

3610

EPOXIDACION DEL ACEITE DE LINAZA MEDIANTE EL USO DE ACIDO PERACETICO

MA. GUADALUPE CHAVARRIA DIEZ



MEXICO, D. F

1958



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

EPOXIDACION DEL ACEITE DE LINAZA MEDIANTE EL USO DE ACIDO PERACETICO

T E S I S

que presenta para su examen profesional de
QUIMICO

MA. GUADALUPE CHAVARRIA DIEZ

ante la Universidad Nacional Autónoma de México
Escuela Nacional de Ciencias Químicas

INSTITUTO MEXICANO DE INVESTIGACIONES TECNOLOGICAS
SECCION DE QUIMICA ORGANICA

MEXICO, D. F.

1 9 5 8

4- Lab...
6- Graphical
1- Diagrams

*A la memoria de mi madre
Josefina Díez de Chavarría,
con amor y cariño.*

*A mi papacito,
Dr. Roque Chavarría Hernández,
con adoración y respeto.*

*A mis hermanos,
Lic. Roque Chavarría Díez, y
Dr. Agustín Chavarría Díez,
con cariño.*

A mis maestros, con gratitud y respeto.

A mis compañeros y amigos, afectuosamente.

RECONOCIMIENTO

Deseo expresar mi reconocimiento al Departamento de Investigaciones Industriales del Banco de México, S. A., Sección de Educación y Becas, por el apoyo otorgado para la impresión de esta tesis.

A la Dirección y Técnicos del Instituto Mexicano de Investigaciones Tecnológicas y especialmente a la Sección de Química Orgánica, por las orientaciones y facilidades que me brindaron para la realización de este trabajo.

CONTENIDO

Introducción

CAPITULO I. Antecedentes

- A) Aceites secantes vegetales
- B) Aceite de linaza
- C) Epoxidación
- D) Determinación cuantitativa del oxígeno-oxirano

CAPITULO II. Experimentación

- A) Muestra
- B) Determinación de los principales constantes al aceite crudo y epoxidado
- C) Epoxidación

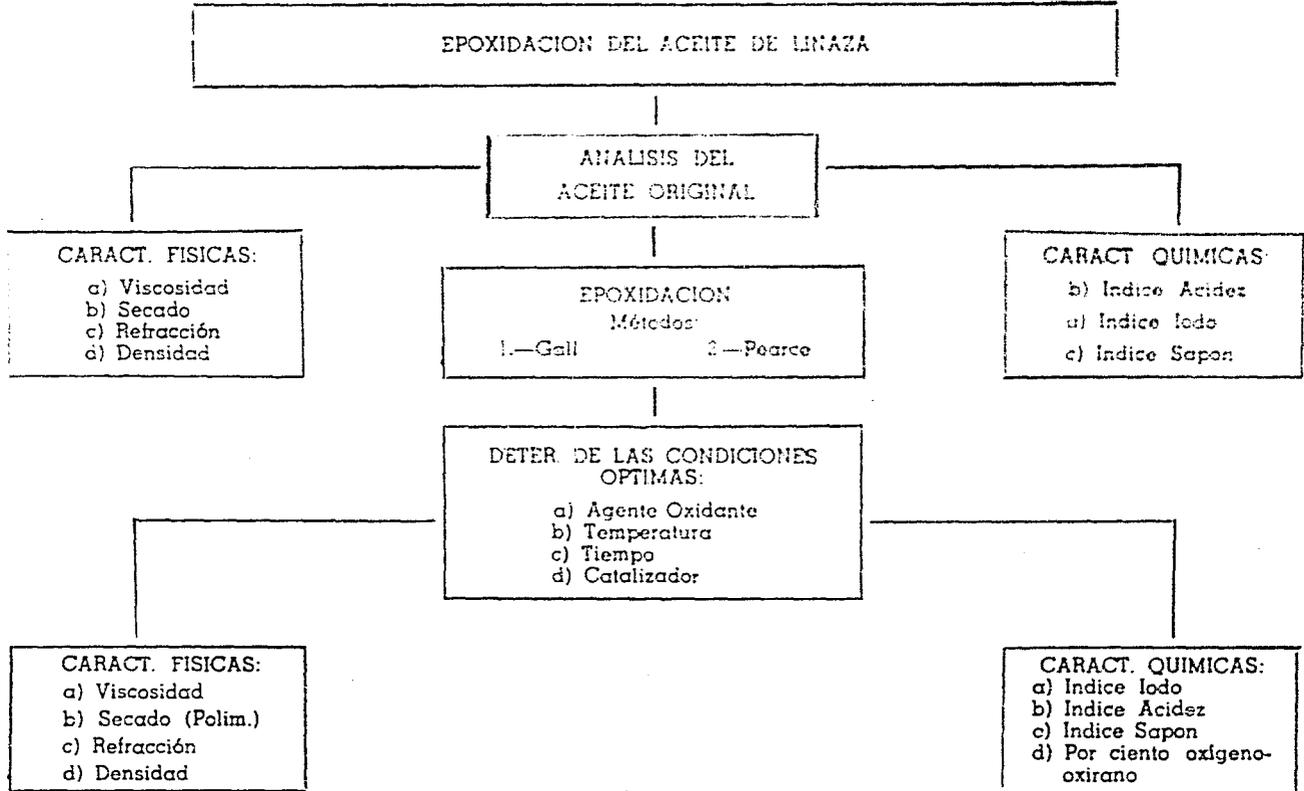
CAPITULO III. Discusión de resultados

CAPITULO IV. Conclusiones

Bibliografía

Apéndice

DIAGRAMA DE INVESTIGACION



INTRODUCCION

Durante los últimos años la industria de pinturas ha alcanzado un gran desarrollo en el país, lo cual ha traído consigo un importante y creciente consumo de aceites secantes que son materia prima esencial para dicha industria. Los aceites secantes que más se producen en México son: el de linaza, el de girasol y el de cacahuananche; la producción de estos aceites es insuficiente para cubrir la demanda actual, por lo que se ha hecho necesario importar dichas materias primas como tales o después de sufrir modificaciones adecuadas.

El aceite de linaza representa la mayor parte de la producción de aceites secantes, sus propiedades físicas son susceptibles de modificación mediante un proceso de oxidación específico llamado de epoxidación, que incrementa principalmente la rapidez de polimerización del aceite.

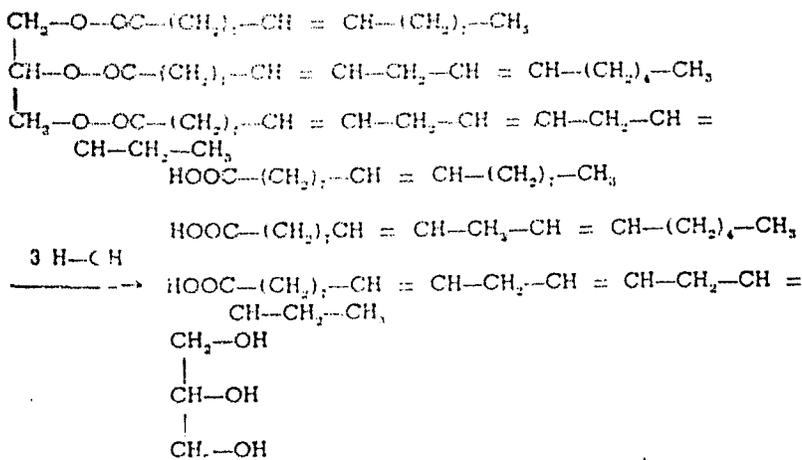
La modificación de las propiedades del aceite de linaza, principalmente en lo que se refiere a poder obtener películas duras y brillantes en un corto tiempo, hace permisible el uso del aceite en la producción de pinturas y barnices de calidad que requieren de este ingrediente modificado.

El estudio de las condiciones de epoxidación de dicho aceite desde el punto de vista del uso de perácidos, en presencia de ciertos catalizadores, reviste pues, aspectos de interés científico e industrial.

I.—ANTECEDENTES

A) ACEITES SECANTES VEGETALES:

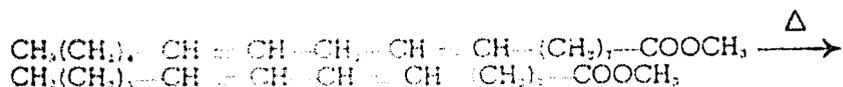
Son compuestos formados por los ésteres de ácidos grasos con alcoholes polihídricos (glicerol). Entre los ácidos constituyentes los más importantes por la posibilidad de fijar átomos y radicales de estructuras diversas son los ácidos no saturados. A continuación se da una composición de un triglicérido conteniendo los ácidos no saturados más comunes (oleico, linoleico y linoléico) y sus productos de descomposición hidrolítica (16).



