



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
**FACULTAD DE QUÍMICA**

**“OBTENCIÓN DE UN PLASTIFICANTE PRIMARIO A BASE DE ACEITE  
DE SOYA, ASÍ COMO CARACTERIZACIÓN Y COMPARACIÓN DEL  
MISMO CON OTROS PLASTIFICANTES”**

**T E S I S**  
**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE**  
**INGENIERO QUÍMICO**

**PRESENTA**  
**ALFONSO CASTILLO JUÁREZ**



**MÉXICO, D.F. 2015**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**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: Marco Antonio Uresti Maldonado**

**VOCAL:**               **Profesor: Carlos Guzmán de las Casas**

**SECRETARIO:**       **Profesor: Modesto Javier Cruz Gómez**

**1<sup>er</sup> SUPLENTE:**       **Profesor: Rodolfo Ruiz Trejo**

**2<sup>o</sup> SUPLENTE:**       **Profesor: Eduardo Vivaldo Lima**

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: LABORATORIO 212, CONJUNTO E,  
FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM.**

**ASESOR DEL TEMA**

**SUPERVISOR  
TÉCNICO**

**SUSTENTANTE**

---

**DR. MODESTO JAVIER**

---

**M. EN I. FABIOLA**

---

**ALFONSO CASTILLO**

**CRUZ GÓMEZ**

**SELENE ALCÁNTAR**

**JUÁREZ**

**GONZÁLEZ**

# ÍNDICE

	Pág.
ÍNDICE DE TABLAS.....	iv
ÍNDICE DE FIGURAS.....	v
ABREVIATURAS.....	viii
RESUMEN.....	ix
<b>1. INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>1</b>
1.1 Planteamiento del problema.....	1
1.2 Objetivos.....	2
1.2.1 Objetivo general.....	2
1.2.2 Objetivos específicos.....	2
1.3 Hipótesis.....	3
<b>2. MARCO TEÓRICO.....</b>	<b>4</b>
2.1 Plastificantes.....	4
2.1.1 DOP.....	6
2.1.2 DOTP.....	8
2.1.3 DINP.....	10
2.1.4 Nuevos plastificantes para PVC.....	11
2.2 Ésteres del glicerol.....	13
2.2.1 Monoglicéridos.....	14
2.2.2 Diglicéridos.....	17
2.2.3 Triacetín.....	17
2.3 Aceite de Soya.....	19
2.3.1 Propiedades de los aceites.....	21
2.4 Ruta de síntesis.....	24
2.4.1 Reacción de transesterificación.....	25
2.4.2 Destilación a vacío.....	27
2.4.3 Epoxidación.....	29
2.5 Técnicas analíticas.....	32
2.5.1 Cromatografía.....	32

2.5.1.1 Cromatografía líquida de alta presión.....	33
<b>3. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>39</b>
3.1. Reacción de transesterificación.....	39
3.1.1 Variables.....	39
3.1.2 Materiales y equipos.....	40
3.1.3 Reactivos.....	41
3.1.4 Procedimiento.....	41
3.2 Destilación a vacío.....	42
3.2.1 Variables.....	42
3.2.2 Materiales y equipos.....	42
3.2.3 Reactivos.....	43
3.2.4 Procedimiento.....	43
3.3 Epoxidación.....	43
3.3.1 Variables.....	44
3.3.2 Materiales y equipos.....	45
3.3.3 Reactivos.....	45
3.3.4 Procedimiento.....	46
3.4 Deshidratación.....	46
3.4.1 Variables.....	46
3.4.2 Materiales y equipos.....	47
3.4.3 Reactivos.....	47
3.4.4 Procedimiento.....	47
3.5 Caracterización.....	48
3.5.1 Viscosidad.....	48
3.5.2 Densidad.....	48
3.5.3 Color.....	48
3.5.4 Contenido de humedad.....	49
3.5.5 Temperatura de inflamación.....	49
<b>4. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS.....</b>	<b>50</b>
4.1 Reacción de transesterificación.....	50

4.2 Destilación a vacío.....	63
4.3 Epoxidación.....	66
4.4 Deshidratación.....	70
4.5 Caracterización.....	71
4.6 Comparación.....	72
<b>CONCLUSIONES.....</b>	<b>74</b>
<b>RECOMENDACIONES.....</b>	<b>76</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>77</b>
<b>ANEXO A.....</b>	<b>I</b>

## ÍNDICE DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1.1. Sustitutos para ftalatos.....	2
Tabla 2.1 Eluyentes según la sustancia a analizar.....	33
Tabla 4.1. Principales componentes del aceite de soya utilizado.....	51
Tabla 4.2. Caracterización del aceite de soya utilizado.....	63
Tabla 4.3. Componentes del triacetín utilizado.....	64
Tabla 4.4. Contenido final de triacetín dependiendo de la temperatura del reactor y del destilado.....	65
Tabla 4.5. Propiedades de los plastificantes obtenidos.....	71
Tabla 4.6. Tabla comparativa.....	72

## ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 2.1. Síntesis de DOP.....	7
Figura 2.2. Efecto del DOTP en la temperatura de transición vítrea.....	8
Figura 2.3. Síntesis de DOTP.....	9
Figura 2.4. Efecto del plastificante en el PVC.....	9
Figura 2.5. Síntesis de monoglicéridos utilizando ácidos grasos.....	16
Figura 2.6. Equipo de destilación a vacío.....	28
Figura 2.7. Diagrama que muestra la separación de dos componentes A y B por cromatografía de elución en columnas.....	35
Figura 2.8. Formación de los siloxanos.....	36
Figura 2.9. Cromatograma de HPLC: a) fase normal y b) fase reversa..	37
Figura 3.1. Reacción de transesterificación.....	39
Figura 3.2. Equipo para la reacción de transesterificación.....	41
Figura 3.3. Equipo de destilación a vacío.....	43
Figura 3.4. Reacción de epoxidación.....	44
Figura 3.5. Equipo para reacción de epoxidación.....	45
Figura 3.6. Equipo para la deshidratación.....	47
Figura 3.7. Viscosímetro de cono y placa Brookfield CAP.....	48
Figura 3.8. Densímetro.....	48
Figura 3.9. Espectrofotómetro para de medición de color / de líquido LCM III, LCS III.....	49
Figura 3.10. Titrino plus.....	49
Figura 3.11. Aparato de Cleveland a gas con copa abierta.....	49
Figura 4.1. Cromatograma de los principales componentes presentes en el aceite de soya utilizado como materia prima.....	51
Figura 4.2. Cromatograma del de aceite de soya. Las siguientes abreviaturas se utilizan para los ácidos grasos de los triglicéridos: O, ácido oleico; P, ácido palmítico; L, ácido linoleico; St, ácido esteárico;	

Ln, ácido linolénico; por lo tanto, OOO representa trioleína y LLL representa trilinoleína.....	52
Figura 4.3. Perfil de consumo del triglicérido LLLn.....	53
Figura 4.4. Perfil de consumo del triglicérido LLL.....	53
Figura 4.5. Perfil de consumo del triglicérido OLL.....	54
Figura 4.6. Perfil de consumo del triglicérido PLL.....	54
Figura 4.7. Cromatograma obtenido después de la remoción del triacetín en exceso. MAG: Monoacetilglicérido, DAG: diacetilglicérido.....	55
Figura 4.8. Cromatograma correspondiente a estándares de mono y diacetilglicéridos. MAG: Monoacetilglicérido, DAG: diacetilglicérido y TAG: triacetilglicérido.....	56
Figura 4.9. Perfil de producción del monoacetilglicérido 1.....	56
Figura 4.10. Perfil de producción del monoacetilglicérido 2.....	57
Figura 4.11. Perfil de producción del diacetilglicérido.....	57
Figura 4.12. Perfil de producción del monoacetilglicérido 1 con diferentes cantidades de Tegokat 250.....	58
Figura 4.13. Perfil de producción del monoacetilglicérido 2 con diferentes cantidades de Tegokat 250.....	59
Figura 4.14. Perfil de producción del diacetilglicérido con diferentes cantidades de Tegokat 250.....	59
Figura 4.15. Perfil de consumo del triglicérido LLLn con diferentes cantidades de Tegokat 250.....	60
Figura 4.16. Perfil de consumo del triglicérido LLL con diferentes cantidades de Tegokat 250.....	60
Figura 4.17. Perfil de consumo del triglicérido OLL con diferentes cantidades de Tegokat 250.....	61
Figura 4.18. Perfil de consumo del triglicérido PLL con diferentes cantidades de Tegokat 250.....	61
Figura 4.19. Disminución del número de yodo.....	62
Figura 4.20. Cromatograma correspondiente al triacetín puro.....	64

Figura 4.21. Triacetín remanente según la temperatura del reactor en la destilación a vacío.....	65
Figura 4.22. Comparación de los perfiles de acidez.....	67
Figura 4.23. Comparación de los perfiles de %H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	67
Figura 4.24. Comparación de los perfiles de índice de yodo.....	68
Figura 4.25. Comparación de los perfiles de porcentaje de oxirano.....	69
Figura 4.26. Perfiles de humedad.....	70

## ABREVIATURAS

APHA	American Public Health Association
cg I/g	Centigramo de yodo por gramo de muestra
DINP	Ftalato de disononilo
DOP	Ftalato de dioctilo
DOTP	Tereftalato de dioctilo
ES	Equivalente de saponificación
GR	Grado reactivo
HPLC	High-pressure liquid chromatography, cromatografía líquida de alta presión en español
<b>M</b>	Concentración expresada en molaridad (moles/volumen de solución)
mg KOH/g	Miligramos de hidróxido de potasio por gramo de muestra
<b>N</b>	Concentración expresada en normalidad (equivalentes/volumen de solución)
PDA	Photodiode Array Detector
pcr	partes por cien de resina
PVC	Poli (cloruro de vinilo)
<b>T</b>	Temperatura
<b>t</b>	Tiempo
FAME	Fatty acid methyl ester

## RESUMEN

Con el objetivo de obtener un plastificante primario a base de recursos renovables (aceite de soya), se llevó a cabo una ruta de síntesis que consta de tres etapas principales: reacción de transesterificación, destilación y reacción de epoxidación, las cuales se modificaron para cumplir con las especificaciones del plastificante requeridas.

La primera etapa consistió en llevar a cabo la reacción de transesterificación, donde se estudiaron la proporción de los catalizadores, tiempo de reacción y proporción de reactivos como variables de la reacción.

En la segunda etapa, fue necesario retirar el triacetín remanente del producto de la reacción anterior, lo cual se realizó a través de una destilación a vacío, verificando la destilación realizada a través del HPLC.

La tercera etapa, reacción de epoxidación, se modificó utilizando como variables el tiempo de reacción y la cantidad de agua oxigenada, ya que mostraron mayor efecto en la producción de los acetilglicéridos epoxidados, observándose dicho efecto principalmente a través del contenido de oxiranos.

Para conocer las propiedades como plastificante de la mezcla de acetilglicéridos epoxidados obtenida, se realizó la correspondiente caracterización con la finalidad de determinar características tales como número de yodo, contenido de oxiranos, acidez, contenido de agua oxigenada, humedad, viscosidad, densidad y color.

Por último la comparación del plastificante primario obtenido, contra otros de la misma gama como son el DOP (ftalato de dioctilo), DOTP (tereftalato de dioctilo), DINP (ftalato de disononilo) y 1,4-ciclohexandicarboxilato de octilo (plastificante hidrogenado), indicó que la mezcla de acetilglicéridos epoxidados obtenida presenta la mayor temperatura de inflamación.

**Palabras clave:** Plastificante primario, aceite de soya, transesterificación, epoxidación y caracterización.

## **CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN**

### 1.1 Planteamiento del problema.

El negocio de los plastificantes crece con el de los polímeros a un ritmo de 5,07% anual, y en el mundo se comercializan más de 130 plastificantes, de los cuales los ftalatos acaparan más del 80% del mercado. El PVC es por mucho el polímero que más emplea plastificantes, con un 80% del consumo. Dentro de los plastificantes más usados para el PVC, los ftalatos constituyen el 92% de la demanda, y en este segmento los más usados son el ftalato de dioctilo (DOP o DEHP), el ftalato de diisodecilo (DIDP) y el ftalato de diisononilo (DINP). Estas sustancias tienen un comportamiento excepcional como plastificantes, pero algunos estudios han encontrado que el DEHP puede tener características tóxicas y carcinogénicas [Rahman et al., 2004].

Aunque esta toxicidad no ha sido probada en humanos, los problemas mencionados influenciaron a los mercados que ahora demandan plastificantes libres de ftalatos, pero que tengan un desempeño similar o superior al de estos ésteres. Como respuesta, ahora se usan los citratos y los líquidos iónicos que incrementaron notablemente sus ventas en los últimos años [Rahman et al., 2006], a pesar de tener un costo superior.

Hay pocos plastificantes comunes en el mercado que pueden utilizarse como sustitutos potenciales de los ftalatos. Algunos de estos plastificantes han sido ya ampliamente utilizados en la producción de PVC, tales como los adipatos; mientras que otros han sido utilizados únicamente para propósitos específicos, debido principalmente a su elevado precio en comparación con los ftalatos. Estos plastificantes pertenecen a los siguientes grupos:

Ésteres fosfóricos

Benzoatos

Ésteres cítricos

Ésteres trimetílicos

Ésteres de ácidos alifáticos

Ésteres poliméricos

Las aplicaciones esperadas para los plastificantes alternativos se muestran en la tabla 1.1 [Environmental Project, 2011].

Tabla 1.1. Sustitutos para ftalatos.

Nombre del sustituto	Aplicación esperada más relevante
Di-(2-etilhexil) fosfato	Cables
Tri-(2-etilhexil) fosfato	Cables
Tri-(2-etilhexil) trimetilato	Cables
Ésteres ácidos de alquil sulfónicos	Cables
Di-(2-etilhexil) adipato	Recubrimientos de pisos y paredes
Éster butano (2,2,4-trimetil-1,3-pentanodioldiisobutano)	Recubrimientos de pisos y paredes
Tributil acetil citrato	Juguetes
Diocil sebacato	Tintas de impresión

## 1.2 Objetivos

### 1.2.1 Objetivo general

Sintetizar un plastificante primario a base de aceite de soya, caracterizarlo con técnicas volumétricas y compararlo con otros plastificantes de la misma gama.

### 1.2.2 Objetivos específicos

- Determinar las condiciones de operación adecuadas para realizar la reacción de transesterificación entre el triacetín y el aceite de soya.

- Determinar las condiciones de operación adecuadas para realizar la reacción de epoxidación de mono y diacetilglicéridos.
- Caracterizar fisicoquímicamente el producto obtenido de la epoxidación de mono y diacetilglicéridos.
- Comparar el plastificante obtenido contra el DOP, DOTP, DINP y el ciclohexandicarboxilato de octilo.

### 1.3 Hipótesis

La mezcla epoxidada de mono y diacetilglicéridos, obtenida de la reacción de transesterificación, podrá fungir como plastificante primario.

## **CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO**

El desarrollo metodológico con el que se abordó este trabajo, utilizó herramientas y conceptos de diferentes especialidades. Este capítulo presenta algunos conceptos aplicados; inicialmente se revisan las generalidades de los plastificantes que se usan actualmente; después se describen las materias primas que pueden utilizarse para obtener el plastificante primario; posteriormente se detalla la ruta de síntesis seleccionada y finalmente se estudian las técnicas analíticas utilizadas.

### 2.1 Plastificantes

Los plastificantes tienen un gran número de definiciones, muchas de estas dependientes de la aplicación específica. Entre las más importantes pueden mencionarse [Wypych, 2004]:

- Material de bajo peso molecular respecto al polímero, que se adiciona a pinturas, plásticos o adhesivos para mejorar su flexibilidad.
- Compuesto que disminuye la temperatura de transición vítrea de la mezcla, haciendo el material más flexible.
- Sustancia adicionada a empaques para impartir flexibilidad y elongación.
- Aditivo para tintas que imparte suavidad, flexibilidad y adhesión.

La cantidad de plastificante que se adiciona a un polímero puede variar en un intervalo amplio dependiendo de la magnitud del efecto que se

desea impartir al producto final. Actualmente se producen más de 300 plastificantes y de estos, alrededor de 100, son de importancia comercial [Kirk et al., 2004].

Definición IUPAC de un plastificante: Sustancia o mezcla que se incorpora a un material para incrementar su flexibilidad y procesabilidad, se enfoca en las características de desempeño sin importar la estructura química o las propiedades físicas.

Wilkes basado en una amplia base de datos acerca del comportamiento de diversas sustancias como plastificantes, propone tres categorías para estos productos [Wilkes, 2009]:

- De propósito general (General Purpose, GP): además de impartir una flexibilidad deseada, tienen un balance óptimo de otras propiedades junto con un relativo bajo costo. En esta categoría están los ftalatos y algunos aceites (extensores).
- Plastificantes de desempeño (Performance Plasticizer, PP): Contribuyen al mejoramiento de una o dos propiedades clave, mejorando el desempeño de los de propósito general. Las propiedades mejoradas son normalmente la solubilidad en el polímero, el desempeño a bajas temperaturas y la pérdida por volatilidad. Tienen un mayor costo que los GP.
- Plastificantes especiales (Speciality Plasticizer, SP): Confieren un desempeño superior al ofrecido por los GP y los PP. Estas características excepcionales son consecuencia de un grupo químico clave en la molécula. Las propiedades asociadas a esta

categoría son baja difusividad, estabilidad y resistencia a la inflamación.

Para lograr el efecto de plastificación en un polímero existen dos métodos principales. Se puede adicionar un plastificante interno, que modifica químicamente el polímero o su monómero, o se realiza una mezcla con un plastificante externo, que es una sustancia que interactúa sin reaccionar con el polímero. La plastificación externa es la más usada debido a sus bajos costos y a que permite un amplio intervalo de las propiedades, lo que facilita generar formulaciones para cada una de las diversas aplicaciones [Costa et al., 2006].

Los plastificantes externos pueden clasificarse en dos grupos: los primarios y los secundarios. Un plastificante primario induce elongación y suavidad cuando se mezcla con el polímero, mientras que un secundario no induce ningún cambio apreciable en la mezcla, e incluso puede tener problemas de compatibilidad; sin embargo, cuando se adiciona junto con un plastificante primario, hay un efecto de sinergia en donde las propiedades tienen un mejoramiento mayor que cuando solo se adiciona el plastificante primario. Los plastificantes secundarios también son conocidos como extensores.

#### 2.1.1 Ftalato de dioctilo (DOP)

Debido a sus propiedades adecuadas y el bajo costo, se utiliza ampliamente como un plastificante en la fabricación de artículos de PVC. Los plásticos pueden contener de 1% a 40% de DOP. También se utiliza como un fluido hidráulico y como un fluido dieléctrico en condensadores [Lorz et al., 2005].

Aproximadamente tres millones de kilogramos se producen anualmente en todo el mundo. Se estima que al menos 241 millones de libras de ftalatos dioctílicos fueron producidos en los EE.UU. en 2010, por lo que el DOP es producido en alto volumen de producción. Cuatro empresas que operan cinco centros son los principales productores estadounidenses de DOP: Aristech Chemical Company en la isla de Neville, Pennsylvania; Hatco Chemical Company en Fords, Nueva Jersey; Teknor Apex Company en Brownsville, Tennessee y Hebronville, Massachusetts; y Tennessee Eastman Company en Kingsport, Tennessee.

La producción industrial implica la reacción de anhídrido ftálico con 2-etilhexanol, como se muestra en la figura 2.1.

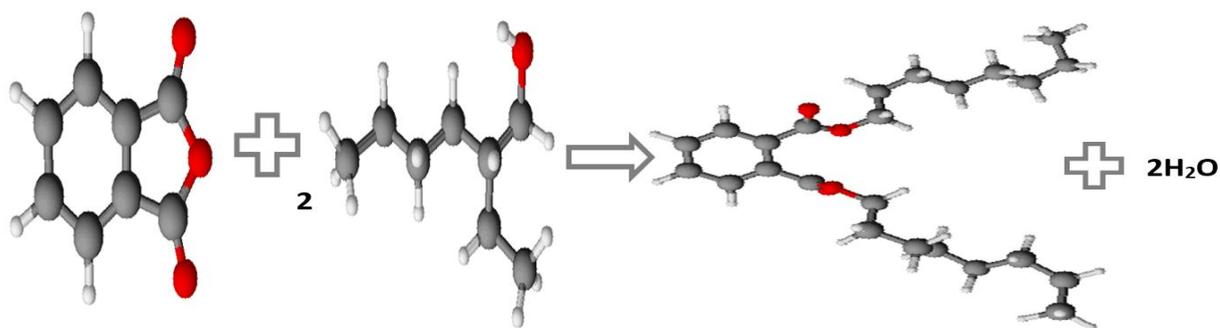


Figura 2.1. Síntesis de DOP.

Fórmula condensada:  $C_{24}H_{38}O_4$

Masa molar:  $390.56 \text{ g mol}^{-1}$

Punto de fusión: 223 K

Punto de ebullición: 658 K

Asimismo, un PVC plastificado con el 30% de DOP amplía la meseta elastomérica con respecto al mismo PVC sin plastificante y en consecuencia baja también la temperatura de transición vítrea [Blanco, 2000], como se muestra en la figura 2.4.

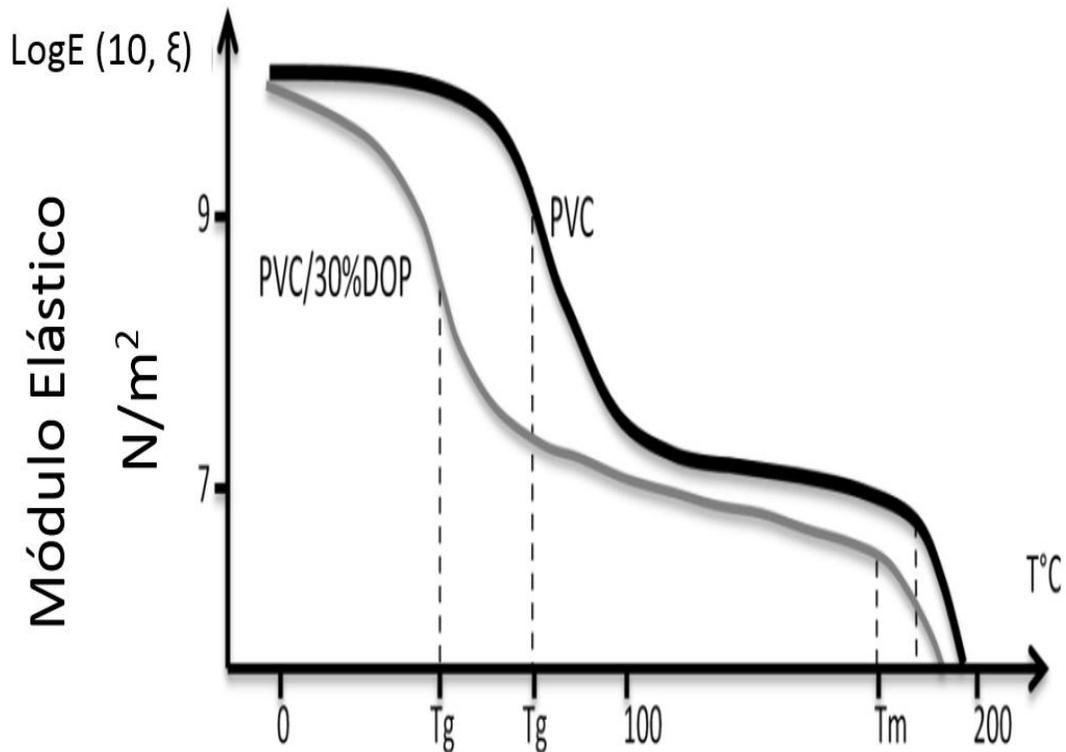


Figura 2.2. Efecto del DOTP en la temperatura de transición vítrea.

