzando una temperatura de 115 °C, cuando esto sucedió, se quitó la calefacción y se permitió que se enfriara la reacción la 70 °C, lo que justifica que se haya quemado la mezcla. Se obtuvo un líquido de coloración oscura (casi negro) y se mostraban partículas negras que pudieron ser carbón negro. Aunque los resultados no fueron los esperados, esta prueba permitió conocer la respuesta del sistema cuando se alcanza una temperatura superior a los 100 °C.

#### III.4.2.1.8. Prueba 8-T: 13-abril-2011

Esta prueba se realizó con el mismo objetivo que la prueba anterior, observar el comportamiento con aceite de mostaza, manteniendo las mismas condiciones de la prueba anterior, cuidando que la temperatura no se disparara. En la tabla 3.12 se describen los datos de las cantidades de los reactivos y el catalizador obtenidos de las pruebas anteriores.

Tabla 3.12: Datos de la Prueba 8-t, cantidades utilizadas.

Aceite	Masa de aceite		Volumen de Metanol		Volumen de HCl		Volumen de NaOH		Temperatura (°C)	Tiempo (h)
	(g)	(mL)	Relación molar con el aceite		(mL)	Relación molar con el aceite		(mL) (N)		
Mostaza	100.56	38	1:9		15.3	1:1		44 2.0	72	7

**Observaciones:** Como en las pruebas anteriores, con las mismas condiciones los resultados obtenidos fueron los esperados: Se separaron las dos fases y se pudieron identificar una gran variedad de ésteres de metilo en el análisis por cromatografía de gases, incluyendo al ácido erúxico. Las condiciones obtenidas fueron las más adecuadas para los tres aceites.

### III.4.2.2. ANÁLISIS CON BASE EN LAS CROMATOGRAFÍAS

Los resultados de las reacciones de transesterificación realizadas a los tres aceites estudiados, se escribieron con base al análisis realizado por cromatografía de gases de los esteres metílicos, con los datos establecidos en la literatura sobre los ácidos grasos presentes en estos aceites.

Los resultados obtenidos de los análisis anteriormente descritos se presentan en las tablas 3.13, 3.14 y 3.15:

Tabla 3.13: Esteres metílicos identificados en la cromatografía de gases del aceite de mostaza.

Ésteres	Símbolo	Saturación	Resultado del Cromatógrafo	Tiempo de retención
<b>Saturados</b>				
Caprilato de metilo	C-8:0	Saturado	✓	13.90
Laurato de metilo	C-12:0	Saturado	✓	13.86
Miristato de metilo	C-14:0	Saturado	✓	13.98
Palmitato de metilo	C-16:0	Saturado	✓	13.86-13.98
Estearato de metilo	C-18:0	Saturado	✓	14.90
Araquídato de metilo	C-20:0	Saturado	✓	15.68
			✓	
<b>Insaturados</b>				
Oleato de metilo	C-18:1	1 Insaturación	✓	14.54-14.83
Linoleato de metilo	C-18:2	2 Insaturaciones	✓	14.54-14.77
Linolenato de metilo	C-18:3	3 Insaturaciones	✗	-
Gadoleato de metilo	C-20:1	1 Insaturación	✓	15.62
Erucato de metilo	C-22:1	1 Insaturación	✓	15.12-16.48

Se identificaron además: caprilato de metilo, caprato de metilo y laurato de metilo. Tres esteres metílicos que se encuentran como trazas en el aceite de mostaza.

**Tabla 3.14: Esteres metílicos identificados en la cromatografía de gases del aceite de girasol.**

<i>Ésteres</i>	<i>Símbolo</i>	<i>Saturación</i>	<i>Resultado del Cromatógrafo</i>	<i>Tiempo de retención</i>
<b>Saturados</b>				
Caprato de metilo	C-10:0	Saturado	✓	13.86-13.88
Palmitato de metilo	C-16:0	Saturado	✓	13.86-14.22
Estearato de metilo	C-18:0	Saturado	✓	14.90-14.94
Araquídato de metilo	C-20:0	Saturado	✓	15.66
			✓	
<b>Insaturados</b>				
Palmitoleato de metilo	C-16:1	1 Insaturación	✗	-
Oleato de metilo	C-18:1	1 Insaturación	✓	14.86-14.88
Linoleato de metilo	C-18:2	2 Insaturaciones	✓	14.88-14.94
Linolenato de metilo	C-18:3	3 Insaturaciones	✗	-
Gadoleato de metilo	C-20:1	1 Insaturación	✗	-

Se identificaron además: caprato de metilo y araquídato de metilo. Dos esterios metílicos que se encuentran como trazas en el aceite de girasol.

**Tabla 3.15: Esteres metílicos identificados en la cromatografía de gases del aceite de soya.**

<i>Ésteres</i>	<i>Símbolo</i>	<i>Saturación</i>	<i>Resultado del Cromatógrafo</i>	<i>Tiempo de retención</i>
<b>Saturados</b>				
Caprato de metilo	C-10:0	Saturado	✓	14.17
Laurato de metilo	C-12:0	Saturado	✓	14.37
Miristato de metilo	C-14:0	Saturado	✓	14.12-14.17
Palmitato de metilo	C-16:0	Saturado	✓	13.98-14.17
Estearato de metilo	C-18:0	Saturado	✓	16.03
Araquídato de metilo	C-20:0	Saturado	✓	15.96-16.03
			✓	
<b>Insaturados</b>				
Palmitoleato de metilo	C-16:1	1 Insaturación	✓	16.10
Oleato de metilo	C-18:1	1 Insaturación	✓	14.96-15.57
Linoleato de metilo	C-18:2	2 Insaturaciones	✓	14.96-15.96
Linolenato de metilo	C-18:3	3 Insaturaciones	✓	15.04 -15.96
Gadoleato de metilo	C-20:1	1 Insaturación	✗	-

Se identificaron además: caprato de metilo, laurato de metilo, miristato de metilo y araquídato de metilo. Cuatro esterios metílicos que se encuentran como trazas en el aceite de soya.

### III.4.3. AMINÓLISIS

#### III.4.3.1. REACCIONES

Se realizaron varias pruebas para poder obtener las condiciones adecuadas de operación para la reacción de aminólisis de los esterios metílicos de los diferentes aceites estudiados,

basados en lo establecido en la literatura y en trabajos anteriores, de las cuales cabe destacar 7 pruebas.

Las pruebas permitieron conocer las siguientes condiciones de operación:

- ✓ Temperatura y presión del sistema.
- ✓ Tiempo de reacción.
- ✓ Relación molar entre los esteres metílicos y la fuente de amonio (carbonato de amonio).

#### III.4.3.1.1. Prueba 1-A: 16-marzo-2011

Esta prueba se realizó con los parámetros y las cantidades sugeridos en la literatura y en trabajos anteriores; para esta reacción se utilizaron los esteres metílicos del aceite de mostaza como reactivo limitante, la temperatura fue de 200°C, presión máxima de 900 psia y relación molar entre los esteres metílicos y la fuente de amonio de 1:1. En la tabla 3.16 se presentan los datos de las cantidades de los reactivos y el catalizador utilizadas en esta prueba.

**Tabla 3.16: Datos de la Prueba 1-A, cantidades utilizadas.**

<i>Aceite</i>	<i>Esteres utilizados</i>	<i>Fuente de amoniaco [(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>]</i>	<i>Amidas obtenidas</i>	<i>Temperatura</i>	<i>Presión</i>	<i>Tiempo</i>	<i>Conversión</i>
	(g)	(mL)	Relación molar con los ésteres	(°C)	(psia)	(h)	(%)
<b>Mostaza</b>	97.306	29.25	01:01	200	300	3	-

Una vez realizado el experimento se desmontó el reactor y se descargaron los productos; se obtuvo un líquido negro muy viscoso con sólidos de la misma coloración, se filtró la mezcla y separando los sólidos negros, los cuales se identificaron como carbón quemado.

**Observaciones:** La muestra obtenida presentó una coloración negra, con sólidos que se identificaron como carbón quemado; se llegó a la conclusión de que la muestra obtenida se había quemado y se optó por disminuir la temperatura de 200 a 150 °C. Sin embargo, a pesar de que se quemó la muestra, se pudieron identificar, en el análisis por cromatografía de gases, amidas grasas en muy bajas concentraciones, lo que indica que la reacción se llevó a cabo, pero que las condiciones utilizadas no son las adecuadas.

#### III.4.3.1.2. Prueba 2-A: 22-marzo-2011

Dados los resultados de la prueba anterior, en esta prueba se disminuyó la temperatura de 200 a 150 °C; para llevar a cabo esta se utilizaron los esteres metílicos del aceite de girasol como reactivo limitante, la presión máxima considerada fue de 900 psia y relación molar entre los esteres metílicos y la fuente de amonio se mantuvo 1:1.



En la tabla 3.17 se presentan los datos de las cantidades de los reactivos y el catalizador utilizadas en esta prueba.

**Tabla 3.17: Datos de la Prueba 2-A, cantidades utilizadas.**

<i>Aceite</i>	<i>Esteres utilizados</i>	<i>Fuente de amoniaco</i> <i>[(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>]</i>	<i>Amidas obtenidas</i>	<i>Temperatura</i>	<i>Presión</i>	<i>Tiempo</i>	<i>Conversión</i>
	(g)	(mL)	Relación molar con los ésteres	(°C)	(psia)	(h)	(%)
<b>Girasol</b>	87.268	28.60	1:1	150	200	3	22.36%

**Observaciones:** Al finalizar la prueba se obtuvo un sólido amarillo, grasoso y pegajoso. El olor del producto era dulce y se parecía mucho al de los esteres metílicos, cuando el olor esperado debía ser fuerte como el del pescado (ya que son las amidas grasas las que le dan el olor característico del pescado), esto se puede deber a que el grado de conversión alcanzado fue muy bajo (solamente del 22%).

#### III.4.3.1.3. Prueba 3-A: 24-marzo-2011

Después de analizar los resultados de la prueba anterior, se decidió aumentar la temperatura para aumentar la conversión, dado que la reacción de aminólisis es Exotérmica, pero que ésta no fuese tan alta que la mezcla volviera a quemarse.

En esta prueba se aumentó la temperatura de 150 a 180 °C, manteniendo las demás condiciones iguales (presión máxima considerada fue de 900 psia y relación molar entre los esteres metílicos y la fuente de amonio se mantuvo 1:1); para llevar a cabo ésta reacción, se utilizaron los esteres metílicos del aceite de soya como reactivo limitante. En la tabla 3.18 se presentan los datos de las cantidades de los reactivos y el catalizador utilizadas en esta prueba.

**Tabla 3.18: Datos de la Prueba 3-A, cantidades utilizadas.**

<i>Aceite</i>	<i>Esteres utilizados</i>	<i>Fuente de amoniaco</i> <i>[(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>]</i>	<i>Amidas Obtenidas</i>	<i>Temperatura</i>	<i>Presión</i>	<i>Tiempo</i>	<i>Conversión</i>
	(g)	(mL)	Relación molar con los ésteres	(°C)	(psia)	(h)	(%)
<b>Soya</b>	66.229	21.79	1:1	180	280	3	40.24%

**Observaciones:** Se obtuvo un sólido de color beige que presentaba un olor menos dulce y más característico como el del pescado. La conversión alcanzada fue de 40%, por lo que se consideró 180 °C como la temperatura adecuada de operación.

#### III.4.3.1.4. Prueba 4-A: 28-marzo-2011

Posteriormente a que se observó el comportamiento de la temperatura, se decidió modificar la relación molar entre los esteres metílicos y el carbonato de amoniaco, aumentando de 1:1 a 1:1.5; se utilizaron los esteres metílicos del aceite de soya como reactivo limitante para la realización de esta prueba, la temperatura fue de 180 °C y presión máxima considerada fue de 900 psia. En la tabla 3.19 se presentan los datos de las cantidades de los reactivos y el catalizador utilizadas en esta prueba.

**Tabla 3.19: Datos de la Prueba 4-A, cantidades utilizadas.**

<i>Aceite</i>	<i>Esteres utilizados</i>	<i>Fuente de amoniaco [(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>]</i>	<i>Amidas Obtenidas</i>	<i>Temperatura</i>	<i>Presión</i>	<i>Tiempo</i>	<i>Conversión</i>
<b>Soya</b>	(g)	(mL)	Relación molar con los ésteres	(°C)	(psia)	(h)	(%)
	98.222	32.31	1:1.5	180	320	3	42.2%

**Observaciones:** Realizada la prueba se obtuvo un sólido de coloración beige que presentaba el olor característico del pescado. La conversión alcanzada fue de 42%; el rendimiento no cambió significativamente en comparación con la prueba anterior. Se llegó a la conclusión de que la cantidad de sal de amonio agregada a la mezcla era demasiada, por lo que se estableció que la relación molar adecuada es 1:1 esteres-sal de amonio.

#### III.4.3.1.5. Prueba 5-A: 30-marzo-2011

Después de obtener la temperatura de reacción (180 °C) y la relación molar esteres metílicos-fuente de amoniaco, se decidió buscar el aumento de la conversión aumentando el tiempo de reacción. En ésta prueba se aumentó el tiempo reacción de 3 a 5 h; para la realización de esta se utilizaron los esteres metílicos del aceite de soya como reactivo limitante y con las condiciones encontradas como las adecuadas. En la tabla 3.20 se presentan los datos de las cantidades de los reactivos y el catalizador utilizadas en esta prueba.