Ácidos no saturados: Los ácidos no saturados que más abundan en los aceites vegetales son los que contienen 18 átomos de carbono y dos o más dobles ligaduras; estos ácidos se encuentran combinados como glicéridos en los aceites secantes y semi-secantes tales como: los de linaza, perilla, tung, ricino deshidratado, soya, maíz, algodón, azafrán, etc.

La propiedad de mayor importancia de las dobles ligaduras múltiples de estos ácidos es su facilidad para polimerizarse por acción del oxígeno y/o del calor. El mecanismo de polimerización por los dos agentes es bastante diferente (16).

Polimerización Térmica.—Los ácidos grasos o sus ésteres al ser calentados, se combinan (de algunas veces tres moléculas) mediante ligaduras de carbono a carbono para formar dímeros o trímeros. Si el éster es de un ácido de dobles ligaduras conjugadas se supone que la reacción de dimerización puede ser una reacción de Diels-Alder; en el caso de los aceites cuyos ácidos no tienen dobles ligaduras conjugadas, cambian a la estructura conjugada por la acción del calor:



En el caso del aceite de linaza, la polimerización comienza cuando es calentado alrededor de 200°, efectuándose más rápidamente a medida que la temperatura es mayor.

Polimerización Oxidativa.—Los ésteres se combinan unos con otros cuando se sujetan a la oxidación por aire. Los ésteres conjugados reaccionan con el oxígeno, polimerizándose por lo general más rápidamente que los ésteres no conjugados y requieren menos oxígeno para su polimerización. No forman hidroperóxidos en la extensión que lo hacen los ésteres no conjugados. Aún cuando el mecanismo de la polimerización oxidativa no es conocido con precisión, se sabe (16) que los polímeros formados por oxidación de los ésteres de los ácidos no saturados son principalmente dímeros, a veces trímeros y raras veces polímeros superiores.

La teoría química del secado y polimerización de los aceites secantes y resinas puede explicarse brevemente como sigue:

1.—El mecanismo de polimerización por el calor es similar para los diferentes ésteres de los ácidos grasos no saturados. Posiblemente la polimerización por el oxígeno también sea similar en los diferentes ésteres.

2.—El grado de polimerización de los ésteres es proporcional al número de dobles ligaduras.

La reactividad de los ácidos grasos no saturados puede variar en dos aspectos importantes:

1. El número de dobles ligaduras presentes
2. El lugar que ocupan las dobles ligaduras dentro de la molécula.

El secado de un aceite constituye de hecho un proceso de polimerización, en el que intervienen el oxígeno del aire, que principalmente se fija en las dobles ligaduras activándolas (---C---C---),



y posteriormente forma puentes de molécula a molécula de un aceite; la rapidez de secado es directamente proporcional al número de las dobles ligaduras y depende de la posición que guardan entre sí, obteniéndose un mayor grado de polimerización cuando se tienen dobles ligaduras conjugadas.

La influencia de los ácidos grasos no saturados en los aceites secantes es muy importante y tiene el siguiente orden ascendente de importancia:

El ácido oleico tiene sólo una doble ligadura en el carbón 9 y tiene poca actividad secante.

El ácido linoléico tiene dos dobles ligaduras en los carbonos 9 y 12 separadas por un grupo metileno. Es muy activo para polimerizarse por la acción del oxígeno especialmente bajo la acción del calor.

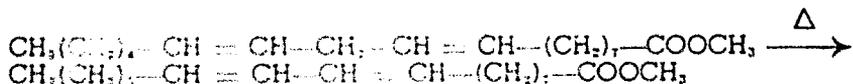
El ácido linoléico conjugado se encuentra en el aceite de ricino deshidratado en proporción aproximada al 25 por ciento (junto con ácido linoléico no conjugado). Las dos dobles ligaduras se encuentran en los carbonos 9 y 11, resultando de ello una mayor velocidad en la polimerización.

El ácido linolénico con tres dobles ligaduras no conjugadas, en los carbonos 9, 12 y 15 es mucho más rápido para polimerizarse que el anterior.

El ácido eleostearico con tres dobles ligaduras conjugadas, en los carbonos 9, 11 y 13 es extremadamente rápido para polimerizarse. Está contenido en el aceite de tung, siendo su constituyente más importante.

La propiedad de mayor importancia de las dobles ligaduras múltiples de estos ácidos es su facilidad para polimerizarse por acción del oxígeno y/o del calor. El mecanismo de polimerización por los dos agentes es bastante diferente (16).

Polimerización Térmica.—Los ácidos grasos o sus ésteres al ser calentados, se combinan (dos o algunas veces tres moléculas) mediante ligaduras de carbón a carbón para formar dímeros o trímeros. Si el éster es de un ácido de dobles ligaduras conjugadas se supone que la reacción de dimerización puede ser una reacción de Diels-Alder, en el caso de los aceites cuyos ácidos no tienen dobles ligaduras conjugadas, cambian a la estructura conjugada por la acción del calor:



En el caso del aceite de linaza, la polimerización comienza cuando es calentado alrededor de 200°, efectuándose más rápidamente a medida que la temperatura es mayor.

Polimerización Oxidativa.—Los ésteres se combinan unos con otros cuando se sujetan a la oxidación por aire. Los ésteres conjugados reaccionan con el oxígeno, polimerizándose por lo general más rápidamente que los ésteres no conjugados y requieren menos oxígeno para su polimerización. No forman hidroperóxidos en la extensión que lo hacen los ésteres no conjugados. Aún cuando el mecanismo de la polimerización oxidativa no es conocido con precisión, se sabe (16) que los polímeros formados por oxidación de los ésteres de los ácidos no saturados son principalmente dímeros, a veces trímeros y raras veces polímeros superiores.

La teoría química del secado y polimerización de los aceites secantes y resinas puede explicarse brevemente como sigue:

1.—El mecanismo de polimerización por el calor es similar para los diferentes ésteres de los ácidos grasos no saturados. Posiblemente la polimerización por el oxígeno también sea similar en los diferentes ésteres.

2.—El grado de polimerización de los ésteres es proporcional al número de dobles ligaduras.

3.—En los aceites que contienen dobles ligaduras conjugadas la polimerización es más rápida que cuando se dispone de dobles ligaduras no conjugadas.

4.—La funcionalidad o capacidad de los aceites secantes para combinarse químicamente con otros compuestos es de dos tipos:

- a) funcionalidad del grupo carboxilo
- b) funcionalidad de las dobles ligaduras.

5.—Si la funcionalidad que deriva de la presencia de dobles ligaduras en los ácidos de aceites secantes se toma como uno, al esterificarse con polialcoholes, la funcionalidad del éster obtenido será igual a la suma de las funcionalidades de los ácidos y alcoholes que reaccionaron, en consecuencia este valor podrá ser superior a dos.

6.—Mientras mayor es la funcionalidad de la doble ligadura de un aceite secante o resina, más rápida y más completa será su polimerización por oxígeno o calor.

7.—La funcionalidad de la doble ligadura puede aumentarse en un aceite secante o resina por dos medios:

- a) Aumentando el número de radicales ácidos secantes por cada molécula en los aceites o resinas, mediante un aumento del número de grupos oxhidrilos del alcohol que se esterifica.

- b) Aumentando el porcentaje de ácidos secantes de los ácidos grasos que esterifican el alcohol.

8.—El grado de polimerización por oxígeno o calor de un aceite secante o resina dependerá de dos factores:

- a) El promedio de funcionalidad de la doble ligadura del éster.
- b) La velocidad inherente de polimerización de los ácidos secantes individuales, la cual es responsable de la funcionalidad de la doble ligadura (16).

B) ACEITE DE LINAZA:

El aceite de linaza se obtiene de las semillas de la planta del lino: *Linum usitatissimum*, la cual es cultivada extensamente en:

Argentina, Canadá, China, India, Estados Unidos, Rusia y otros países. El cultivo del lino para la fibra y para la semilla suele diferir en su técnica de manejo (11).