### 2.1.2 Tereftalato de dioctilo (DOTP)

El tereftalato de dioctilo es adecuado especialmente para plastificar productos de PVC flexible que deban soportar temperaturas entre 70 y 90°C, como cables altamente aislantes, pieles sintéticas, botellas de agua, cauchos sintéticos, aditivos para aceites lubricantes y como agente de ablandamiento en la fabricación de papel [Gupta y Dupont, 1993].

La obtención del DOTP se realiza con una reacción de transesterificación entre el tereftalato de dimetilo y el 2-etil-1-hexanol como se ve en la siguiente figura.

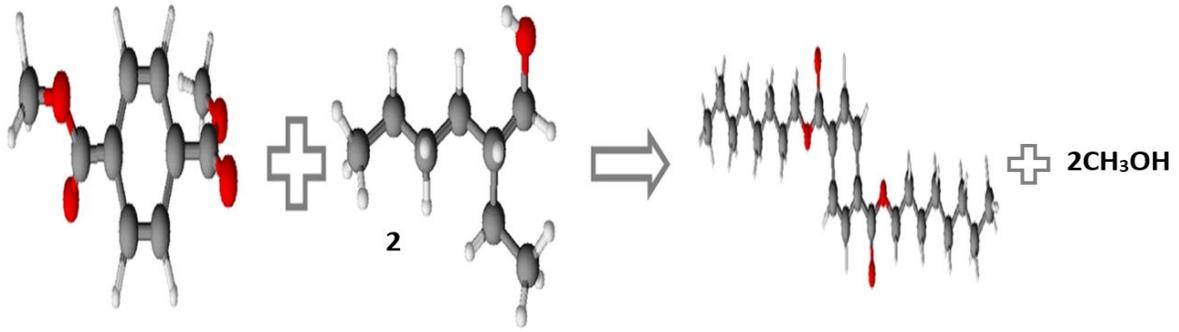


Figura 2.3. Síntesis de DOTP.

Masa molar: 390.56 g/mol

Viscosidad: 95 cP

Densidad: 0.981 g/mL

Color : 30 APHA

Temp. de flama: 210°C

Una forma de estudiar qué es lo que pasa en un proceso de plastificación, es entender como la temperatura de transición vítrea del polímero, que está estrechamente relacionada con la composición y estructura química de las macromoléculas, puede ser alterada sensiblemente con la presencia de moléculas pequeñas y móviles que se interponen entre las del polímero como en una disolución, lo cual se ilustra en la figura 2.4 [Hellerich et al., 1989].

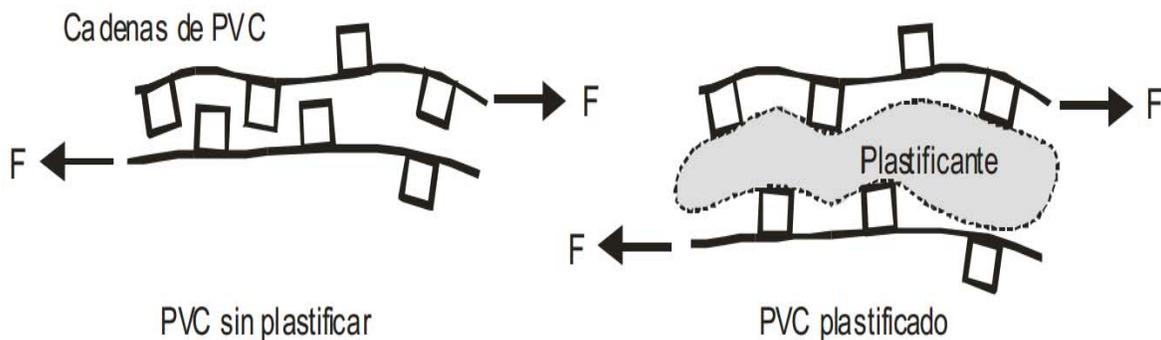


Figura 2.4. Efecto del plastificante en el PVC.

### 2.1.3 Ftalato de diisononilo (DINP)

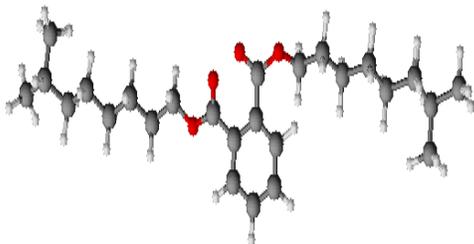
El DINP es un ftalato utilizado como plastificante y está constituido típicamente por una mezcla de diversos ésteres de isononilo del ácido ftálico [Sidney et al., 1978].

Los DINP's constituyen una familia de los ftalatos de di-éster ampliamente utilizados como plastificantes. Son líquidos incoloros, aceitosos con altos puntos de ebullición, baja volatilidad y baja solubilidad en agua. Algunos productos DINP se identifican además como DINP1, DINP2, o DINP3 basado en el proceso de fabricación utilizado en su producción. Dependiendo del proceso de fabricación utilizado, la proporción cuantitativa de isómeros que componen el producto final varía.

Este ftalato se utiliza en una amplia gama de productos industriales, tales como cables eléctricos, láminas de PVC flexible, tejidos recubiertos, piezas de automóviles, edificios y construcción (impermeabilización), pisos de vinilo, calzado, juntas, película de laminación y en PVC que contienen útiles escolares (tales como gomas de borrar perfumadas y caja de lápices). Puede ser mezclado en una pasta (plastisol), para el recubrimiento (lonas, cuero sintético y recubrimiento de paredes) y en aplicaciones de rotomoldeo (juguetes y pelotas de ejercicio).

El DINP puede utilizarse en aplicaciones no poliméricas, tales como adhesivos, pinturas, agentes tensoactivos y tintas de impresión para camisetas. Mundialmente se utiliza como plastificante (suavizante de plástico) para productos de cloruro de polivinilo (PVC) y otros polímeros para adhesivos, pisos de vinilo, laminadoras, resinas, surfactantes,

tintas de serigrafía y productos de PVC flexible, con una pequeña proporción utilizada (rango de concentración estimado entre 0.005% y 35%) en los juguetes para niños.



Masa Molecular	418.609 g/mol
Densidad	0.98 g/cm <sup>3</sup>
Punto de Fusión	230 K
Punto de Ebullición	244 - 252 °C
Viscosidad	64 - 265 mPa·s

#### 2.1.4 Nuevos plastificantes para PVC

En la búsqueda de una alternativa para los ésteres derivados del anhídrido ftálico que plastifican el PVC, más de 200 estructuras químicas se han evaluado, de ellas solo un tercio tienen propiedades atractivas comercialmente, aunque su desempeño tan solo se aproxima al de los ftalatos y su costo es mayor [Krauskopf, 2003]. Es por esto que los plastificantes de propósito general siguen siendo un grupo reducido de seis o siete dialquil ftalatos. Algunos compuestos de origen renovable y/o de baja toxicidad, aplicables en las industrias médicas y de alimentos, que han mostrado desempeño y costos atractivos son:

- Ésteres del ácido cítrico. Se usan en películas de contacto con alimentos y aplicaciones médicas. El grupo hidroxilo por lo general se esterifica con un ácido orgánico de bajo peso molecular y los tres grupos ácidos se hacen reaccionar con alcoholes de mayor peso. Dentro de los plastificantes "libres de ftalatos" los citratos

son los de mayor éxito comercial, pero su aplicación como plastificantes de uso general está limitada debido a su costo [Krauskopf, 2003].

- Imidazoles, amonio-succinatos, y fosfonatos. Los llamados "líquidos iónicos" son similares en su estructura a los ftalatos y trimelitatos. Las películas producidas con estas sustancias, tienen propiedades comparables a las obtenidas con DOP, y en particular, tienen una gran resistencia a la exposición a altas temperaturas [Rahman y Brazel, 2006].
- Ésteres del pentaeritritol y de mezclas pentaeritritol/dipentaeritritol. Los productos plastificados con estos productos tienen un uso limitado debido a su alto costo. Sin embargo, su desempeño en aplicaciones que exigen baja volatilidad, retardante de llama, y baja producción de humos es muy superior a la de los ftalatos [Krauskopf, 2003].
- Derivados epóxicos de ácidos grasos. Se utilizan comúnmente como estabilizantes en los productos de PVC, pero además de esta acción, tienen poder plastificante. Debido a problemas de baja compatibilidad su uso es limitado [Benaniba et al., 2010].
- Glicidil-etil-hexil-ftalato. Este diéster reúne las características de buen desempeño de un ftalato y la alta estabilidad térmica de un derivado epóxico sin el inconveniente de la baja compatibilidad [Kim et al., 2005]. Este plastificante aún no es comercial.
- Dibenzoato de 1,5-pentanodiol. Presenta un desempeño muy similar al del DOP, y las pruebas en suelos mostraron una alta

velocidad de biodegradación [Firlotte et al., 2009]. A pesar de estas características, esta sustancia aún no es un plastificante comercial.

- Derivados acéticos del metil 9(10)-formilestearato. La aplicación de estos plastificantes fue probada en películas biodegradables, pero su compatibilidad es baja con el PVC por lo que se planteó su uso como plastificantes secundarios [Awl et al., 1972].
- Ésteres de la isosorbida. Las películas fabricadas con oligómeros del 1,4:3,6-dianhidro-D-glucitol obtenidos a partir de ácidos adípico, hexanóico y subérico, tienen propiedades muy similares a las del ftalato diisooctílico (DIOP), y se presentan como sustitutos potenciales de los ftalatos con ventajas biodegradables [Minna, 2010].
- Ésteres de alcoholes de dioxano. Los productos obtenidos a partir de la reacción entre 4-metil-4-hidroxietil-1,3-dioxano, 4-Dimetil-5-hidroximetil-1,3-dioxano y 5-(1-metil-1-hidroxi-etil)-1,3-dioxano, con ácidos acético, adípico, oxálico y butírico al ser empleados como plastificantes de PVC generan películas de desempeño similar a las obtenidas con DOP y con adipato de dioctilo [Glazko et al., 2005]. Ninguno de los ésteres de dioxano se comercializa como plastificante.

## 2.2 Ésteres del glicerol

La esterificación directa entre un ácido y un alcohol, la transesterificación partiendo de un éster y de un alcohol, y la interesterificación entre dos ésteres, son reacciones de importancia

económica en el procesamiento de químicos renovables [Elvers, 2001]. Dentro de dichas reacciones, el glicerol, por su estructura molecular, tiene la posibilidad de formar ésteres mono-, di- o tri-sustituidos, conocidos como glicéridos. De ellos, los de mayor importancia comercial son los mono-, di- y triglicéridos de ácidos grasos (C<sub>10</sub> a C<sub>24</sub>) y el triacetín [Corma et al., 2007].

### 2.2.1 Monoglicéridos

Los monoglicéridos son ésteres mono-carboxílicos del glicerol, en donde el grupo carboxilo se ubica en posición  $\alpha$  o  $\beta$ , son surfactantes no iónicos que a diferencia de los iónicos pueden ser consumidos por el hombre sin efectos secundarios [Kayden et al., 1967]. Se producen por esterificación directa del glicerol con ácidos grasos, por glicerólisis de ésteres metílicos (FAME) y por glicerólisis de triglicéridos; en los dos primeros casos los triésteres se forman a partir de los diglicéridos y estos a su vez se forman a partir de monoglicéridos. En las tres vías de producción es necesario emplear catalizadores para aumentar la rapidez de la reacción pues en ausencia de ellos los valores máximos de conversión son de 2 a 3% [Soontag, 1982], pero al finalizar la reacción deben removerse y/o neutralizarse ya que pueden causar mal olor, inestabilidad en el color y, ocasionalmente, disminución en el poder antiespumante del monoglicérido [Pouillooux et al., 1999]. En las reacciones a partir de FAME o de ácidos grasos, la distribución de los isómeros depende de la temperatura de reacción, y ya que la constante de rapidez para la producción de un éster en posición  $\beta$  es de al menos un orden de magnitud menor que para la posición  $\alpha$ , hay una selectividad del proceso por la posición alfa [Hermansyah et al., 2010], y adicionalmente, durante el almacenamiento se presenta una conversión de la posición  $\beta$  a la posición  $\alpha$  [Jeronim et al, 2000].

Cuando la reacción se realiza entre FAME y glicerol, el catalizador debe ser básico y retirar el metanol producido del medio de reacción es fundamental para el avance de la misma. Con relaciones molares glicerol: FAME superiores a 9:1 se logra una conversión total a monoglicéridos y diglicéridos, y una proporción mayor monoglicéridos/diglicéridos [Noureddini et al., 1997].

Cuando se emplean óxidos como catalizadores, la rapidez de reacción depende directamente de la basicidad del óxido y, a mayor basicidad intrínseca el catalizador es más activo. Los materiales mesoporosos tipo MCM-41 (con **superficie específica**  $\sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ ) promovidos con especies de magnesio son catalizadores eficaces para esta reacción, con rendimientos superiores a los obtenidos con catalizadores homogéneos [Barrault et al., 204]; los sólidos con sitios básicos tipo Bronsted exhiben una actividad mucho mayor así como una rapidez de reacción mayor a la de los sólidos con basicidad tipo Lewis. Cuando el catalizador es muy activo, tiende a la formación de di y triglicéridos, así que una desactivación parcial del catalizador en los primeros minutos de la reacción evita la formación subsiguiente de diglicéridos a partir de los monoglicéridos ya formados [Corma et al., 2005].

Al utilizar ácidos grasos como materia prima se usan catalizadores ácidos y la actividad catalítica reside en la fase del glicerol así que el exceso de glicerol favorece la formación de monoglicéridos. Retirar el agua (por ejemplo con tamices moleculares) desplaza el equilibrio de la reacción con un aumento en la conversión, que puede llegar hasta 90% [Pouilloux et al., 1999]. En esta esterificación, aumentar la temperatura genera un aumento en la conversión, pero también una pérdida de selectividad debido a que las reacciones son consecutivas (figura 2.5).

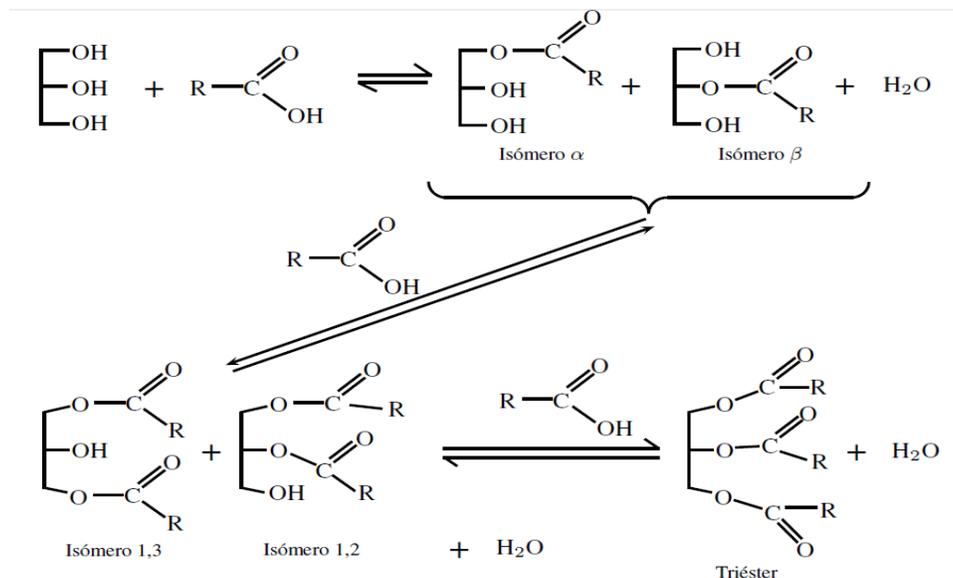


Figura 2.5. Síntesis de monoglicéridos utilizando ácidos grasos.

Las zeolitas con poros grandes como la  $\gamma$  y la  $\beta$ , son estructuras adecuadas para esta esterificación, e incrementan la conversión si la proporción Si/Al es alta [Machado et al., 2000]; particularmente, cuando se usa zeolita USY, se obtiene casi exclusivamente monoglicéridos en la fase inicial de la reacción [Bossaert et al., 1999]. Las estructuras MCM-41 sintetizadas por el método de co-condensación ofrecen un tamaño de poro adecuado para aumentar la selectividad hacia monoglicéridos [Perez et al., 2003], y cuando estos catalizadores son promovidos con especies de magnesio se obtienen rendimientos superiores a los obtenidos con catalizadores homogéneos [Barraoult et al., 2004].

Tanto en la esterificación con ácidos grasos como en la glicerólisis de FAME, la selectividad hacia monoglicéridos es baja cuando se usan catalizadores homogéneos [Pouilloux et al., 1999], y dicha selectividad parece estar relacionada de manera inversa con la conversión, de tal manera que a medida que se logra una mayor conversión, la producción de diglicéridos y triglicéridos se incrementa [Bancquart et al., 2001].

### 2.2.2 Diglicéridos

Es el dímero de la glicerina o glicerol. Junto con otros poligliceroles de mayor peso molecular se emplea como materia prima para la esterificación y transesterificación de ácidos grasos y sus ésteres. Los ésteres de los poliglicéridos, y del diglicéridos, ofrecen un rango de variación de sus propiedades incluso mayor que los glicéridos simples, y de acuerdo con ello, se emplean fundamentalmente para dos aplicaciones. Por una parte son necesarios como materias primas para la fabricación de polímeros e igualmente, los ésteres del diglicérido, por sus características lipofílicas e hidrofílicas, se emplean extensamente como emulsionantes en las áreas cosméticas y alimenticias.

Para su síntesis se hace reaccionar glicerina en presencia de un catalizador alcalino para formar una mezcla de reacción que contiene más de un 10 o 15% en peso de diglicérido. Mediante destilación a baja presión se separa por etapas el diglicérido del resto de la glicerina que no ha reaccionado, alcanzándose una pureza superior al 95% [Jeronim et al., 1998].

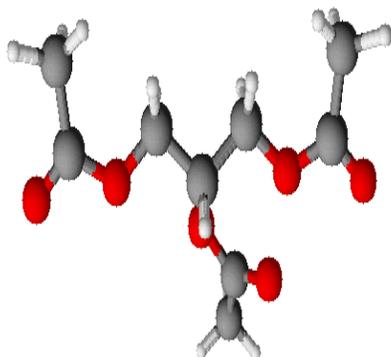
### 2.2.3 Triacetín

El triacetín o la triacetina es el triglicérido del ácido acético, y junto con sus correspondientes diglicéridos tienen aplicaciones industriales en cosméticos, combustibles, plastificantes, criogenia y producción de polímeros biodegradables. Algunos usos específicos son [Kramov, 1998]:

- Plastificante del acetato de celulosa contenido en los filtros para cigarrillos.
- Agente fijador en perfumería.

- Solvente para especialidades químicas.
- Fungicida tópico en medicina.
- Recubrimiento de comprimidos en la industria farmacéutica.
- Absorbente de dióxido de carbono del gas natural.
- Materia prima en la producción de biodiesel [Saka et al., 2009].
- Aditivo del biodiesel [Casas et al., 2010].

Este triéster se produce por reacción con anhídrido acético o ácido acético concentrado, con relaciones molares estequiométricas de 6:1, temperatura de reacción entre 70 y 120°C, a condiciones de vacío, atmósfera inerte o presiones de hasta 11 bar [Bonet et al., 2009]. Esta reacción es rápida, con conversiones de 99% en 30 minutos usando catalizadores homogéneos [Goncalves et al., 2008], o 98% en 3 horas con catalizadores heterogéneos [Reddy et al., 2010]. Las patentes que hacen referencia a la producción de triacetina [Bremus et al., 1983] se centran en las etapas de separación para retirar el agua producida y el ácido en exceso, lo cual se realiza normalmente con destilación a vacío moderado.



Estado de agregación	Líquido
Densidad	1156.2 kg/m <sup>3</sup>
Masa molar	218.21 g/mol
Punto de fusión	276 K
Punto de ebullición	532 K
Temperatura crítica	825.5 K

### 2.3 Aceite de Soya

Los ésteres de ácidos grasos son ampliamente utilizados como lubricantes/plastificantes y como estabilizantes secundarios para polímeros clorados [Sears et al., 1982]. Comúnmente son utilizados en conjunto con estabilizantes primarios (jabones metálicos), antioxidantes y otros aditivos, y pueden funcionar como lubricantes durante el procesamiento. Los más importantes de estos plastificantes son el aceite epoxidado de soya (ESBO) y el aceite de linaza epoxidado (ELO).

Los aceites epoxidados son utilizados en diversas aplicaciones médicas y alimentarias. Debido a su baja volatilidad, y a que confiere buena flexibilidad a bajas temperaturas, se recomienda para materiales plásticos usados en el interior de vehículos. Además tienen muy buena aceptación en la fabricación de calzado, empaquetadura para refrigeradores y ventanas, baldosas para pisos, productos espumados, juguetes, mangueras, películas plásticas, entre otros [Brazel, 2004].

Los compuestos de PVC frecuentemente contienen entre 1 y 40 pcr (partes por cien de resina) de aceites epoxidados [Sears et al., 1982], en donde el pcr se define como:

$$pcr = \frac{100 * \textit{fracción másica resina}}{1 - \textit{fracción másica resina}}$$

La miscibilidad (compatibilidad) del sistema de PVC con aceite de soya epoxidado (ESBO) ha sido estudiada mediante la técnica de cromatografía de gases inversa. Los parámetros de interacción han sido reportados para todo el intervalo de composiciones y en el intervalo de temperaturas de 90-110°C [Demertzis et al., 1991]. Ha sido

demostrado que los parámetros de solubilidad dependen de la temperatura y de la concentración de plastificante. Los valores del parámetro de interacción son negativos o positivos, pero con valores pequeños, hasta concentraciones de ESBO de 67 pcr, lo cual indica una alta compatibilidad del ESBO y el PVC.

Sin embargo, a partir de dicha concentración el parámetro de interacción comienza a aumentar y en 233 pcr excede el valor de 0.50, que es considerado el límite de compatibilidad. A esta alta concentración de ESBO, gran parte del plastificante se encuentra en un estado de alta movilidad, ya que la mayoría de las interacciones son con otras **moléculas de plastificante y no "anclado"** mediante interacciones con las moléculas de PVC. Las interacciones plastificante-PVC más importantes que pueden ocurrir en el caso del ESBO son enlaces de hidrogeno entre los grupos Cl-C-H del PVC con los grupos carbonilo del ESBO. La presencia de otros tipos de interacciones, como interacciones dipolo-dipolo y enlaces de hidrógeno con los  $\beta$ -hidrógenos del PVC, no pueden ser excluidos pero son de menor importancia. Los compuestos epoxidados son bien conocidos como estabilizantes no metálicos para el PVC, su actividad esta esencialmente relacionada con la cantidad de oxígeno oxirano.