**Tabla 3.20: Datos de la Prueba 5-A, cantidades utilizadas.**

<i>Aceite</i>	<i>Esteres utilizados</i>	<i>Fuente de amoniaco [(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>]</i>	<i>Amidas Obtenidas</i>	<i>Temperatura</i>	<i>Presión</i>	<i>Tiempo</i>	<i>Conversión</i>
<b>Soya</b>	(g)	(mL)	Relación molar con los ésteres	(°C)	(psia)	(h)	(%)
	83.415	27.44	1:1	180	300	5	90.39%

**Observaciones:** Se obtuvo una conversión de 90%, se tomó este tiempo como adecuado (5 h), ya que el aumentar el tiempo de reacción aumentaría el rendimiento, pero implicaría un gasto mayor de energía eléctrica y de los servicios auxiliares.

III.4.3.1.6. Prueba 6-A: 13-abril-2011

Establecidas las condiciones adecuadas del proceso, se buscó el repetir los resultados con los aceites de mostaza y de girasol. Se realizó esta prueba con las condiciones obtenidos de la prueba anterior, utilizando los ésteres metílicos del aceite de mostaza. En la tabla 3.21 se presentan los datos de las cantidades de los reactivos y el catalizador utilizadas en esta prueba.

**Tabla 3.21: Datos de la Prueba 6-A, cantidades utilizadas.**

<i>Aceite</i>	<i>Ésteres utilizados</i>	<i>Fuente de amoniaco [(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>]</i>	<i>Amidas Obtenidas</i>	<i>Temperatura</i>	<i>Presión</i>	<i>Tiempo</i>	<i>Conversión</i>
<b>Mostaza</b>	(g)	(mL)	Relación molar con los ésteres	(°C)	(psia)	(h)	(%)
	78.94	23.73	1:1	180	280	5	81.8%

**Observaciones:** Se obtuvo una pasta de coloración café con el olor característico del pescado. La conversión alcanzada utilizando los ésteres metílicos del aceite de mostaza fue de 82% y se lograron identificar una gran cantidad de amidas en el análisis por cromatografía de gases, corroborando que los resultados obtenidos también son los adecuados para el aceite de mostaza.

III.4.3.1.7. Prueba 7-A: 17-abril-2011

Con el mismo objetivo que la prueba anterior, esta prueba se realizó para comprobar las condiciones utilizando otro aceite. Esta prueba se realizó con las condiciones establecidas como las adecuadas, utilizando los ésteres metílicos del aceite de girasol. En la tabla 3.22 se presentan los datos de las cantidades de los reactivos y el catalizador utilizadas en esta prueba.

**Tabla 3.22: Datos de la Prueba 7-A, cantidades utilizadas.**

<i>Aceite</i>	<i>Ésteres utilizados</i>	<i>Fuente de amoniaco [(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>]</i>	<i>Amidas Obtenidas</i>	<i>Temperatura</i>	<i>Presión</i>	<i>Tiempo</i>	<i>Conversión</i>
<b>Girasol</b>	(g)	(mL)	Relación molar con los ésteres	(°C)	(psia)	(h)	(%)
	78.94	23.73	1:1	180	280	5	81.8%

**Observaciones:** Se obtuvo una pasta de coloración amarilla, casi beige, con el olor característico del pescado. La conversión alcanzada utilizando los ésteres metílicos del aceite de girasol fue de 82% y se lograron identificar una gran cantidad de amidas en el análisis por cromatografía de gases, corroborando que los resultados obtenidos también son los adecuados para el aceite de girasol.

### III.4.3.2. ANÁLISIS CON BASE A LAS CROMATOGRAFÍAS DE GASES

Los resultados obtenidos de las reacciones de aminólisis realizadas a los tres aceites estudiados se escribieron con base al análisis por cromatografía de gases, por la identificación de las amidas encontradas en cada una de las muestras y con los datos establecidos en la literatura sobre los ácidos grasos presentes en estos aceites. Los resultados obtenidos de dichos análisis se presentan en las tablas 3.22, 3.23 y 3.24.

**Tabla 3.23: Aminas identificadas en la cromatografía de gases del aceite de mostaza.**

<i>Amidas</i>	<i>Símbolo</i>	<i>Saturación</i>	<i>Resultado del cromatógrafo</i>	<i>Tiempo de retención</i>
<b>Saturados</b>				
Lauramida	C-12:0	Saturado	✓	10.31
Miristamida	C-14:0	Saturado	✓	10.31
Palmitamida	C-16:0	Saturado	✓	16.23
Estearamida	C-18:0	Saturado	✓	16.66-16.70
			✓	
<b>Insaturados</b>				
Oleamida	C-18:1	1 Insaturación	✓	10.31-11.26
Linoleamida	C-18:2	2 Insaturaciones	✓	10.31-10.93
Erucamida	C-22:1	1 Insaturación	✓	11.26 y 16.60

**Tabla 3.24: Aminas identificadas en la cromatografía de gases del aceite de girasol.**

<i>Amidas</i>	<i>Símbolo</i>	<i>Saturación</i>	<i>Resultado del cromatógrafo</i>	<i>Tiempo de retención</i>
<b>Saturados</b>				
Miristamida	C-14:0	Saturado	✓	16.60-16.69
Palmitamida	C-16:0	Saturado	✓	15.65-16.69
Estearamida	C-18:0	Saturado	✓	17.02
<b>Insaturados</b>				
Oleamida	C-18:1	1 Insaturación	✓	16.61-16.93
Linoleamida	C-18:2	2 Insaturaciones	✓	16.83-17.27

**Tabla 3.25: Aminas identificadas en la cromatografía de gases del aceite de soya**

<i>Amidas</i>	<i>Símbolo</i>	<i>Saturación</i>	<i>Resultado del cromatógrafo</i>	<i>Tiempo de retención</i>
Miristamida	C-14:0	Saturado	✓	15.68-16.74
Palmitamida	C-16:0	Saturado	✓	16.69
Estearamida	C-18:0	Saturado	✓	15.68-16.83
			✓	
<b>Insaturados</b>				
Oleamida	C-18:1	1 Insaturación	✓	15.43-16.74
Linoleamida	C-18:2	2 Insaturaciones	✓	16.52-16.71
Linolenamida	C-18:3	3 Insaturaciones	✓	16.20

Las muestras inicialmente se purificaron con tratamiento de cristalización con un par de disolventes, utilizando metanol y una mezcla agua destilada-hexano.

### III.4.3.3. ANÁLISIS CON BASE A LOS ESPECTROS DE INFRARROJO

Además del análisis realizado por cromatografía de gases, se realizó un segundo análisis por espectro de infrarrojo a cuatro muestras de las amidas obtenidas, las características de las muestras analizadas por espectro de infrarrojo se describen a continuación:

- Amidas sin purificar. Esta muestra no se sometió a ningún tratamiento de purificación. Las amidas se tomaron tal como se obtienen del reactor.
- Amidas purificadas solamente con la mezcla de agua destilada y n-hexano (relación 1:3). Parece una pasta blanca y muy suave. Esta muestra solamente se purificó con agua (solo hasta el paso 5 de la metodología de purificación de amidas).
- Amidas secas purificadas con la mezcla de agua destilada con n-hexano y con metanol. Es un polvo blanco que tiene toda la metodología de purificación de las amidas.
- Amidas húmedas purificadas con la mezcla de agua destilada con n-hexano y con metanol. Tiene las mismas propiedades que la muestra seca, pero parecen pequeñas piedras (debido a la humedad del ambiente).

En la tabla 3.26 se describe de manera general los grupos funcionales que se tienen con base a las frecuencias obtenidas.

**Tabla 3.26: Análisis del espectro de infrarrojo de las muestras amidas.**

No. de Pico	Frecuencia obtenida	Vibración C-H	Frecuencia aproximada	Grupo funcional
1	650	Torsión fuera del plano	900-650	<b>Amidas</b>
		Torsión C-H fuera del plano	730-650	Alquenos (RCHCHR') CIS
2	810	Torsión fuera del plano	900-650	<b>Amidas</b>
		Torsión C-H fuera del plano	840-800	Alquenos (RCHCHR') TRANS
3	1060	Estiramiento	1050	Alcohol primario (R-OH)
4	1140	Estiramiento simétrico y asimétrico	1165	Esteres metílicos (RCOOR)
5	1420	Torsión	1420-1200	Ácidos carboxílicos (R-COOH)
6	1470	<b>Torsión de tijera*</b>	1470	Metilenos (-CH <sub>2</sub> -)
		Torsión asimétrica	1460	Metilos (-CH <sub>3</sub> )
7	1660	<b>Estiramiento*</b>	1670-1640	<b>Amidas</b>
		Estiramiento	1680-1640	Doble ligadura aislada
8	1745	Estiramiento	1750-1735	Ésteres (RCOOR)
9	2850	Estiramiento simétrico	2850	Metilenos (-CH <sub>2</sub> -)
10	2925	Estiramiento asimétrico	2925	Metilenos (-CH <sub>2</sub> -)
11	3010	<b>Estiramiento*</b>	3020	Alquenos (RCHCHR') CIS
		Estiramiento	3020	Alquenos (RCHCHR') TRANS
12	3200	Estiramiento	3500-2500	Ácidos carboxílicos (R-COOH)
13	3400	Estiramiento asimétrico	3500	<b>Amidas</b>

\* Indica que es el grupo funcional que se está considerando en comparación con los otros que se puedan tener.

La figura 3.6 muestra el espectro obtenido de las cuatro muestras y se presenta lo descrito anteriormente.

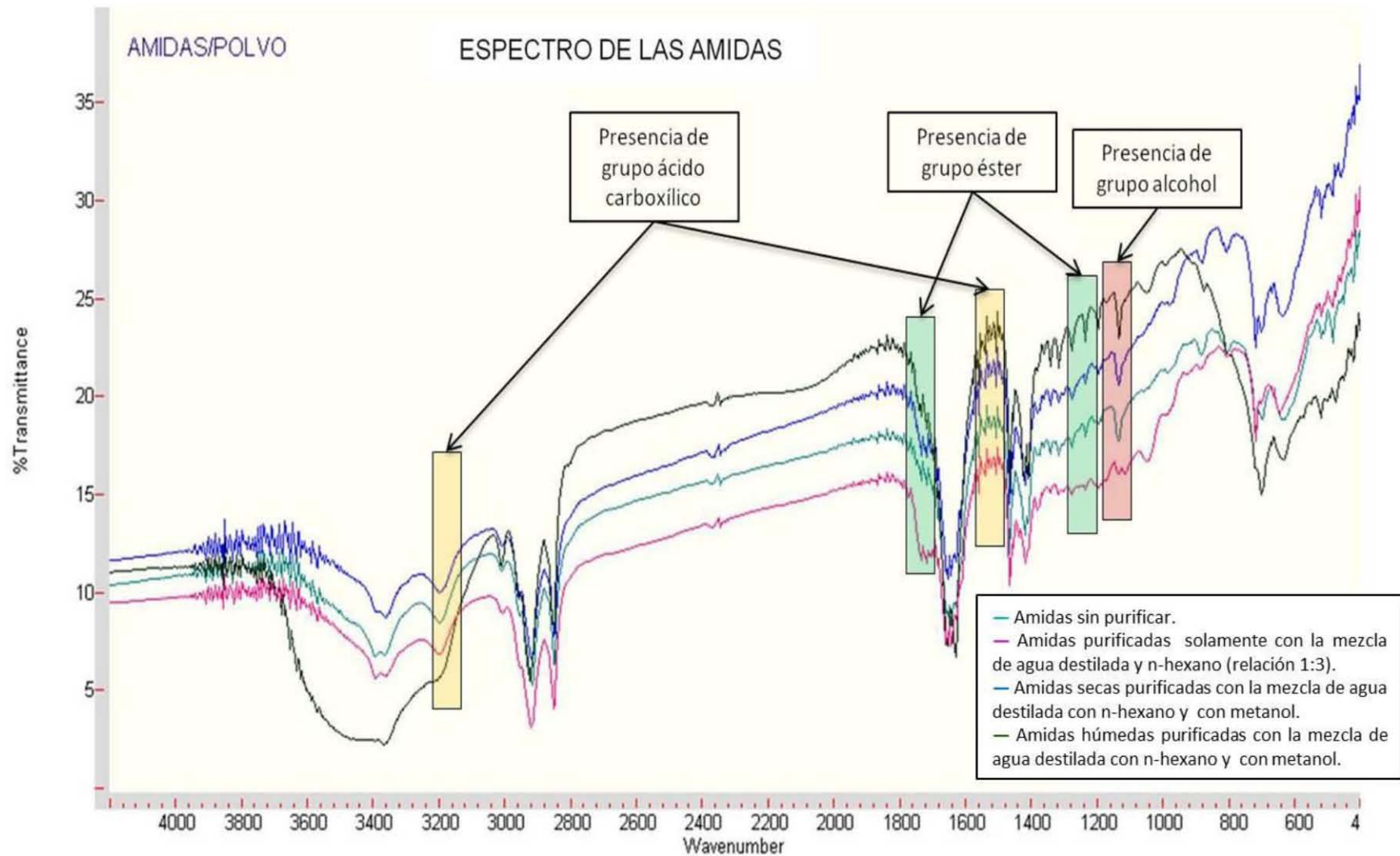


Figura 3.26: Espectro de infrarrojo de las cuatro muestras de amidas.