Clasificación Botánica (10):

Grupo	:	Fanerógamas
Subgrupo	:	Angiospermas
Clase	:	Dicotiledóneas
Subclase	:	Coripétalas
Orden	:	Gruinales
Familia	:	Lináceas
Género	:	Linum

Semilla del lino: Las semillas del lino son planas, ovoides, marcadamente elípticas hacia las extremidades inferiores; se encuentran en cápsulas globulares que contienen cada una 10 semillas. El tamaño varía considerablemente entre las diferentes variedades, siendo las semillas típicas de 3 a 4 mm. de longitud, 2 a 3 mm. de ancho y 0.5 mm. de grosor. El peso de cada semilla se encuentra entre los límites 3 a 9 mg. Las semillas son lisas y brillantes, usualmente de color café y contienen una sustancia mucilaginosa en la cubierta exterior, la cual hace a las semillas pegajosas al mojarse.

Los rendimientos más usuales de semilla varían entre 33 a 43 por ciento del grano secado al aire, con un contenido de humedad de 6 por ciento. El contenido de aceite de una semilla es muy variable ya que depende de varios factores, que incluyen: la madurez de la semilla, la tierra de cultivo y condiciones ecológicas en donde crece la planta.

Características del aceite de linaza: Es un aceite de bajo punto de solidificación, un poco menos viscoso que la mayoría de los aceites vegetales y con un alto índice de iodo. A causa de su no saturación, el aceite reacciona fácilmente con el oxígeno cuando se expone al aire en películas delgadas o cuando es calentado a temperaturas elevadas (fenómeno de polimerización) (4). La viscosidad del aceite aumenta en proporción al grado de polimerización. En algunos países, este aceite se usa ocasionalmente como comestible.

Existe una notable variabilidad en las características y propiedades de aceites procedentes de distintos sitios, especialmente cuando se trata de aceites que provienen de lotes de semilla cosechada o almacenada bajo condiciones que difieran entre sí. Sus índices característicos pueden variar entre los límites dados por la siguiente tabla:

		A.O.C.S.
Índice de Saponificación		188-196
Índice de Iodo (Wijs)		170-204
Índice de Tiocianógeno		96-122
Índice de Hidroxilo		4-10
Índice de Reichert-Meissl		0
No saponificables	por ciento	menor de 1.7
Índice de Refracción a 25°		1.477-1.482
Índice de Refracción a 40°		1.472-1.475
Peso específico 25-25	g./ml	0.924-0.931
Peso específico 15-15	g./ml	0.931-0.938
Punto de solidificación	°C	19-21

Composición del aceite de linaza: Los glicéridos del aceite de linaza tienen principalmente ácidos: oleico, linoleico, linolénico y algunos saturados, teniendo como ácido principal y característico el ácido linolénico. Uno de los hechos más notables concernientes a la composición del aceite de linaza, es la variabilidad en la proporción de los tres principales ácidos grasos que lo integran.

Los ácidos saturados calculados como glicéridos en el total de éstos pueden variar de 16.5 a 68 por ciento. Estos porcentajes pueden determinarse por el método de Bertram. Se encuentra que a un mismo índice de iodo pueden corresponder diferentes porcentajes de los ácidos no saturados, de los cuales el que con más amplitud varía es el ácido linolénico. En general, se ha observado que aceites con un alto índice de iodo contienen mayor cantidad de ácido linolénico, que de ácido oleico. La proporción del ácido linolénico varía de 20.5 a 65.2 por ciento, la del ácido oleico de 11.9 a 42.5 por ciento; la proporción del ácido linoleico presenta una variación más ligera en comparación con la de los ácidos anteriores; su proporción varía de 6.9 a 26.8 por ciento.

La composición promedio del aceite de linaza es la siguiente:

		Por ciento
	Mirístico	0.2
Acidos saturados:	Palmitico	5.4
	Esteárico	3.5
	Aráquico	0.6
	Oleico	19.0
Acidos no saturados:	Linoléico	24.0
	Linolénico	47.0

Refinación: La mayor parte del aceite de linaza producido es vendido y consumido en estado crudo, pero en muchos casos es preferible usar un aceite refinado. Pueden usarse diferentes métodos de refinación, dependiendo del grado de purificación que se requiera.

El simple reposo y decantación del aceite o su filtrado, eliminan parte de las impurezas, especialmente si el aceite ha estado almacenado durante mucho tiempo.

Desengomado: Consiste en una hidratación del aceite crudo; algunas veces se usan con este objeto soluciones diluidas de sales inorgánicas. Una eliminación más completa de las impurezas se lleva a cabo mediante un tratamiento con álcalis o ácidos (4).

La refinación alcalina se refiere a cualquier método de tratamiento del aceite crudo o desengomado con soluciones alcalinas. Los agentes químicos usualmente empleados son: sosa cáustica, silicato de sodio, cal sodada, etc.; usándose separadamente o en combinación, dependiendo del procedimiento y resultados deseados.

En la refinación ácida se usan principalmente ácidos sulfúrico, clorhídrico y fosfórico al igual que soluciones de sales en medio ácido, tales como: cloruro de cinc, fosfato ácido de sodio, etc.

La refinación mediante solventes es relativamente nueva en la industria (12).

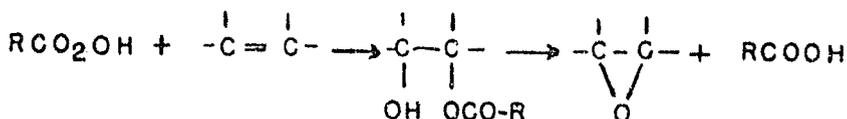
Adulterantes: Algunas veces es adulterado con otros aceites, tales como: de soya, uva, girasol, así como con aceites de pescado y aún con aceites minerales, siendo el aceite de linaza cocido más frecuentemente adulterado que el aceite crudo.

Usos: El aceite obtenido por refinación ácida se usa en la producción de barnices; el obtenido por refinación alcalina se emplea para pinturas, lacas, etc. La mayor parte del aceite se emplea para la fabricación de linoleums, impermeabilizantes, tinta de imprimir y principalmente en pinturas para exteriores, mezclado con plomo rojo y polvo de cinc.

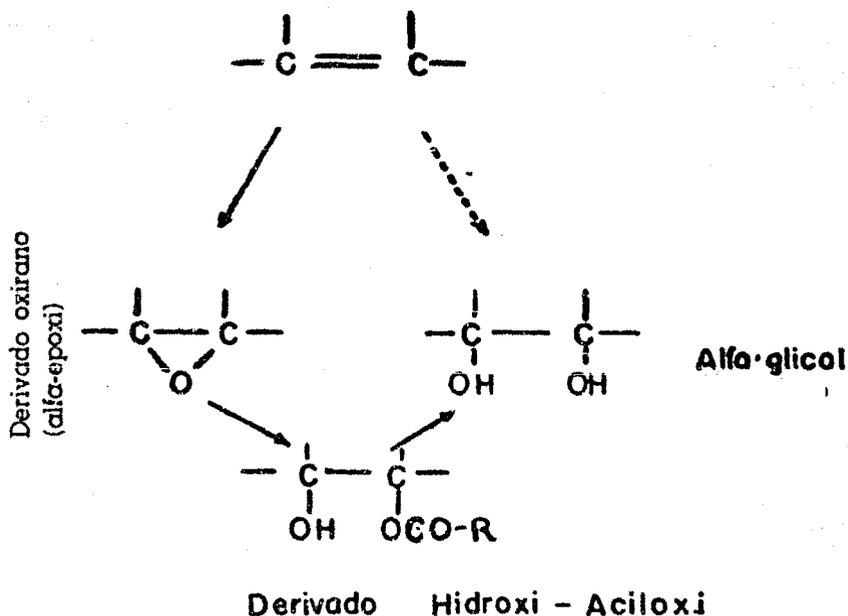
C) EPOXIDACION:

Al oxidar la cadena de carbonos de los ácidos no saturados pueden ocurrir tres fenómenos: que se adicione un átomo de oxígeno, que se adicionen dos grupos oxhidrilos a la ligadura etilénica o bien, que ocurra una división de la molécula en la doble ligadura.

