



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
ZARAGOZA**

**ANÁLISIS DE LA RUTA DE OBTENCIÓN DE
ERUCAMIDA A PARTIR DE ÁCIDO ERÚCICO**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:

ADRIANA BERENICE ABUNDIS HERNANDEZ

ASESOR: Dr. M. JAVIER CRÚZ GÓMEZ

**ASESOR TÉCNICO: Dr. NÉSTOR N. LÓPEZ
CASTILLO**



MÉXICO D.F

2010



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.

DEDICATORIAS

HOY ES UN DIA ESPECIAL POR QUE HACE SEIS MESES DIOS ME TOMO DE SU MANO Y ME MOSTRO QUE YO SOY LO QUE EL ME A PERMITIDO SER Y TODO SE LO DEBO A ÉL.

POR ESE MOTIVO SE LA DEDICO PRIMERO A MI PAPI DIOS, GRACIAS POR SER TU MI LUZ EN EL CAMINO Y EN LA OSCURIDAD.

EN SEGUNDO LUGAR A MI ABUELITO ADRIAN HERNÁNDEZ MUEDANO POR INSPIRARME A SUPERARME A MIS 7 AÑOS CUANDO NOS SEPARAMOS FISICAMENTE, TE LLEVO EN MI CORAZÓN Y TE AMO.

EN TERCER LUGAR A MI AMADO VICTOR HUGO LARA BORJA POR APOYARME E INSPIRARME DURANTE LOS OCHO AÑOS QUE PASAMOS JUNTO GRACIAS POLLITO POR FORMAR UNA FAMILIA CONMIGO, POR TODO LO VIVIDO EN ESE TIEMPO AHORA YA NO ESTAMOS JUNTOS FISICAMENTE PERO FORMAS PARTE DE MI SER NUNCA TE OLVIDARE ERÉS LO MÁS HERMOSO DE MI PASADO TE AMARE SIEMPRE.

Y POR ÚLTIMO Y NO MENOS IMPORTANTE MI FAMILIA A TI ANGELA POR SER MI MADRE Y MI AMIGA, TE AMO, A TI PAPÁ POR TODO EL APOYO QUE ME HAS BRINDADO AL DEJARME CRECER COMO SER HUMANO Y A MIS HERMANOS, A TI ALE POR QUERERME, APOYARME, A TI FREDY POR SER MI HERMANO Y ESCUCHARME, TE QUIERO MUCHO Y A TI ALÁN (NEGRITO) POR SER MI HERMANITO EL CONSENTIDO TE AMO.

AGRADECIMIENTOS

GRACIAS A DIOS.

A MI FAMILIA EN GENERAL POR COMPARTIR LA VIDA CONMIGO (ABUELITA LOLA , ABUELITO CHILO, TIA ROSITA, TIO ARMANDO, CHIQUIS, IVONNE, VERO, LIZ, LUPITA, TIA ARA, TIO PEPE, TIA ANA, TIO WILLI, WILLITO, ANDREITA, MERARY Y FERNANDA).

GRACIAS A MI TIA SIMONA POR APOYARNOS A MI YA MIS HERMANOS GRACIAS.

GRACIAS MI ABUELITA BENITA POR DARME A MI MAMÁ Y QUERENOS TANTO.

GRACIAS A MIS PRIMOS HÉCTOR, DAVID, REYNA, ISRAEL POR SER PARTE DE MI FAMILIA.

A TODOS MIS PROFESORES QUE ME AYUDARÓN EN MI FORMACIÓN, DE ELLOS NO SOLÓ APRENDI COSAS DE LA ESCUELA SINO TAMBIÉN DE LA VIDA.