Los plastificantes utilizados actualmente para preparar formulaciones de PVC flexible han sido utilizados durante décadas. Sin embargo, este conocimiento se ha desarrollado dentro de las industrias productoras de aditivos o procesadores de PVC y por lo general es conocimiento heurístico. Los estudios de carácter científico son recientes y están en pleno desarrollo. Los aspectos de seguridad sanitaria y ambiental del PVC flexible reciben especial atención actualmente. También la

aplicación de nuevas técnicas de caracterización y evaluación están siendo aplicadas a los compuestos de PVC flexible.

### 2.3.1 Propiedades de los aceites

#### Densidad

La conversión de volumen a masa es directamente dependiente de la densidad del aceite y de la temperatura a la que se mide ésta. La densidad relativa no tiene unidades, pero la densidad aparente está dada en miligramos por mililitro aunque en general se expresa como kilogramos por litro. La densidad también se puede expresar como **“densidad verdadera” que es la masa por unidad de volumen a una determinada temperatura, dada la gravedad específica, definida como la razón de cierto peso de aceite al mismo volumen de agua.**

#### Índice de refracción

El índice de refracción de un aceite se define como la razón de la velocidad de la luz en el vacío con respecto a la velocidad de la luz en el aceite evaluado. Por razones prácticas, normalmente los instrumentos comparan con la velocidad de la luz en el aire en lugar del vacío. El índice de refracción es característico dentro de ciertos límites para cada aceite por lo que es un indicador de pureza del aceite. Este valor está relacionado con el grado de insaturación, con la razón cis/trans de los dobles enlaces y puede estar influenciado por el daño que sufre tras la oxidación.

## Acidez

La acidez (contenido de ácidos grasos libres) del aceite es una medida del grado en el que la hidrólisis ha liberado a los ácidos grasos de su enlace éster con la molécula de glicérido original. En parte es por esto que la acidez se conoce comúnmente como el porcentaje de contenido de ácidos grasos libres (FFA en inglés). Desafortunadamente el cálculo implica asumir el peso molecular del ácido graso libre. Por convención el porcentaje para los aceites láuricos se expresa como ácido láurico (peso molecular 200 g/mol), el aceite de palma como ácido palmítico (peso molecular 256 g/mol) y el de la mayoría de los otros aceites como ácido oléico (peso molecular 282 g/mol).

Cuando hay mezclas de aceites involucrados se prefiere usar el valor ácido (VA) que se define como el número de miligramos de hidróxido de potasio requeridos para neutralizar ácidos libres en un gramo de muestra.

El valor ácido y el porcentaje se expresan de la siguiente manera:

$$AV = \frac{56.1 * V * P}{M}$$

$$FFA = \frac{C * V * P}{M\%}$$

Donde V es el volumen de la base estándar usada, P es la normalidad del estándar, M es la masa de la porción de prueba y C es una décima del peso molecular del ácido graso correspondiente.

### Valor peróxido

La causa más común de deterioro de un aceite es la rancidez y la causa más común de la rancidez es la oxidación. Generalmente se acepta que el primer producto formado por la oxidación de un aceite es un hidroperóxido. Por ello el método usual para evaluar el grado de oxidación es determinar el valor peróxido, el cual se reporta en unidades mili-equivalentes de oxígeno por kilogramo de aceite.

El valor peróxido es un buen indicador de la calidad del aceite, un aceite fresco debe tener valores menores a 1. Algunos aceites almacenados por algún tiempo después de refinación pueden llegar hasta valores de 10 antes de presentar problemas de sabor, pero sí se presentan problemas de olor por las cetonas y aldehídos en los que se descompone.

### Contenido de humedad

La humedad y otras materias volátiles son sin duda las impurezas menores más comunes. Existen varios métodos para determinar la humedad y la mayoría lo hacen por evaporación de la misma, aunque también hay métodos como el Karl Fischer en el que químicamente se mide la cantidad de agua en la muestra. Los aceites refinados suelen tener niveles de humedad de menos de 0.1%, los aceites crudos tienen niveles entre 0.1% y 0.3% mientras que los aceites ácidos, por ser de naturaleza más polar, pueden tener mayores niveles de humedad.

## Yodo

El valor de yodo de un aceite es la medida de su insaturación puesto que mide el contenido de dobles enlaces capaces de reaccionar con el halógeno. Expresa concentraciones de ácidos grasos insaturados junto con el grado de insaturación, en un solo número por lo que es un parámetro de calidad muy sencillo y útil.

## Valor de saponificación

El valor de saponificación de un aceite se define por el número de miligramos de hidróxido de potasio requeridos para saponificar 1 g de aceite. El equivalente de saponificación (ES) es el número de gramos de aceite saponificados por 56.1 g (es decir 1 equivalente) de hidróxido de potasio.

$$ES = \frac{56.108}{SV}$$

Como la mayoría de los aceites están conformados principalmente por triglicéridos, el ES es un estimado del peso molecular promedio de los ácidos constituyentes, por lo que el peso molecular promedio de los triglicéridos o ácidos grasos de un aceite es aproximadamente igual a 3\*ES.

## 2.4 Ruta de síntesis

A partir de la revisión bibliográfica se encontró reportado [Daute et al., 2007] el descubrimiento de una nueva mezcla de compuestos con carácter plastificante (mezcla compleja de di- y tri-acetoglicéridos)

basado en materias primas de fuentes renovables (aceite de soya). En el documento mencionado, se detalla el procedimiento para la fabricación de acetatos de glicérido epoxidados, en el que se transesterifican ésteres de ácido graso epoxidado con triacetín. Sin embargo, dicho plastificante posee un color alto limitando su capacidad para la comercialización industrial. Adicionalmente, no existe información alguna en términos del comportamiento de posibles isómeros estructurales, sus propiedades químicas y mecánicas relevantes para su uso extensivo.

Con base en la búsqueda bibliográfica, se propuso la siguiente metodología de síntesis buscando obtener la mezcla de acetoglicéridos:

- Reacción de transesterificación entre el aceite de soya y el triacetín.
- Eliminación del triacetín en exceso del producto obtenido mediante una destilación a vacío.
- Epoxidación del producto obtenido mediante el uso de perácidos (técnica desarrollada por Resinas y Materiales S.A de C.V).
- Deshidratación del producto epoxidado.

A continuación se detalla la base teórica de las principales etapas propuestas.

#### 2.4.1 Reacción de transesterificación

La transesterificación es una clásica reacción orgánica que ha tenido numerosas aplicaciones industriales y de laboratorio. Los químicos orgánicos utilizan esta reacción bastante a menudo como un medio

conveniente para obtener ésteres. En algunas ocasiones, la transesterificación es más ventajosa que la síntesis de éster a partir de ácidos carboxílicos y alcoholes. Esta reacción puede llevarse a cabo en condiciones anhidras para permitir el empleo de materiales sensibles a la humedad.

La transesterificación se ha llevado a cabo tradicionalmente y con mayor frecuencia con el uso de catalizadores ácidos tales como sulfúrico, sulfónico, fosfórico, y clorhídrico. Este método se puede emplear en diversos casos, a menos que estén involucrados compuestos sensibles a la acidez.

La reacción catalizada por base es otro método convencional de transesterificación. Una amplia variedad de alcóxidos metálicos son empleados, pero los más populares son alcóxidos de sodio y de potasio. Además de los alcóxidos metálicos también se utilizan acetatos, óxidos y carbonatos.

La transesterificación es aplicable no sólo a la síntesis orgánica de compuestos puros, sino también a la polimerización. Además de la utilización de laboratorio, la transesterificación tiene una larga historia en la industria también, por ejemplo en la producción de ésteres de aceites y de grasas.

Las variables que influyen en los procesos de transesterificación catalítica que se llevan a cabo en reactores tipo tanque agitado que opera en discontinuo son las que se indican a continuación:

- Temperatura.
- Presión.

- Tiempo de operación.
- Catalizador: naturaleza y concentración.
- Relación molar entre reactivos.
- Velocidad de agitación.
- Desplazamiento del equilibrio
- Pureza de las materias primas

El tiempo de operación para alcanzar una determinada conversión depende de la temperatura, presión y concentración de catalizador, y suele estar comprendido, en la mayoría de los procesos de esterificación, entre 90 minutos y 7 horas [McCracken, 1967].

Los límites de temperatura y presión de trabajo vienen generalmente determinados por los puntos de fusión y ebullición de los reactivos y productos y también por las especificaciones del sistema que se llega a emplear como catalizador.

El procedimiento se realiza con preferencia en presencia de un catalizador de transesterificación, tales como hidróxido sódico, hidróxido potásico, hidróxido de litio, metilato sódico, etilato sódico, además de los compuestos de estaño (IV), como por ejemplo di-laurato de dibutilestaño. Las cantidades de catalizador empleadas se encuentran entre 0.01 y 1.0% en peso, referido a la cantidad total de ésteres de ácido graso y triacetín empleados, y especialmente en el intervalo de 0.05 a 0.2% en peso [Daute et al., 2007].

#### 2.4.2 Destilación a vacío

En muchos procesos industriales, como la producción de colorantes, la extracción u obtención de materias primas aromáticas, etc., se utilizan

procesos de extracción sólido-líquido y líquido-líquido. En estas operaciones se utilizan grandes cantidades de disolventes orgánicos, que es necesario eliminar para obtener los extractos o los productos naturales en forma pura. Muchos de estos productos naturales son sensibles a las temperaturas altas y a la exposición a la luz. En estos casos es conveniente la eliminación de los disolventes utilizados en la extracción, por evaporación a presiones reducidas.

El punto de ebullición de un líquido depende de la presión exterior a la que se encuentra sometido. Así, la ebullición se produce cuando la presión de vapor del líquido alcanza la presión que existe en la superficie. Si la ebullición se realiza a presión reducida el punto de ebullición será menor que a presión atmosférica y por tanto conseguirá eliminar el disolvente a bajas temperatura. El equipo utilizado en este tipo de destilación se muestra en la figura 2.6.

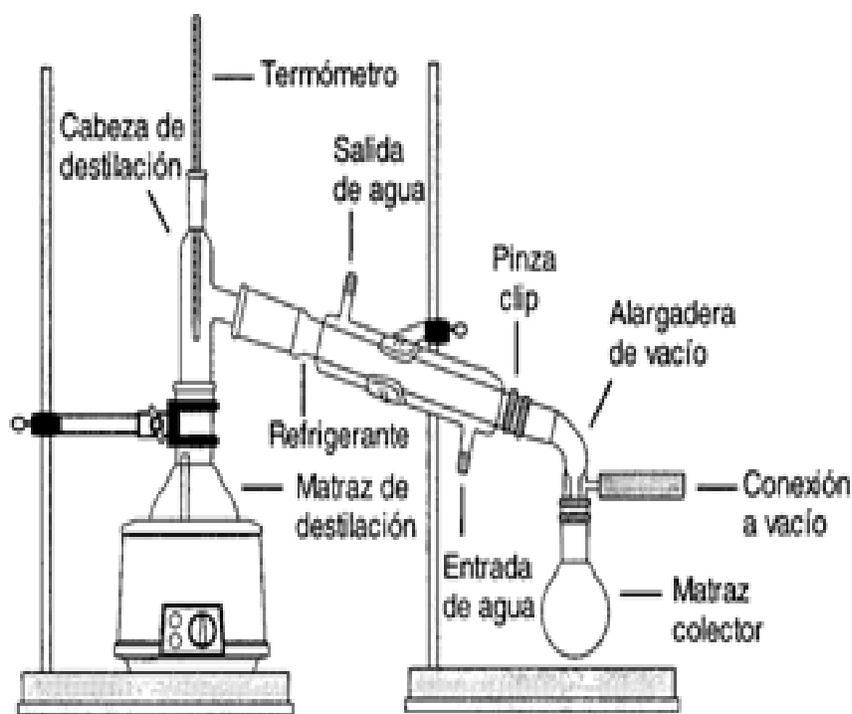


Figura 2.6. Equipo de destilación a vacío.

### 2.4.3 Epoxidación

Los compuestos epoxidados han atraído considerable interés y adquirido una importancia comercial en los últimos años. Incluidos entre estos los ácidos grasos y sus ésteres epoxidados. La preparación de compuestos epoxídicos por la reacción de una sustancia insaturada con un perácido orgánico se demostró en 1909 [Prileschajew, 1909] utilizando ácido perbenzoico.

Swern y asociados [Swern et al., 1945] estudiaron la reacción de olefinas y ácidos grasos insaturados y ésteres con perácidos alifáticos. Ellos describieron procedimientos eficientes para la preparación de los derivados de glicol y los epoxídicos correspondientes, utilizando ácido perfórmico y ácido peracético respectivamente. Su ácido peracético era un producto anhidro preparado a partir de anhídrido acético y peróxido de hidrógeno. Más recientemente, las soluciones de ácido peracético [Greenspan, 1946], basados en la reacción de un peróxido de hidrógeno concentrado y ácido acético glacial en presencia de un catalizador ácido, han tenido un amplio uso.

Generalmente, las reacciones de epoxidación con un perácido se llevan a cabo en ausencia de ácidos inorgánicos fuertes. Al usar el ácido peracético descrito anteriormente, es necesario amortiguar la solución, antes de su uso, mediante la adición de acetato de sodio. Bajo estas condiciones de uso, la formación del ácido peracético a partir del peróxido de hidrógeno se produce durante la reacción de epoxidación, y, esencialmente, sólo una fracción de ácido peracético de la mezcla de equilibrio se consume de manera constructiva. Esto provoca la reducción de la eficiencia de reacción de epoxidación cuando se calcula sobre la

base del contenido total de oxígeno activo (peróxido de hidrógeno más ácido peracético) del oxidante.

Por el contrario, se han llevado a cabo reacciones de hidroxilación con un perácido utilizando una técnica in situ [Swern et al., 1945], donde se añade peróxido de hidrógeno a una solución de ácido alifático de material olefínico en presencia de un catalizador ácido mineral. (Cuando se utiliza ácido fórmico, el catalizador puede ser omitido.) La formación de ácido peracético y la reacción con el doble enlace se producen simultáneamente llevando al eventual consumo de una cantidad estequiométrica de peróxido de hidrógeno.

A pesar de las ventajas reconocidas de un proceso in situ, se han hecho relativamente pocos progresos en la adaptación a una epoxidación con un perácido. En general, esto se deriva de la extrema dificultad de establecer condiciones de reacción favorables hacia la formación de perácido necesario, que a su vez, no destruya el producto epóxico deseado. Las mismas condiciones que favorecen la formación de perácido: alta relación molar de ácido alifático con peróxido de hidrógeno, alta temperatura, alta acidez, y largos tiempos de reacción son perjudiciales para la supervivencia de un compuesto epoxidado. Uno de los métodos publicados para una epoxidación in situ de químicos grasos insaturados se describe en la literatura de patentes [Niederhauser et al., 1949] donde emplean ácido fórmico y peróxido de hidrógeno.

Un procedimiento exitoso para la epoxidación in situ de ésteres de ácidos grasos insaturados se ha desarrollado empleando ácido acético y peróxido de hidrógeno. El peróxido de hidrógeno se añade a una solución de ácido acético del éster de un ácido graso insaturado, en

presencia de ácido sulfúrico, a 60°-70°C. Los rendimientos óptimos de compuestos epoxidados fueron obtenidos con una relación molar de 0.5 de ácido acético a 1 de insaturación etilénica en presencia de un disolvente inerte, y la mezcla de peróxido de hidrógeno-ácido acético se empleó como catalizador. El tiempo de reacción varió de 8 a 14 horas. Los tiempos de reacción más cortos (de 5 a 6 horas) se obtuvieron con el uso de peróxido de hidrógeno en exceso. Los productos con índices de yodo bajo, de especial importancia para muchos usos finales de estos productos, fácilmente se pueden obtener. Las altas relaciones molares de ácido acético a peróxido de hidrógeno causaron apertura excesiva del anillo oxiránico con bajos rendimientos del éster epoxidado deseado. Las velocidades de reacción a bajas temperaturas eran lentas. Los disolventes inertes, tales como benceno, eran beneficiosas para disminuir la apertura del anillo del compuesto epoxidado.

Nuevos métodos y materiales se han desarrollado para la preparación de compuestos epoxidados que se pueden utilizar como plastificantes para resinas de polivinilo. De los diversos compuestos disponibles, los ésteres grasos insaturados han demostrado ser los más adecuados, debido a que el grupo éster da las cualidades plastificantes requeridas, mientras proporciona un medio económico para obtener el grupo epoxidado.

Los aceites vegetales y el aceite de soya en particular, constituyen la fuente más importante de glicéridos insaturados para los plastificantes epoxidados disponibles comercialmente [Greenspan et al., 1953]. El principal inconveniente de estos materiales es su insaturación relativamente baja que limita el porcentaje máximo de oxígeno oxirano alcanzable hasta aproximadamente 7%. En los últimos 60 años, un nuevo producto con un contenido relativamente alto del grupo epoxidado (9.5%), alcanzado por epoxidación de un aceite mejorado

obtenido a través de un nuevo proceso desarrollado por Swift & Company [Chem. Eng. News, 1961]. Para obtener este nivel de epoxidación es necesario partir de aceite con un valor de yodo de aproximadamente 180 a 200.

## 2.5 Técnicas analíticas

Los triglicéridos son una de las fracciones lipídicas más abundante y al mismo tiempo más compleja de la naturaleza. Por esta razón, es esencial la determinación de sus especies moleculares, así como conocer la posición estereoespecífica en que se sitúan los ácidos grasos que los componen, para caracterizar las grasas animales y los aceites vegetales. La técnica más comúnmente empleada con este fin es la cromatografía.

### 2.5.1 Cromatografía

En todas las separaciones cromatográficas, la muestra se disuelve en una fase móvil, que puede ser un gas o un líquido. Esta fase móvil se hace pasar a través de una fase estacionaria inmisible, la cual se mantiene fija en una columna o sobre una superficie sólida.

La fase móvil y la estacionaria se eligen de manera que los componentes de la muestra problema a separar se distribuyan de modo distinto entre ellas. Aquellos componentes que son retenidos con fuerza por la fase estacionaria se mueven lentamente con el flujo de la fase móvil; por el contrario, los componentes que se unen débilmente a la fase estacionaria se mueven con rapidez. Como consecuencia de la distinta movilidad, los componentes de la muestra se separan en bandas diferenciadas que pueden analizarse cuantitativa y cualitativamente.

### 2.5.1.1 Cromatografía de líquidos de alta presión (High-pressure liquid chromatography)

La fase estacionaria suele ser un sólido cuya superficie es polar tal como gel de sílice. La gel de sílice es un óxido de silicio de alta superficie, (entre 200-400 m<sup>2</sup> por gramo) y pulverizado a un tamaño de partícula entre 0.04-0.2 mm. Los grupos SiOH (grupos silanol) sobre la superficie le confieren un carácter ligeramente ácido y polar.

La fase móvil o eluyente suele ser un disolvente de polaridad media-baja. Cuanto más polar sea el disolvente, más rápidamente eluirán los compuestos orgánicos en la cromatografía sobre sílice y viceversa, cuanto menos polar sea el eluyente, más lenta será la elución de los compuestos orgánicos sobre la fase estacionaria de sílice. En la tabla 2.1 se clasifican algunas familias de compuestos en orden creciente de polaridad y por lo tanto en orden de fuerza de adsorción sobre la superficie del gel de sílice. Así mismo se incluyen una serie de disolventes ordenados según su fuerza de elución.

Tabla 2.1. Eluyentes según la sustancia a analizar.

Sustancia	Eluyente
Hidrocarburos	n-pentano, hexano, ciclohexano, tetracloruro de carbono, tolueno
Éteres	Benceno, éter dietílico
Ésteres	Cloroformo
Cetonas	Diclorometano
Aminas	Acetona, acetato de etilo
Alcoholes	Etanol
Fenoles	Metanol
Ácidos	Ácido acético, agua

La fase estacionaria se mantiene dentro de un tubo estrecho a través del cual se hace pasar la fase móvil por gravedad o por presión

(Cromatografía Líquida de alta resolución o HPLC). Se utiliza en la separación de muestras con un peso superior a los 100 mg. La figura 2.7 muestra esquemáticamente como dos sustancias A y B se separan en la columna de cromatografía al ser eluida la mezcla.

La elución implica el transporte de una especie a través de la columna por adición continua de una fase móvil. Así, una porción de muestra, disuelta en la fase móvil, se introduce en la parte superior de la columna (tiempo  $t_0$ ) distribuyéndose los componentes de la misma en las dos fases. La introducción de la fase móvil adicional (eluyente) hace que la fase móvil que contiene una parte de la muestra fluya continuamente hacia abajo por la columna. Considerando la fase estacionaria, que llena la columna, como formada por infinitas láminas de espesor "dx" denominadas "platos" en los primeros instantes de la cromatografía se produce un reparto entre la fase móvil y las porciones superiores de fase estacionaria (tiempo  $t_i$ ).

Al mismo tiempo tiene lugar una distribución entre el disolvente nuevo y la fase estacionaria en el lugar en que inicialmente se ubicaba la muestra. Sucesivas adiciones de fase móvil hacen descender las moléculas del compuesto por la columna en una serie continua de transferencias entre las fases estacionaria y móvil. Sin embargo, debido a que el movimiento de los componentes de la muestra solo puede ocurrir en la fase móvil, la velocidad promedio con la que la especie migra, depende de la fracción de tiempo que reside en esta fase. Esta fracción será pequeña para aquellas sustancias polares, con afinidad por el gel de sílice, y por lo tanto fuertemente retenidas sobre la superficie de la fase estacionaria (por ejemplo el compuesto B en la figura 2.7), mientras que la fracción de tiempo en la fase móvil será mayor cuanto

más afinidad tenga el compuesto por la fase móvil, este es el caso de compuestos con polaridad baja (el componente A en la figura 2.7).

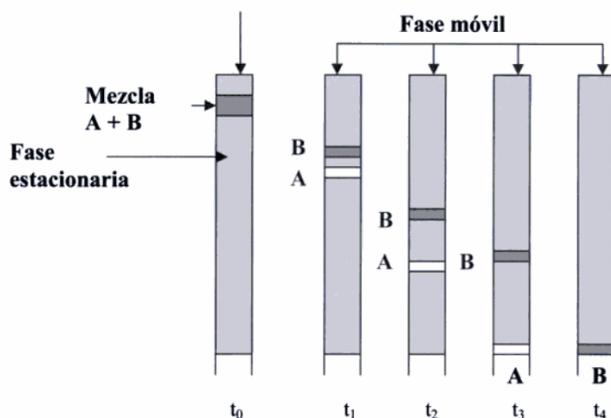


Figura 2.7. Diagrama que muestra la separación de dos componentes A y B por cromatografía de elución en columnas.

En el mejor de los casos, la diferencia de velocidad que resulta hace que se separen los componentes de la mezcla en dos bandas o zonas que se extienden a lo largo de la columna. El aislamiento de las especies separadas se consigue haciendo pasar suficiente fase móvil a través de la columna hasta que las bandas individuales salen de ella, pudiendo así detectarse o recogerse independientemente (tiempos  $t_3$  y  $t_4$ ).