Los ácidos peracético, perbenzoico y monoperftálico forman epóxidos por adición de un átomo de oxígeno a las ligaduras etilénicas. De acuerdo con Böeseken, el proceso comprende la adición de una molécula de perácido, seguida de la eliminación de una molécula de ácido (7):



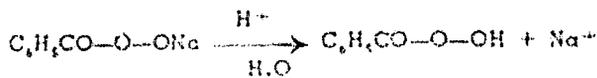
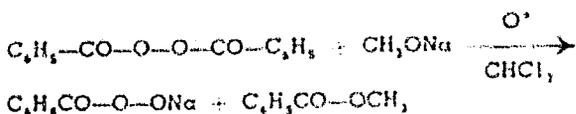
La epoxidación y la hidroxilación pueden representarse esquemáticamente en la siguiente forma:



Los productos de esta reacción varían de acuerdo con las condiciones: a baja temperatura, ligera acidez del medio y tiempos cortos de reacción se favorece la formación del epóxido; variando estas condiciones el anillo oxirano puede romperse formando un compuesto hidroxi-aciloxilado que incluso puede llegar por hidrólisis, a formar un alfa-glicol; éste puede ocasionalmente formarse directamente del compuesto etilénico en determinadas condiciones (8).

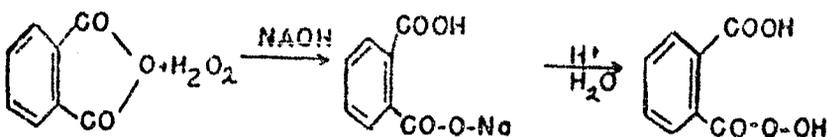
Perácidos usados en la epoxidación.

1.—Acido Perbenzoico: Prieschajew (3) fué el primer investigador que preparó compuestos epoxidados a partir de perácidos orgánicos. El ácido perbenzoico se usa en un solvente orgánico tal como: cloroformo, éter, acetona y es preparado convenientemente a partir del peróxido de benzoilo según la siguiente serie de reacciones:

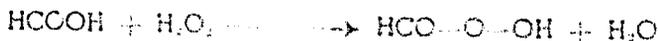


El ácido perbenzoico así producido se extrae con cloroformo, éter o acetato de etilo. Esta solución puede usarse directamente en oxidaciones.

2.—Acido Monoperfáltico: Se prepara mediante la acción del peróxido de hidrógeno alcalino sobre el anhídrido fáltico, seguido por la neutralización y extracción del ácido monoperfáltico libre (3).



3.—Acido Perfórmico: Se prepara a partir de ácido fórmico y peróxido de hidrógeno.

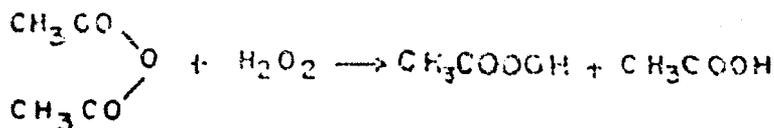


La reacción de este ácido parece ser una reacción general para la hidroxilación de ligaduras etilénicas separadas, ya que no se obtiene ningún compuesto epoxidado (15).

4.—Acido Peracético: Se puede hacer reaccionar ácido peracético previamente obtenido o ácido peracético que se obtiene en el mismo seno de la reacción, en presencia del aceite por oxidar; en este último caso se adiciona un ácido mineral que actúa como catalizador.

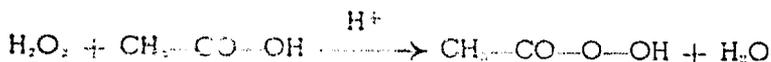
El ácido peracético puede obtenerse:

a) a partir de anhídrido acético y peróxido de hidrógeno en ausencia de catalizador.



b) Smit (5) emplea la misma reacción; pero usando ácido sulfúrico como catalizador; este método tiene como ventaja sobre el anterior, que la concentración obtenida del peróxido de acetilo es generalmente muy baja.

c) Greenspan (9) lo prepara por reacción del ácido acético glacial y peróxido de hidrógeno en presencia de un catalizador ácido.



Cuando se quiere obtener el ácido peracético en el seno de la reacción se cuenta con los métodos siguientes:

Método de Gail (6). Emplea peróxido de hidrógeno (al 50 por ciento), el cual es agregado a una solución de ácido acético y ésteres de ácidos grasos no saturados en presencia de ácido sulfúrico como catalizador (al 50%). Los rendimientos óptimos de compuestos epoxidados se obtienen empleando una relación molar de 0.55 de ácido acético a 1.1 de la no saturación etilénica (equivalente olefínico calculado a partir del índice de iodo), en presencia de un solvente inerte (benceno). El tiempo de reacción varía de 8 a 14 horas, obteniéndose tiempos de reacción cortos (5-6 horas) con el uso de un exceso de peróxido de hidrógeno. Los rendimientos del éster epoxidado varían de 70 a 85 por ciento.

Otros catalizadores empleados son: trifluoruro de boro, ácido nítrico, ácido para-toluen-sulfónico, ácido etanol sulfónico, resina cambiadora de cationes (tipo sulfónico); obteniéndose los mejores resultados con los dos últimos.

Método de Pearce (14): Se lleva a cabo la epoxidación de poliésteres no saturados empleando peróxido de hidrógeno (al 50 por ciento), ácido acético y como catalizador una resina cambiadora de cationes del tipo ácido divinil-estirén-bencén-sulfónico, en su for-

ma ácida y deshidratada. El tiempo de reacción es de 2 horas aproximadamente. Mediante este método se logró la obtención de productos claros y transparentes debido a la propiedad deshidratante de la resina cambiadora de cationes anhidra.

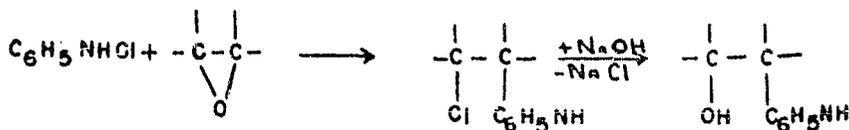
Considerando lo anterior respecto al uso de diferentes perácidos para la epoxidación de ácidos grasos no saturados, se encuentra que la epoxidación mediante el ácido peracético proporciona un método sencillo y económico para la preparación de grandes cantidades de compuestos epoxidados; en cambio, el ácido perbenzoico y monoperoftálico, extensamente usados en epoxidación no tienen estas ventajas. De los métodos citados que usan ácido peracético, los mejores son los de Gall y de Pearce (6, 14).

D) DETERMINACION CUANTITATIVA DEL OXIGENO-OXIRANO:

Para esta determinación se han desarrollado una gran variedad de métodos indirectos, los cuales se pueden clasificar en los grupos siguientes:

- a) Adición de ácido clorhídrico disuelto en éteres, piridina, agua o alcoholas.
- b) Reacción con aminas.
- c) Hidratación de los grupos epoxidados.
- d) Reacción con sulfito de sodio, tiosulfato de sodio, derivados alcalinos de tioles, ácido sulfhídrico e hidrosulfuros alcalinos.
- e) Reacción con clorhidrato de anilina en ácido acético glacial y titulación de la anilina liberada.

El método seguido en este estudio fué el que usa clorhidrato de piridina (1). La reacción que se lleva a cabo es la siguiente:



II.—EXPERIMENTACION

Se procedió a efectuar la parte experimental del presente trabajo en la siguiente forma:

A) MUESTRA.

La materia prima con que se contó en este estudio fué aceite crudo comercial obtenido en el mercado. Con objeto de contar con muestras representativas para los análisis y pruebas, el recipiente fué agitado por largo tiempo antes de tomar muestra.

B) DETERMINACION DE LAS PRINCIPALES CONSTANTES DEL ACEITE CRUDO Y EPOXIDADO.

Las constantes que se consideraron importantes para este estudio son:

1.—**Indice de Iodo:** Es una medida de la no saturación de las grasas y aceites, está expresado en términos del número de centigramos de iodo fijados por gramo de muestra (por ciento de iodo fijado). Se siguió el método oficial: Cd 1-25 (1).

Al epoxidar un aceite, las dobles ligaduras de sus ácidos grasos no saturados forman anillos oxiranos, por lo que el índice de iodo decrece en relación inversa al grado de epoxidación.

2.— **Indice de Saponificación:** Es el número de miligramos de hidróxido de potasio necesarios para saponificar un gramo de muestra y es una medida relativa del peso molecular medio de los ácidos grasos en una muestra dada.

El índice de saponificación varía en relación inversa al tamaño de la molécula del ácido graso, esta determinación ayuda

a controlar que la oxidación no ha llegado a romper la molécula de los ácidos grasos. El método oficial seguido fué: Ka 8-48 (1).

3.—**Índice de Acidez:** Es el número de miligramos de potasa requeridos para neutralizar los ácidos libres en un gramo de muestra

El contenido de ácidos grasos libres en un aceite influye principalmente en la viscosidad, tixotropía y en sus propiedades para aplicación en pinturas. Si el aceite ha sido lavado suficientemente para eliminar el ácido adicionado, la determinación de este índice nos permite constatar si la epoxidación ha llegado a romper la molécula del ácido graso. El método oficial seguido es: Ka 2-47 (1).