A MIS AMIGOS POR SER LOS HERMANOS QUE ME TOCO ELEGIR GRACIAS POR TODO LO VIVIDO Y POR LO QUE VENDRA EN ESPECIAL A: CLAUDIA (LA COMADRE POR TENER DERECHO DE ANTIQUEDAD, GRACIAS POR SER MI AMIGA Y HERMANA Y DARME LA SOBRINA FAVORITA ALISSON), ELSA (POR LOS BELLOS MOMENTOS QUE PASAMOS EN NUESTRA ADOLESCENCIA), LUISA, RUBEN (MIS AMIGOS FIELES DE LA SECUNDARIA N.60), A LOS MOÑOS: MARCOS Y DIANITA (GRACIAS POR TODO Y SOBRE TODO POR SER MIS HERMANOS EN EL CCH VALLEJO), A LA BANDA DE LA FES ZARAGOZA: RICARDO, DAVID, BETO, RAFA, CARLOS, BERE CHICA, HUGO (RUFO), JORGE (LARGO), VICKY, ONAN, MANUEL, JORGE POR SER COMPAÑEROS Y AMIGOS DE PARRANDA SOBRETUDO DE LA PARRANDA MÁS DIFÍCIL, LA VIDA GRACIAS A TODOS POR COMPARTIR CONMIGO LOS BUENOS Y LOS MALOS MOMENTOS GRACIAS POR FORMAR PARTE DE UN INSTANTE DE MI VIDA.

GRACIAS TAMBIÉN AL TIO POSTISO JAIME, MARTHA, MAGDA POR SER AMIGOS INCONDICIONALES.

GRACIAS AL LABORATORIO L-212 DE LA FACULTAD DE QUÍMICA POR DARME LA OPORTUNIDAD DE CONOCER Y DE VIVIR LOS MOMENTOS MÁS CRÍTICOS DE MI EXISTENCIA.

GRACIAS A TODOS MIS CUATES DEL LABO NÉSTOR (DOCO), JULIETA (CHULETITA), DANIEL (HARMANA), ALMA (ARDILLA), OLGA, CESAR, OSCAR, LUPITA, FERNANDO (CUÑADA), FABY, DON NACHO, FERNANDO (VECINO), ARMANDO, EMIR Y TERESA.

GRACIAS DOCTOR NÉSTOR POR SER MÁS QUE UN MAESTRO EN MI VIDA, MIL GRACIAS POR TODO.

GRACIAS AL DOCTOR JAVIER M. CRUZ GÓMEZ POR LA OPORTUNIDAD QUE ME DIO.

Y GRACIAS A TODAS LAS PERSONAS QUE POR ALGÚN MOTIVO HAN CRUZADO EN MI CAMINO SEGURO ME HAS ENSEÑADO ALGO.

Índice General.

	Índice general.	i
	Índice de tablas.	iii
	Índice de figuras.	iii
	Índice de gráficas.	v
	Resumen.	vi
	Capítulo I. Introducción.	1
1.1	Introducción.	1
1.2	Objetivos.	2
1.3	Hipótesis.	2
	Capítulo II. Marco teórico.	3
2.1	Antecedentes.	3
2.2	Ácido de erúxico.	4
2.3	Lípidos.	5
	2.3.1 Composición de lípidos.	7
	2.3.2 Estructura de los ácidos grasos.	8
2.4	Fuentes importantes de aceites y grasas usados en la oleoquímica.	12
2.5	Oleoquímica.	15
	2.5.1 Producción de productos oleoquímicos básicos.	15
	2.5.2 Reactividad química de lípidos.	17
	2.5.3 Preparación de esteres.	18
	2.5.4 Otros usos de los esteres metílicos.	20
2.6	Funcionalidad de ácidos grasos.	21
	2.6.1 Amidas del ácido graso.	21
	2.6.2 Preparación de amidas.	22
2.7	Rutas de obtención de erucamida.	25
	2.7.1 Propiedades de la erucamida.	27
	2.7.2 La industria del plástico.	30
	2.7.3 Lubricantes.	30
	2.7.4 Características de los lubricantes.	32

2.7.5	Aditivos para poliolefinas.	33
	Capítulo III. Metodología y Análisis de resultados.	36
3.1	Desarrollo experimental.	36
3.1.1	Purificación del ácido erúcico.	38
3.1.2	Esterificación.	39
3.1.3	Aminólisis.	39
3.1.4	Purificación de erucamida.	39
3.2	Análisis de resultados.	42
	Capítulo IV. Conclusiones.	54
	Bibliografía.	56
	Anexos	58

Índice de tablas.