La muestra se introduce mediante una jeringa (generalmente entre 50 a 100  $\mu\text{L}$ ) en la zona de inyección pasando directamente a lo que se conoce como bucle de muestra. Estos dispositivos permiten la introducción de la muestra sin despresurizar el sistema y están normalmente integrados en el equipo cromatográfico. Hay bucles intercambiables que permiten la elección de tamaños de muestra desde 5 a 500  $\mu\text{L}$ .

Las columnas para HPLC se construyen normalmente con tubos de acero inoxidable de diámetro interno uniforme, de una longitud entre 10 y 30 cm y con tamaño de partícula del relleno interno menor de 3 y 10  $\mu\text{m}$ .

Los rellenos se suelen preparar con sílice. La superficie de la sílice totalmente hidrolizada está constituida por grupos SiOH (silanoles) químicamente reactivos. La superficie de la sílice (y por lo tanto su polaridad) se puede modificar por reacción de estos silanoles con organoclorosilanos lo que conduce a la formación de siloxanos (figura 2.8). De esta manera se obtienen fases estacionarias en cuya superficie en lugar de grupos OH están presentes grupos alquilo (fases estacionarias de fase reversa). Las fases tipo polialquilsiloxano son las más utilizadas.

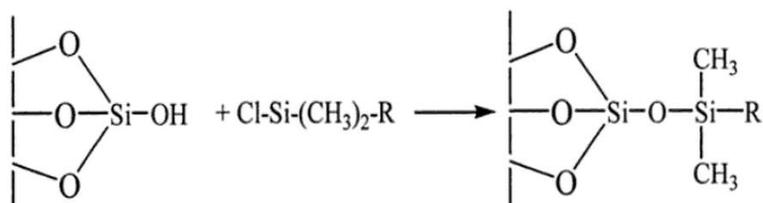


Figura 2.8. Formación de los siloxanos.

En relación con las polaridades relativas de las fases móvil y estacionaria, se distinguen dos tipos de cromatografía denominadas cromatografía en fase normal y en fase reversa.

En la cromatografía en fase normal, la fase móvil es relativamente apolar (cloroformo y hexano) y la fase estacionaria es polar. El tipo de rellenos que se utiliza en las columnas son de tipo siloxano donde R es un grupo ciano, diol, amino o dimetilamino. En esta cromatografía el componente más apolar se eluye primero (compuesto C en figura 2.9), debido a que es el de mayor coeficiente de reparto en la fase móvil, y un aumento de la polaridad del eluyente provoca una disminución del tiempo de elución.

En contraste, en la cromatografía en fase inversa, la fase estacionaria es no polar (el grupo R del siloxano en la figura 2.8 es un hidrocarburo, n-octil (C<sub>8</sub>) o n-octadecil (C<sub>18</sub>) y la fase móvil es relativamente polar (agua, metanol o acetonitrilo). En este caso los componentes más polares aparecen primero (compuesto A en la figura 2.9), por lo que un aumento de la polaridad de la fase móvil aumenta el tiempo de elución.

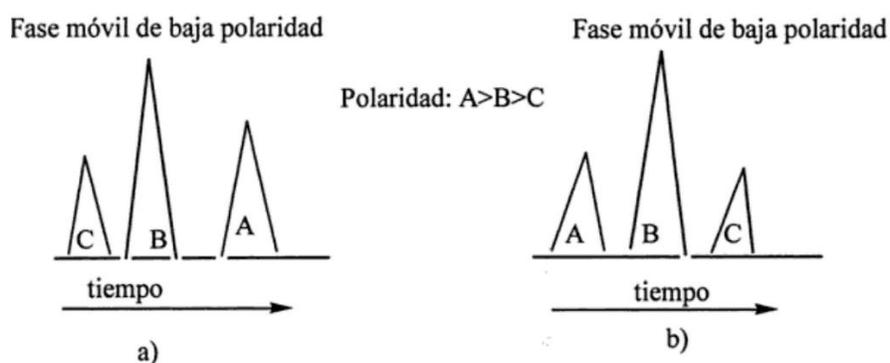


Figura 2.9. Cromatograma de HPLC: a) fase normal y b) fase reversa.

Las precolumnas se colocan delante de la columna con el objetivo de aumentar la vida de la columna reteniendo la materia en suspensión y los componentes de la mezcla que se hubiesen quedando inmobilizados en la fase estacionaria. La composición del relleno debe ser semejante al de la columna aunque el tamaño de la partícula suele ser menor.

Los detectores en cromatografía de líquidos suelen ser de dos tipos: los detectores basados en una propiedad de la disolución los cuales responden a una propiedad de la fase móvil tal como índice de refracción, la constante dieléctrica, etc., que se modifica por la presencia de los analitos (compuestos a analizar). Unos de los más utilizados es el de índice de refracción en el que el disolvente puro llena la mitad de la celda y el efluente de la columna pasa a través de la otra mitad. Los dos compartimentos están separados por una placa de vidrio

montada en un ángulo tal que si las dos disoluciones difieren en el índice de refracción se produce una desviación del haz incidente. El desplazamiento del haz provoca una variación de la señal de salida, la cual una vez amplificada y registrada proporciona el cromatograma. Este tipo de detectores tiene la ventaja de que responden a casi todos los solutos.

Otro tipo de detectores son aquellos basados en una propiedad del soluto, los cuales responden a propiedades tales como la absorbancia ultravioleta (UV), que no son propias de la fase móvil. Este tipo de detectores suelen consistir en un espectrofotómetro de barrido que registra el espectro de absorción en el ultravioleta de los analitos que salen de la columna. Así se puede obtener el cromatograma completo a una sola longitud de onda o se puede elegir distinta longitud de onda para detectar cada analito.

## CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

El plastificante primario (definido como una mezcla de mono y diacetilglicéridos epoxidada) será obtenido a partir de la epoxidación del producto de la reacción de transesterificación entre el aceite de soya y el triacetín.

### 3.1 Reacción de transesterificación

La reacción de transesterificación del aceite de soya con el triacetín, se llevó a cabo teniendo como reactivo en exceso al triacetín, asumiendo que la estequiometría es 1:1. La reacción ocurrida se muestra en la figura 3.1.

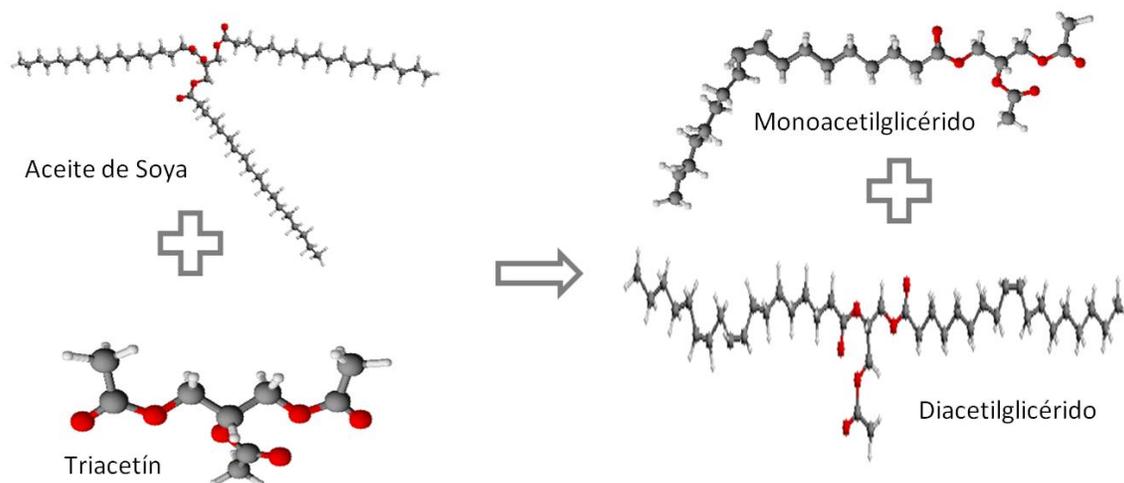


Figura 3.1. Reacción de transesterificación.

#### 3.1.1 Variables

##### Catálisis

Para determinar el catalizador a utilizar, se utilizaron Tegokat 250 (cloruro de dihidroximonobutilestaño) o Tegokat 248LC (óxido de dibutil estaño), se

inició la prueba de ambos iniciando con el límite superior indicado en la patente encontrada [Daute et al., 2007], la cual indica que se debe utilizar el catalizador en el rango de 0.05-0.2% en peso de la mezcla reactiva. Una vez evaluados los rendimientos obtenidos con ambos catalizadores se eligió el que proporcionará la mayor conversión de triglicéridos. Posteriormente se eligió la cantidad adecuada de catalizador, variando la proporción del mismo dentro del intervalo establecido.

#### Tiempo

Con la catálisis adecuada se disminuirá el tiempo de reacción.

#### Temperatura

La temperatura de operación se mantuvo en 245°C, ya que el fabricante del catalizador (Goldsmith Catalysts) ha publicado un mal desempeño del mismo fuera del rango 240-250°C.

#### 3.1.2 Materiales y equipos

Como se muestra en la figura 3.2, el equipo para la reacción consta de un matraz de tres bocas de 2000 mL, en el cual fueron cargados los reactivos, se ocupó una propela con motor para mantener la agitación constante, un refrigerante con mangueras para condensar cualquier reactivo o producto que se evapore, una mantilla de calefacción con control para mantener una temperatura constante y se inyectó nitrógeno mediante un tubo buzo durante todo el proceso experimental para mantener una atmósfera inerte.



Figura 3.2. Equipo para la reacción de transesterificación.

### 3.1.3 Reactivos

En todos los casos se utilizaron 568 g de aceite de soya, 438 g de triacetín y cuatro gotas de ácido hipofosforoso. Mientras que la cantidad de catalizador y ácido fosfórico utilizados es la misma

### 3.1.4 Procedimiento

Se inicia a 20°C con calentamiento al máximo (RTT = 100), 480 RPM e inyección de nitrógeno y al llegar a los 220°C se agrega el ácido hipofosforoso.

El catalizador se activa a 240°C después de 20 minutos de calentamiento continuo, dando como iniciada la reacción (tiempo 0 horas). Para tener datos representativos del avance de la reacción, se toman muestras al tiempo 0, 1, 2, 3, 4, 5 y 6 horas, las cuales fueron

analizadas posteriormente. Después de tomar la última muestra se detiene el calentamiento y al bajar la temperatura a 220°C los catalizadores son destruidos con la ayuda de ácido fosfórico.

### 3.2 Destilación a vacío

Dado que la reacción de transesterificación se llevó a cabo con triacetín en exceso, fue necesario eliminar el remanente con una destilación a vacío, con la finalidad de reducir la temperatura de ebullición del triacetín, lo cual se tradujo en un ahorro de energía térmica.

#### 3.2.1 Variables

##### Temperatura

Se realizaron varias destilaciones incrementando la temperatura del reactor desde 180°C hasta 300°C con la finalidad de retirar en su totalidad el triacetín remanente.

#### 3.2.2 Materiales y equipos

Como se muestra en la figura 3.3, el equipo de destilación consta de un matraz de 3 bocas de 2000 mL, una propela con motor para mantener la agitación constante, un manómetro para verificar la presión que obtenemos al llevar a cabo la destilación a vacío, un refrigerante para condensar el triacetín evaporado, una mantilla de calefacción con regulador para mantener constante la temperatura, un termómetro de 460°C para verificar la temperatura del reactor, un termómetro de 260°C para verificar la temperatura del destilado, un matraz bola de 500 mL donde se recuperó el triacetín en exceso y una bomba de vacío con su respectiva trampa.



Figura 3.3. Equipo de destilación a vacío.

### 3.2.3 Reactivos

Únicamente se utilizó el producto resultante de la reacción de transesterificación.

### 3.2.4 Procedimiento

Se inicia el procedimiento experimental con vacío constante (57 cmHg), calentamiento al máximo (RTT 100) y agitación (450 RPM) constante. Después de 20 minutos comienza a destilar el triacetín. Finalmente se detiene el procedimiento experimental después de que deja de caer destilado a la temperatura elegida.

## 3.3 Epoxidación

Como último paso para obtener el plastificante primario fue necesario epoxidar mediante perácidos la mezcla de mono y diacetilglicéridos obtenida anteriormente.

La reacción ocurrida es la siguiente:

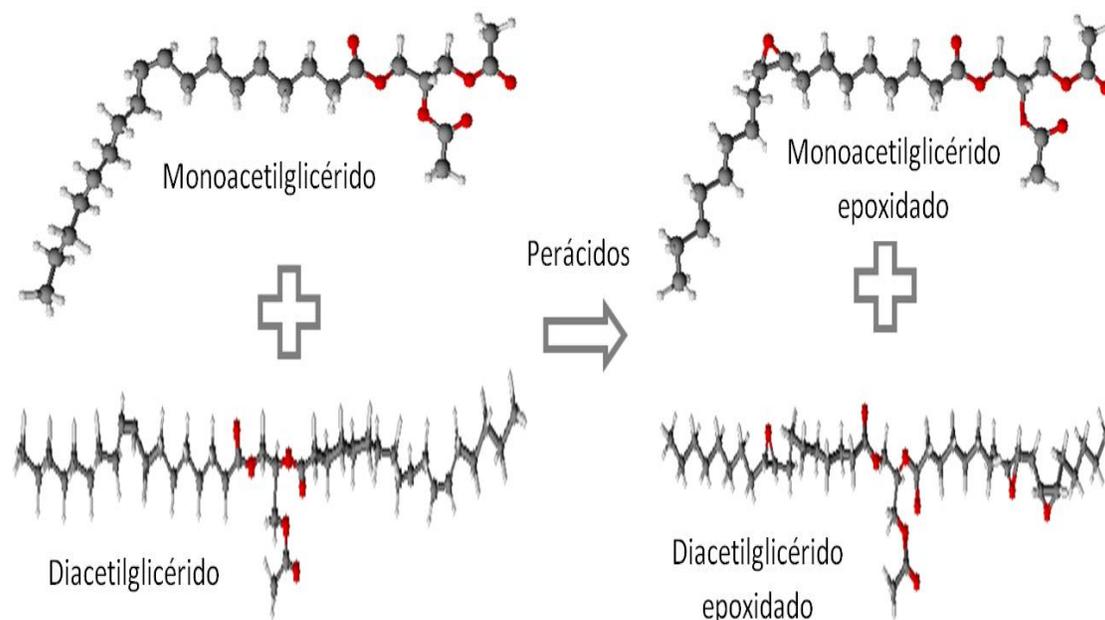


Figura 3.4. Reacción de epoxidación.

A lo largo de las epoxidaciones se caracterizaron a las cargas reactivas con 4 análisis volumétricos (ver anexo A):

- Determinación de acidez.
- Determinación de la concentración de  $H_2O_2$ .
- Determinación del índice de yodo por el método de Hanus.
- Determinación de oxirano.

### 3.3.1 Variables

$H_2O_2$

Ya que esta etapa se lleva a cabo mediante perácidos, únicamente se utilizaron distintas cantidades de agua oxigenada con la finalidad de disminuir el número de yodo y el tiempo de reacción.

### 3.3.2 Materiales y equipos

Como se muestra en la figura 3.5 el equipo consta de: un matraz de 3 bocas de 2000 mL con 2 tapones, una propela con motor para agitación constante, una mantilla de calefacción con control para mantener constante la temperatura del reactor y un termómetro de 260°C para verificar la temperatura de la mezcla reactiva.



Figura 3.5. Equipo para reacción de epoxidación.

### 3.3.3 Reactivos

El proceso de epoxidación mediante perácidos implica el uso de ácido fórmico diluido, agua oxigenada y ácido sulfúrico diluido, dependiendo del peso de la carga a epoxidar y de su respectivo número de yodo (WIJS).

### 3.3.4 Procedimiento

Se inicia a 20°C con calentamiento al máximo (RTT), agitación (450 RPM) y ácido fórmico diluido. Al llegar a los 55°C se agrega el agua oxigenada. Una hora después se adiciona el ácido sulfúrico diluido.

Para seguir el avance de la reacción se toman muestras cada tres horas, las cuales se caracterizan por duplicado, especialmente para determinar el índice de yodo y el porcentaje de oxirano con mayor precisión.

Después de 12 horas se detiene el procedimiento experimental y el producto terminado se neutraliza con sosa (10 g de NaOH en 20 mL de agua) hasta llegar a un pH=10. Posteriormente se agregan gotas de ácido oxálico al 10% hasta obtener un pH=7 y una acidez de 0.2. Finalmente se lava la mezcla reactiva con sal (5 g de NaCl en 20 mL de agua) a 65°C, teniendo de esta manera tres fases, una orgánica, otra acuosa y una interface.

### 3.4 Deshidratación

Para obtener el plastificante libre de agua fue necesario deshidratar el producto de la epoxidación por medio de calentamiento para, posteriormente, comparar las características de todos los plastificantes.

#### 3.4.1 Variables

##### Temperatura

Se llevó a cabo 115, 120 y 130°C para modificar el tiempo de deshidratación.

### 3.4.2 Materiales y equipo

El equipo utilizado se muestra en la figura 3.6.



Figura 3.6. Equipo para la deshidratación.

### 3.4.3 Reactivos

Únicamente se utiliza la carga epoxidada.

### 3.4.4 Procedimiento

Se inicia a 20°C con agitación (450 RPM), inyección de nitrógeno y calentamiento al máximo (RTT 100). La temperatura se mantiene la mayor parte del proceso en 115°C, mientras que la inyección de nitrógeno mediante un tubo buzo es constante para asegurar que el producto no se queme afectando la coloración del producto final.

### 3.5 Caracterización

Las propiedades físicas de los plastificantes obtenidos fueron determinadas utilizando diferentes equipos.

#### 3.5.1 Viscosidad

Se hizo uso de un viscosímetro de cono y placa, como el mostrado en la figura 3.7.

#### 3.5.2 Densidad

Para determinar la densidad se hizo uso de un densímetro como el que se muestra en la figura 3.8.



Figura 3.7. Viscosímetro de cono y placa Brookfield CAP.

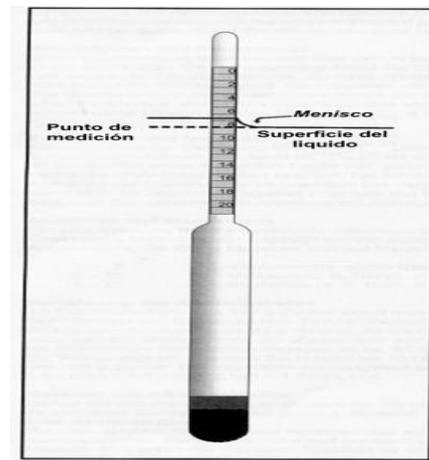


Figura 3.8. Densímetro.

#### 3.5.3 Color

Se utilizó un espectrofotómetro para líquidos como el mostrado en la figura 3.9.

### 3.5.4 Contenido de humedad

La medición de la humedad se llevó a cabo mediante una valoración volumétrica Karl Fischer, utilizando el equipo mostrado en la figura 3.10.



Figura 3.9. Espectrofotómetro para de medición de color / de líquido LCM III, LCS III.



Figura 3.10. Titrino plus.

### 3.5.5 Temperatura de inflamación

Se utilizó un aparato de Cleveland a gas como el mostrado en la figura 3.11.



Figura 3.11. Aparato de Cleveland a gas con copa abierta.

## CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

### 4.1 Reacción de transesterificación

Con el propósito de monitorear el comportamiento de la reacción de transesterificación se llevó a cabo el análisis de las muestras obtenidas mediante cromatografía líquida de alta presión (HPLC), ya que con esta técnica es posible separar mezclas de macromoléculas en sus componentes para su identificación individual [J. Chem. Educ., 1992].

Para comenzar con el análisis fue necesario identificar a los compuestos presentes en los reactivos puros, específicamente en el aceite de soya, ya que éste es una mezcla de triglicéridos, como se muestra en la figura 4.1.

Para analizar la reacción con base al consumo de los reactivos, únicamente se le dará seguimiento a los triglicéridos que se encuentran en mayor proporción, indicados en la figura 4.1 y especificados en la tabla 4.1, lo cual facilita su cuantificación mediante esta técnica.

El método de análisis utilizado en el HPLC con detector PDA incluye las siguientes características:

Columna: XSELECT HSS C 18, 5  $\mu$ L, 4.6 x 150 mm

Flujo: 1.000 mL/min

Composición: 69.8% Acetonitrilo; 30.2%THF (tetrahidrofurano)

Volumen inyectado: 5  $\mu$ L

Tiempo de inyección: 20 min

**Peso de muestra:  $\approx$  0.1 g**

Dilución muestra: 1.5 mL

Solvente para dilución: 50% THF, 50% Acetonitrilo

Longitud de onda para todos los cromatogramas: 214 nm

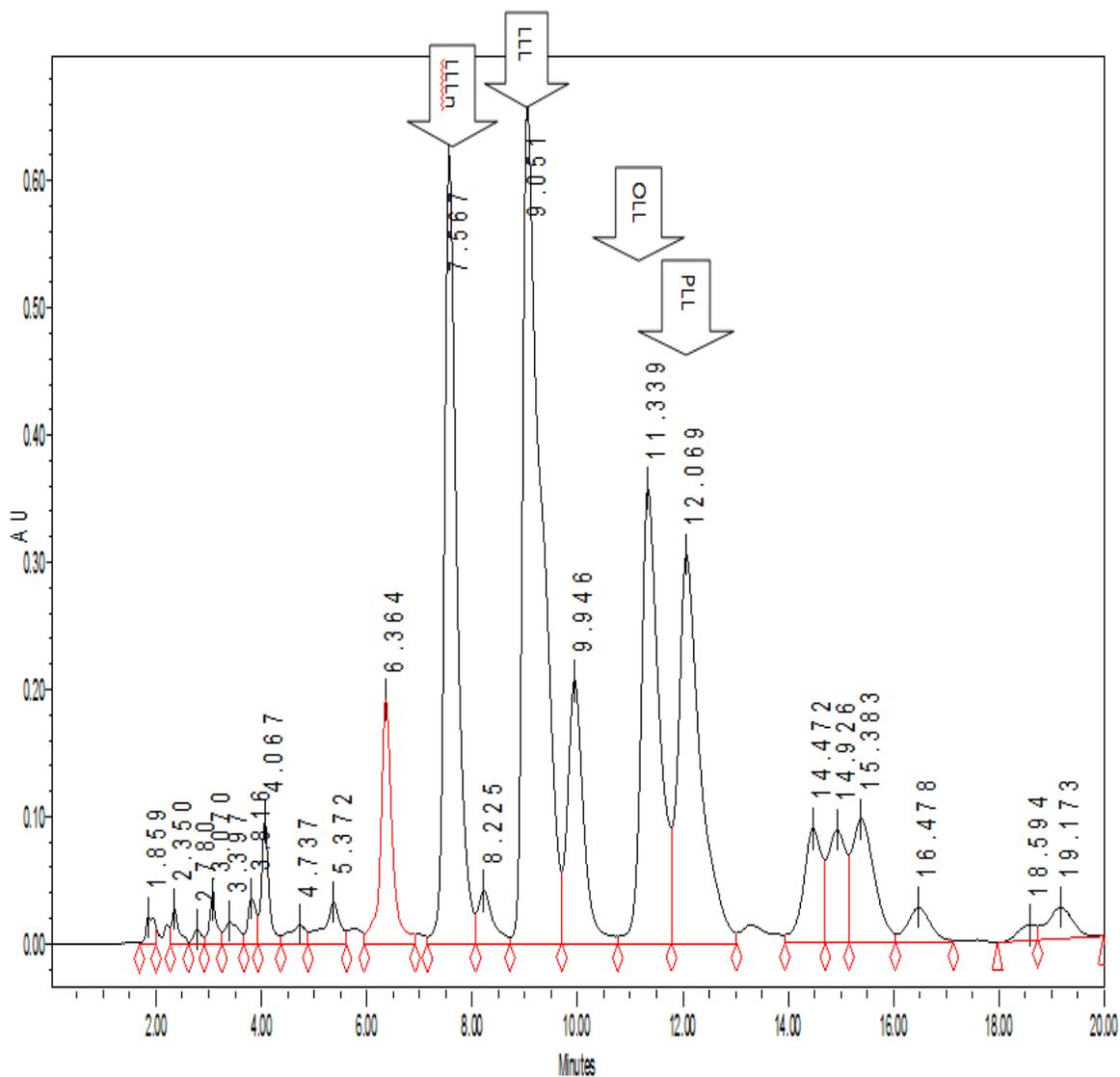


Figura 4.1. Cromatograma de los principales componentes presentes en el aceite de soja utilizado como materia prima.