4.—**Viscosidad:** Tiene una gran influencia en las propiedades del aceite para su aplicación en pinturas, manufactura de barnices, etc. Se determinó mediante el viscosímetro universal Saybolt (Gráfica 5).

5.—**Tiempo de Secado:** La principal característica de un aceite secante es la facilidad para polimerizarse cuando se expone al aire (Gráfica 6)

Por lo tanto, la medida de esta propiedad es una de las pruebas más significativas que se pueden determinar a un aceite secante. El método seguido fué: D 555-54 (2).

6.—**Densidad:** Se usa como método de control en la manufactura de aceites sopladados (oxidación por corriente de aire), ya que el aumento en la densidad es proporcional al aumento de oxígeno absorbido.

Al epoxidar el aceite se introduce oxígeno en la molécula de los ácidos grasos no saturados, por lo tanto, la densidad deberá ir en aumento en proporción al oxígeno introducido. El método oficial seguido fué: Ka 5-47 (1).

7.—**Índice de Refracción:** La determinación de este índice se realizó para investigar si hay alguna relación con la epoxidación. Los resultados obtenidos no guardan una relación uniforme con el grado de epoxidación (1).

Todos los resultados de estas determinaciones se encuentran en la Tabla IV).

C) EPOXIDACION:

Para la epoxidación del aceite se escogieron los métodos de Gall (6) y de Pearce (14) que preparan el ácido peracético en el seno de la reacción considerando que son los más rápidos y efectivos.

Método de Gall (6): En un matraz de tres bocas Pyrex equipado con un condensador de reflujo, termómetro, agitador mecánico y tubo de adición, se pusieron 200 g. de aceite al que se adicionaron 40 g. de benceno, 33 g. de ácido acético glacial y 100 g. de resina cambiadora de cationes, deshidratada en su forma ácida (Dowex 50-x8); después de mezclar durante un período de dos horas, se adicionaron en aproximadamente media hora 93.5 g. de peróxido de hidrógeno al 40 por ciento, a una temperatura de 50°. Esta mezcla se calentó a 60° y se mantuvo a esta temperatura durante un período de 12 a 14 horas.

Después del tratamiento anterior la mezcla se filtró en un embudo Buchner para separar la resina, se pasó a un embudo de separación para eliminar la parte acuosa. La parte aceitosa se lavó repetidas veces con una solución de sulfato de sodio al 10 por ciento para eliminar el ácido acético hasta lograr que no dé reacción ácida con papel indicador. El benceno y la humedad se eliminaron en la estufa de vacío a 60° y una presión absoluta de 90-100 mm. de mercurio.

Método de Pearce (14): El aparato que se empleó es análogo al anterior. Se agregaron 30 g. de ácido acético glacial a 100 g. de resina (Dowex 50-x8), en tal forma que la resina quedara completamente empapada por el aceite. A la temperatura del laboratorio se agregó una solución de 260 g. de aceite en 260 g. de benceno agitando perfectamente. Durante 45 a 60 minutos se adicionaron 93.5 g. de peróxido de hidrógeno al 40 por ciento aumentando la temperatura lentamente hasta 60° y manteniéndola durante dos horas. La separación y purificación de la mezcla se efectuó en la misma forma seguida en el método anterior.

La recuperación de la resina se efectúa lavando 2 ó 3 veces con éter etílico para eliminar el aceite remanente; se trata cuando menos seis veces con cantidades en exceso de ácido clorhídrico.

drico 4N. La forma ácida de la resina es lavada con agua destilada y filtrada en un embudo Buchner hasta que el filtrado esté libre de cloruros; después se seca en la estufa de vacío durante 16 horas a 80-85°.

Determinación de las condiciones óptimas de epoxidación:

1.—Agente Oxidante: El peróxido de hidrógeno se analizó por iodometría (13) y se obtuvo una concentración de 40 por ciento considerando que tanto para el proceso de Gall, como para el de Pearce se requiere una concentración de 50 por ciento, se hizo necesario adicionar una mayor cantidad de peróxido de hidrógeno para lograr así la cantidad de oxígeno necesaria para la reacción.

Tomando como base la composición promedio de los ácidos grasos no saturados del aceite original se calculó el oxígeno teórico máximo que se puede adicionar al aceite.

La relación entre el oxígeno teórico y el oxígeno adicionado después de la reacción, nos proporciona el rendimiento del proceso.

Como se expresa en las Tablas I y II el rendimiento que se obtuvo, dependió en alto grado de las condiciones de trabajo siendo desde 0.9 a 25°, 6.9 a 40°, 14.6 a 60° hasta 56.5 por ciento a 60-70°, cuando se trabajó empleando exceso conveniente de oxidante y temperatura baja (60°) al principio y ligeramente superior (70°) al final de la reacción.

Cálculos:

Peso molecular del ácido oleico	282	:	10	por ciento
Peso molecular del ácido linoleico	280	:	35.5	por ciento
Peso molecular del ácido linolénico	278	:	40	por ciento
282 — 16	260 — 32		278 — 48	
10 — x	35.5 — x'		40 — x''	
x	oxígeno requerido por el ácido oleico		0.56	
x'	oxígeno requerido por el ácido linoleico		4.05	
x''	oxígeno requerido por el ácido linolénico		6.90	
	Por ciento de oxígeno teórico		11.50	

Para determinar el exceso de peróxido de hidrógeno necesario para obtener el rendimiento óptimo se hicieron pruebas con los siguientes excesos de reactivo: 0, 15, 30 y 50 por ciento. El mejor rendimiento se obtuvo con un 15 por ciento de exceso (Tabla III, Gráfica 4)

2- Variación de la Temperatura. Las experiencias se realizaron a diferentes temperaturas 25, 40, 60, 80 y 60-70°. En las cuatro primeras se mantuvo la temperatura indicada durante todo el tiempo de reacción; en el caso de la reacción que se desarrolla a una temperatura de 60-70° se efectuó en la siguiente forma: las primeras tres cuartas partes del tiempo total de reacción, se mantuvo la temperatura a 60°, la última cuarta parte a 70° (ver Tabla I, Gráfica 1)

3- Variación del Tiempo. Las epoxidaciones se efectuaron a: 1, 2, 4, 6 y 14 horas. Los mejores resultados se obtuvieron a 1 hora (Tabla II, Gráfica 2)

4- Variación del Catalizador. Las experiencias se efectuaron con 10, 30 y 50 por ciento de resina (Dowex 50-x8) sobre muestra de aceite. El mejor rendimiento se obtuvo con 50 por ciento de resina (Tabla III, Gráfica 3).

Al aceite epoxidado se le hicieron las mismas determinaciones que al aceite original, determinándose además el porcentaje de oxígeno-oxirano para saber el grado de epoxidación efectuada. Para esta última determinación se siguió el método oficial: Cd 9-56 (1).

Todas las pruebas se hicieron por duplicado empleando dos diferentes cantidades de muestra (30 y 100 g.). Los resultados obtenidos se encuentran resumidos en la Tabla IV.

III.—DISCUSION DE RESULTADOS

Las variables que intervienen principalmente en la epoxidación de aceites son: concentración de oxidante y catalizador, temperatura y tiempo de reacción. Estas variables se encuentran íntimamente ligadas entre sí, por lo que al variar una de ellas, las demás se ven afectadas; es por lo tanto de interés encontrar la tendencia de variación de cada variable, manteniendo constantes las demás y señalar en esta forma las condiciones óptimas de operación en la epoxidación del aceite de linaza.

De acuerdo con la temperatura que se observe en la epoxidación del aceite de linaza puede verse favorecida la formación del compuesto epoxidado o su descomposición en productos hidrolizables. Los resultados indican (Tabla I, Gráfica 1) que a la temperatura de 50° la formación del epóxido se ve favorecida. Por otra parte el tiempo requerido para la epoxidación es considerablemente reducido si se mantiene la temperatura de 60° en la primera fase de la reacción - llevándola a 70° en la fase final (ver Tabla II, Gráfica 2).

La velocidad de epoxidación se encontró (Tabla III, Gráfica 3) directamente proporcional a la cantidad de resina catalizadora y siendo la recuperación y reactivación de ésta relativamente sencilla, se consideró conveniente su empleo en una cantidad de 50 por ciento sobre el peso del aceite.