2.1	Propiedades físicas y químicas del ácido erúcico.	5
2.2	Composición aproximada de algunos aceites y grasas.	7
2.3	Propiedades de los ácidos grasos.	9
2.4	Nomenclatura de ácidos grasos saturados.	10
2.5	Nomenclatura de ácidos grasos insaturados.	10
2.6	Producción anual media (millón de toneladas) de 17 aceites.	14
2.7	Propiedades de la erucamida.	27
2.8	Comparación de características de amidas.	28
2.9	Función de aditivos para poliolefinas.	34
3.1	Rendimiento de la purificación de ácido erúcico.	43
3.2	Cantidades estequiométricas de la reacción de esterificación.	47
3.3	Conversión dependiendo del tiempo de reacción.	48
3.4	Conversión con respecto a la relación molar.	49
3.5	Rendimiento de la purificación de erucamida.	52
3.6	Resultados de los análisis de la erucamida.	53
A.1	Cálculos de la solución 0.1N de NaOH.	59
A.2	Condiciones de reacción experimentales.	60

Índice de figuras.

2.1	Reacción de ácidos de cadena corta para producir amidas.	3
2.2	Fórmula semidesarrollada del ácido erúcico.	5
2.3	Refinación de glicéridos.	8
2.4	Estructura de un ácido carboxílico.	8
2.5	Producción y usos de aceites y grasas.	13
2.6	Derivados producidos a partir de los triglicéridos.	17
2.7	Derivados de ácidos carboxílicos que producen ésteres.	18
2.8	Reacción de esterificación de un ácido carboxílico.	19
2.9	Reacción de alcoholes con cloruros de ácido.	19
2.10	Reacción de anhídridos con alcoholes.	20
2.11	Estructura de las amidas.	22
2.12	Reacción de amidación.	22

2.13	Reacciones de aminólisis a), b), c).	23
2.14	Ruta de obtención de amida vía aminólisis de éster.	26
2.15	Ruta de obtención de amida vía aminólisis del cloruro de acilo.	26
2.16	Fórmula semidesarrollada de la erucamida.	27
3.1	Diagrama de la metodología de obtención de la erucamida.	38
3.2	Imágenes de la obtención de erucamida.	41
3.3	Espectro de IR del ácido erúcico RM comparado con el IR del estándar.	42
3.4	Cromatograma de los productos de la reacción de esterificación del ácido erúcico RM.	43
3.5	Cristales de AE RM.	43
3.6	Cristales de AE purificado.	43
3.7	Espectro de IR del ácido erúcico purificado comparado con el espectro de IR del ácido erúcico estándar.	44
3.18	Cromatograma del ácido erúcico estándar.	45
3.9	Espectro de masas del ácido erúcico estándar.	45
3.10	Cromatograma del ácido erúcico RM.	45
3.11	Espectro de masas del ácido erúcico RM.	46
3.12	Cromatograma del ácido erúcico purificado.	46
3.13	Espectro de masas del ácido erúcico purificado.	46
3.14	Reacción de esterificación.	47
3.15	Cromatograma del erucato de metilo.	50
3.16	Espectro de masa del erucato de metilo.	50
3.17	Reacción de aminólisis del erucato de metilo con carbonato de amonio.	51
3.18	Cera de erucamida.	52
3.19	Espectro de IR de erucamida de la reacción de aminólisis.	53
B.1	IR ácido erúcico estándar.	64
B.2	IR ácido erúcico R.M1.	64
B.3	IR ácido erúcico R.M2.	64
B.4	IR ácido erúcico R.M1 y R.M2 comparación.	65
B.5	IR ácido erúcico R.M2 comparado con el estándar.	65

B.6	IR ácido erúcico purificado1.	65
B.7	IR ácido erúcico purificado1 comparado con el estándar.	66

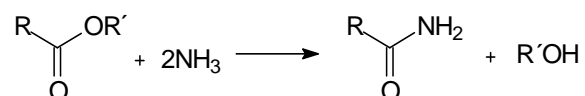
Índice de gráficas.