Tabla 4.1. Principales componentes del aceite de soja utilizado.

Triglicérido	Tiempo de Retención	Área	%Área	Altura
Ácido Linolénico C18:3 (LLLn)	7.567	10247293	15.74	620527
Ácido Linoléico C18:2(LLL)	9.051	16214544	24.91	664421
Ácido Oléico C18:1 (OLL)	11.339	8506012	13.07	358644
Ácido Palmítico C16:0 (PLL)	12.069	8900885	13.67	306383

La identificación de los triglicéridos elegidos se realizó mediante la revisión bibliográfica, encontrando el cromatograma mostrado en la figura 4.2, publicado por la IUPAC utilizando HPLC-RID [Wolf et al., 1991].

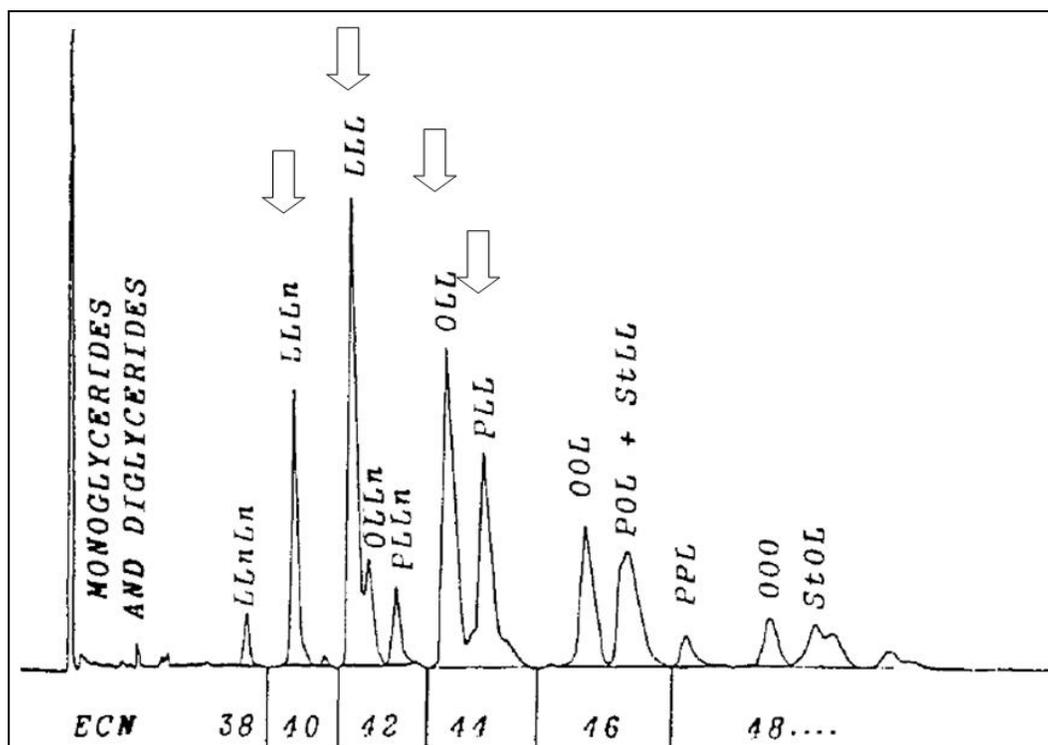


Figura 4.2. Cromatograma del aceite de soya. Las siguientes abreviaturas se utilizan para los ácidos grasos de los triglicéridos: O, ácido oleico; P, ácido palmítico; L, ácido linoleico; St, ácido esteárico; Ln, ácido linolénico; por lo tanto, OOO representa trioleína y LLL representa trilinoleína.

Una vez identificados los componentes presentes en los reactivos, se le pudo dar seguimiento al consumo de los mismos. La cuantificación de los triglicéridos se realiza en porcentaje de área, ya que ésta unidad de medida es intensiva y está directamente relacionada con la concentración.

El efecto del consumo de los triglicéridos LLn (figura 4.3), LLL (figura 4.4), PLL (figura 4.5) y OLL (figura 4.6) se muestra a continuación.

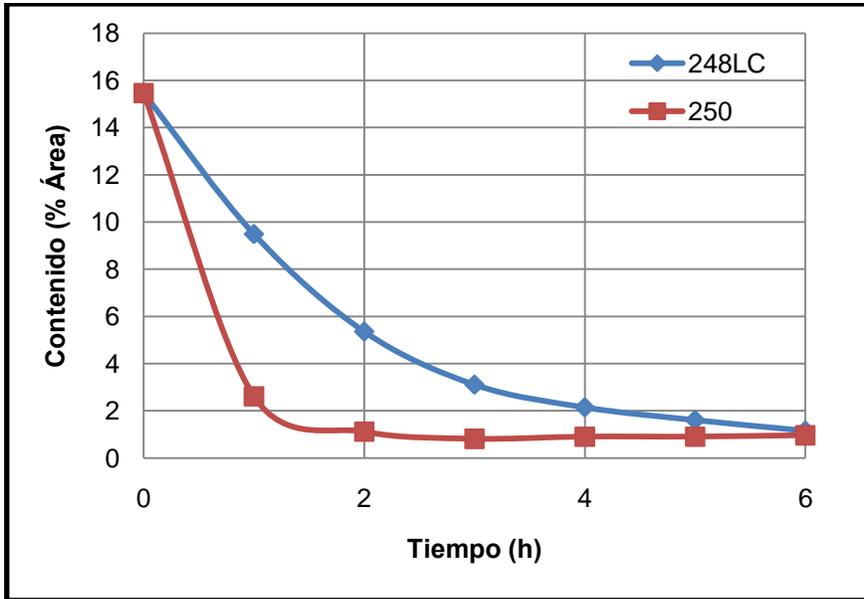


Figura 4.3. Perfil de consumo del triglicérido LLLn.

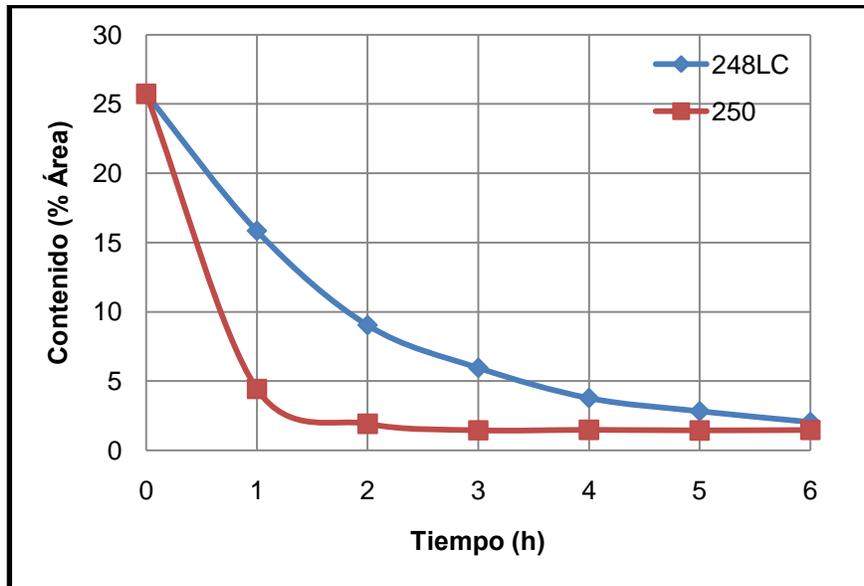


Figura 4.4. Perfil de consumo del triglicérido LLL.

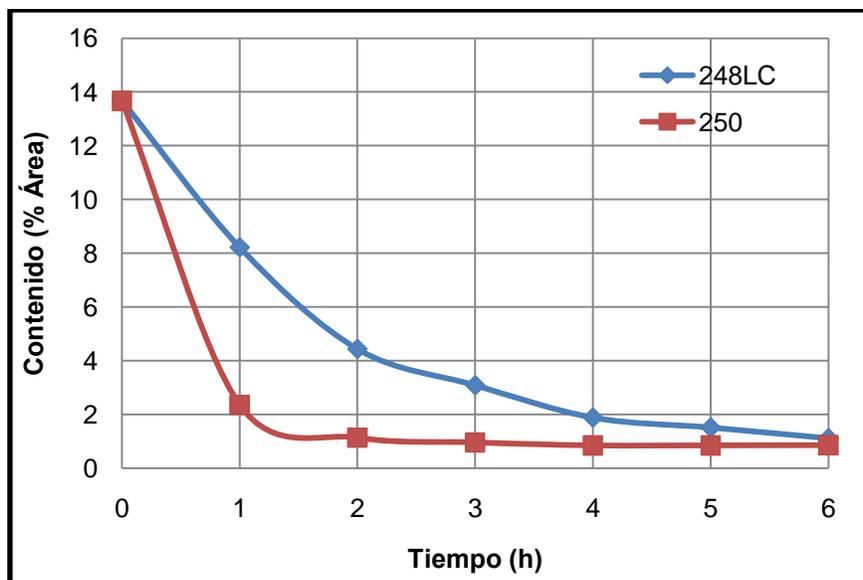


Figura 4.5. Perfil de consumo del triglicérido OLL.

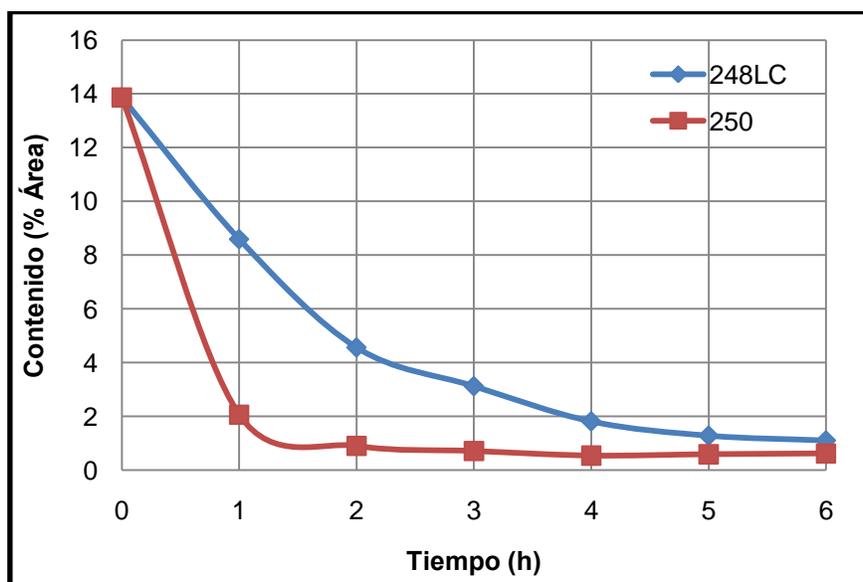


Figura 4.6. Perfil de consumo del triglicérido PLL.

Se ve claramente que el efecto del Tegokat 250 es mucho mayor en cuanto al consumo de triglicéridos, consumiendo la mayor parte de cada triglicérido desde la primera hora de reacción. Sin embargo, al término

de las 6 horas de reacción ambos catalizadores consumen prácticamente la misma cantidad de reactivo.

Cabe mencionar que no se tomó en cuenta para este análisis la presencia de triacetín, ya que al estar en exceso, su contenido se mantuvo prácticamente constante, mientras que para analizar la producción de los mono y diacetilglicéridos se eligieron los que aparecen en mayor proporción, como se muestran en la figura 4.7.

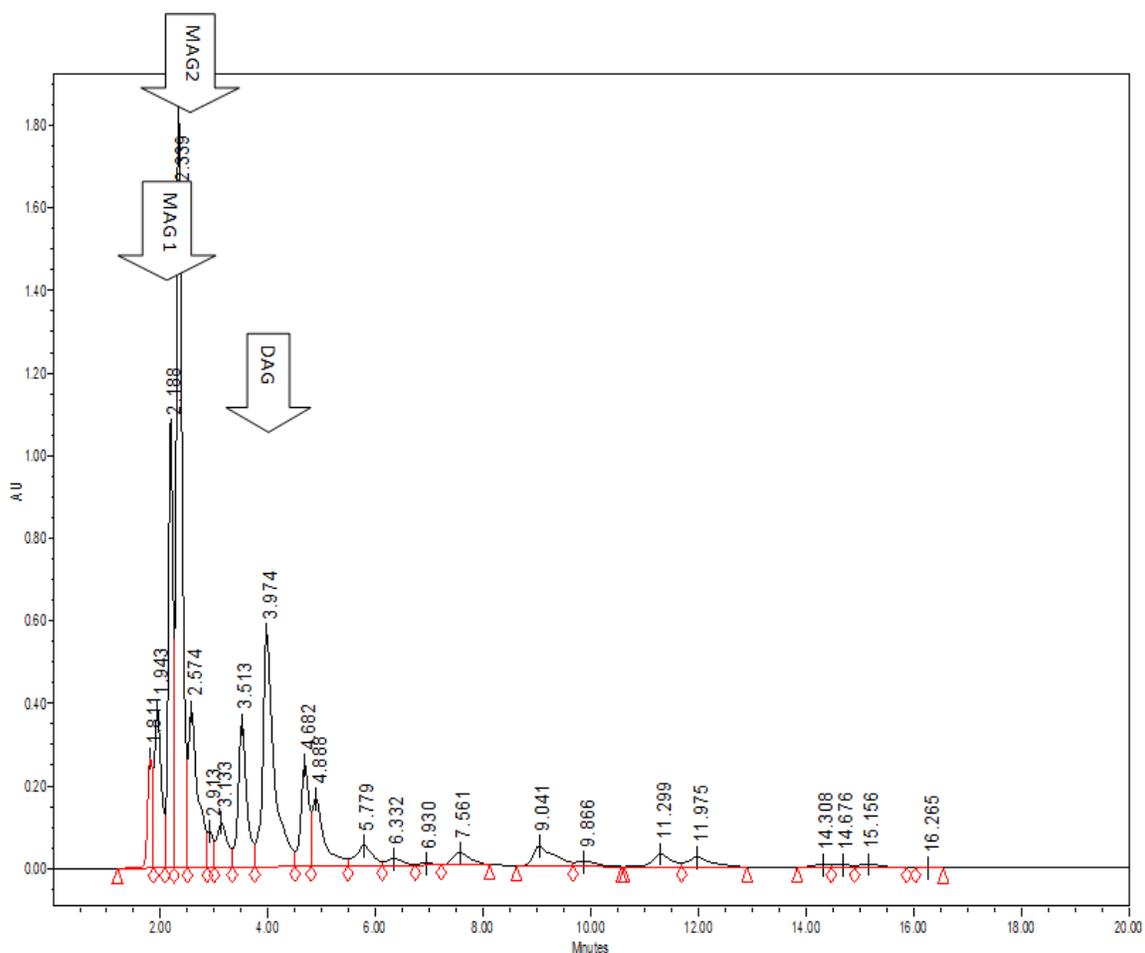


Figura 4.7. Cromatograma obtenido después de la remoción del triacetín en exceso. MAG: Monoacetilglicéridos, DAG: diacetilglicéridos.

Los productos son identificados mediante patrones, como se muestra en la figura 4.8, reportados utilizando HPLC-RID, [Fiametti et al., 2009].

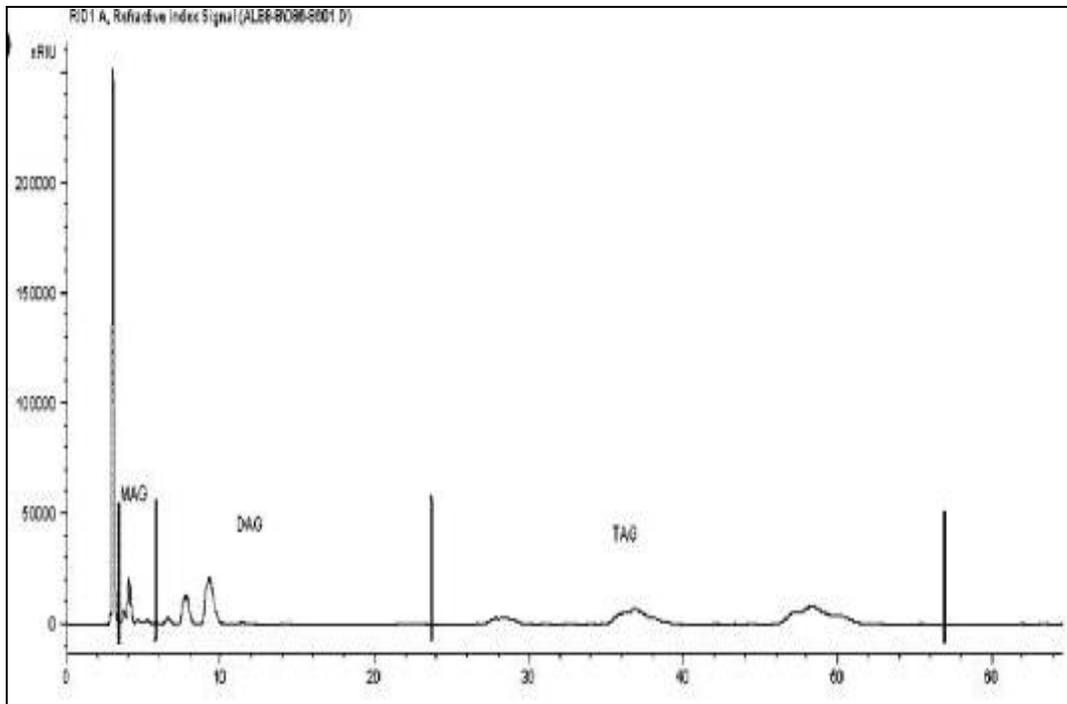


Figura 4.8. Cromatograma correspondiente a estándares de mono y diacetilglicéridos. MAG: Monoacetilglicérido, DAG: diacetilglicérido y TAG: triacetilglicérido.

El efecto de ambos catalizadores en la producción de MAG 1 (figura 4.9), MAG 2 (figura 4.10) y DAG (figura 4.11) se muestra a continuación.

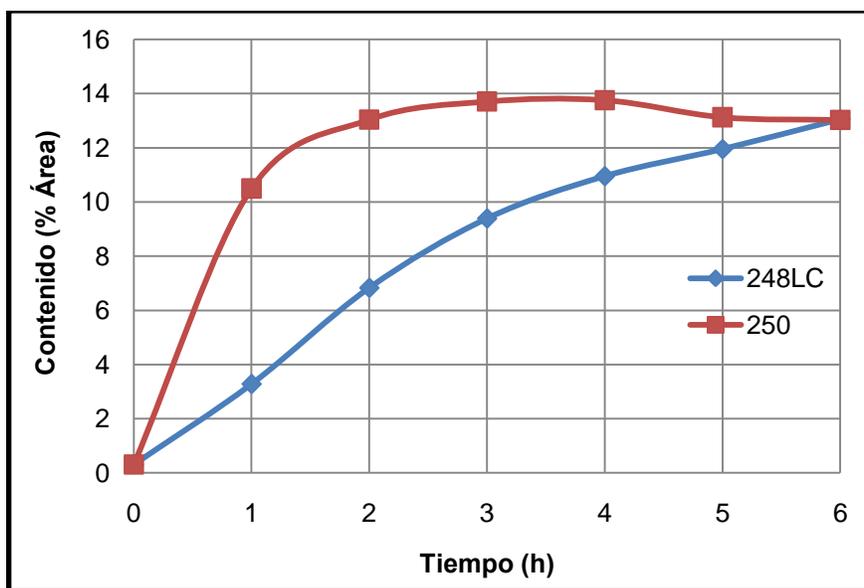


Figura 4.9. Perfil de producción del monoacetilglicérido 1.

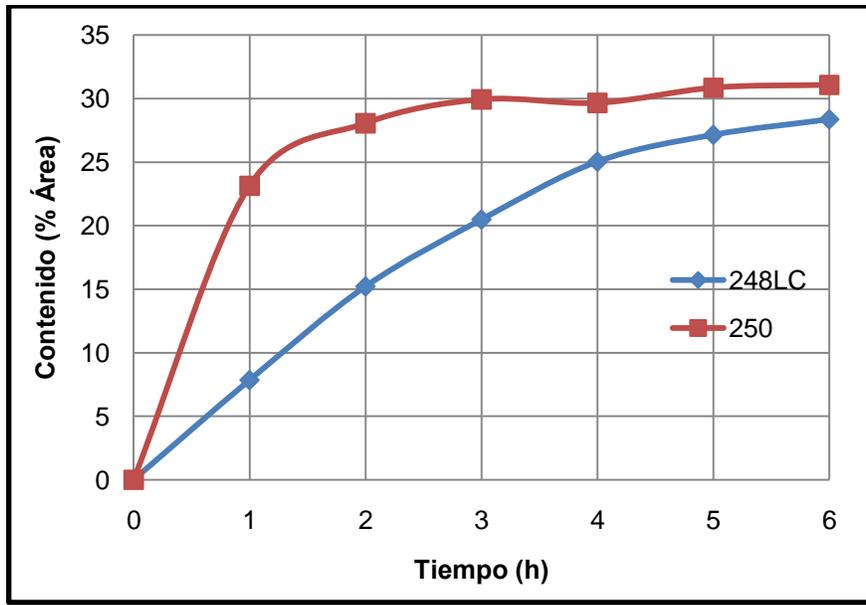


Figura 4.10. Perfil de producción del monoacetilglicérido 2.