En la preparación del ácido peracético en el seno del aceite (procedimiento utilizado en este estudio), se encontró necesario emplear un ligero exceso de 15 por ciento sobre la cantidad estequiométrica requerida de agente oxidante (peróxido de hidrógeno). Excesos mayores de agente oxidante no logran aumentar la epoxidación (ver Tabla III, Gráfica 4).

Entre las propiedades del aceite de linaza que no varían considerablemente con la epoxidación se encuentran el índice de acidez y el índice de refracción, en cambio el índice de iodo, la densidad, la viscosidad y el tiempo de secado son alterados considerablemente como puede apreciarse en los resultados de la Tabla IV y Gráficas 5 y 6

La Gráfica 5 señala el incremento de la viscosidad con la epoxidación. Este incremento de viscosidad toma una forma asintótica con valores mayores de 9 por ciento del radical oxirano.

La propiedad secante de los aceites se debe principalmente a una polimerización originada por la oxidación que sufre la doble ligadura de los ácidos grasos. La epoxidación inicia la oxidación de las dobles ligaduras, por lo cual disminuye considerablemente el tiempo de secado. Con el aceite de linaza empleado en este estudio se logró disminuir el tiempo de secado en un 76 por ciento.

Los rendimientos obtenidos (55 por ciento) fueron relativamente bajos en comparación con los reportados en la literatura (70 a 85 por ciento), debido al empleo de aceite de linaza crudo, el cual contiene gomas y resinas que bajan el rendimiento y consumen reactivos.

IV.—CONCLUSIONES

El aceite de linaza crudo puede ser epoxidado con cierta facilidad, mejorando notablemente sus cualidades secantes. Al epoxidar el aceite de linaza aumenta marcadamente su viscosidad y el tiempo de secado disminuye en un 75 por ciento, incrementando su aplicación en la industria de pinturas, barnices, etc.

BIBLIOGRAFIA

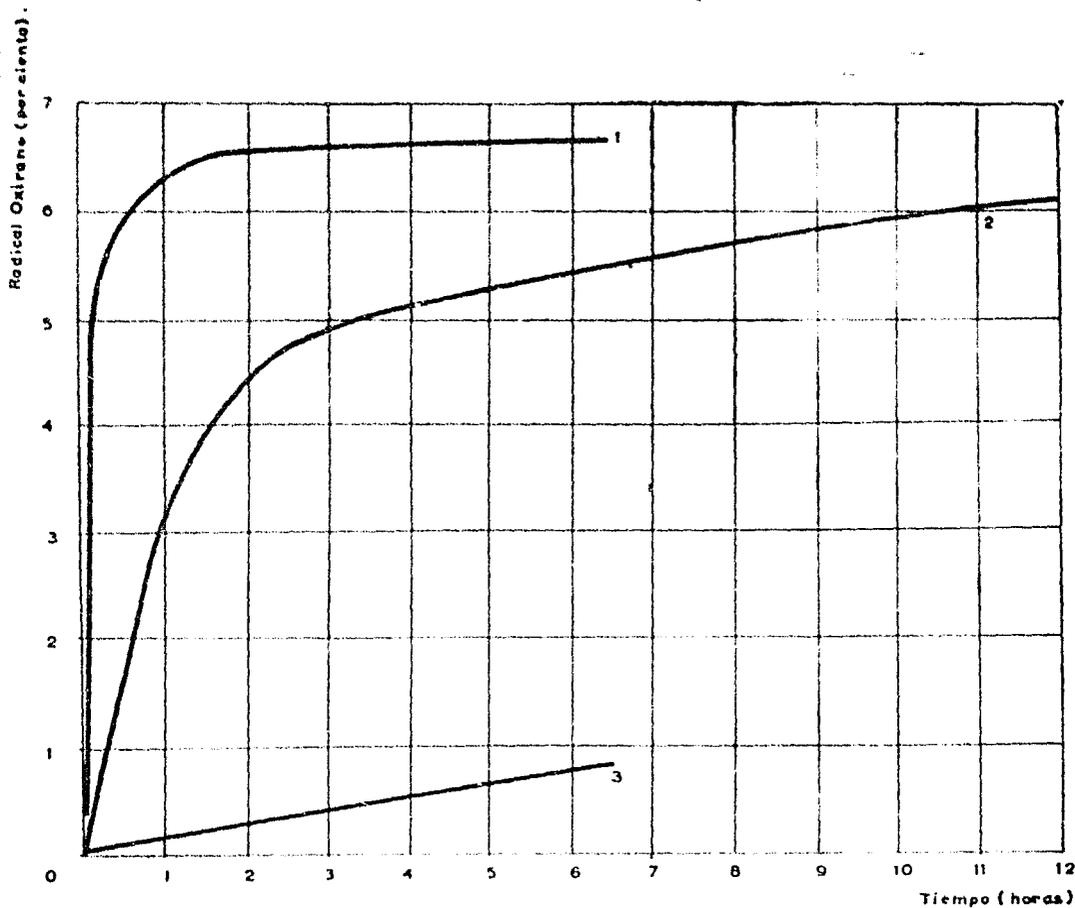
- 1.—"Official and Tentative Methods of the American Oil Chemist's Society"
Cd 1-25, Cd 9-56, Ka 2-47, Ka 5-47, Ka 8-48 (1945-1950), Chicago, Ill.
- 2.—"Book of American Society of Testing Materials", D 555-54 (1955), Philadelphia
- 3.—Earl, E. R.
"Advanced Organic Chemistry", pág. 531 (1954)
Prentice Hall, Inc., N. Y.
- 4.—Eckey, E. W.
"Vegetable Fats and Oils" págs. 534-44 (1943)
Reinhold Publishing Corp., N. Y.
- 5.—Findley, T. W., Swern, D. y Scanlan, J. T.
"Epoxidación de materiales grasos no saturados con ácido peracético y
solución de ácido acético glacial"
J. Am. Chem. Soc., **67**, 412 (1945)
- 6.—Gall, J. R. y Greenspan, F. P.
"Compuestos epoxidados a partir de ácidos grasos no saturados"
Ind. Eng. Chem., **47**, 147 (1955)
- 7.—Gilman, H.
"Organic Chemistry", págs. 634-35 (1949)
John Wiley & Sons, Inc., N. Y.
- 8.—Greenspan, F. P. y Gall, J. R.
"Plasticantes de ésteres de ácidos grasos epoxidados"
Ind. Eng. Chem., **45**, 2722 (1953)
- 9.—Greenspan, F. P.
"La preparación conveniente de perácidos"
J. Am. Chem. Soc., **68**, 907 (1946)

- 10.—Heerman, P.
"Tecnología Química de los Textiles", pág. 27 (1925)
Editor Gustavo Gili, Barcelona
- 11.—Jamieson, G. S.
"Vegetable Fats and Oils", págs. 263, 271, 275 (1943)
Reinhold Publishing Corp. N. Y.
- 12.—Kantor, M.
"Refinación de los Aceites Secantes"
J. Am. Oil Chem. Soc., 27, 455 (1952)
- 13.—Orozco, D. F.
"Análisis Químico Cuantitativo", pág. 347 (1949)
Editorial Porrúa, México
- 14.—Pearce, J. W. y Kawa, J.
"Epoxidación de poliésteres del ácido tetrahidrotálico y resinas alquí-
licas"
J. Am. Oil Chem. Soc., 33, 221 (1956)
- 15.—Swern, D., Billen, G. N., Findley, T. W. y Scanlan, J. T.
"Hidroxilación de materiales grasos mono-no-saturados con peróxido de
hidrógeno"
J. Am. Chem. Soc., 67, 1786 (1945)
- 16.—Wheeler, D. H.
"La Química de los Aceites Secantes"
J. Am. Oil Chem. Soc., 27, 440-44 (1952)

APENDICE

GRAFICA N° 2

TIEMPO vs. RADICAL OXIRANO (por ciento)