Los resultados obtenidos del análisis de las frecuencias de los picos del espectro de infrarrojo se describen a continuación:

- Los picos que se encuentran a la frecuencia de  $1060\text{ cm}^{-1}$  se deben a la presencia de un alcohol, que se identificó como metanol, que se utiliza en la purificación y que no logró evaporarse por completo; lo anterior se comprueba con la muestra purificada solamente con agua, la cual no presenta la presencia de un grupo alcohol.
- Los picos que se encuentran a las frecuencias de  $1140$  y  $1745\text{ cm}^{-1}$ , se deben grupos esteres, los cuales se identificaron como los esteres metílicos obtenidos en la transesterificación y que aún se encuentran presentes en las amidas; sin embargo, se puede observar que estos picos son muy pequeños, lo que indica que se tiene una baja concentración de este grupo funcional.
- Los picos  $1420$  y  $3200$  pueden deberse a que las amidas se hidrolizaron y volvieron a ser ácidos grasos, se puede observar que los picos a esta frecuencia son pequeños, considerando que la hidrólisis de las amidas, al llevar a cabo la purificación, es mínima.

### III.5.ALGORITMO DE CÁLCULO

#### III.5.1. CÁLCULO DEL PESO MOLECULAR PROMEDIO

##### III.5.1.1. PESO MOLECULAR PROMEDIO DE LOS ÁCIDOS GRASOS DE LOS DIFERENTES ACEITES

$$\bar{M}_{\text{Ác.Grasos}} = \sum_{i=1}^c X[\%]_{\text{Ác.Grasos}_i} M_{\text{Ác.Grasos}_i}$$

Los cálculos de estos promedios son una aproximación basada en los datos establecidos en la literatura sobre los ácidos grasos presentes en los aceites estudiados y que han sido descritos anteriormente en las tablas 2.1, 2.2 y 2.4; por lo tanto para cada aceite se tomó respectivamente:

$$\bar{M}_{\text{Ác.de Mostaza}} = 305.32 \text{ g/gmol}$$

$$\bar{M}_{\text{Ác.de Girasol}} = 278.96 \text{ g/gmol}$$

$$\bar{M}_{\text{Ác.de Soya}} = 277.83 \text{ g/gmol}$$

##### III.5.1.2. PESO MOLECULAR PROMEDIO TOTAL DE LOS DIFERENTES ACEITES

El peso molecular de los diferentes aceites está basado en los datos establecidos en la literatura de la composición de cada aceite estudiado y la reacción de hidrólisis (figura 2.18) de cada uno de estos.

Por lo tanto, para obtener el peso molecular real de cada aceite solamente es necesario sumar el peso molecular del glicerol (92 g/gmol) y tres veces el peso molecular promedio de los ácidos grasos, restando el peso de las tres moléculas de agua (36 g/gmol considerando las 3 moléculas juntas).

$$M_{\text{Aceite}} = M_{\text{Glicerol}} + 3\bar{M}_{\text{Ác.Grasos}} - 3M_{\text{Agua}}$$

Para cada uno de los diferentes aceites respectivamente se tomó entonces:

$$M_{\text{Ac. Mostaza}} = 953.96 \text{ g/gmol}$$

$$M_{\text{Ac. Girasol}} = 874.87 \text{ g/gmol}$$

$$M_{\text{Ac. Soya}} = 871.50 \text{ g/gmol}$$



### III.5.2. RENDIMIENTO DE LA EXTRACCIÓN DE ACEITES

Este dato se obtuvo directamente dividiendo el aceite obtenido con respecto a la cantidad de semilla molida contenida en el dedal antes de la extracción:

$$\text{Rendimiento (\%)} = \frac{m_{\text{Aceite obtenido}}}{m_{\text{semilla molida}}} * 100$$

Dado que una parte del aceite queda pegada en la superficie del matraz bola del rotavapor, donde se lleva a cabo la recuperación del solvente (n-hexano), para obtener el rendimiento real se utiliza la siguiente expresión:

$$\text{Rendimiento (\%)} = \frac{W_{\text{matraz con aceite}} - W_{\text{matraz seco}}}{m_{\text{semilla molida}}} * 100$$

El rendimiento de la extracción determinara el tipo de procedimiento que se llevará a cabo para la obtención del aceite vegetal a partir de las semillas oleaginosas (físicoquímico y/o mecánico), tal y como se mencionó anteriormente. Si el rendimiento es superior al 20%, entonces se puede realizar previamente una extracción utilizando la prensa hidráulica y posteriormente una extracción por solventes, de lo contrario (si el rendimiento es inferior al 20%) solo se realizara una extracción por solventes.

### III.5.3. TRANSESTERIFICACIÓN

#### III.5.3.1. VOLUMEN DE METANOL REQUERIDO PARA LA REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN.

Este dato se obtuvo por análisis estequiométrico, usando la masa de aceite colocada en cada reacción, multiplicado por el inverso del peso molecular promedio del aceite, la relación molar entre el aceite y el metanol, el peso molecular y la densidad del metanol, por tanto, para cada aceite se tomó respectivamente:

- Aceite de mostaza:

$$m_{\text{Ac. Most.}} \left( \frac{1 \text{ mol}_{\text{Ac. Most.}}}{953.96 \text{ g}_{\text{Ac. Most.}}} \right) \left( \frac{9 \text{ mol}_{\text{MET-OH}}}{1 \text{ mol}_{\text{Ac. Most.}}} \right) \left( \frac{32 \text{ g}_{\text{MET-OH}}}{1 \text{ mol}_{\text{MET-OH}}} \right) \left( \frac{1 \text{ mL}_{\text{MET-OH}}}{0.792 \text{ g}_{\text{MET-OH}}} \right) = V_{\text{MET-OH}}$$

- Aceite de girasol:

$$m_{\text{Ac. Gira.}} \left( \frac{1 \text{ mol}_{\text{Ac. Gira.}}}{874.87 \text{ g}_{\text{Ac. Gira.}}} \right) \left( \frac{9 \text{ mol}_{\text{MET-OH}}}{1 \text{ mol}_{\text{Ac. Gira.}}} \right) \left( \frac{32 \text{ g}_{\text{MET-OH}}}{1 \text{ mol}_{\text{MET-OH}}} \right) \left( \frac{1 \text{ mL}_{\text{MET-OH}}}{0.792 \text{ g}_{\text{MET-OH}}} \right) = V_{\text{MET-OH}}$$

- Aceite de soya:

$$m_{Ac.Soya} \left( \frac{1 \text{ mol}_{Ac. Soya}}{871.50 \text{ g}_{Ac. Soya}} \right) \left( \frac{9 \text{ mol}_{MET-OH}}{1 \text{ mol}_{Ac. Soya}} \right) \left( \frac{32 \text{ g}_{MET-OH}}{1 \text{ mol}_{MET-OH}} \right) \left( \frac{1 \text{ mL}_{MET-OH}}{0.792 \text{ g}_{MET-OH}} \right) = V_{MET-OH}$$

### III.5.3.2. VOLUMEN DE CATALIZADOR (HCl) REQUERIDO PARA LA REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN.

Este dato se obtuvo por análisis estequiométrico, utilizando la masa de aceite colocada en cada reacción, multiplicado por el inverso del peso molecular promedio del aceite, la relación molar entre el aceite y el catalizador, el peso molecular y la concentración del ácido clorhídrico con el que se trabajó, por tanto, para cada aceite se tomó respectivamente:

- Aceite de mostaza:

$$m_{Ac.Most.} \left( \frac{1 \text{ mol}_{Ac. Most.}}{953.96 \text{ g}_{Ac. Most.}} \right) \left( \frac{1 \text{ mol}_{HCl}}{1 \text{ mol}_{Ac. Most.}} \right) \left( \frac{36.65 \text{ g}_{HCl}}{1 \text{ mol}_{HCl}} \right) \left( \frac{100 \text{ g}_{Sol.de HCl}}{38 \text{ g}_{HCl}} \right) \left( \frac{1 \text{ mL}_{Sol.de HCl}}{1.1904 \text{ g}_{Sol.de HCl}} \right) = V_{Sol.de HCl}$$

- Aceite de girasol:

$$m_{Ac.Gira.} \left( \frac{1 \text{ mol}_{Ac. Gira.}}{874.87 \text{ g}_{Ac. Gira.}} \right) \left( \frac{1 \text{ mol}_{HCl}}{1 \text{ mol}_{Ac. Most.}} \right) \left( \frac{36.65 \text{ g}_{HCl}}{1 \text{ mol}_{HCl}} \right) \left( \frac{100 \text{ g}_{Sol.de HCl}}{38 \text{ g}_{HCl}} \right) \left( \frac{1 \text{ mL}_{Sol.de HCl}}{1.1904 \text{ g}_{Sol.de HCl}} \right) = V_{Sol.de HCl}$$

- Aceite de soya:

$$m_{Ac.Soya} \left( \frac{1 \text{ mol}_{Ac. Soya}}{871.50 \text{ g}_{Ac. Soya}} \right) \left( \frac{1 \text{ mol}_{HCl}}{1 \text{ mol}_{Ac. Most.}} \right) \left( \frac{36.65 \text{ g}_{HCl}}{1 \text{ mol}_{HCl}} \right) \left( \frac{100 \text{ g}_{Sol.de HCl}}{38 \text{ g}_{HCl}} \right) \left( \frac{1 \text{ mL}_{Sol.de HCl}}{1.1904 \text{ g}_{Sol.de HCl}} \right) = V_{Sol.de HCl}$$

### III.5.4. AMINÓLISIS

#### III.5.4.1. MASA DE CARBONATO DE AMONIO REQUERIDO PARA LA REACCIÓN DE AMINÓLISIS.

Este dato se obtuvo por análisis estequiométrico, usando la masa de los ésteres metílicos de los ácidos grasos del aceite colocada en cada reacción, multiplicado por el inverso del peso molecular promedio de estos ésteres, la relación molar entre los ésteres metílicos y sal de amonio (carbonato de amonio), además del peso molecular de éste, por tanto para cada aceite se tomó respectivamente:

- Aceite de mostaza:

$$m_{Ést. Most.} \left( \frac{1 \text{ mol}_{Ést. Most.}}{319.32 \text{ g}_{Ést. Most.}} \right) \left( \frac{2 \text{ mol}_{(NH_4)_2CO_3}}{2 \text{ mol}_{Ést. Most.}} \right) \left( \frac{96 \text{ g}_{(NH_4)_2CO_3}}{1 \text{ mol}_{(NH_4)_2CO_3}} \right) = m_{(NH_4)_2CO_3}$$

- Aceite de girasol:

$$m_{\text{Ést. Girasol}} \left( \frac{1 \text{ mol}_{\text{Ést. Girasol}}}{292.96 \text{ g}_{\text{Ést. Girasol}}} \right) \left( \frac{2 \text{ mol}_{(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3}}{2 \text{ mol}_{\text{Ést. Girasol}}} \right) \left( \frac{96 \text{ g}_{(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3}}{1 \text{ mol}_{(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3}} \right) = m_{(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3}$$

- Aceite de soya:

$$m_{\text{Ést. Soya}} \left( \frac{1 \text{ mol}_{\text{Ést. Soya}}}{291.83 \text{ g}_{\text{Ést. Soya}}} \right) \left( \frac{2 \text{ mol}_{(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3}}{2 \text{ mol}_{\text{Ést. Soya}}} \right) \left( \frac{96 \text{ g}_{(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3}}{1 \text{ mol}_{(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3}} \right) = m_{(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3}$$

### III.5.4.2. GRADO DE CONVERSIÓN PARA LA REACCIÓN DE AMINÓLISIS.

Se sabe que en la reacción de aminólisis, el grado de conversión obtenido se basa en una relación entre los moles al inicio de la reacción en comparación con los moles obtenidos al final de la reacción de los ésteres metílicos de los ácidos grasos:

$$\text{Conversión (\%)} = \frac{n_{\text{Ésteres}_o} - n_{\text{Ésteres}_f}}{n_{\text{Ésteres}_o}} * 100$$

Sin embargo, dado que no se puede conocer de manera directa los moles de los ésteres metílicos de ácidos grasos al final de la reacción, se consideró que la diferencia de estos, al inicio y al final de la reacción, es igual a los moles de las amidas de los ácidos grasos obtenidos al dar por finalizada la reacción de aminólisis, considerando que por cada mol de éster metílico se obtiene un mol de amida.

$$n_{\text{Amidas}} = n_{\text{Ésteres}_o} - n_{\text{Ésteres}_f}$$

Por lo anterior, el grado de conversión obtenido en la aminólisis se escribió de la siguiente forma:

$$\text{Conversión (\%)} = \frac{n_{\text{Amidas}}}{n_{\text{Ésteres}_o}} * 100$$

## III.6. ANÁLISIS RESULTADOS

### III.6.1. EXTRACCIÓN

El éxito de una extracción y de la técnica a utilizar dependen con mucha frecuencia de cualquier tratamiento anterior que se le pueda dar al sólido; tal es el caso del tratamiento a las semillas oleaginosas previo a la extracción del aceite, donde se requiere de una limpieza, secado, descascarillado, separación de cascaras, acondicionamiento de las semillas y trituración de estas (como ya se mostró en la figura 2.10).