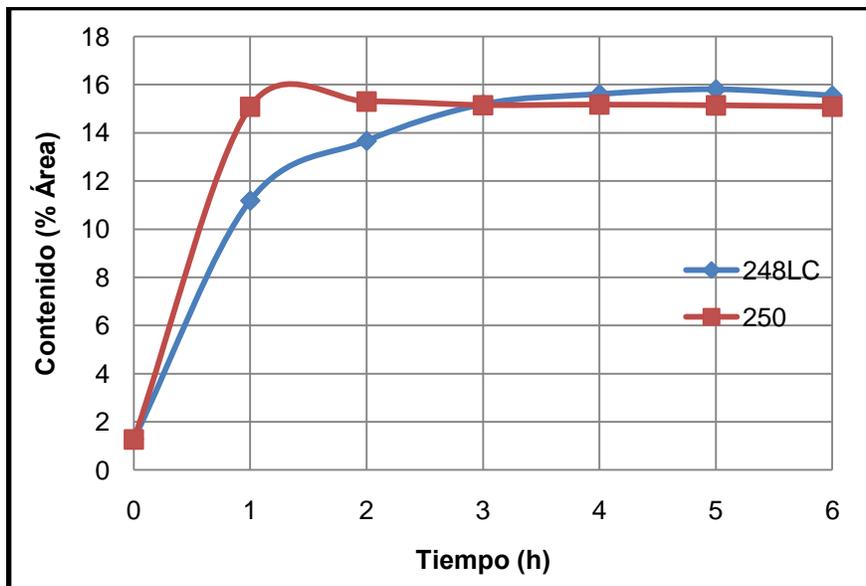


Figura 4.11. Perfil de producción del diacetilglicérido.

La producción, tanto del mono y diacetilglicérido, se ve claramente favorecida por el Tegokat 250, el cual desde la primera hora de reacción genera más de la mitad de los productos finales. Sin embargo, fue

necesario modificar la cantidad de Tegokat 250 utilizada, ya que, como se mencionaba en la patente, únicamente estamos en el límite superior del intervalo. Por lo tanto se realizaron 3 reacciones más utilizando dicho catalizador en distintas proporciones: 0.125%, 0.0875% y 0.05 % en peso de la mezcla reactiva.

La cantidad de catalizador afecta tanto a los productos: MAG 1 (figura 4.12), MAG 2 (figura 4.13) y DAG (figura 4.14); como a los reactivos: LLn (figura 4.15), LLL (figura 4.16), PLL (figura 4.17) y OLL (figura 4.18); obteniendo los siguientes perfiles:

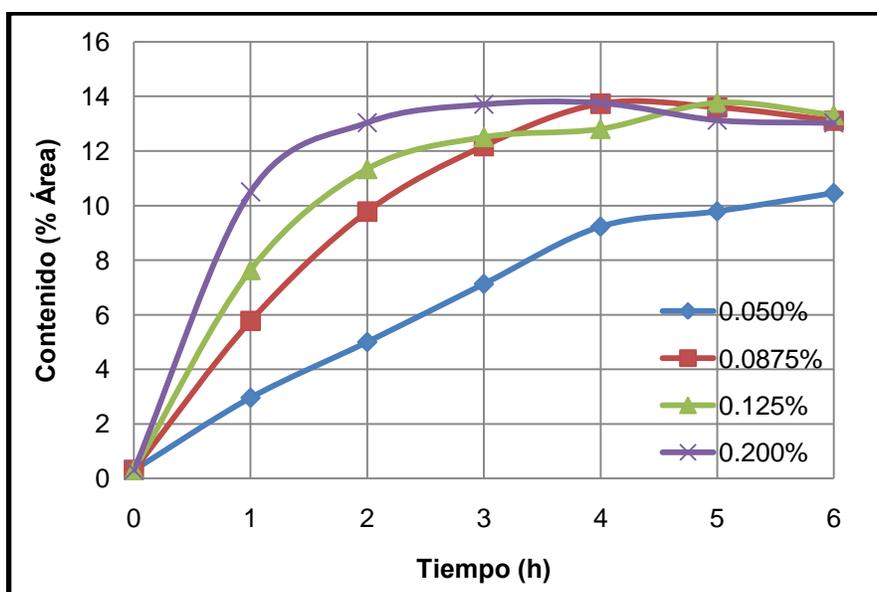


Figura 4.12. Perfil de producción del monoacetilglicérido 1 con diferentes cantidades de Tegokat 250.

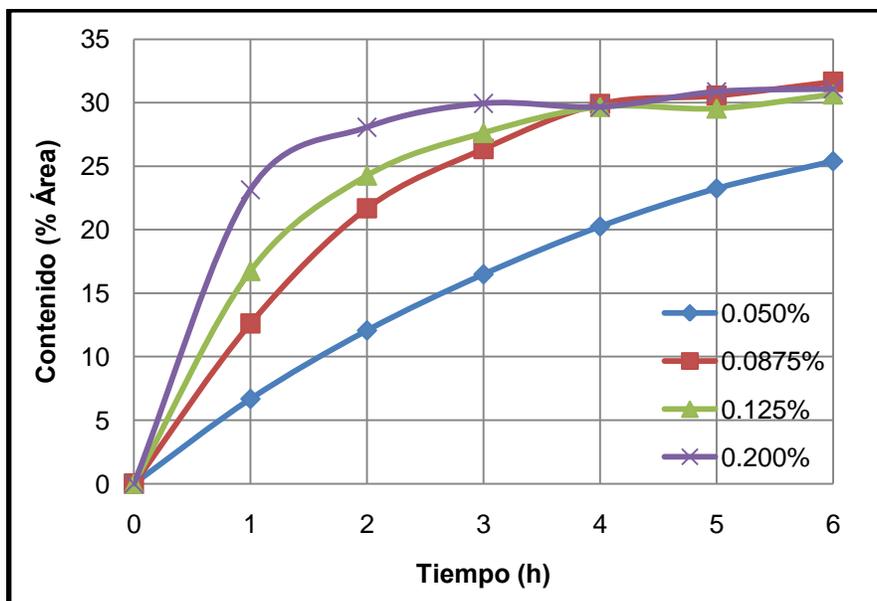


Figura 4.13. Perfil de producción del monoacetilglicérido 2 con diferentes cantidades de Tegokat 250.

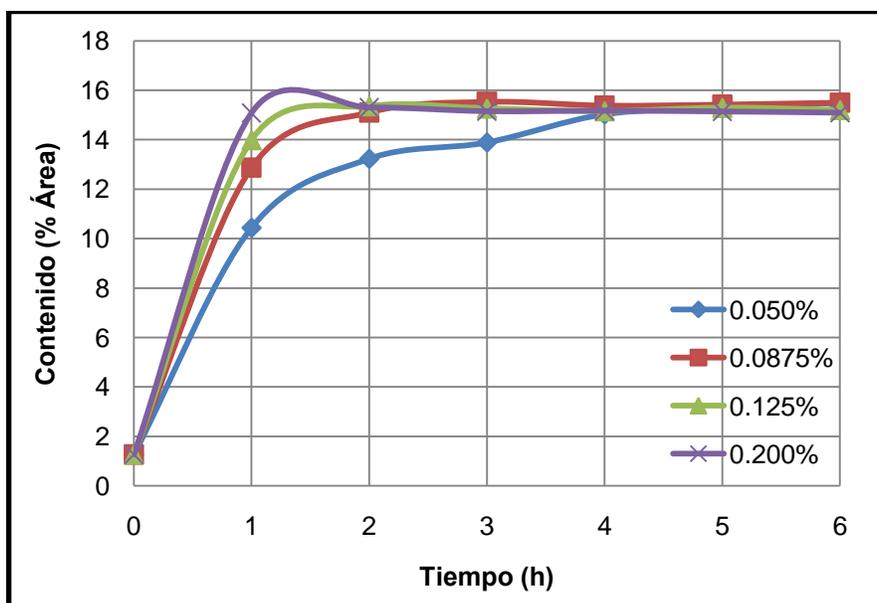


Figura 4.14. Perfil de producción del diacetilglicérido con diferentes cantidades de Tegokat 250.

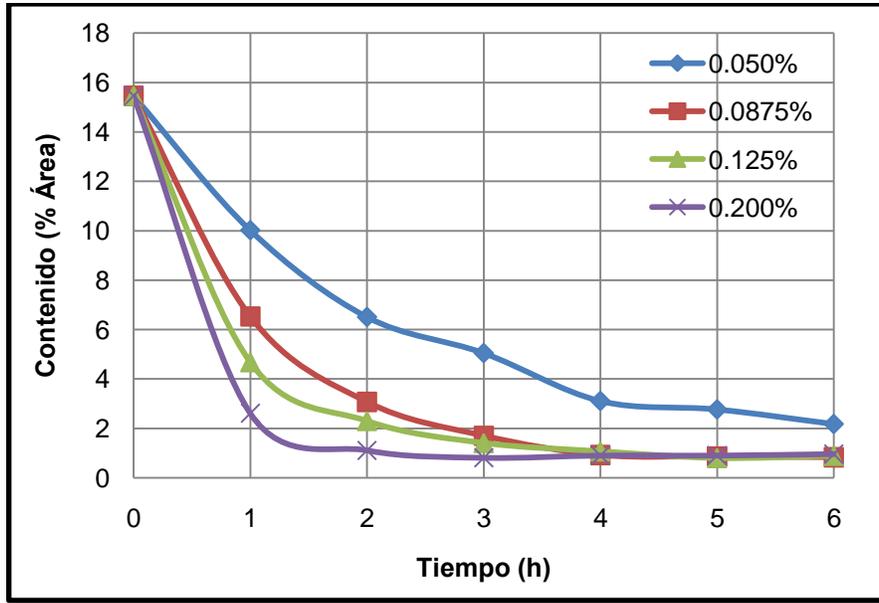


Figura 4.15. Perfil de consumo del triglicérido LLLn con diferentes cantidades de Tegokat 250.

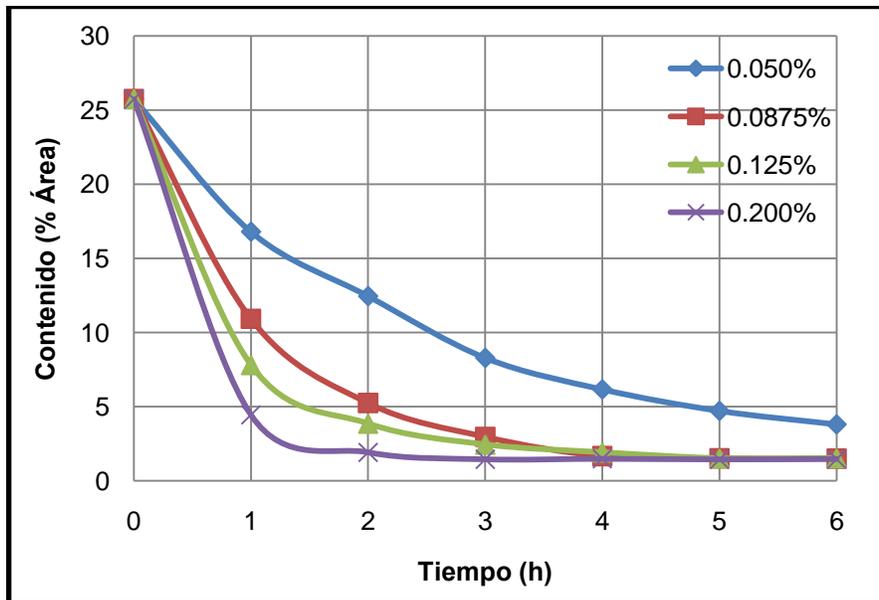


Figura 4.16. Perfil de consumo del triglicérido LLL con diferentes cantidades de Tegokat 250.

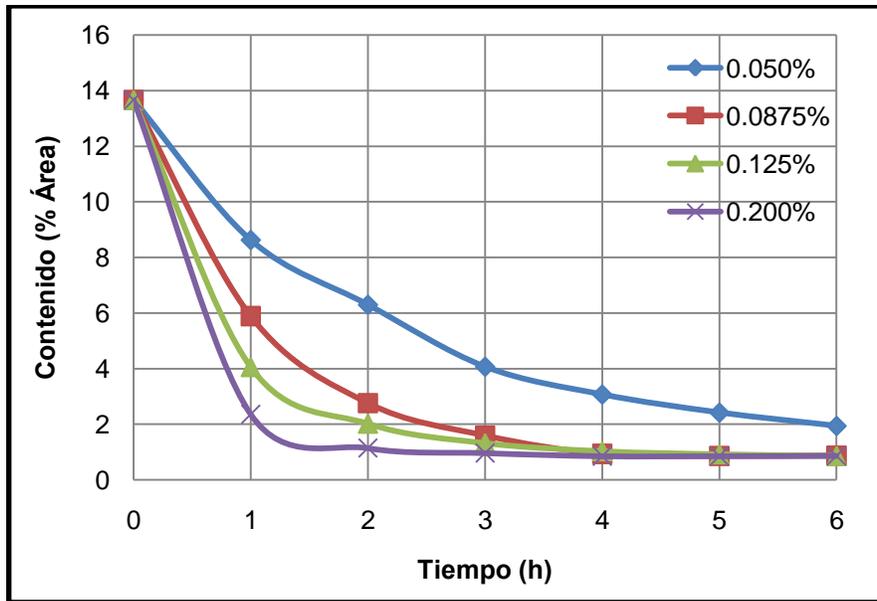


Figura 4.17. Perfil de consumo del triglicérido OLL con diferentes cantidades de Tegokat 250.

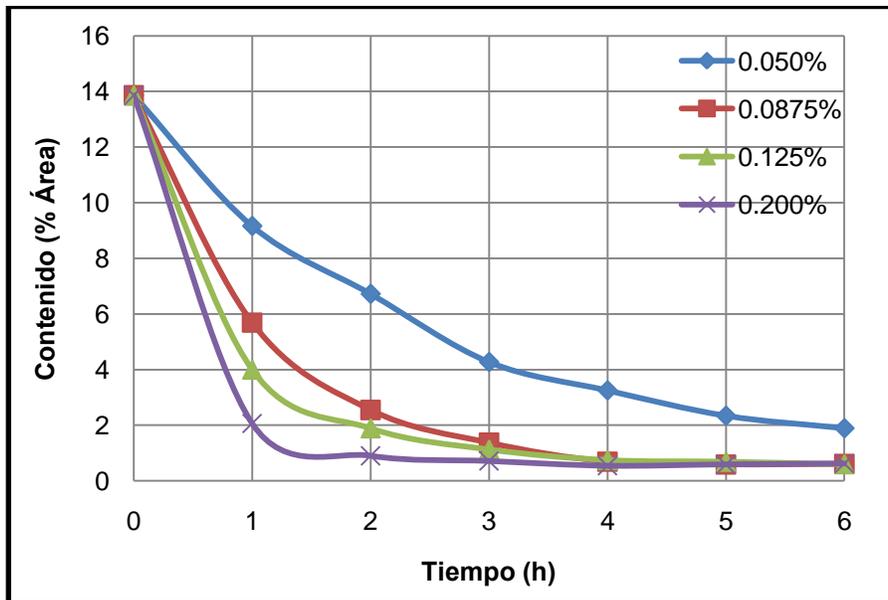


Figura 4.18. Perfil de consumo del triglicérido PLL con diferentes cantidades de Tegokat 250.

Como se puede observar en la figura 4.14, la cantidad de catalizador afecta drásticamente a la producción del diacetilglicérido, sobre todo en la primera hora de reacción, lo cual también ocurre con el consumo de triglicéridos. Debido a que también nos interesa disminuir el tiempo de reacción, se eligió la proporción 0.0875% para continuar con la siguiente etapa, ya que ésta tiene el mismo efecto a las cuatro horas de reacción que la cantidad máxima utilizada (0.2%).

Como se muestra en la figura 4.19, la reacción de transesterificación disminuye el número de yodo desde 123 (aceite de soya puro con características mostradas en la tabla 4.2) hasta 94, en donde solo existen mono y diacetilglicéridos con una cantidad despreciable de triglicéridos ( $\approx 0.8\%$  Área).

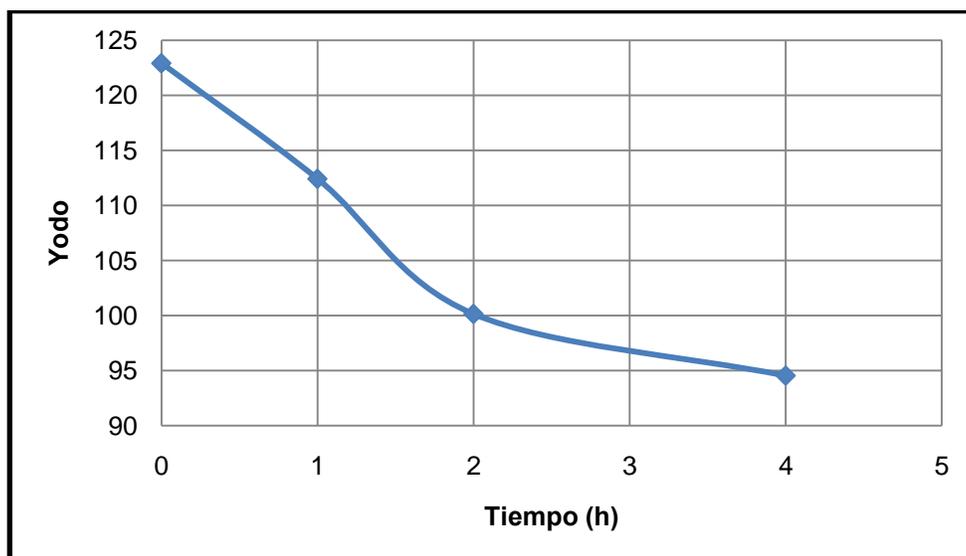


Figura 4.19. Disminución del número de yodo.

A pesar de esto, se decidió epoxidar el producto de la reacción de transesterificación después de una, dos y cuatro horas de reacción con la finalidad de obtener e identificar el máximo contenido de oxirano posible. Los plastificantes obtenidos fueron nombrados plastificantes 1h, 2h y 4h.

Tabla 4.2. Caracterización del aceite de soya utilizado.

Caracterización	Aceite de Soya	Unidades
Acidez	0.039	mg KOH/g
Yodo	122.262	cg I/g
Oxirano	0.018	%
Viscosidad 20°C	62.500	cP
Densidad 20°C	0.905	g/mL
Color	150.000	APHA
Humedad	0.018	%

#### 4.2 Destilación a vacío

Con el fin de corroborar el punto de ebullición del triacetín a 57 cmHg, vacío alcanzado con la bomba disponible, se realizaron varias destilaciones a diferentes temperaturas y posteriormente se analizaron los productos obtenidos mediante HPLC.

De esta manera, se le adjudica un tiempo de retención de 1.8 minutos en promedio al triacetín puro, siendo los demás componentes encontrados los correspondientes a la solución 50:50 acetonitrilo-tetrahidrofurano que se utilizó para preparar las muestras inyectadas, como se muestra en la figura 4.20 y en la tabla 4.3.

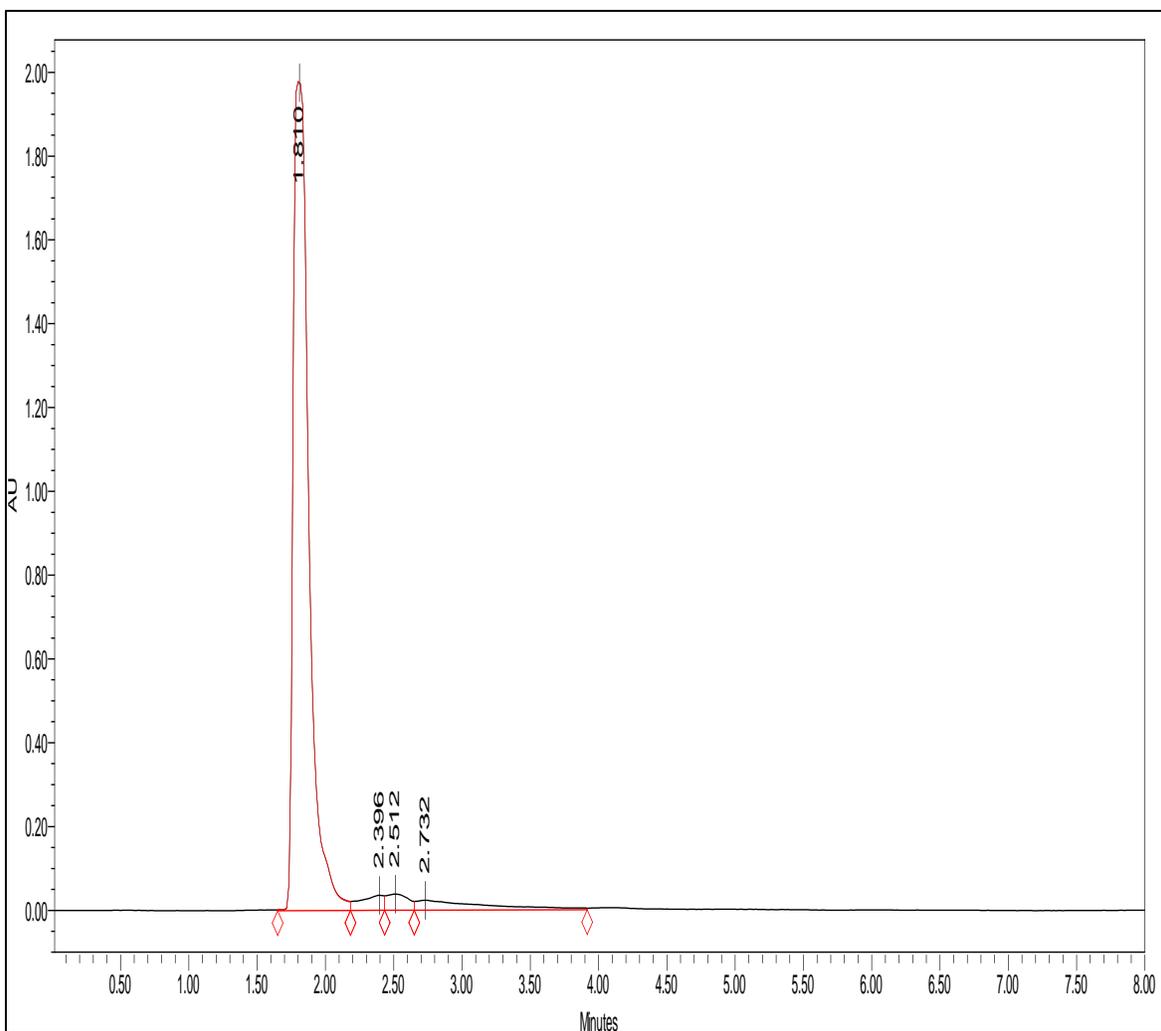


Figura 4.20. Cromatograma correspondiente al triacetín puro.

Tabla 4.3. Componentes del triacetín utilizado.

Tiempo de Retención	Área	% Área	Altura
1.810 (Triacetín)	15888051	90.29	620527
2.396	426618	2.42	664421
2.512	431044	2.45	358644
2.732	851092	4.84	306383

El efecto de la temperatura en la eliminación del exceso de triacetín se muestra en la figura 4.21 y en la tabla 4.3.