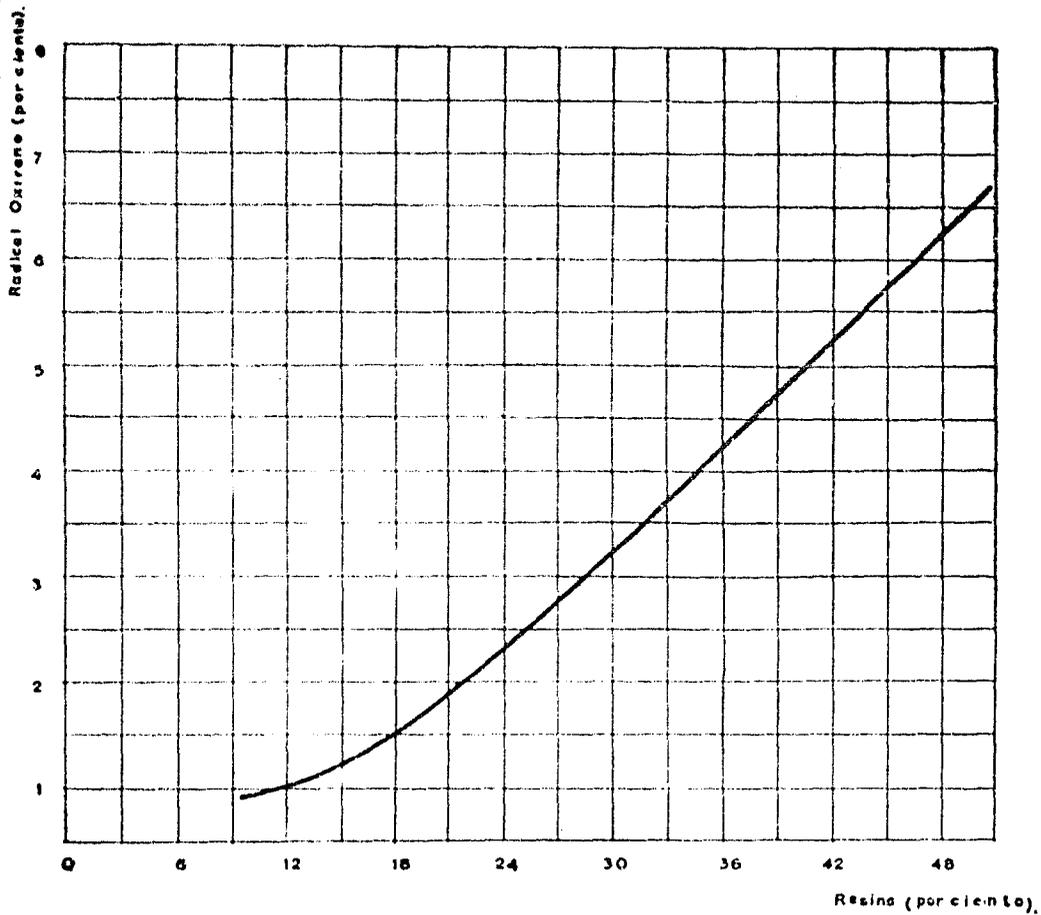
1.—15% exceso de H_2O_2 (exceso calculado sobre la cantidad estequiométrica) a $60-70^\circ$.

2.—15% exceso de H_2O_2 a 60° .

3.—Sin exceso de H_2O_2 a 60°

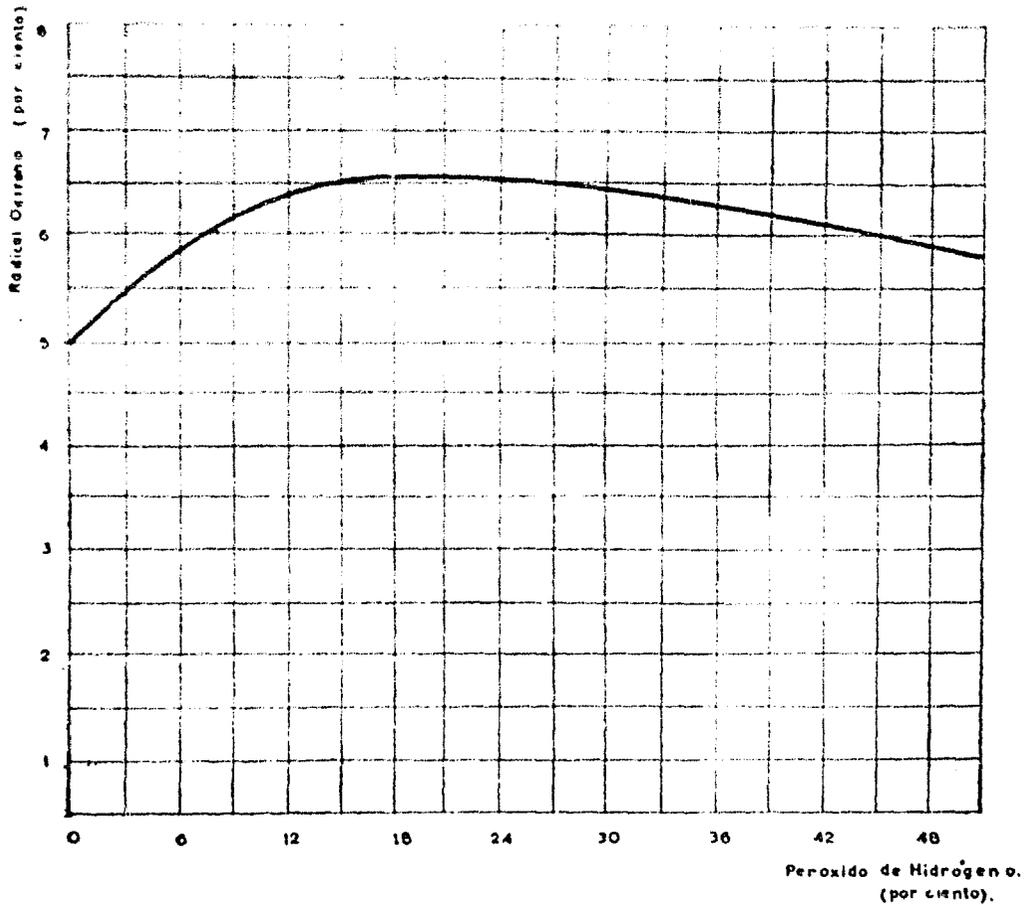
GRAFICA N° 3

CATALIZADOR (por ciento) vs. RADICAL OXIRANO (por ciento)



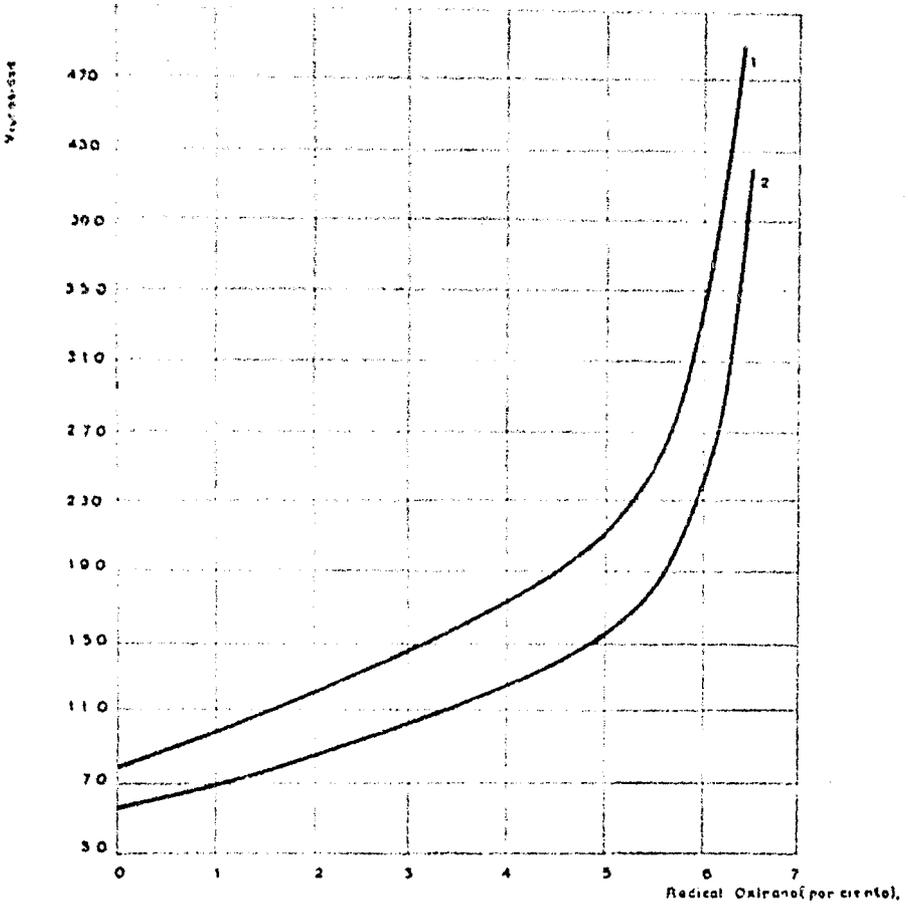
GRAFICA N° 4

EXCESO de H₂O₂ (por ciento) vs RADICAL OXIRANO (por ciento)



GRAFICA N° 5

VISCOSIDAD vs. RADICAL OXIRANO (por ciento)



1.---A 25° C.