En los cuerpos vegetales y animales los productos naturales que se van a lixiviar, generalmente se encuentran presentes dentro de las células, si las paredes celulares permanecen intactas después de la exposición a un disolvente adecuado, entonces en la acción de lixiviación interviene la ósmosis del soluto a través de las paredes celulares. Éste puede ser un proceso lento; sin embargo, en este caso, moler el material lo suficientemente pequeño como para liberar el contenido de las células es poco práctico e indeseable.

Para llevar a cabo de manera adecuada la extracción de los aceite de las semillas oleaginosas de mostaza y de girasol se establecieron las condiciones de operación descritas a continuación.

#### III.6.1.1. CONTROL DE OPERACIÓN DEL SISTEMA PARA LA EXTRACCIÓN DE ACEITE

##### III.6.1.1.1. Temperatura del sistema

Para que la extracción se lleve a cabo de manera adecuada, el sistema debe alcanzar una temperatura de aproximadamente de 65 a 70 °C, a esta temperatura el n-hexano (solvente) evapora con rapidez y la pérdida de este es mínima. La temperatura se debe mantener por debajo de los 100 °C, porque a partir de esta temperatura el solvente se pierde muy rápido por ebullición y el aceite que se encuentra en el matraz bola puede quemarse. Para evitar lo anterior, se debe mantener a muy baja temperatura el sistema de reflujo, sin quitar el agua de enfriamiento y mantenerla fría con hielo.

##### III.6.1.1.2. Rapidez de extracción

Además de la temperatura, la velocidad de extracción se verá afectada por los siguientes factores:

- ✓ Concentración del solvente. La concentración del solvente es importante para soluciones acuosas, debido a la saturación y a la existencia de reacciones químicas, es de poca importancia cuando la extracción es controlada por difusión. Para una carga de 100 g de semillas trituradas se deben utilizar 250 mL de solvente (n-hexano).
- ✓ Tamaño y porosidad de las partículas. Para conseguir una extracción rápida y completa posible del sólido, se tiene que ofrecer al disolvente superficies de intercambio grandes y recorridos de difusión cortos, sobre todo para sólidos de baja porosidad. La porosidad permite que el líquido penetre a través de los canales formados por los poros dentro del sólido, aumentando así el área activa para la extracción. La trituración y molienda de estos sólidos acelerará la acción de lixiviación, porque las porciones solubles son entonces más accesibles al disolvente; sin embargo, un tamaño de grano demasiado pequeño puede causar, por el contrario, apelmazamiento, lo que dificulta el paso del disolvente. En la forma más sencilla de esta operación básica se mezclan bien el material de extracción y el disolvente.
- ✓ Agitación. La agitación del sistema da una mayor eficiencia en la extracción debido a que disminuye la película de fluido que cubre la superficie del sólido en reposo y que actúa como una resistencia a la difusión. Además, permitirá que el calor producido por la parrilla se distribuya de manera homogénea en todo el sistema y se pueda mantener el reflujo del n-hexano.
- ✓ Calentamiento. El calentamiento permite alcanzar la temperatura deseada dentro del sistema. Además, se debe colocar la perilla del reostato en el nivel necesario para que se alcance la temperatura requerida y esta se mantenga constante.

#### III.6.1.1.3. Tiempo de extracción

Para tener una buena extracción se debe permitir que el sistema trabaje por 7 h, este tiempo logrará obtener hasta 42% de aceite de girasol y 17% de aceite por cada gramo de semilla de mostaza

#### III.6.1.1.4. Eliminación del disolvente

El material de extracción puede estar presente también como lecho fijo, que es atravesado por el disolvente. En otra forma de aplicación, el material de extracción percola a través del disolvente. La regeneración del disolvente consiste, generalmente, en un proceso de evaporación/destilación. En éste, se elimina parte del disolvente, el cual se condensará y posteriormente se puede reutilizará, quedando una solución concentrada de extracto como producto con una mínima cantidad de disolvente.

Tanto de la micela, como de la torta que se destinará a alimentación animal. Se elimina el disolvente en tres etapas, habitualmente empleando la destilación:

- Preconcentración.
- Destilación.
- Obtención de la harina.

Una vez que se ha dado por concluida la extracción, se recomienda que el sistema se enfríe a una temperatura cercana a los 40 °C y colocar el matraz de bola en el rotavapor para obtener el aceite extraído y recuperar el solvente. Una vez obtenida la muestra de aceite para realizar las siguientes reacciones, se volvió a colocar este en el rotavapor, esto permitió quitar todo el solvente que aún pudiera contener.

#### **III.6.1.1.5. Refinación de aceites**

El crudo de aceite obtenido por la extracción generalmente contiene impurezas que deben ser eliminadas previamente a las reacciones a realizar. Una vez que se tiene el aceite con la mínima cantidad de solvente, se filtra en caliente (temperatura entre 40 y 45 °C) con un embudo y papel filtro, esto eliminara las impurezas sólidas, las impurezas volátiles se eliminaron en la eliminación del solvente.

#### **III.6.1.2. SOLVENTE**

Es conveniente conocer los solventes que se pueden utilizar en las extracciones por SOXHLET del aceite de las diferentes semillas oleaginosas, para la extracción del aceite de girasol y de mostaza a partir de las semillas oleaginosas se utilizó n-hexano.

El n-hexano es el solvente que disuelve de manera apropiada a los aceites de mostaza y girasol, por lo que es el solvente ideal para la extracción de estos. Una vez que se ha concluido la extracción y se ha obtenido el aceite, se recuperó el n-hexano en el rotavapor, el cual, se reutilizó para evitar desperdicio y generar gran cantidad de residuos.

#### **III.6.2. TRANSESTERIFICACIÓN**

La alcoholisis de aceites vegetales depende de la temperatura y tiempo de reacción, relación molar alcohol-aceite vegetal, tipo de alcohol, tipo y concentración de catalizador, intensidad del mezclado, contenido de ácidos grasos libres (AGL) y humedad. Para llevar a cabo de manera apropiada la reacción de transesterificación y obtener óptimos resultados se establecieron las condiciones de operación descritas a continuación.

### **III.6.2.1. CONTROL DE OPERACIÓN DEL REACTOR PARA LA REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN**

#### **III.6.2.1.1. Temperatura de reacción**

El aumento de la temperatura incrementa el rendimiento y la miscibilidad entre los reactantes. Sin embargo, la temperatura no debe ser superior a la temperatura de ebullición del alcohol (que depende de la presión del sistema) para evitar su pérdida y la consecuente disminución del rendimiento, además algunos ácidos grasos comienzan a descomponerse a temperaturas muy altas.

Las reacciones de transesterificación de aceites vegetales, con catálisis homogénea, se llevan a cabo temperaturas de 20 a 80 °C. Lo observado en las reacciones realizadas es que la temperatura de reacción oscila entre los 65 y 70 °C, que es la temperatura de ebullición del metanol, la cual, se mantiene constante mientras el sistema se siga calentando. El mantener el sistema a esta temperatura permite desplazar el equilibrio de esta reacción y evitar la reversibilidad, lo que conlleva a un aumento en la rapidez de reacción debido a ésta es una reacción exotérmica y se desplaza hacia los productos deseados.

En una reacción realizada el día 31 de marzo de 2011 (relaciones molares 1:9 aceite-metanol y 1:1 aceite-catalizador, tiempo de reacción 7 h), en algún momento el sistema alcanzó una temperatura de 115 °C, cuando esto sucedió, se quitó la calefacción y se permitió que se enfriara la reacción a 70 °C, lo que justifica el que se haya quemado la muestra. Se obtuvo un líquido de coloración oscura (casi negro) y se mostraban partículas negras que pudieron ser carbón negro.

Por lo anterior, la temperatura se mantuvo por debajo de los 100 °C, pues, a partir de esta temperatura el metanol se pierde mucho más rápido por la ebullición de éste y el aceite llega a quemarse.; lo anterior se puede evitar manteniendo el sistema de reflujo a muy baja temperatura, utilizando agua de enfriamiento.

#### **III.6.2.1.2. Tiempo de reacción**

El tiempo de reacción es una variable muy importante en el proceso, pues siempre se busca el obtener las mayores conversiones en los menores tiempos de reacción. En la industria, el tiempo de reacción afecta directamente al gasto de energía eléctrica en un reactor, mayor cantidad de quema de combustibles y con esto mayor contaminación, desperdicio de agua de servicio y pérdida de tiempo.

Para las pruebas de la reacción de transesterificación el tiempo de reacción es de 7 h, este tiempo permite que el aceite reaccione con el metanol de manera adecuada, se separen las fases y se identifiquen en la cromatografía una alta concentración de ésteres metílicos.

### III.6.2.1.3. Intensidad de mezclado

Debido a que el aceite vegetal es inmisible con la solución alcohol-catalizador, es necesario agitar la mezcla durante la reacción. En una prueba realizada sin agitación se encontró que esta no se había llevado a cabo en el tiempo establecido y con las condiciones anteriores.

En la catálisis homogénea de aceites vegetales, la intensidad de agitación se realiza entre 130 y 600 rpm, esto permite que el calor producido por la parrilla se distribuya de manera homogénea en todo el sistema y además no existan gradientes de concentración, manteniendo una homogeneidad en todo el sistema.

### III.6.2.1.4. Separación de fases y filtrado de la fase menos densa

Una vez realizada la reacción de transesterificación, se permitió que la mezcla se enfriara para poder manejarla con facilidad y poder colocarla en un embudo de separación para aislar la fase que contenía al glicerol; cuando se han aislado las fases, se realiza la decantación de éstas y posteriormente la filtración de la fase que contiene los esteres metílicos, lo que permite que se retengan los sólidos que pudieron haber quedado después de la refinación del aceite y el análisis por cromatografía de gases para la identificación de los esteres presentes.

La filtración se realizó cuando la mezcla aún se encuentra caliente y se tiene una temperatura cercana a los 40 °C.

### III.6.2.1.5. Titulación de la fase más densa

Separadas las fases, se recupera la fase más densa y ésta se neutraliza por medio de una titulación, utilizando anaranjado de metilo como indicador (rango de vire pH de 6 a 7) y sosa cáustica (NaOH) 2 o 4 N como agente titulante.

Aunque este paso no es muy importante para el proceso, es importante para la disposición de los residuos, pues esta fase contiene al catalizador (HCl) y no se puede desechar directamente a la tarja, por lo tanto primero se debe neutralizar y se debe guardar en un contenedor identificado para su posterior disposición.

## **III.6.2.2. SUSTANCIAS INVOLUCRADAS EN LA REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN**

### III.6.2.2.1. Reactivo limitante

El aceite se estableció como el reactivo limitante para los tres casos (aceite de girasol, de mostaza y de soya), pues este es más caro que el metanol y más difícil de obtener, pues para los dos primeros aceites se debe realizar todo el proceso descrito en la extracción de aceite a partir de las semillas oleaginosas.



### III.6.2.2.2. Tipo de alcohol

Lo reportado en la literatura es que en la alcoholólisis se obtienen mayores rendimientos con alcoholes primarios (rendimientos máximos mayores a 90%) que con alcoholes secundarios (rendimientos máximos de 30% a 70% de rendimiento dependiendo del alcohol utilizado).

Los alcoholes empleados con mayor frecuencia en la alcoholólisis son el metanol y el etanol, aunque se han utilizado otros alcoholes, como dietilenglicol, n-propanol, n-butanol, isobutanol e isopropanol. De ellos, el metanol es el más utilizado, por ser económico y permitir obtener mayores rendimientos, debido a la gran reactividad de los metóxidos. Sin embargo, la solubilidad del metanol en aceites es muy baja (casi nula), por lo que la reacción está limitada por la transferencia de masa entre los reactantes.

El etanol presenta una solubilidad en aceites superior al metanol y los esteres etílicos presentan mejores características en cuanto al punto de nube, punto de fluidez y menor viscosidad que los esteres metílicos, pues mejoran las propiedades en frío del biodiésel y su desempeño en el motor; sin embargo, a pesar de la alta solubilidad del etanol, este alcohol forma una emulsión después de la reacción, que dificulta la separación de los productos.

### III.6.2.2.3. Reactivo en exceso

Por estequiometría de la reacción se requiere una relación molar alcohol-aceite vegetal de 3:1 para convertir los triglicéridos a alquilesteres. Sin embargo, para asegurar que la reacción de transesterificación ocurra de manera apropiada (ya que esta reacción es reversible) es recomendable poner una cantidad mayor de uno de los reactivos con respecto a la estequiométrica, lo que favorece la formación de esteres.

Para esta reacción se eligió al metanol como reactivo en exceso, pues es el reactivo más barato y más fácil de conseguir (con respecto a los aceites estudiados).

Para obtener la relación molar apropiada de metanol en exceso que se debe agregar se realizaron tres pruebas con diferentes proporciones de exceso de metanol utilizando al aceite de soya como reactivo limitante y la elección de esta se basó en los resultados de la cromatografía de gases. Se utilizó al aceite de soya para estas pruebas, porque este aceite no se requiere extraer de las semillas oleaginosas, sino que es un aceite de marca comercial.