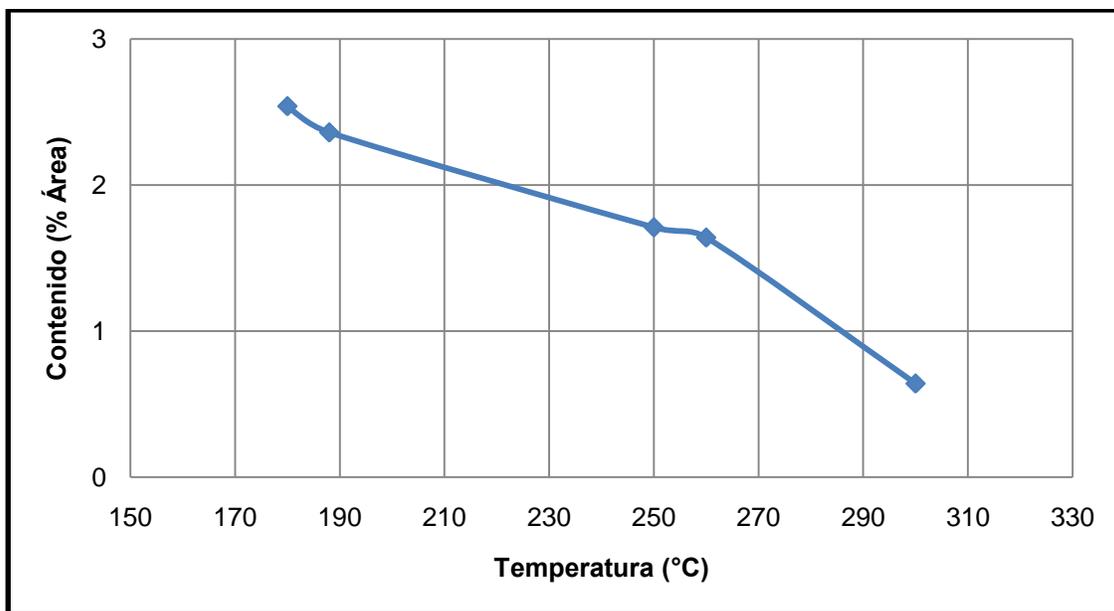


Figura 4.21. Triacetín remanente según la temperatura del reactor en la destilación a vacío.

Tabla 4.4. Contenido final de triacetín dependiendo de la temperatura del reactor y del destilado.

Temperatura Reactor (°C)	Temperatura Destilado (°C)	Contenido Triacetín (% Área)
180	155	2.54
188	165	2.36
250	180	1.71
260	190	1.64
300	195	0.64

Las condiciones de destilación fueron, en general: 57 cmHg de vacío constante y 450 RPM.

Se observa claramente que el punto de ebullición del triacetín se ve afectado por la presencia de mono y diacetilglicéridos, haciendo más difícil la separación entre ellos, ya que se tuvo que incrementar la temperatura hasta los 300°C para remover casi en su totalidad al triacetín, lo cual se pudo verificar con el análisis mediante HPLC. Cabe mencionar que también se realizó una destilación a vacío con arrastre

de vapor, aunque no fue viable debido a que el destilado obtenido requiere ser sometido a un proceso de separación, siendo el más adecuado una destilación a vacío. Esto se debe a que el vapor generado para arrastrar el triacetín es producido por agua, la cual es capaz de disolver cierta cantidad de triacetín, haciendo inviable una separación por decantación, ya que de lo contrario el agua extraída tendría que ser sometida a tratamiento.

Por lo tanto, la mejor manera de extraer el triacetín en exceso es llevar la destilación hasta los 300°C, sin riesgo de destilar algún otro componente, ya que el punto de ebullición de los MAG´s y DAG´s es mayor a 350°C.

#### 4.3 Epoxidación

Inicialmente se utilizaron diferentes cantidades de agua oxigenada (principal reactivo de la epoxidación mediante perácidos) para disminuir el tiempo de reacción, lo cual afecta directamente a la acidez (figura 4.22), al porcentaje de agua oxigenada presente (figura 4.23), al índice de yodo (figura 4.24) al porcentaje de oxirano (figura 4.25), como se muestra a continuación:

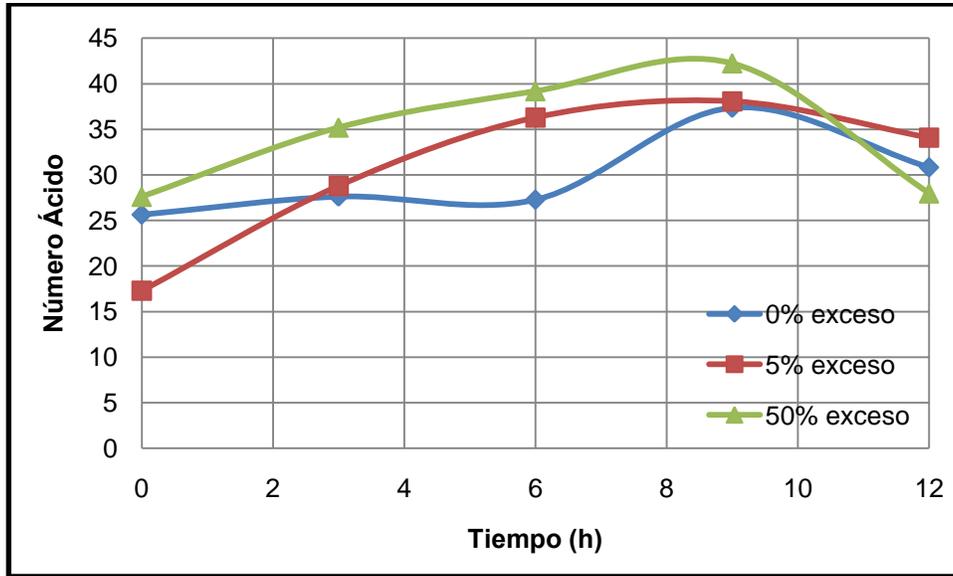


Figura 4.22. Comparación de los perfiles de acidez.

En la figura 4.22 se logra distinguir que las epoxidaciones al 5 y 50% en exceso de  $H_2O_2$  siguen la misma tendencia, a diferencia de la epoxidación sin exceso. Estos perfiles indican que no existe ningún déficit de ácido para llevarse a cabo la epoxidación mediante perácidos.

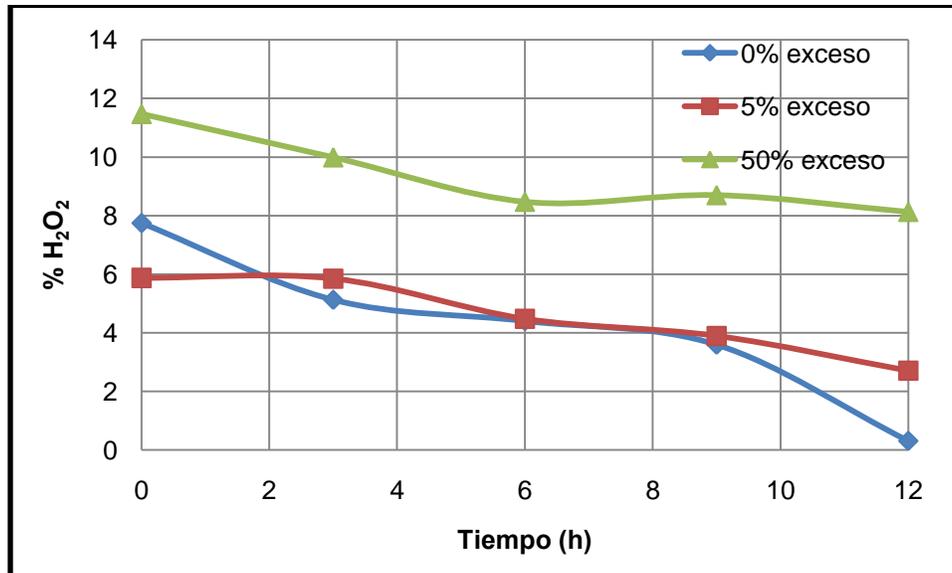


Figura 4.23. Comparación de los perfiles de %H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

En la figura 4.23, el perfil de la epoxidación con 5% de exceso no inicia de la manera correcta al tiempo cero, ya que en esta epoxidación se inició con una agitación menor que en las otras dos. Se aprecia notablemente que el exceso al 50% de agua oxigenada provoca que su concentración se mantenga prácticamente constante.

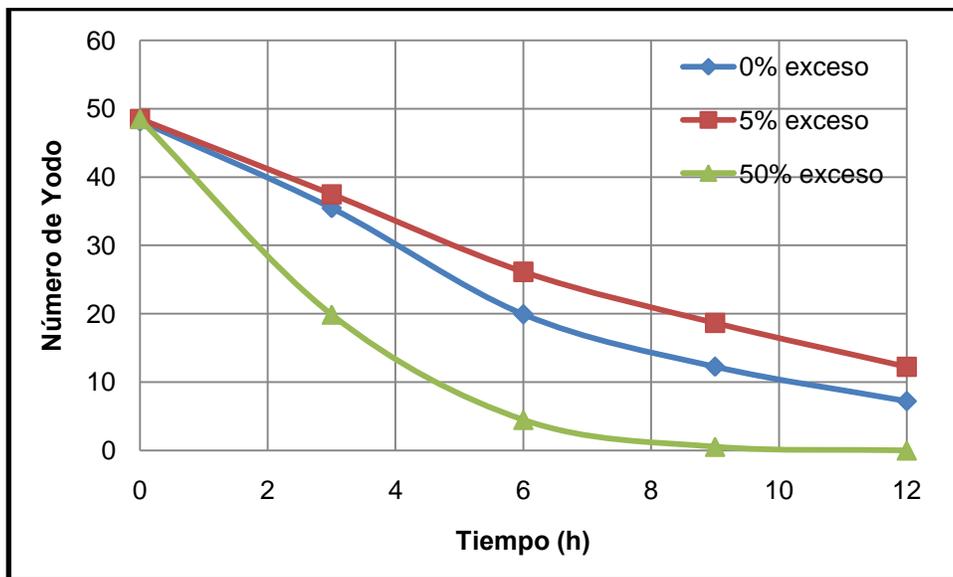


Figura 4.24. Comparación de los perfiles de índice de yodo.

En la figura 4.24 se nota claramente el efecto del agua oxigenada en la disminución del número de yodo. Esto también se ve reflejado en el tiempo de reacción, ya que el exceso del 50% disminuye al menos tres horas al proceso experimental. Tendría que ser analizado a nivel piloto si es viable incrementar de esta manera la cantidad de agua oxigenada con la ventaja de disminuir el tiempo de epoxidación.

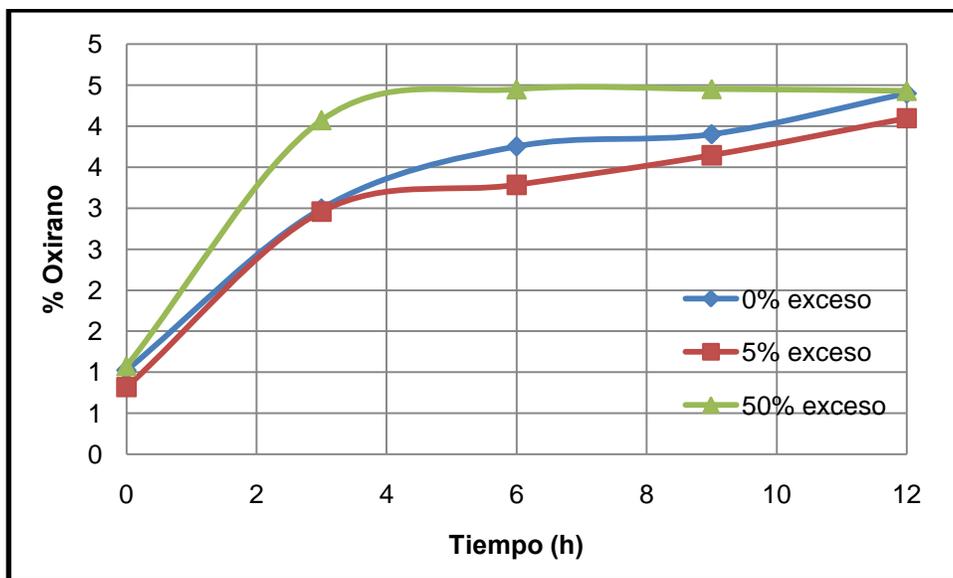


Figura 4.25. Comparación de los perfiles de porcentaje de oxirano.

En la figura 4.25 se logra apreciar que el exceso al 50% de agua oxigenada promueve la generación de anillos oxiranos satisfactoriamente, a tal grado de que se mantiene constante el porcentaje de los mismos después de las 6 horas de epoxidación. Sin embargo, al utilizar la cantidad estequiométrica y 5% de exceso se obtiene un perfil muy parecido, llegando al término de 12 horas de epoxidación, casi al mismo porcentaje de oxirano que el obtenido con un exceso del 50%.

El hecho de utilizar un exceso del 50% de agua oxigenada asegura la obtención del menor número de yodo posible ( $<1$ ), lo que a su vez produce el máximo porcentaje de oxirano, además de que se disminuyó el tiempo de epoxidación tres horas. Por esta razón, las cargas con diferente número de yodo (plastificantes 1h, 2h y 4h) fueron epoxidadas a estas condiciones.

#### 4.4 Deshidratación

Con el objetivo de disminuir el tiempo para obtener la humedad aceptable ( $<0.2\%$ ) se utilizaron diferentes temperaturas: 115, 120 y  $130^{\circ}\text{C}$ , en las epoxidaciones 1, 2 y 3 respectivamente.

Para asegurarnos de una buena deshidratación le dimos seguimiento a la humedad del producto mediante valoración Karl Fischer. Como se aprecia en la figura 4.26, no existe mucha diferencia entre los perfiles obtenidos, ya que las tres temperaturas utilizadas nos proporcionan una humedad aceptable ( $<0.2\%$ ) aproximadamente en el mismo tiempo. Por lo tanto, se decidió llevar a cabo la deshidratación a la menor temperatura utilizada, ya que el gasto energético es menor y la humedad resultante es aceptable.

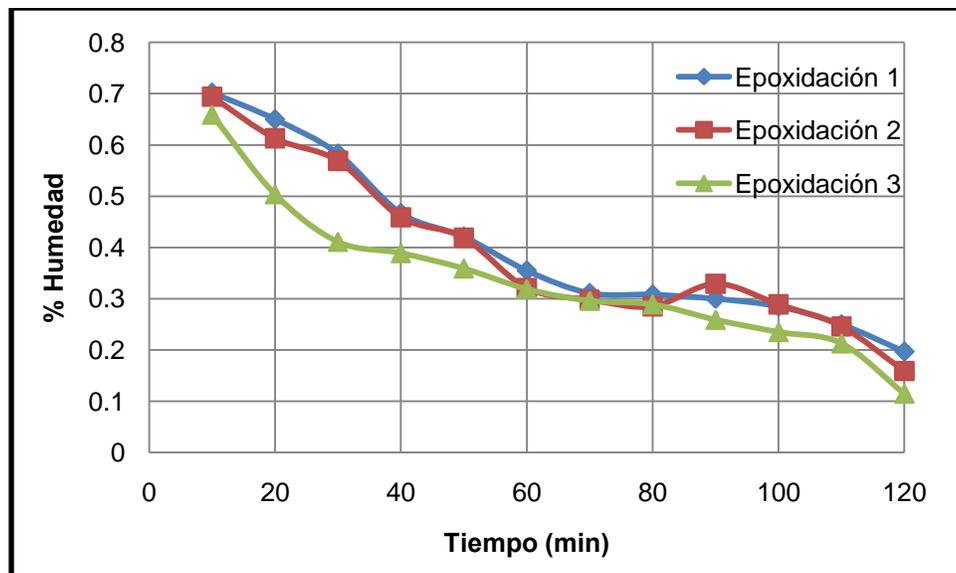


Figura 4.26. Perfiles de humedad.

#### 4.5 Caracterización

Utilizando las técnicas de caracterización mencionadas en el capítulo anterior así como las condiciones de reacción modificadas, se obtuvieron los plastificantes con las características mostradas en la tabla 4.4.

Tabla 4.5. Propiedades de los plastificantes obtenidos.

Caracterización	Plastificante 1h	Plastificante 2h	Plastificante 4h	Requerido	Unidades
Índice de acidez	0.7094	0.7358	0.7869	0.8 Máx.	mg KOH/g
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.0227	0.0237	0.0221	X	%
Yodo	0.1574	0.6736	0.1657	1.8 Máx.	cg I/g
Oxirano	5.7400	5.0940	4.7963	6.7 Min.	%
Viscosidad 20°C	124	135	180	300-400	cP
Densidad 20°C	0.992	1.009	1.01246	X	g/mL
Color	200	250	263.4	150 Máx.	APHA
Humedad	0.1989	0.07498	0.1053	0.5 Máx.	%

\* X = No hay un valor de referencia.

Las características requeridas aseguran un efecto satisfactorio en el PVC, de acuerdo con el mercado de plastificantes epoxidados, sin embargo, los plastificantes obtenidos no cumplen con el color y ni con la viscosidad requerida. La medición del color no es confiable, ya que todos los plastificantes presentaron turbidez y el espectrofotómetro es muy sensible a esta característica.

En el caso del oxirano ocurre lo mismo, no se llegó al mínimo requerido, lo cual es justificable por el hecho de que el yodo inicial de todas las cargas es relativamente bajo (115-95) y no se puede generar mayor cantidad de anillos oxiranos ya que el índice de yodo final es menor a 1.

## 4.6 Comparación

La mayoría de las características presentadas en la tabla 4.5 fueron determinadas, en el caso del plastificante 4h (mezcla de mono y diacetilglicéridos epoxidada), mientras que las demás fueron consultadas con proveedores. Normalmente las propiedades de los demás plastificantes están sujetas a cambios por requerimientos del cliente, por lo que se tomaron las propiedades estándar de los mismos.

Tabla 4.6. Tabla comparativa.

Parámetros	Plastificante 4h	DOP	DOTP	DINP	Plastificante hidrogenado	Unidades
Índice de acidez	0.7869	0.01	0.026	0.07	0.1	mg KOH/g
Viscosidad 20°C	180	81.4	59	77	60	cP
Densidad 20°C	1.0125	0.988	0.982	0.977	0.955	g/mL
Color	263.4	20	15	30	7.5	APHA
Humedad	0.1053	0.1	0.01	0.05	0.064	%
Temperatura de Inflamación	256	215.5	232	200	216	°C
Resistividad de Volumen	NT	$1 \times 10^9$	$5.15 \times 10^{12}$	$1.1 \times 10^{11}$	$7.44 \times 10^{11}$	Ohm cm

\*Plastificante hidrogenado = 1,4 ciclohexandicarboxilato de octilo.

\*NT = No Tiene

El índice de acidez del plastificante obtenido es mucho más alto que el de los demás plastificantes, aun así cumple con el mínimo requerido.

La viscosidad del plastificante obtenido es mucho más alta que la de los demás plastificantes, aunque no cumple con el mínimo requerido que oscila entre los 300 y 400 cP.

El plastificante 4h presenta una densidad mucho mayor que la de los demás plastificantes.

El color determinado no es confiable, además de que no cumple con el mínimo requerido y es mucho más alto que el color de los demás plastificantes.

La humedad de todos los plastificantes, incluyendo al que se obtuvo, son muy bajas (<0.2%).

La temperatura de inflamación más alta la presenta el plastificante obtenido (256°C), mientras que la más baja la presenta el DINP.

Cabe mencionar que la resistividad al volumen del plastificante obtenido fue determinada, sin embargo, el aparato no dió lectura, indicando que la resistencia es demasiada baja, casi nula, lo cual representa la presencia de iones capaces de conducir eléctricamente. Asimismo, el único plastificante que cumple con la mínima resistividad al volumen para todos los plastificantes ( $1.0 \times 10^{12}$  Ohm cm) es el DOTP ( $5.15 \times 10^{12}$  Ohm cm).

## CONCLUSIONES

El objetivo de este trabajo era ofrecer una nueva opción de plastificante epoxidado basado en materias primas renovables (aceite de soya). Para ello se aplicó una metodología en conjunto con la empresa Resinas y Materiales S.A de C.V. Además de ofrecer la metodología y las técnicas de análisis, este trabajo muestra que la mezcla de mono y diacetilglicéridos epoxidada carece del mínimo contenido de anillos oxiranos para asegurar un efecto plastificante, según el mercado de plastificantes epoxidados.

La producción a nivel laboratorio de la mezcla de mono y diacetilglicéridos epoxidada se obtuvo del proceso que consta de las etapas de transesterificación, destilación y epoxidación.

En la reacción de transesterificación del aceite de soya con triacetín, el catalizador que asegura un consumo casi total de triglicéridos fue el Tegokat 250. La proporción adecuada de este catalizador fue al 0.0875% en peso de la mezcla reactiva, con lo cual se produjo la mayor cantidad de mono y diacetilglicéridos en cuatro horas de reacción.

La destilación a vacío (57 cmHg) que asegura una remoción total del triacetín de la mezcla de mono y diacetilglicéridos requiere una temperatura de 300°C en el reactor y 195°C en el destilado.

Una epoxidación con exceso al 50% de agua oxigenada asegura un consumo total del número de yodo, así como el contenido máximo de oxirano posible.

El plastificante obtenido presenta mayor acidez, viscosidad, densidad y mucho mayor color y temperatura de inflamación que todos los demás plastificantes.

## **RECOMENDACIONES**

Para encontrar la razón de la disminución del número de yodo en la reacción de transesterificación se tendría que analizar la cinética de la reacción, ya sea utilizando los mismos catalizadores utilizados en este trabajo, o bien cambiando el tipo de catálisis si es posible.

Se recomienda realizar pruebas para comprobar el uso del plastificante obtenido como plastificante secundario.

## BIBLIOGRAFÍA

Awl R. A., Frankel E. N., Pryde E. H. and Cowan J. C. Acetal derivatives of methyl 9(10)-formylstearate: Plasticizers for pvc. *Journal of the american oil chemists' society*, 222-228, 1972.

Bancquart S., Vanhove C., Pouilloux J. and Barrault J. Glycerol transesterification with methyl stearate over solid basic catalysts its relationship between activity and basicity. *Applied Catalysis A: General*, 1-11, 2001.

Barrault J., Bancquart S. and Pouilloux Y. Selective glycerol transesterification over mesoporous basic catalysts. *Comptes Rendus Chimie*, 593-599, 2004.

Blanco Álvarez Francisco, Apuntes del curso materiales poliméricos, Universidad de Oviedo, España, 2000.

Benaniba M. T. and Massardier-Nageotte V. Evaluation effects of biobased plasticizer on the thermal, mechanical, dynamical mechanical properties, and permanence of plasticized pvc. *Journal of Applied Polymer Science*, 3499-3508, 2010.

Benaniba M. T., Belhaneche-Bensemra N. and Elbard G. Stabilizing effect of epoxidized sunflower oil on the thermal degradation of poly (vinyl chloride). *Eur. Polym. J.*, 74, 501, 2001.

Bossaert, de Vos, van Rhijn, Bullen, Grobet, and Jacobs. Mesoporous sulfonic acids as selective heterogeneous catalysts for the synthesis of monoglycerides. *Journal of Catalysis*, 156-164, 1999.

Brazel C. S. and Mustafizur R. The plasticizer market: an assessment of traditional plasticizers and research trends to meet new challenges. *Prog. Polym. Sci.*, 29, 1223, 2004.