2.--- A 30° C.

GRAFICA N° 6

TIEMPO DE SECADO vs. RADICAL OXIRANO (por ciento)

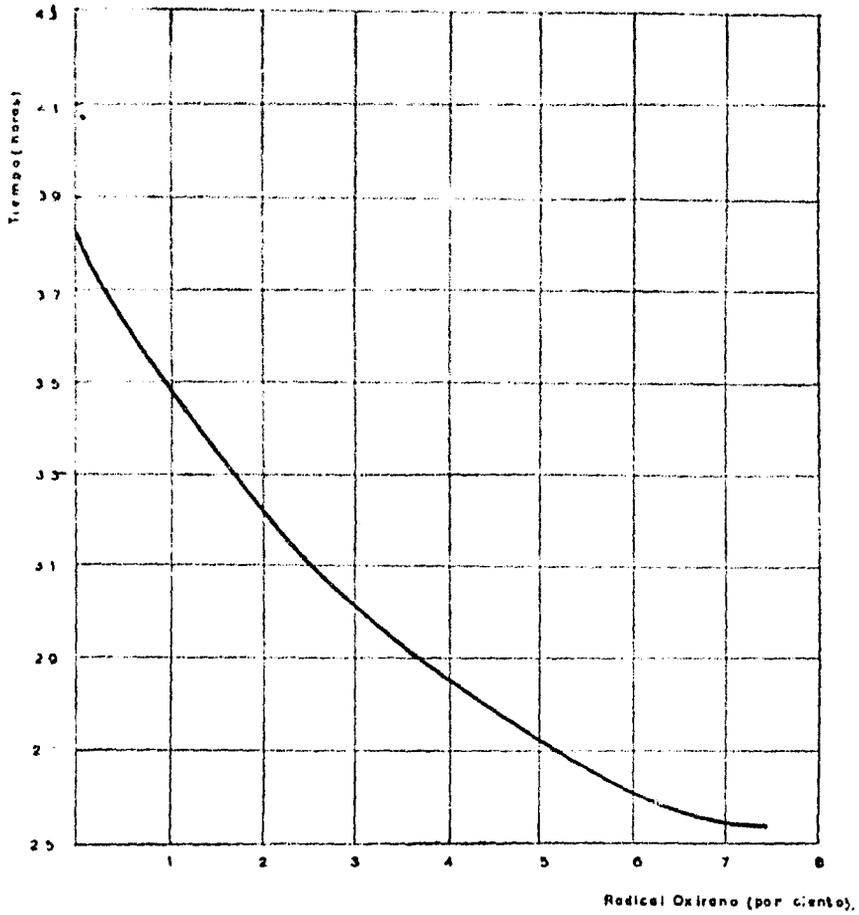


TABLA I

EFEECTO DE LA VARIACION DE LA TEMPERATURA EN LA EPOXIDACION

Utilizando: a) 50 por ciento de resina Dowex 50-X3.

b) 16.5 por ciento de ácido acético glacial como reactivo.

Prueba	Exceso de peróxido de hidrógeno	Temperatura	Tiempo	Índice de Iodo	Índice de Acidez	Radical Oxirano Oxígeno adicionado	Rendimiento	Grupo Epóxido	Equivalente Epóxido
	%	°C	horas			%	%	1/100 g	
1	0	25	14	190.3	.8	1	9	.006	16666
2	0	40	14	154.3	.7	8	6.9	.050	2000
3	0	60	14	149.6	.9	17	14.6	.110	900
4	0	80	14	145.1	17	1.3	11.3	.080	1250

¹ Exceso de peróxido de hidrógeno calculado sobre la cantidad estequiométrica necesaria para la formación de ácido paracético.

² Está dado en relación a la cantidad teórica de oxígeno (115 calculada a partir de la composición promedio de los ácidos grasos no saturados) que puede adicionarse en la ligadura etilénica.

TABLA II

EFFECTO DE LA VARIACION DEL TIEMPO Y EL PORCIENTO DE PEROXIDO DE HIDROGENO

Utilizando: a) 50 por ciento de resina Dowex 50-X8.

b) 16.5 por ciento de ácido acético glacial.

Prueba	Exceso de peróxido de hidrógeno ¹ %	Temperatura °C	Tiempo horas	Indice de Iodo	Indice de Acidez	Radical Oxígeno adicionado %	Oxirano Rendimiento ² %	Grupo Epóxido 1/100 g	Equivalente Epóxido
5	0	60	1	169.7	.7	.30	2.6	.02	5000
6	0	60	4	147.3	.8	.50	4.3	.03	3300
7	0	60	6	158.6	.7	.90	7.8	.05	2000
8	15	60	1	103.3	.5	3.00	26.0	.18	555
9	15	60	2	102.5	.3	4.60	38.2	.28	357
10	15	60	14	61.3	.7	6.10	52.8	.38	263
11	15	60-70	1	24.7	.6	6.35	55.2	.39	256
12	15	60-70	2	10.6	.3	6.40	55.6	.40	250
13	15	60-70	4	17.4	.3	6.45	56.0	.40	250
14	15	60-70	6	8.4	.6	6.60	56.5	.40	250

¹ Exceso de peróxido de hidrógeno calculado sobre la cantidad estequiométrica necesaria para la formación de ácido paracético.

² Está dado en relación a la cantidad teórica de oxígeno (11.5 calculada a partir de la composición promedio de los ácidos grasos no saturados) que puede adicionarse en la ligadura etilénica.

TABLA III

EFFECTO DE LA VARIACION EN LAS PROPORCIONES DE RESINA
Y PEROXIDO DE HIDROGENO

Utilizando: 16.5 por ciento de ácido acético glacial.

Prueba	Resina Dowex 50-X8 %	Exceso de peróxido hidrógeno ¹ %	Tempera- tura °C	Tiempo horas	Índice de Iodo	Índice de Acidez	Radical Oxígeno adicionado %	Oxirano Rendi- miento: %	Grupo Epóxido 1/100 g	Equiva- lente Epóxido
15	10	15	60-70	2	75.6	.6	.9	7.8	.05	2000
16	30	15	60-70	2	62.1	.6	3.2	27.8	.20	500
17	50	0	60-70	2	11.1	.9	4.9	42.6	.30	333
12	50	15	60-70	2	10.6	.3	6.4	55.5	.40	250
18	50	30	60-70	2	8.8	.7	5.6	51.3	.30	277
19	50	50	60-70	2	11.7	.7	6.1	52.8	.40	263

¹ Exceso de peróxido de hidrógeno calculado sobre la cantidad estequiométrica necesaria para la formación de ácido paracético.

² Está dado en relación a la cantidad teórica de oxígeno (11.5 calculado a partir de la composición promedio de los ácidos grasos no saturados) que puede adicionarse en la ligadura etilénica.

TABLA IV

RELACION DE LAS CARACTERISTICAS FISICAS Y QUIMICAS EN LA EPOXIDACION

Utilizando: 16.5 por ciento de ácido acético glacial.

Prueba	Indice de Iodo	Indice de Acidez	Oxígeno adicionado %	Rendimiento ¹ %	Densidad g/ml	Viscosidad a 25 °C Cp	Indice de Retracción	Tiempo de secado ² horas	Disminución del tiempo de secado %
Original	195.5	1.1	0	0	.9245	50.4	1.4790	38	62
5	169.7	0.7	.3	2.6	.9267	65.9	1.4820	38	62
4	145.1	1.7	1.3	11.3	.9414	98.8	1.4858	34	65
8	103.3	0.5	3.0	26.0	.9612	154.7	1.4843	30	70
18	8.8	0.7	5.6	51.3	.9810	240.3	1.4820	29	71
12	10.6	0.3	6.4	55.6	.9920	441.4	1.4800	26	74
14	8.4	0.6	6.6	56.5	.9924	496.2	1.4798	25	74

¹ Está dado en relación a la cantidad teórica de oxígeno (11.5 calculada a partir de la composición promedio de los ácidos grasos no saturados) que puede adicionarse en la ligadura etilénica.

² Se adicionó .1 por ciento de nftenato de plomo (acelerador comúnmente empleado en la industria).