Las pruebas realizadas fueron 1:3, 1:6, 1:9 y 1:12, las pruebas se eligieron así porque, para la reacción de transesterificación, se requieren 3 moléculas de metanol por cada molécula de aceite, y se estableció para las tres pruebas un tiempo de reacción de 7 h, los resultados se describen a continuación:

- ✓ *Metanol relación 1:3.* Se agregó la proporción estequiométrica de metanol. Al realizar esta prueba y colocar la mezcla en el embudo de separación, no se encontró diferencia entre

las dos fases después de que esta se había enfriado, por lo que se concluyó que la reacción no se llevó a cabo en el tiempo establecido y la cantidad de alcohol no fue suficiente.

- ✓ *Metanol relación 1:6.* Se agregó el doble de la proporción estequiométrica de metanol y se tomó un tiempo de reacción de 7 h. Al realizar esta prueba se presentaron problemas en la realización de esta, tampoco se observaron cambios apreciables con la mezcla inicial y al revisar los resultados con el cromatógrafo de gases no se encontró una gran cantidad de ésteres.
- ✓ *Metanol relación 1:9.* Se agregó el doble de la proporción estequiométrica de metanol y se tomó un tiempo de reacción de 7 h. Al realizar esta prueba y revisar los resultados con el cromatógrafo de gases se encontró una amplia variedad de ésteres (los reportados en la literatura).
- ✓ *Metanol relación 1:12.* Se agregó cuatro veces la proporción estequiométrica de metanol y se tomó un tiempo de reacción de 7 h nuevamente. Al realizar esta prueba y revisar los resultados con el cromatógrafo de gases se encontró una amplia variedad de ésteres (los reportados en la literatura). Los resultados obtenidos fueron muy similares a la prueba anterior y no se notó un cambio significativo por lo que se concluyó que la cantidad de exceso era demasiada.

Se ha reportado en la literatura que se obtienen rendimientos de cercanos al 70% cuando se tiene una relación estequiométrica (1:3), sin embargo, al tener relaciones molares entre 1:6 y 1:9 se obtienen rendimientos mayores al 85% (dependiendo del aceite o aceite utilizados), utilizando un ácido como catalizador. Sin embargo, que una gran cantidad de alcohol disminuye el rendimiento, debido a que actúa como emulsificador del catalizador, haciendo lenta la reacción. Al aumentar la relación molar alcohol-aceite vegetal a 10.5:1 o 12:1, se obtienen rendimientos inferiores al 70% y al tener una concentración todavía más grande de alcohol, se alcanzan rendimientos inferiores al 60%.

Realizadas las tres pruebas se decidió tomar la relación molar 1:9 aceite-metanol comprobando lo establecido en la literatura, pues con esta cantidad, se encontró una amplia variedad de ésteres metílicos en el análisis por cromatografía de gases y se utiliza un menor volumen de sosa cáustica para neutralizar.

#### III.6.2.2.4. Tipo de catalizador

La catálisis básica es sensible al contenido de agua y a los ácidos grasos libres (AGL); cuando la acidez de la materia prima es alta la catálisis básica es ineficiente debido a que el

catalizador reacciona con los AGL para formar jabón (Saponificación). Aunque la catálisis ácida es más lenta en comparación con la catálisis básica, se genera una menor cantidad de jabón y es más fácil mantener estable la reacción por la casi nula Saponificación. Los catalizadores ácidos, al igual que el alcohol, deben ser anhidros (humedad < 0,06%), para evitar la formación de jabón (Saponificación).

Por tal motivo se optó por utilizar un catalizador ácido para llevar a cabo la reacción de transesterificación de los aceites estudiados.

#### *III.6.2.2.5. Cantidad de catalizador*

Para la reacción de transesterificación se utilizó ácido clorhídrico al 38% p/p como catalizador. Se estableció que el intervalo apropiado de catalizador agregado para llevar a cabo la reacción de transesterificación es en una proporción del 10 al 12% p/p, lo que equivale a una relación molar de 1:1 entre el aceite y el catalizador. Los catalizadores ácidos, al igual que el alcohol, deben ser anhidros (humedad < 0,06%), para evitar la formación de jabón (Saponificación).

Cuando se agrega una cantidad menor al 10% de ácido clorhídrico, la reacción no se lleva a cabo en el tiempo establecido (7 h); por el contrario, si se agrega ácido en una proporción establecida en el intervalo mencionado o mayor al 12% de ácido clorhídrico, la reacción se lleva a cabo de manera apropiada, sin embargo se estará desperdiciando catalizador al agregar más del 12%, pues en ambos casos no se observan cambios apreciables.

### ***III.6.3. AMINÓLISIS***

Para llevar a cabo de manera adecuada la reacción de aminólisis se establecieron las condiciones de operación descritas a continuación.

#### ***III.6.3.1. CONTROL DE OPERACIÓN DEL REACTOR PARA LA REACCIÓN DE AMINÓLISIS***

##### *III.6.3.1.1. Temperatura del reactor*

Para las reacciones de aminólisis los valores reportados en la literatura van desde 200 a 250 °C; la **Prueba 1-A** se realizó a una temperatura de 200 °C el resultado fue un líquido negro con sólidos del mismo color que se identificaron como carbón negro. Se decidió disminuir la temperatura de 200 a 150°C (**Prueba 2-A**), lo que permitió obtener mejores resultados, obteniendo las amidas buscadas (resultado de la cromatografía); se purificaron las amidas y se obtuvo la conversión, la cual oscilaba de 20 a 24% de conversión, por lo que se decidió aumentar la temperatura del sistema.

Se realizó otra prueba, aumentando la temperatura de 150 a 180 °C (**Prueba 3-A**), una vez realizada esta, se purificaron las amidas y se obtuvieron conversiones cercanas del 40% utilizando los ésteres de los ácidos grasos del aceite de soya, por lo que se considera esta es la temperatura adecuada de operación. El rango de temperatura para realizar esta reacción y obtener los mejores rendimientos, es de 170 a 180 °C.

El mantener el sistema operando dentro de este rango de temperaturas (en todo el tiempo de reacción) permite que la conversión se lleve a cabo de manera adecuada y que se obtengan altos rendimientos, de 83 a 90%.

El agua de enfriamiento para la reacción de aminólisis, no es para mantener frío el sistema, sino más bien, permite que no se rompa el sello mecánico por la dilatación del metal.

#### III.6.3.1.2. Presión del reactor

Para las reacciones de aminólisis el valor deseado de presión de arranque del reactor es de 100 psia (6.8 atm), sin embargo no se pudo alcanzar esa presión al arranque, por lo que se dejó en 70 psia (4.8 atm), el cambio no afectó la reacción.

Para alcanzar esta presión, primero se abrieron las válvulas de entrada y salida del reactor y se permitió el paso de nitrógeno por uno o dos minutos, esto se realizó para desplazar el oxígeno contenido en reactor, pues este puede ocasionar reacciones de oxidación dentro del equipo (reacciones no deseadas); después se cerró la válvula de salida y se llenó el reactor con nitrógeno hasta alcanzar la presión deseada.

Cuando se está llevando a cabo la reacción de aminólisis, la presión comienza a aumentar, esto se debe al desprendimiento de amoniaco proveniente del carbonato de amonio ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), el cual se libera de manera natural; como medida de precaución se controló que la presión del reactor no alcanzara un valor de 900 psia (61.2 atm). Un indicador de que se está llevando a cabo la reacción, es el descenso de la presión, esto muestra que está reaccionando el amoniaco y se está desprendiendo dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), pues este segundo gas se queda atrapado en las amidas haciendo una apariencia de espuma y no genera tanta presión.

Una vez que se esté llevando a cabo la reacción, la presión comienza a descender y se estabiliza entre 200 y 300 psia, sin presentar un cambio apreciable a lo largo del experimento.

En caso de alcanzar una presión mayor a la establecida como límite, lo que se debe hacer es apagar el calentamiento y retirar la mantilla de calentamiento; mientras se enfría la mezcla, la presión comenzará a bajar y cuando ya se tenga una presión de 200 a 300 psia, se puede volver a colocar la mantilla y continuar con la reacción. Si no se logra alcanzar esta presión, entonces se debe permitir que el reactor se enfríe por completo y se debe desfogar el reactor

en una campana, los gases que se liberan son dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), nitrógeno gaseoso ( $\text{N}_2$ ) y residuos de amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) principalmente, posteriormente se debe retirar el contenido del reactor y colocar una nueva carga; no se debe desfogar el reactor sino hasta que se dé por concluida la reacción o cuando ya no se pueda controlar ésta, el carbonato de amonio ( $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ) libera por la reacción dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), sin embargo, de manera natural, también libera amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) como ya se indicó que se perderá al abrir el reactor, al no tener amoníaco la reacción ya no se llevará a cabo.

#### III.6.3.1.3. Tiempo de reacción

Para las pruebas de la reacción de aminólisis, el tiempo de reacción se elevó de 3 a 5 h, esto se debe a que con 3 h solamente se logró alcanzar una conversión máxima de 40% y con 5 h de reacción, se permitió que los esteres metílicos reaccionaran con el carbonato de amonio de manera adecuada, logrando una conversión de 83 a 90%, para tiempos superiores a 5 h de reacción, solo se logra alcanzar un 93% de conversión.

Otros dos parámetros considerados dentro de esta reacción son el olor y el color de los productos obtenidos, pues los esteres metílicos tienen un olor más dulce que las amidas que tienen un olor similar al pescado; en cuanto al color, se obtiene un color de beige, el tener una coloración amarillenta o café oscuro se debe a los esteres metílicos aún presentes.

#### III.6.3.1.4. Servicios auxiliares

El carbonato de amonio no se disuelve en la mezcla de esteres metílicos, por lo que es necesario agitar la mezcla durante la reacción. La intensidad de agitación se realiza entre 200 y 300 rpm, esto permite que el calor producido se distribuya de manera homogénea en todo el sistema y además no existan gradientes de concentración o de viscosidad, manteniendo una homogeneidad en todo el sistema.

Al contrario que en los dos procesos anteriores, en la aminólisis el agua de enfriamiento permite que las tuberías del reactor no puedan romper el sello de seguridad por la dilatación del metal, esto debido a que el sistema se encuentra a una temperatura entre 170 y 180 °C.

### III.6.3.2. **SUSTANCIAS INVOLUCRADAS EN LA REACCIÓN DE AMINÓLISIS**

#### III.6.3.2.1. Reactivo limitante

Los esteres metílicos de los ácidos grasos se establecieron como reactivo limitante para los tres casos que se tienen (ésteres de aceite de girasol, de mostaza y de soya), pues estos se

deben obtener de la reacción de transesterificación de sus respectivos aceites y los dos primeros del proceso de extracción de sus respectivas semillas oleaginosas.

#### III.6.3.2.2. Reactivo en exceso

Para asegurarnos de que la reacción de aminólisis ocurra de manera apropiada es recomendable poner una cantidad mayor de uno de los reactivos con respecto a la estequiométrica; para esta reacción se eligió al carbonato de amonio  $[(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3]$  como reactivo en exceso, pues es la fuente de amoníaco más fácil de conseguir.

Para obtener la relación molar adecuada entre los ésteres metílicos de ácidos grasos y el carbonato de amonio que se debe agregar se realizaron dos pruebas con diferentes relaciones utilizando los ésteres metílicos del aceite de soya como reactivo limitante y la elección de esta, se basó en los resultados de la cromatografía de gases. La elección del reactivo limitante para estas pruebas, se debe a que el aceite de soya no se requiere extraer de las semillas oleaginosas, sino que es un aceite comercial y se dispone más fácil de este para llevar a cabo la transesterificación y posteriormente la aminólisis.

Las pruebas realizadas fueron 1:1 y 1:1.5, estas pruebas se eligieron así porque, para la reacción de aminólisis, se requieren 2 moléculas de ésteres metílicos de ácidos grasos por cada molécula de carbonato de amonio, los resultados se describen a continuación:

- ✓ *Carbonato de amonio relación 1:1 (Prueba 3-A)*. Se agregó el doble de la cantidad estequiométrica de  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ . Al realizar esta prueba y analizar los resultados por cromatografía de gases, se encontró una amplia variedad de amidas (las reportadas en la literatura) y tienen un olor mucho menos dulce y una coloración muy clara, sin muestra de líquido (ésteres). Para esta prueba se obtuvo un rendimiento de 40%.
- ✓ *Carbonato de amonio relación 1:1.5 (Prueba 4-A)*. Se agregó el triple de la cantidad estequiométrica de  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ . Al realizar esta prueba y analizar los resultados por cromatografía de gases, se encontró una amplia variedad de amidas y tienen un olor mucho menos dulce y una coloración muy clara, sin muestra de líquido (ésteres). En esta prueba se obtuvieron resultados semejantes a los de la primera prueba y la conversión solamente aumento a 42%, por lo que se consideró que esta cantidad es un exceso.

Realizadas las pruebas se decidió tomar la relación molar entre ésteres de ácidos grasos y carbonato de amonio de 1:1, pues con esta cantidad se encontró una amplia variedad de amidas en las cromatografías y fue mucho más fácil el purificarlas.

### III.6.3.3. ANÁLISIS PUREZA DE LAS AMIDAS OBTENIDAS

Los espectros de infrarrojo obtenidos de las cuatro muestras de amidas (figura 3.6) muestran una alta concentración y gran distribución de grupos amida en las frecuencias 650, 810, 1660 y 3400  $\text{cm}^{-1}$ , principalmente en esta última frecuencia.

Además, se pudieron identificar una gran variedad de dobles enlaces (insaturaciones, principalmente CIS) y grupos metilenos y metilos, lo cual indica la presencia de largas cadenas de carbono procedentes de los respectivos ácidos grasos.