Bremus N., Dieckelmann G., Jeronim L., Rupilus W. and Schult H. Process for the continuous production of triacetin, 1983.

Casas A., Ruiz J. R., Ramos M. J. and Perez A. Effects of triacetin on biodiesel quality. *Energy and Fuels*, 4481-4489, 2010.

Chem. Eng. News 39, 35 Aug. 28, 1961.

Climent Olmedo M. J. *Experimentación en química: química orgánica, ingeniería química*, Editorial de la UPV, 69-75.

Corma A., Abd Hamid A. B., Iborra S. and Velty A. Lewis and bronsted basic active sites on solid catalysts and their role in the synthesis of monoglycerides. *Journal of Catalysis*, 340-347, 2005.

Corma A., Iborra S. and Velty A. Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals. *Chemical Reviews*, 2411-2502, 2007.

Costa J., Bonet J., Sire R., Reneaume J. M., Plesu A. E., Plese V. and Bozga G. Revalorization of glycerol: Comestible oil from biodiesel synthesis. *Food and Bioproducts Processing*, 171-178, 2009.

Daute, P., Picard, R., Klamann, J., Wedl, P. y Peters, A. **Procedimiento para la fabricación de acetatos de glicérido epoxidados**. Oficina Española de Patentes y Marcas, Documento ES 2 235 023 T3, publicado 29-10-2003.

Demertzis P. G., Riganakos K. A., Akrida-Demertzi K. Gas chromatographic studies on polymerplasticizer compatibility: Interactions between food-grade PVC and epoxidized soybean oil. *Eur. Polym. J.*, 27, 231, 1991.

Elvers Barbara, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH, Canada, 6th edition, Vol. 13, 2001.

Environmental Project; Environmental and health assessment of alternatives to phthalates and to flexible PVC, *Environmental Project*, No. 590, 2001.

Fiametti K. G., Rovani S., de Oliveira D., Corazza M. L., Treichel H. and Oliveira J. V. Kinetics of Solvent-Free Lipase-Catalyzed Production of

Monoacylglycerols from Olive Oil in Aerosol-OT Surfactant. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 708–712, 2009.

Firlotte N., Cooper D. G., Marian M. and Nicell J. A. Characterization of 1,5-pentanediol dibenzoate as a potential green plasticizer for poly(vinyl chloride). *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 99-107, 2009.

Glazko I. L., Gur'yanova O. P., Levanova S. V., Kozlova S. A. and Neiman N. S. Synthesis of esters of dioxane alcohols and their performance as plasticizers for polyvinyl chloride compounds. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 950-954, 2005.

Goncalves V. L. C., Pinto B. P., Silva J. C. and Mota J. A. Acetylation of glycerol catalyzed by different solid acids. *Catalysis Today*, 2008.

Greenspan F. P. and Gall. R. *J. Ind. Eng. Chem.*, 45, 2722, 1953.

Greenspan F. P., *J. Am. Chem. Soc.*, 68, 907, 1946.

Gupta V. and DuPont L. Production of terephthalate esters by degradative tranesterification of scrap or virgin terephthalate polyesters. *Patent US 4929749*, May 29, 1990.

Hellerich W., Harsch G. H. y Haenle S. *Guía de materiales plásticos: Propiedades*, 1989.

Hermansyah H., Wijanarko A., Kubo M., Shibasaki-Kitakawa N. and Yonemoto T. Rigorous kinetic model considering positional specificity of lipase for enzymatic stepwise hydrolysis of triolein in biphasic oil-water system. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 787-796, 2010.

Jeronim L., Guenter W. and Pu L. Process for the production of monoglyceride based on the glycerolysis of methyl ester. *U.S. patent* 6127561, 2000.

Jeromin Lutz, Gutsche Bernhard, Bunte Reinhard, Jordan Volkmar, Process for the production of diglyceride, *U.S. patent* (5710350), 1998.

Kayden H. J., Senior J. R. and Mattson F. H. The monoglyceride pathway of fat absorption in man. *The Journal of Clinical Investigation*, 46(11), 1967.

Krauskopf L. G. How about alternatives to phthalate plasticizers? *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 159-171, 2003.

Kim S. W., Kim J. G., Choi J-I., Jeon I. R. and Seo K. H. Synthesis of glycidylethylhexylphthalate and its effects on poly (vinyl chloride) films as a novel plasticizer. *Journal of Applied Polymer Science*, 1347-1356, 2005.

Kirk Raymond and Othmer Donald. *Kirk-Othmer: Encyclopedia of Chemical Technology*, Wiley-Interscience, 5<sup>th</sup> Edition, Vol. 20, New York, 2004.

Kramov M. Process for production and purification of triacetin. *U.S. patent* 5777157, 1998.

Lorz Peter M., Towae Friedrich K., Enke Walter, Jäckh Rudolf, Bhargava Naresh and Hillesheim Wolfgang. Phthalic Acid and Derivatives, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2005.

Machado M. D. S., Pérez-Pariente J., Sastre E., Cardoso D. and De Guereñu A. M. Selective synthesis of glycerol monolaurate with zeolitic molecular sieves. *Applied Catalysis A: General*, 321-328, 2000.

McCracken and Dickson. "Reaction Kinetics of ciclohexanol - AcOH esterification", *Ind. Eng. Chem. Proc. Res. Dev.*, 286-291, 1967.

Minna Hakkarainen and Bo Yin. Oligomeric isosorbide esters as alternative renewable resource plasticizers for PVC. *Journal of Applied Polymer Science*, 2400-2407, 2010.

Niederhauser W. D. and Koroly J. E. Process for the epoxidation of esters of oleic and linoleic acids. *US Patent* 2485160, 1949.

Noureddini H. and Medikonduru V. Glycerolysis of fats and methyl esters. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 419-425, 1997.

Perez-Pariente J., Díaz I., Mohino F. and Sastre E. Selective synthesis of fatty monoglycerides by using functionalised mesoporous catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 173-188, 2003.

Pouilloux Y., Abro S., Vanhove C. and Barrault J. Reaction of glycerol with fatty acids in the presence of ion-exchange resins: Preparation of monoglycerides. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 243-254, 1999.

Rahman M. and Brazel C. S. Ionic liquids: New generation stable plasticizers for poly (vinyl chloride). *Polymer Degradation and Stability*, 3371-3382, 2006.

Rahman M. and Brazel C. S. The plasticizer market: An assessment of traditional plasticizers and research trends to meet new challenges. *Progress in Polymer Science (Oxford)*, 1223-1248, 2004.

Reddy P. S., Sudarsanam P., Raju G. and Reddy B.M. Synthesis of bio-additives: Acetylation of glycerol over zirconia-based solid acid catalysts. *Catalysis Communications*, 1224-1228, 2010.

Saka S. and Isayama Y. A new process for catalyst-free production of biodiesel using supercritical methyl acetate. *Fuel*, 1307-1313, 2009.

Sears J. K. and Darby J. R. The Technology of Plasticizers. *Wiley*, New York, 1982.

Sidney D. Ross and Raynor Linzey. Diisononyl phthalate and epoxy cyclohexylmethyl epoxy cyclohexanecarboxylate. *Patent US 4121275 A*, October 17, 1978.

Soontag N. O. V. Glycerolysis of fats and methyl esters: Status, review and critique. *Journal of the American Oil Chemist Society*, 795-802, 1982.

Prileschajew N., Ber., 42, 4811, 1909.

Swern D., Billien G. N., Findley T. W. and Scanlon J. T. *J. Am. Chem. Soc.*, 67, 1786, 1945.

Swern D., Findley. T. W. and Scaulon J. T. *J. Am. Chem. Soc.*, 67, 412, 1945.

Wilkes, Summers, Daniels, and Berard. *PVC handbook*. Hanser Gardner Pub., Cincinnati, 2005.

Wypych George. *The handbook of plasticizers*. Chem. Tec. publ., Toronto, 2004.

Wolff J. P., Mordret F. X. and Dieffenbacher A. Determination of Triglycerides in Vegetable oils in terms of their partition numbers by high performance liquid chromatography. *International Union of Pure & Appl. Chem.*, 8, 1773-1182, 1991.

**ANEXO A**  
**Técnicas analíticas utilizadas para la caracterización del**  
**producto.**

Análisis Volumétrico

***I.-Acidez:*** es la cantidad de base expresada en miligramos de hidróxido de potasio que se requieren para titular el contenido de ácido presente en 1 g de muestra.

A. Reactivos

1. Agua destilada hervida y fría.
2. Hidróxido de sodio (lentejas grado reactivo).
3. Biftalato de potasio.

B. Soluciones

1. Solvente para acidez: Se prepara una mezcla de alcohol etílico desnaturalizado y acetona en relación 1:1.
2. Fenolftaleína en solución alcohólica: Se disuelve 1g de fenolftaleína en 100 mL de alcohol etílico desnaturalizado.
3. Solución de NaOH 0.1 N: En un matraz balón aforado de 1000 mL pesar 4.3 a 4.5 g de NaOH (lentejas grado reactivo). Agregar 500 mL de agua destilada previamente hervida y fría, agitar vigorosamente y seguir agregando agua hasta aforar a 1 L.

3.1 Valoración

3.1.1 En un matraz erlenmeyer pesar 0.5 g de biftalato de potasio previamente seco (mantenerlo por 2 horas a 150°C), agregar 50 mL de agua hervida y titular con la solución de NaOH anteriormente preparada.

3.1.2 Cálculo de la Normalidad.

$$N_{NaOH} = \frac{W}{(V_{NaOH})(0.20423)}$$

C. Procedimiento

1. En un matraz erlenmeyer de 250 mL pesar la cantidad necesaria de muestra (Nota 1). Agregar 50 mL del solvente para acidez y 0.5 mL de la solución de fenolftaleína, si es necesario calentar un poco para que la muestra se disuelva completamente y enfriar.

Nota 1

Acidez	Peso g
Mayor de 7	4 a 5
Menor de 4	8 a 10
Menor de 2	10 a 15

2. Titular con la solución de NaOH 0.1 N hasta que aparezca un color rosa y permanezca por 20 segundos.

3. Correr un blanco, el cual tiene los 50 mL de solvente para acidez y 0.5 mL de indicador de fenolftaleína y titular de la misma manera que se hizo con la muestra.

D. Cálculos

$$\text{Número Ácido} = \frac{(A - B) * N * 56.1}{W}$$

Dónde:

A = mL de solución de NaOH 0.1 N requeridos para la muestra

B = mL de solución de NaOH 0.1 N requeridos para el blanco

N = Normalidad de la solución de NaOH 0.1 N

W = gramos de muestra usados

**II. Índice de Yodo, Método de Wijs:** es una medida de la insaturación (dobles ligaduras) de grasas y aceites, expresado como número de centigramos de Iodo absorbidos por un gramo de muestra (% de índice de Yodo absorbido).

A. Reactivos

1. Agua destilada hervida y fría.
2. Hexano o ciclohexano GR.
3. Yoduro de potasio GR.
4. Ácido acético glacial GR.
5. Almidón.
6. Tiosulfato de sodio pentahidratado GR.
7. Iodo metálico GR.
8. Ácido clorhídrico concentrado GR.
9. Solución de WIJS (monocloruro de yodo en ácido acético).

B. Soluciones

1. Yoduro de potasio al 15%: Se disuelven 75 g de yoduro de potasio en 500 mL de agua destilada.
2. Solución de almidón al 1%: Se disuelven 1g de almidón en 100 mL de agua destilada. Es necesario primero hacer una pasta con la cantidad de almidón y unas gotas de agua destilada fría. Luego, agregar agua hirviendo y dejar hervir otros 10 minutos. Enfriar y usar.
3. Solución de tiosulfato de sodio 0.1 N.
  - 3.1 En un matraz balón de 1000 mL pesar 25 g de tiosulfato de sodio, agregar 500 mL de agua destilada previamente hervida y fría, agitar vigorosamente y seguir agregando agua hasta aforar a 1 L.
  - 3.2 Valoración
    - 3.2.1 Usando como sustancia patrón  $I_2^0$ .

3.2.2 En un matraz erlenmeyer de 250 mL, pesar en una balanza analítica 6 g de yoduro de potasio, agregar 30 mL de agua destilada hervida y fría, agitar hasta completa disolución. Una vez disuelto pesar con exactitud de 4 dígitos de 0.4 a 0.5 g de  $I_2^0$ . Agitar y poner al abrigo de la luz por 15 minutos. Después de transcurrido el tiempo titular con la solución de tiosulfato de sodio previamente preparada. Cuando el color de la solución en el matraz sea amarillo paja, agregar 1 mL de la solución de almidón y seguir titulado hasta que desaparezca el color oscuro.

#### 4. Cálculo de la Normalidad

$$N_{Tiosulfato \text{ de Sodio}} = \frac{W_{I_2^0}}{0.127 * Vol_{Tiosulfato}}$$

#### C. Procedimiento

1. En un matraz erlenmeyer de 500 mL pesar de 4-5 gotas de aceite (0.2 g).
2. Adicionar 20 mL de hexano o ciclohexano, luego 25 mL de solución de WIJS y agitar.
3. Reposar en la obscuridad 30 minutos.
4. Adicionar 20 mL de yoduro de potasio al 15% y 100 mL de agua destilada.
5. Correr un blanco el cual contiene todas las soluciones excepto la muestra.

#### D. Cálculos

$$\text{Índice de Yodo} = \frac{(V_B - V_M) * N_{Tiosulfato} * 0.127 * 100}{Peso_{Aceite}}$$

Dónde:

$V_M$  = mL de solución de tiosulfato de sodio 0.1 N requeridos para la muestra.

$V_B$  = mL de solución de tiosulfato de sodio 0.1 N requeridos para el blanco.

N= Normalidad de la solución de tiosulfato de sodio 0.1 N.

**III. Determinación del Índice de Yodo en Aceite Epoxidado de Soya, Método de Hanus:** es una medida de la insaturación (dobles ligaduras) de grasas y aceites, expresado como número de centigramos de Yodo absorbidos por un gramo de muestra (% de índice de Iodo absorbido).

A. Reactivos

1. Agua destilada hervida y fría.
2. Hexano o ciclohexano GR.
3. Yoduro de potasio GR.
4. Ácido acético glacial GR.
5. Almidón.
6. Tiosulfato de sodio pentahidratado GR.
7. Iodo metálico GR.
8. Solución de HANUS (monobromuro de yodo en ácido acético).

B. Soluciones

1. Yoduro de potasio al 15%: Se disuelven 75 g de yoduro de potasio en 500 mL de agua destilada.
2. Solución de almidón al 1%: Se disuelven 1g de almidón en 100 mL de agua destilada. Es necesario primero hacer una pasta con la cantidad de almidón y unas gotas de agua destilada fría. Luego, agregar agua hirviendo y dejar hervir otros 10 minutos. Enfriar y usar.
3. Solución de tiosulfato de sodio 0.1 N.
  - 3.1 En un matraz balón de 1000 mL pesar 25 g de tiosulfato de sodio, agregar 500 mL de agua destilada previamente hervida y fría, agitar vigorosamente y seguir agregando agua hasta aforar a 1 L.
  - 3.2 Valoración
    - 3.2.1 Usando como sustancia patrón  $I_2^0$ .

3.2.2 En un matraz erlenmeyer de 250 mL, pesar en una balanza analítica 6 g de yoduro de potasio, agregar 30 mL de agua destilada hervida y fría, agitar hasta completa disolución. Una vez disuelto pesar con exactitud de 4 dígitos de 0.4 a 0.5 g de  $I_2^0$ . Agitar y poner al abrigo de la luz por 15 minutos. Después de transcurrido el tiempo titular con la solución de tiosulfato de sodio previamente preparada. Cuando el color de la solución en el matraz sea amarillo paja, agregar 1 mL de la solución de almidón y seguir titulado hasta que desaparezca el color oscuro.

#### 4. Cálculo de la Normalidad

$$N_{Tiosulfato \text{ de Sodio}} = \frac{W_{I_2^0}}{0.127 * Vol_{Tiosulfato}}$$

#### C. Procedimiento

1. En un matraz erlenmeyer de 250 mL pesar 2 g de muestra.
2. Adicionar 10 mL de hexano o ciclohexano, luego 15 mL de solución de WIJS y agitar.
3. Reposar en la obscuridad 30 minutos.
4. Adicionar 10 mL de yoduro de potasio al 15% y 50 mL de agua destilada.
5. Titular con solución de tiosulfato de sodio hasta un color amarillo paja y adicionar 1 mL de indicador de almidón, seguir titulado hasta que desaparezca la coloración oscura.
6. Correr un blanco el cual contiene todas las soluciones excepto la muestra.

#### D. Cálculos

$$\text{Índice de Yodo} = \frac{(V_B - V_M) * N_{Tiosulfato} * 0.127 * 100}{Peso_{EpoX}}$$

Dónde:

$V_M$  = mL de solución de tiosulfato de sodio 0.1 N requeridos para la muestra.

$V_B$  = mL de solución de tiosulfato de sodio 0.1 N requeridos para el blanco.

N= Normalidad de la solución de tiosulfato de sodio 0.1 N.

***IV. Determinación de la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: medida indirecta del contenido de peróxido en el material.***

A. Reactivos

1. Agua destilada hervida y fría.
2. Hielo
3. Hexano GR.
4. Yoduro de potasio GR.
5. Ácido acético glacial GR.
6. Almidón.
7. Iodo metálico GR.
8. Tiosulfato de sodio pentahidratado GR.
9. Ácido sulfúrico.
10. Ácido acético.

B. Soluciones

1. Solución ácido acético/hexano 1:1: En un vaso de precipitado se mezclan 300 mL de ácido acético con 300 mL de hexano, agitar y guardar en un frasco ámbar.
2. Yoduro de potasio al 15%: Se disuelven 75 g de yoduro de potasio en 500 mL de agua destilada.
3. Solución de almidón al 1%: Se disuelve 1 g de almidón en 100 mL de agua destilada. Es necesario primero hacer una pasta con la cantidad de almidón y unas gotas de agua destilada fría. Luego, agregar agua hirviendo y dejar hervir otros 10 minutos. Enfriar y usar.
4. Ácido sulfúrico al 25%: Se disuelven 250 mL de ácido sulfúrico concentrado en 750 mL de agua destilada, el agua debe encontrarse en baño de hielo, para controlar la exotérmica generada por la adición del ácido al agua. Esta debe adicionarse lentamente.
5. Solución de tiosulfato de sodio 0.1 N.

5.1 En un matraz balón de 1000 mL pesar 25 g de tiosulfato de sodio, agregar 500 mL de agua destilada previamente hervida y fría, agitar vigorosamente y seguir agregando agua hasta aforar a 1 L.

## 5.2 Valoración

5.2.1 Usando como sustancia patrón  $I_2^0$ .

5.2.2 En un matraz erlenmeyer de 250 mL, pesar en una balanza analítica 6 g de yoduro de potasio, agregar 30 mL de agua destilada hervida y fría, agitar hasta completa disolución. Una vez disuelto pesar con exactitud de 4 dígitos de 0.4 a 0.5 g de  $I_2^0$ . Agitar y poner en la obscuridad por 15 minutos. Después de transcurrido el tiempo titular con la solución de tiosulfato de sodio previamente preparada. Cuando el color de la solución en el matraz sea amarillo paja, agregar 1 mL de la solución de almidón y seguir titulado hasta que desaparezca el color oscuro.

## 6. Cálculo de la Normalidad

$$N_{\text{Tiosulfato de Sodio}} = \frac{W_{I_2^0}}{0.127 * Vol_{\text{Tiosulfato}}}$$

## C. Procedimiento

Materia prima  $H_2O_2$ .

1. En un matraz erlenmeyer de 250 mL adicionar 30 mL de solución de  $H_2SO_4$  al 25%.
2. Adicionar de 0.05 g a 0.1 g de  $H_2O_2$  al matraz anteriormente preparado.
3. Adicionar 10 mL de yoduro de potasio al 15% y agitar.
4. Reposar en la sombra 15 minutos.

5. Titular con una solución de tiosulfato 0.1 N hasta un color amarillo paja, agregar 1 mL de almidón como indicador. Continuar titulando hasta que desaparezca el color azul del indicador.

6. Correr por triplicado.

Control de proceso

1. En un matraz erlenmeyer de 250 mL pesar entre 2 y 2.5 g de aceite epoxidado.

2. Adicionar 30 mL de la solución de ácido acético/hexano y agitar hasta completa disolución.

3. Adicionar 10 mL de yoduro de potasio al 15% y agitar.

4. Reposar en la sombra 15 minutos.

5. Titular con una solución de tiosulfato de sodio 0.1 N hasta un color amarillo paja, agregar 1 mL de almidón como indicador. Continuar titulando hasta que desaparezca el color azul del indicador.

D. Cálculos

$$\%H_2O_2 = \frac{V_{Tiosulfato} \cdot N_{Tiosulfato} \cdot 0.017 \cdot 100}{W_{aceite}}$$

Dónde:

$V_{Tiosulfato}$  = mL de tiosulfato de sodio.

N = Normalidad del tiosulfato de sodio 0.1 N.

W = gramos de muestra.

**V. Determinación de Oxirano:** *medida del contenido de anillo oxirano en resinas, grasas y aceites expresado como gramos equivalentes de grupos epoxi por 100g de la resina.*

A. Reactivos

1. Ácido perclórico al 100% GR.
2. Cloruro de metileno GR.
3. Ácido perclórico 0.1 N en ácido acético glacial.
4. Bromuro de tetraetil amonio (cristales anhidros).
5. Indicador cristal violeta.

B. Soluciones

1. Solución de bromuro de tetraetil amonio en ácido acético glacial: Se disuelven 100 g de bromuro de tetraetil amonio en 400 mL de ácido acético glacial al 100% a temperatura ambiente.
2. Indicador cristal violeta al 0.1%: Se disuelven 0.1 g de cristal violeta en 100 mL de ácido acético glacial.
3. Valoración de HClO<sub>4</sub> 0.1 N en ácido acético glacial.

3.1 Pesar de 0.3 a 0.4 g de biftalato de potasio en un matraz de 125 mL. Disolver con aproximadamente 30 mL de ácido acético glacial, calentando si es necesario, o utilizar el equipo de ultrasonido.

3.2 Valoración

$$N_{HClO_4} = \frac{W_{Biftalato}}{Vol_{HClO_4} * 0.20423}$$

C. Procedimiento

1. Pesar de 0.34 a 0.36 g de resina o aceite en un matraz erlenmeyer de 125 mL.
2. Agregar 10 mL de cloruro de metileno o ácido acético glacial al 100%.

3. Adicionar 5 mL de la solución de bromuro de tetraetil amonio y agitar.
4. Agregar 8 gotas de cristal violeta al 0.1%.
5. Titular con ácido perclórico 0.1 N hasta la aparición de un color azul, agitar y agregar gota a gota el ácido perclórico hasta la aparición de un color verde esmeralda.

D. Cálculos

$$\%Oxirano = \frac{V_{HClO_4} * N_{HClO_4} * 1.6}{W_{muestra}}$$

Dónde:

V = mL de solución de ácido perclórico 0.1 N requeridos para la muestra.

N = Normalidad de la solución de ácido perclórico 0.1 N.

W = gramos de muestra usados.