A pesar de que tener impurezas, debidas a los esteres metílicos que no reaccionaron en la transesterificación y los ácidos grasos de la hidrólisis de las amidas, se puede decir que las amidas grasas obtenidas tiene un alto grado de pureza, pues son de mayor tamaño los picos de las frecuencias de los grupos amidas que los de las impurezas mencionadas, indicando una alta concentración de los grupos funcionales deseados.

### III.6.4. CONDICIONES DE OPERACIÓN PARA LA OBTENCIÓN DE AMIDAS DE ÁCIDOS GRASOS DE LOS DIFERENTES ACEITES ESTUDIADOS

Las condiciones para obtener de manera adecuada las amidas de los esteres metílicos de los aceites estudiados se describen en la tabla 3.40 en base a todas las características descritas anteriormente y los resultados obtenidos a lo largo del desarrollo de la estancia:

**Tabla 3.41: Condiciones adecuadas de operación para los tres procesos (extracción, transesterificación y aminólisis) y rendimientos para cada proceso.**

	Extracción		Transesterificación			Aminólisis		
	<i>Girasol</i>	<i>Mostaza</i>	<i>Girasol</i>	<i>Mostaza</i>	<i>Soya</i>	<i>Girasol</i>	<i>Mostaza</i>	<i>Soya</i>
Rango de temperatura (°C)	65 - 70		65 - 75			170 - 180		
Rango de presión (psia)	Ambiente		Ambiente			200 - 300		
Presión máxima permitida (psia)	-		-			900		
Tiempo de proceso (h)	7		7			5		
Solvente	n-Hexano		-			-		
Reactivo limitante	-		Ácidos grasos			Ésteres		
Reactivo en exceso	-		Metanol			Carbonato de Amonio		
Relación molar (reactivo limitante-reactivo en exceso)	-		1:9			1:1		
Catalizador	-		HCl			-		
Relación molar (aceite-catalizador)	-		1:1			-		
Refinamiento	Purificación por filtración y vacío		Separación de fases y filtración			Purificación por solventes		

Con lo anterior se cubre con los objetivos particulares, en los cuales se buscaba obtener las condiciones adecuadas de operación para los procesos de extracción, reacción de transesterificación y reacción de aminólisis. Los resultados se basan en el menor gasto de

energía eléctrica, el tiempo de proceso más apropiado y por supuesto, los altos rendimientos obtenidos, basados en los pesos moleculares promedio de los ácidos grasos de los diferentes aceites estudiados (establecidos en la literatura).

### **III.6.5. ELIMINACIÓN DE LA HIDRÓLISIS DEL PROCESO**

Se realizaron dos reacciones de hidrolisis utilizando aceite soya:

- Al realizar la primera prueba, con las restricciones establecidas en la metodología, pero permitiendo que la mezcla aceite-agua reaccionara por 5 horas, se encontró que el aceite de soya no había reaccionado, esto se pudo observar por el análisis por cromatografía de gases, pues no se encontraron los ácidos grasos buscados. Se montó nuevamente el equipo y se permitió que la mezcla aceite-agua reaccionara por otras 4 horas con una cantidad extra de catalizador (5% m/m extra de ácido clorhídrico), después de este tiempo se logró obtener una separación de fases diferente a la inicial; en la fase de abajo (fase más densa) se podía apreciar una viscosidad superior a la que se observaba del agua destilada, esto se debe a la presencia del glicerol, al realizar el análisis por cromatografía de gases se identificó la presencia de algunos ácidos grasos, principalmente ácido linoleico y ácido palmítico.
- Al realizar la segunda prueba, se permitió que la mezcla aceite-agua reaccionara por 7 horas, aunque los resultados fueron aceptables (separación de fases con la fase más densa más viscosa que el agua destilada), nuevamente no se pudieron identificar gran cantidad de ácidos grasos libres en el análisis por cromatografía de gases.

Se realizaron dos pruebas posteriores de hidrolisis con las restricciones establecidas en la metodología, la primera utilizando aceite de girasol y la segunda utilizando aceite de mostaza; los resultados fueron muy diferentes a los obtenidos en las pruebas utilizando aceite de soya como reactivo limitante, pues en el análisis por cromatografía de gases se identificaron los ácidos grasos que se buscaban.

Al realizar la reacción de esterificación utilizando los ácidos grasos del aceite de girasol se presentaron problemas, la esterificación de los ácidos grasos de girasol se mostró sin cambios después del tiempo de reacción (5 h), parecía no haber reaccionado. Se montó nuevamente el sistema y se agregó una cantidad extra de metanol y de ácido clorhídrico (10% y 5% m/m respectivamente) a la mezcla ácidos grasos-metanol, después de esto se realizó la reacción por otras 4 horas, al dar por concluida la reacción, se identificaron los esteres metílicos buscados en el análisis por cromatografía de gases.



Después de lo anterior, se tomó una nueva muestra de aceite de soya y se realizó una reacción de transesterificación del aceite con metanol con ácido clorhídrico como catalizador, eliminando del proceso la hidrólisis, y con esto, la reacción de esterificación, se permitió que la reacción se llevara a cabo por un tiempo de 4 horas y se alcanzó una temperatura de 75 °C; transcurrido el tiempo de reacción se separaron las dos fases y se analizó la fase menos densa por cromatografía de gases, en este caso se descubrió que la reacción se realizó de manera adecuada, pues se obtuvo la separación de fases en el embudo y en el análisis de la cromatografía se identificaron los ésteres metílicos buscados. Se realizó lo mismo con otra muestra de aceite de soya (transesterificación sin hidrólisis) y se obtuvieron nuevamente los resultados deseados, por tanto se optó por sustituir las reacciones de hidrólisis y esterificación por la reacción de transesterificación.

Las razones por las que se sustituyó la hidrólisis de los aceites y la esterificación de los ácidos grasos por la transesterificación del aceite se enlistan a continuación:

- ✓ Desperdicio de catalizador, pues ambas reacciones tienen de catalizador al ácido clorhídrico y este, no se puede recuperar.
- ✓ Menor pérdida de tiempo, pues la hidrólisis se requiere 7 h y la esterificación 5 h, mientras que, al realizar la reacción de transesterificación solo se requieren 7 h de reacción.
- ✓ Gasto innecesario de energía, pues se requiere calentar la mezcla aceite-agua para la hidrólisis a una temperatura de 92 °C por 7 horas y después calentar la mezcla ácidos grasos-metanol para la esterificación a una temperatura de 70 °C por otras 6 horas, mientras que para la transesterificación solo se requiere mantener el sistema a una temperatura alrededor de los 70°C por 7 horas.
- ✓ Mayor cantidad de hielo para el agua de enfriamiento, del mismo modo que el punto anterior, se requiere mantener el agua de enfriamiento a muy baja temperatura para evitar la pérdida de las sustancias de menor punto de ebullición (agua y metanol) y que se quemara la muestra.
- ✓ Reacción a menor temperatura, resulta más fácil mantener la temperatura de la transesterificación a 70°C que la Hidrólisis a 92°C.
- ✓ Solo se requiere una separación de fases y un solo tratamiento de la fase más densa para la transesterificación, mientras que se requiere una para la hidrólisis y otra para la esterificación, lo que genera una menor cantidad de desechos.
- ✓ La reversibilidad de la reacción es superior en la esterificación que en la transesterificación, pues en la primera los ácidos siguen en contacto con el agua.

### **III.6.6. PROCESO COMPLETO DE OBTENCIÓN DE AMIDAS DE ÁCIDOS GRASOS DE LOS DIFERENTES ACEITES ESTUDIADOS**

El método más adecuado para la obtención de amidas primarias de los ácidos grasos se estableció de la siguiente manera para cada uno de los aceites vegetales:

Las semillas se deben lavar y posteriormente secar. Para las semillas de girasol es conveniente hacer prensado y después una extracción sólido-líquido de las mismas semillas. Las semillas de mostaza se deben triturar con un molino y la molienda se utiliza para la extracción sólido-líquido en un sistema con SOXHLET, utilizando n-hexano como solvente, a un rango de 195 a 200 °C y por un tiempo de operación de 6 h; posteriormente se obtiene el aceite por destilación utilizando un rotavapor a un rango de temperatura de 70 a 80 °C, luego de esto se debe refinar el aceite. Todo lo anterior se repite hasta que se tenga la cantidad necesaria para realizar la reacción de transesterificación.

Se arma el sistema de reflujo para llevar a cabo la reacción de transesterificación, se coloca el aceite previamente pesado en el matraz bola con metanol en una relación molar de 1:9 (aceite-metanol) y se agrega el ácido clorhídrico con una relación molar de 1:1 (aceite-catalizador), se calienta de 65 a 70 °C y se permite que se lleve a cabo la reacción por 7 h. Posteriormente se separan la fase más densa que se neutraliza con sosa cáustica y la fase orgánica (que contienen a los ésteres metílicos) que se filtra para quitar impurezas.

Los ésteres se agregan al reactor Par 4560 y se agrega carbonato de amonio ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) en una relación molar de 1:1 (ésteres-sal de amonio), se cierra el reactor, evitando fugas, se presiona con nitrógeno gaseoso (N<sub>2</sub>) hasta una presión de 70 a 80 psia. Se conecta el reactor al controlador, colocando el set point en 170 °C y la calefacción al segundo nivel, se prende la agitación y se abre el agua de enfriamiento, después se permite que se lleve a cabo la reacción por 5 h; se debe controlar que no se alcance una presión superior a 900 psia.

Terminada la reacción se enfría el reactor, se desfoga y se obtienen las amidas, estas pasan a un proceso de purificación por par de disolventes (metanol y una mezcla 1:3 de agua destilada-hexano) y quedan listas para ser probadas.

#### **IV. CAPÍTULO IV. CONCLUSIONES**

La metodología establecida para la obtención de amidas a partir de los ácidos grasos de diferentes aceites vegetales fue: Una extracción con la que se obtuvo, a partir de las semillas oleaginosas, una cantidad adecuada de aceite, la cual, se hizo reaccionar con metanol utilizando ácido clorhídrico, para llevar a cabo la reacción de transesterificación, obteniendo los ésteres metílicos de los ácidos grasos, y finalmente, estos, al hacerse reaccionar con una fuente de amoníaco (carbonato de amonio), realizando la reacción de aminólisis, permitieron obtener las amidas buscadas, las cuales se purificaron con un par de disolventes (metanol y una mezcla 1:3 hexano-agua destilada).

Con esto, se logró obtener de una manera adecuada las amidas primarias grasas, bajo las siguientes condiciones de operación:

- Rango de temperatura de 65 a 70 °C y 7 h, con un rendimiento de extracción de 15% m/m en el aceite de mostaza y 40% m/m en el aceite de girasol, para la extracción de aceite de mostaza y de girasol de las semillas oleaginosas.
- Rango de temperatura de 65 a 75 °C, 7 h y relaciones molares de 1:9 aceite-metanol y 1:1 aceite-catalizador, para la reacción de transesterificación de los ácidos grasos de los diferentes aceites vegetales, comprobando los establecidos en la literatura.
- Rango de temperatura de 170 a 180 °C, presión dentro del reactor máxima permitida de 900 psia (61.24 atm), 5 h y relación molar de 1:1 ésteres metílicos-carbonato de amonio, para la reacción de aminólisis de los ésteres metílicos de los diferentes aceites vegetales, obteniendo conversiones de 87% utilizando aceite de soya, 86% utilizando aceite de girasol y 82% utilizando aceite de mostaza negra.
- Purificación de las amidas por cristalización con un par de disolventes, utilizando una mezcla 1:3 hexano-agua destilada y metanol.

Puesto que la reacción de transesterificación puede proceder en ambas direcciones y el sentido neto de ésta se define por la presión, la temperatura y la concentración relativa de reactivos y productos en el medio en que se desarrolla, estos fueron los parámetros modificados para poder obtener altos rendimientos en ambas reacciones.

Ambas reacciones (transesterificación y aminólisis) son exotérmicas por lo que requieren de un alta temperatura para poder llevarse a cabo, sin embargo, el mantener la temperatura a un rango constante y no muy alto (menor a 100 °C para la reacción de transesterificación y menor a 200°C para la aminólisis) permitió no perder el producto o los reactivos, por evaporación o porque estos se pudieran quemar.

La cantidad de reactivos en exceso permitió conseguir que reaccione la mayor cantidad posible del reactivo menos abundante (reactivo limitante); el agregar una cantidad mayor de uno de los reactivos (modificar la relación molar de los reactivos) y/o modificar la cantidad de catalizador, permitió romper con el equilibrio cinético que se presenta en las reacciones (reversibilidad) logrando obtener un mayor rendimiento.

La variable más importante en las dos reacciones resultó ser el tiempo de reacción, pues de éste depende directamente el que los grados de conversión de las reacciones de transesterificación y aminólisis puedan aumentar; sin embargo, para llegar a grados de conversión superiores, se requeriría tiempos de reacción muy grandes, lo que implicaría:

- ✘ Gasto innecesario de energía eléctrica, pues para ambas reacciones se requiere calentar con mantillas de calentamiento para llevar las soluciones a temperaturas altas (sobre todo en la aminólisis), la agitación y los controles del reactor Parr para la aminólisis.
- ✘ Mayor desperdicio de agua de enfriamiento para evitar las pérdidas de compuestos volátiles para la transesterificación y el que las tuberías del reactor no puedan romper el sello mecánico por la dilatación del metal para la aminólisis.
- ✘ Mayor pérdida de tiempo para aumentar no más del 10% el grado de conversión, al aumentar el tiempo de reacción al doble o al triple.

Una vez concluido el proyecto, quedan algunos puntos de oportunidad dentro de los cuales cabe destacar:

- ✓ Llevar a cabo un análisis estadístico de las amidas grasas obtenidas y determinar las condiciones óptimas de operación considerando practicidad, facilidad de proceso y aspectos económicos.
- ✓ Obtener las amidas grasas a partir del aceite de *jatropha curcas*.
- ✓ Probar el comportamiento de las amidas grasas como aditivos en películas de polipropileno, y con esto, determinar cuál mezcla de amidas grasas es la más adecuada.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

### ✚ LIBROS:

- MC MURRY, John. *"Química Orgánica"*. Grupo Editorial Iberoamérica. México, 1992
- IBARZ, Alberto *"Operaciones unitarias en la ingeniería de alimentos"* Ediciones Mundi Prensa. España, 2005.
- KENDEL, John. *"Analytical chemistry for technicians"*. 3ª Edición. Edit. CRC Press. Estados Unidos, 2003.
- SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J.; NIEMAN T.A. *"Principios de Análisis Instrumental"*. 5ta edición, McGraw Hill, España, 2001.
- ONYANOBI, Abel – Anye. "Fatty amide formation by direct vegetable oil stripping". 2007
- LEVENSPIEL, O. *"Ingeniería de las reacciones químicas"*, New York, Ed. John Wiley & Sons, 1999.
- CAREY, Francis. *"Advanced Organic Chemistry. Part B: Reactions Synthesis"*. Editorial Springer. Estados Unidos. 2000
- RODRIGUEZ, Ferdinand. Principles of polymer systems. Cuarta edición. USA. 1989. 732 pag.
- TREYBAL, Robert E. *"Operaciones de transferencia de masa"*. 2ª Edición. Edit. Mc Graw Hill. México, 1988.
- BARTON, Derek; OLLIS, David. *"Comprehensive organic chemistry, The synthesis and reactions of organic compounds"*. 1ª Edición. Edit. Pergamon Press. 1979.
- FOGLER, Scott. *"Elements of chemical reaction engineering"*. 3ª Edición. Edit. Prentice Hall. Estados Unidos, 1999.
- BRENNAN, J.G. *"Las Operaciones de la Ingeniería De Los Alimentos"*. 3ª Edición, Ed. Acribia, España 1998.
- DESROSIER, N.W. *"Elementos de Tecnología de Alimentos"*. Ed. Continental. 11a Reimpresión, México 1996.
- PRIMO, Y.E. *"Química de los alimentos"*. Ed. Síntesis. España 1998.
- BADUI, S. D. *"Química de los alimentos"*. Ed. Pearson Education. 3ª Edición. México 1999.
- MARKLEY, Klares, *"Fatty Acids"*, 2ª Edición, Interscience , pag. 2752-2767 (1967).
- JOHNSON, Robert; FRITZ, Earle. *"Fatty acids in industry: Processes, properties, derivatives, applications"*. 1ª Edición, Edit. Marcel Dekker. 1989.
- BERNARDINI, E. *"Tecnología de aceites y grasas"*. 1ª Edición.. Ed. Alhambra. España, 1981.
- BARBERI, Efraín. *"El Pozo Ilustrado I y II"*. Ediciones PDVSA. Caracas-Venezuela. 1982

### ✚ MANUALES:

- VOGEL, A. I. *"Elementary Practical Organic Chemistry, Part I, Small Scale Preparation"*. 3ª Edición, Edit. Longmans. 1970.
- CERVERA F, Ernestina y ROMO G, Alina. *"Colección de espectros de infrarrojo para ejercicios de interpretación"*. Química Analítica Instrumental II. Facultad de Química, UNAM. 2003
- Facultad de Química, UNAM. *"Manual de prácticas de laboratorio de química orgánica I (1311)"*. Prácticas 3 y 4: Pruebas de solubilidad en disolventes orgánicos.
- PAVIA, D. L. y LAMPAN, G.M. *"Introduction to Organic Laboratory Techniques"*, W.B.
- VASILE, Cornelia, "Handbook polymer", New York, 1995.
- GACHTER, R; MULLER, H. *"Plastic additives handbook"*. 3ª Edición. Munich. Hansen Publishers. 1990.

**✚ TESIS:**

- “Análisis de la ruta de obtención de erucamida a partir de ácido erúico” Tesis de Adriana B. Abundis Hernández para obtener el título de Ingeniero Químico, Facultad de Estudios Superiores Zaragoza, UNAM, 2010.
- “Estudios previos sobre la extracción, identificación y purificación de los esteres de forbol en la semilla de *Jatropha Curcas*” Tesis de Valeria Saavedra Becerril para obtener el título de Químico, Facultad de Química, UNAM, 2010.

**✚ ARTÍCULOS:**

- Quijada-Garrido, J. M. Barrales-Rienda, J. M. Perefia “Solubility of 13-cisdocosenamides (erucamides) in isotactic poly(propylene) and thermal behaviour of their blends”. 1996.
- ROJAS-GONZÁLEZ, Andrés y GIRÓN-GALLEGO, Erika “Variables de operación en el proceso de transesterificación de grasas animales: una revisión”. 2011.
- F. Z. Zradni, J. Hamelin, A. Dourdour “Synthesis of amides from esters and amines under microwave irradiation. Synthetic communications”. 2002.
- Vincenzo Di Marzo “Endocannabinoids and other fatty acid derivatives with cannabimimetic properties: biochemistry and possible physiopathological relevance”. 1998.
- Onyanobi, Abel – Anye “Fatty Amide Formation by Direct Vegetable Oil Stripping”. 2007.
- N.P. Awasthi “Kinetic investigation of erucamide synthesis using fatty acid and urea”. 2008.
- H. Nouredini and D. Zhu. “Kinetics of Transesterification of Soybean Oil”. 1997.
- ROJAS-GONZÁLEZ, Andrés y GIRÓN-GALLEGO, Erika “Variables de operación en el proceso de transesterificación de aceites vegetales: una revisión – catálisis enzimática” 2008.

**✚ FUENTES**

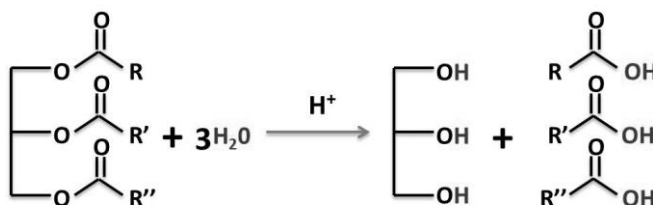
- Organización Mundial de las Naciones Unidas para la Agricultura y Alimentación (FAO). 1981-1998. Anuarios de Producción, Vol. 5. 35-44. Roma.  
<http://www.fao.org/>
- World Annual Oil Production (1900-2009) and Peak Oil (2010 Scenario)  
<http://www.oilworld.biz>
- Departamento de Agricultura de EE.UU. 1990-1995. Estadísticas de Agricultura. Washington.  
<http://www.usda.gov>
- Oil World, ISTA – INDEC – CIARA - J.J.Hinrichsen – Universidad Nacional de Quilmes, Área Tecnología de Alimentos - Dirección Nacional de Mercados, SAGPyA - A & G, Publicación de ASAGA  
<http://asaga.org.ar/>

## ANEXOS

### ANEXO I

#### REACCIONES ELIMINADAS

#### REACCIÓN DE HIDROLISIS DE LOS ACEITES

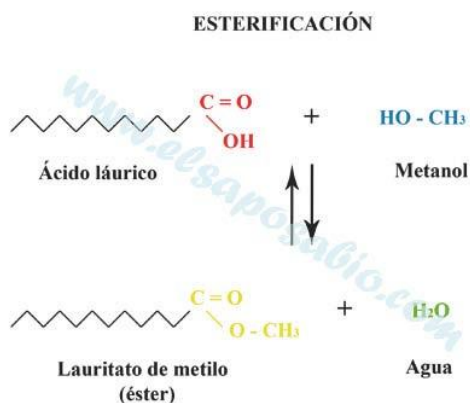


#### METODOLOGÍA DE LA HIDRÓLISIS

La reacción de hidrólisis se llevó a cabo en un reactor de tipo batch y la metodología que se siguió fue la siguiente:

8. Montar un sistema de reflujo como el de la figura 3.4. En un matraz de tres bocas colocar 100 g de aceite e iniciar el calentamiento con la mantilla de calentamiento y la agitación con la parrilla. La mantilla de calentamiento se debe conectar a un controlador de temperatura (reostato), este debe encontrarse en 120 A y estar indicando 50.
9. Medir en una probeta de 20 a 30 mL de agua destilada y agregar al acetite que se está calentando.
10. Medir 15 mL de ácido clorhídrico, agregarlos a la mezcla caliente y cerrar el sistema.
11. Monitorear la temperatura para que se mantenga entre 90 y 95 °C, dejando que reaccione por 7 h.
12. Transcurrido el tiempo de reacción, retirar la mantilla de calentamiento y dejar enfriar. Esto dará por terminada la reacción de hidrólisis.
13. Cuando el sistema ha alcanzado una temperatura cercana a 40 °C, se debe pasar la mezcla a un embudo de separación para permitir que las dos fases se separen. No se debe olvidar el cerrar el agua de refrigeración para no realizar consumo innecesario.
14. Se debe desarmar el equipo y lavar el material utilizado.
15. Una vez que se han presentado las dos fases en el embudo de separación, se debe aislar la fase rica en glicerina (la fase más densa) para evitar la reacción inversa. Dicha fase se tendrá un tratamiento para ser desechada.

## REACCIÓN DE ESTERIFICACIÓN DE LOS ÁCIDOS GRASOS



### METODOLOGÍA DE LA ESTERIFICACIÓN

La reacción de esterificación se llevó a cabo en un reactor de tipo batch y la metodología que se siguió fue la siguiente:

1. Montar un sistema de reflujo como el de la figura 3.4. En un matraz de tres bocas colocar 100 g de la mezcla de ácidos grasos e iniciar el calentamiento con la mantilla de calentamiento y la agitación con la parrilla. La mantilla de calentamiento se debe conectar a un controlador de temperatura (reostato), este debe encontrarse en 120 A y estar indicando 50.
2. Medir en una probeta 20 mL de metanol y agregar al acetite que se está calentando.
3. Medir 10 mL de ácido clorhídrico, agregarlos a la mezcla caliente y cerrar el sistema.
4. Monitorear la temperatura para que se mantenga entre 65 y 70 °C, dejando que reaccione por 5 h.
5. Transcurrido el tiempo de reacción, retirar la mantilla de calentamiento y dejar enfriar. Esto dará por terminada la reacción de esterificación.
6. Cuando el sistema ha alcanzado una temperatura cercana a 40 °C, se debe pasar la mezcla a un embudo de separación para permitir que las dos fases se separen. No se debe olvidar el cerrar el agua de refrigeración para no realizar consumo innecesario.
7. Se debe desarmar el equipo y lavar el material utilizado.
8. Cuando se presenten las dos fases en el embudo de separación, aislar la fase acuosa (la fase más densa) para evitar la reacción inversa. Dicha fase se tendrá un tratamiento para ser desechada.

### TRATAMIENTO DE LAS FASES MÁS DENSAS

En las fases más densas, además de encontrarse el glicerol o agua (dependiendo de la reacción), se hallan los restos del catalizador (HCl), por lo que se le debe neutralizar para poder ser desechada.

2. Colocar la fase menos densa en un matraz de 125 mL y medir el volumen obtenido.
5. Agregar tres gotas de solución anaranjado de metilo a la fase más densa.
6. Llenar una bureta con solución de sosa 2 N para neutralizar.
7. Titular la fase más densa hasta que vire de color rosa a naranja.
8. Agregar la fase neutralizada a un contenedor identificado para su posterior disposición



## ANEXO II

### PRUEBAS DE SOLUBILIDAD EN DISOLVENTES ORGÁNICOS

#### FUNDAMENTOS

La técnica más empleada para la purificación de compuestos sólidos es la *crystalización*, que consiste en disolver un soluto en la mínima cantidad de un disolvente caliente apropiado, permitir que enfríe la solución para que se formen cristales y separarlos por filtración. Se dice que un sólido es soluble en un disolvente cuando al mezclarlos forman una fase homogénea (en una relación de 0.1 g de soluto en máximo 3 mL de disolvente).

La solubilidad de un sólido en un disolvente está relacionada con la estructura química de ambos y por lo tanto con sus polaridades. En general, se puede decir que:

*“Lo semejante disuelve a lo semejante”.*

El procedimiento general en una cristalización es el siguiente:

- Disolución del compuesto sólido en el disolvente ideal a ebullición.
- Eliminación de las impurezas insolubles por filtración en caliente. (En el caso de haber usado carbón activado, se puede usar una ayuda-filtro).
- Inducción de la cristalización (formación de los cristales). Además de dejar enfriar a temperatura ambiente y luego en baño de hielo-agua, también se puede inducir la cristalización tallando las paredes del matraz con una varilla de vidrio, sembrando cristales, etc.
- Separación de los cristales de las aguas madres por filtración al vacío.
- Lavado de los cristales con un poco del disolvente frío.
- Secado de los cristales.

El **disolvente ideal** para recrystalizar una sustancia es aquél donde el soluto es poco soluble en frío y muy soluble en caliente. El disolvente ideal, no deberá solubilizar ninguna impureza, o deberá solubilizarlas tanto que al enfriar la solución queden disueltas en las aguas madres.

Aún cuando el disolvente ideal para una cristalización es aquel en el que la sustancia es poco soluble en frío y muy soluble en caliente, y al enfriar cristaliza, no siempre es posible encontrar ese *“disolvente ideal”*, ya que algunas sustancias son muy solubles en unos disolventes y muy insolubles en otros. En estos casos, se debe escoger un **par de disolventes** para hacer la cristalización. Las características de este par de disolventes es que en uno de ellos, la sustancia debe ser muy soluble y en el otro, debe ser totalmente insoluble (en frío y en caliente). Además, estos disolventes deben ser miscibles entre sí.

## **METODOLOGÍA**

Para poder obtener una buena purificación de las amidas de los ácidos grasos, se realizó una prueba de solubilidad con distintos disolventes orgánicos:

1. Se colocaron en un vaso de precipitados de 50 mL, 0.05 g de la muestra (para esta prueba se utilizaron las amidas obtenidas del aceite de soya) y agregaron 5 mL (mililitro por mililitro) del disolvente a probar; esto permitió comprobar solubilidad en frío.
2. En caso de que el sólido fuese insoluble en frío, se calentó el vaso de precipitados; esto permitió comprobar solubilidad en caliente.
3. En caso de que el sólido fuese soluble en caliente, el vaso se enfrió y posteriormente se colocó en baño de hielo. Esto permitió observar la formación de cristales.
4. Se analizó si había un disolvente ideal o cual podría ser el par de disolventes.

## **RESULTADOS**

Para poder obtener una buena purificación de las amidas de los ácidos grasos de los diferentes aceites estudiados, se realizó un análisis de solubilidad con distintos disolventes orgánicos para poder encontrar el disolvente ideal o el par de disolventes adecuados para efectuar una cristalización y con esto una óptima purificación de dichas amidas. Los resultados se anotaron en la tabla 5.1:

**Tabla 5.1: Solubilidad y formación de cristales de las amidas.**

<i>Disolventes</i>	<i>Tolueno</i>	<i>Benceno</i>	<i>Hexano</i>	<i>Cloruro de metileno</i>	<i>Acetonitrilo</i>	<i>Eter</i>	<i>Acetona</i>	<i>Etanol</i>	<i>Metanol</i>	<i>Agua destilada</i>
Solubilidad en frío:	Insoluble	Insoluble	Baja	Insoluble	Insoluble	Insoluble	Baja	Soluble	Soluble	Insoluble
Solubilidad en caliente:	Soluble	Soluble	Soluble	Soluble	Soluble	Soluble	Soluble	Soluble	Soluble	Insoluble
Formación de cristales:	Pocos	No	Si	No	Pocos	No	No	Baja	Baja	No

## **ANÁLISIS DE RESULTADOS**

El hexano cumple con las características de un disolvente ideal:

- ✓ No reacciona con el compuesto.
- ✓ Hierve a temperatura por debajo del punto de fusión del compuesto.
- ✓ Disuelve gran cantidad del compuesto cuando está caliente.
- ✓ Disuelve una pequeña cantidad de compuesto cuando está frío.
- ✓ Formación de cristales en baño de hielo
- ✓ Es moderadamente volátil y los cristales pueden ser secados rápidamente.
- ✓ No es tóxico, no es inflamable y no es caro, las impurezas deberían ser insolubles en el solvente para que puedan ser separadas por filtración.

Sin embargo, solubiliza los ésteres metílicos de los ácidos grasos, por tanto no puede ser utilizado para purificar a las amidas de los ácidos grasos. Por lo tanto, se optó por la cristalización por par de disolventes.

Las características de este par de disolventes es que en uno de ellos, la sustancia debe ser muy soluble y en el otro, debe ser totalmente insoluble (en frío y en caliente). Además, estos disolventes deben ser miscibles entre sí. Los disolventes elegidos para la purificación de las amidas de los ácidos grasos fueron: el agua destilada (totalmente insoluble) y el metanol (muy soluble).

### **CONCLUSIONES**

El n-hexano cumple con la mayoría de las características que debe tener un disolvente ideal; sin embargo, al disolver también a los esteres metílicos se optó por buscar un par de disolventes. Los disolventes que se seleccionaron fueron el agua destilada, que es el disolvente en el que las amidas son totalmente insolubles, y el metanol, que es el disolvente en el que las amidas son totalmente solubles.

Cabe destacar que ambos disolventes se producen en la reacción de aminólisis, por lo que, además de que se recuperan (se genera menor cantidad de residuos) se reutilizan para purificar a las amidas.

**ANEXO III****ANÁLISIS POR CROMATOGRAFÍA DE GASES****FUNDAMENTOS**

La cromatografía de gases es una técnica cromatográfica en la que la muestra se volatiliza y se inyecta en la cabeza de una columna cromatográfica. La elución se produce por el flujo de una fase móvil de gas inerte. A diferencia de los otros tipos de cromatografía, la fase móvil no interactúa con las moléculas del analito; su única función es la de transportar el analito a través de la columna.

Existen dos tipos de cromatografía de gases (GC):

- ✓ Cromatografía gas-sólido (GSC). La fase estacionaria es sólida y la retención de los analitos en ella se produce mediante el proceso de adsorción.
- ✓ Cromatografía gas-líquido (GLC). Se utiliza como fase estacionaria moléculas de líquido inmovilizadas sobre la superficie de un sólido inerte. Es la que se más utilizada.

**TOMA DE MUESTRAS**

1. Se toma una cantidad menor a 0.5 ml de la muestra si es líquida o 0.1 g si la muestra es sólida y se coloca en un vial identificado.
2. Se agrega un solvente que sea capaz de disolver la muestra. Para los esteres metílicos se utilizó acetona y para las amidas se utilizó n-hexano.
3. Se agita el vial hasta que se tenga una solución homogénea, momento en el cual se puede inyectar al cromatógrafo.
4. Se programa el cromatógrafo en la computadora con los programas: "GC\_Instrument #1", que se utiliza para correr la cromatografía, y "Data Analysis #1", que se utiliza para analizar el resultado de la cromatografía e identificar los componentes de la muestra. Para este trabajo, se utilizó el método "GLICOL1" el cual es capaz de identificar a los compuestos de cadena larga de carbono (esteres metílicos y amidas de ácidos grasos).
5. En el programa "GC\_Instrument #1" se aprieta el botón "Method", después aparece un cuadro donde se escriben los datos sobre la muestra (nombre del archivo, muestra que se trata, nombre del operador y número de vial) y se elige la opción de "Run Method".
6. Posteriormente, se espera a que se guarde el archivo y el cromatógrafo esté listo para utilizarse; lo anterior se sabe cuando aparece un recuadro que indica que se puede inyectar la muestra.
7. Se aprieta en el cromatógrafo el botón de "Prep Run", se inyecta 1 µL de la solución a analizar, utilizando una jeringa de cromatografía y se presiona en el cromatógrafo el botón de "Start", momento en el cual se inicia el análisis.
8. Transcurrido el tiempo de la cromatografía (tiempo establecido por el método), solicita guardar los cambios, lo cual se realiza.

9. En el programa “*Data Analysis #1*”; se busca el archivo que se guardó por el nombre de la muestra, aparece el cromatograma (gráfico de Abundancia vs tiempo de residencia) y en éste se pueden analizar los componentes que contiene la muestra.
10. En el mismo programa se aprieta el botón “*Cromatogram*” y se elige la opción de “*Integrate*”, lo permite que se integren los picos y se obtenga el tiempo de residencia de cada uno de ellos (solo los picos con tiempo de residencia fueron analizados). Se presiona sobre el pico que se desea analizar (botón derecho del mouse) y se obtiene un gráfico con la distribución de pesos moleculares<sup>7</sup>; se presiona sobre este gráfico, nuevamente con el botón derecho del mouse, y se obtiene una tabla con las moléculas de las que podría tratarse con un porcentaje de probabilidad.

### **ANÁLISIS DE UN CROMATOGRAMA**

Para el análisis de las muestras de las reacciones de transesterificación y de aminólisis se identificaron los correspondientes ésteres metílicos y amidas de los ácidos grasos con el cromatógrafo de gases. En los resultados de cada una de estas reacciones aparecen las sustancias identificadas y sus respectivos tiempos de residencia.

De la figura 3.5 a la figura 3.18 se presentan los cromatogramas obtenidos de cada reacción analizada, en ellos se puede observar que está marcado en cada pico y, como se indicó, se tiene su respectivo tiempo de residencia por la integración de estos. De la tabla de probabilidad de moléculas presentes, solo se tomaron las moléculas que presentaban un porcentaje superior a 75%.

---

<sup>7</sup>Estos gráficos no se analizaron.

## ANEXO IV

### ANÁLISIS POR INFRARROJO (IR)

#### **FUNDAMENTOS**

Cuando la radiación infrarroja incide sobre una muestra, es capaz de provocar cambios en los estados vibracionales de las moléculas constituyentes de la misma. La absorción de radiación por parte de una muestra es indicativa del tipo de enlaces y grupos funcionales presentes en la misma; las uniones específicas entre los átomos vibran a una cierta frecuencia, y cada tipo de estas uniones químicas dentro de una muestra absorbe rayos de infrarrojos en una longitud de onda específica, mientras todas las demás longitudes de onda serán reflejadas.

En esencia, la tecnología de infrarrojo involucra luz interactuando con un material, donde una radiación electromagnética ocurre en forma de ondas. La longitud de onda es la distancia entre los dos picos o puntos altos, y se indica con el símbolo  $\lambda$ . La longitud de onda en el espectro NIR se mide normalmente en nanómetros (nm) donde  $1\text{nm} = 10^{-9}\text{ m}$ .

Tanto desde el punto de vista instrumental como de sus aplicaciones es conveniente dividir la región infrarroja en tres regiones denominadas:

- ✓ Infrarrojo cercano (NIR), que va de 780 a 1 100 nm.
- ✓ Infrarrojo medio (MIR), que va de 1 100 a 15 000 nm.
- ✓ Infrarrojo lejano (FIR), que va de 15 000 a 100 000 nm.

Los análisis a ser realizados en el laboratorio de instrumental mediante espectrometría infrarroja son de tipo cualitativo. Para hacer este tipo de análisis es necesario obtener el espectro más adecuado de la muestra. Para ello deben ajustarse las variables instrumentales como velocidad, ganancia y posición del peine, así como otras relacionadas con la preparación de la muestra.

#### **TOMA DE MUESTRAS**

1. Se mezcla en un mortero de ágata una cierta cantidad de muestra con una sal altamente purificada, que para las pruebas fue bromuro de potasio (KBr), con la muestra a analizar (esteres metílicos o amidas de ácidos grasos) hasta obtener un polvo fino en una relación en peso de 1:100 (muestra/KBr).
2. Una pequeña porción del polvo obtenido se coloca en un portador de muestra para preparar pastillas empleando para ello una prensa; dado que la pastilla debe ser homogénea y muy fina, se debe tener cuidado al utilizar la prensa pues se puede romper la pastilla.
3. El portador con la pastilla se coloca en una placa para muestras. Es importante evitar la contaminación de la muestra.
4. Se programa el infrarrojo (IR) en la computadora con el programa: "*Varian Resolution*", que se utiliza para correr el IR y analizar los gráficos.

5. Se presiona el botón "*Collect Background*", el cual analiza las impurezas que puedan presentarse en el medio (aire, humedad, polvo, etc.).
6. Una vez que la muestra se ha preparado, que se ha colocado apropiadamente en su porta muestras y posteriormente que se ha analizado las impurezas, se inserta en el espectrómetro y se presiona el botón "*Collect Sample*" para que se inicie el análisis.
7. Terminado el análisis, se obtiene el espectro de infrarrojo (gráfico de transmitancia vs número de onda), se le da nombre al espectro y se presiona el botón "*Pick Peaks*" el cual integra los picos y da la frecuencia del pico ( $\text{cm}^{-1}$ ) y con estos datos se puede analizar la muestra y obtener los grupos funcionales y el tipo de vibración.

### **ANÁLISIS DE UN ESPECTRO DE INFRARROJO**

El espectro de cada muestra se corre bajo diferentes condiciones hasta la obtención del mejor espectro, el cual, debe presentar en lo posible bandas finas e intensas. La relación de muestra a solvente (KBr), valor de ganancia, velocidad de la carta entre otras, serán las variables a optimizar para obtener el mejor espectro.

Una vez obtenidos los mejores espectros, se analizó cada uno de ellos; para esto, se utilizó la "Colección de espectros de infrarrojo para ejercicios de interpretación"<sup>8</sup>, en el cual se describe por medio de tablas el grupo funcional y el tipo de vibración molecular que se tiene en base a su frecuencia ( $\text{cm}^{-1}$ ). Lo anterior, permitió conocer de manera general la forma de las moléculas estudiadas y saber que tan puras eran las muestras.

---

<sup>8</sup> "Colección de espectros de infrarrojo para ejercicios de interpretación". Química Analítica Instrumental II. Facultad de Química, UNAM. 2003