2.1	Comparación de bloqueo vs concentración.	29
2.2	Comparación del coeficiente de fricción vs concentración.	29
3.1	Conversión vs tiempo de reacción de la esterificación.	48

RESUMEN

El objetivo principal de éste trabajo fue establecer la ruta de obtención de la erucamida a partir de ácido erúxico y las condiciones de reacción para la ruta seleccionada.

Primero se consideró un análisis de las rutas de obtención de erucamida a partir de ácido erúxico y las reacciones que éstas involucran llegando así a las consideraciones de realizar una esterificación y una aminólisis. La síntesis más factible para la formación de amidas es aminólisis del metil éster del ácido.



La evaluación en el grado de conversión de la reacción de esterificación y aminólisis se realizó por medio de Norma ASTM D-4662-98 y CG-MASAS.

Para la esterificación se establecieron las condiciones de reacción, T= 62 °C y P ambiente, se varió el tiempo de reacción a 1 hora, hora y media, dos y cuatro horas y la relación molar de ácido erúxico-metanol a 1:12, 1:5 y 1:3.

En la aminólisis se establecieron las condiciones de reacción, relación molar 2:1.2 erucato de metilo-carbonato de amonio, P= 47.5 y 22.7 bar, t=3 h y T= 200 °C.

Una vez obtenida la erucamida se purificó por medio de cristalización con los disolventes: n-hexano, etanol, acetonitrilo con relación 1:1. Se le realizaron las pruebas de índice de acidez, punto de fusión y análisis de IR.

Obteniendo como condiciones adecuadas de reacción para la esterificación, una temperatura de 62 °C, una presión ambiental, un tiempo de reacción de dos horas y una relación molar de ácido erúxico-metanol 1:5 con una conversión de 89%.

Y para la aminólisis las condiciones de reacción se establecieron como las condiciones mínimas propuestas en la bibliografía [2,12, 20].

La erucamida producida tiene un punto de fusión de 75 °C e índice de acidez de 2.5 mg KOH/g.

Capítulo I. Introducción.

1.1. Introducción

Los ácidos grasos de origen vegetal son desde hace tiempo una de las materias primas base en la oleoquímica. En estos momentos, la tendencia está orientada hacia los derivados tipo ésteres, principalmente metílicos y etílicos, generalmente obtenidos por transesterificación de los aceites vegetales. Los ácidos grasos o sus ésteres pueden ser usados como materia prima para la síntesis de una gran variedad de compuestos, de los cuales se pueden obtener los oleoquímicos derivados. Las amidas son uno de estos derivados y son utilizadas principalmente por sus propiedades lubricantes, debido a su enlace hidrógeno, a su insolubilidad y a su no-reactividad. Ellas forman una capa muy fina que favorece el deslizamiento y el antibloqueo. La cadena larga de la amida penetra en la matriz del polímero y la función amida (parte polar), se orienta hacia la superficie de la resina para proveer el efecto lubricante [16].

Actualmente cerca de 22 mil toneladas de aceite con alto contenido de ácido erúcico son usadas en el mundo y cerca de una tercera parte es utilizada para producir 7 mil toneladas de erucamida al año. Se estima que el consumo mundial de aceite con alto contenido de ácido erúcico para aplicaciones industriales es cerca de 57 mil toneladas por año y el principal consumidor es E.U.A. El mercado de erucamida crece paralelamente al crecimiento de las ventas de películas de poliolefinas, las cuales en años recientes se han incrementado del 4 al 6 por ciento por año [4].

Se analizarán las diferentes rutas de obtención de erucamida a partir de ácido erúcico, considerando los reactivos, equipo y condiciones que se involucren en las reacciones. Para elegir la ruta adecuada de obtención de erucamida y determinar las condiciones de reacción adecuadas para la ruta seleccionada.

1.2 Objetivos.

Objetivo General:

- ❖ Establecer la ruta adecuada para obtener la erucamida a partir de ácido erúxico.

Objetivos Particulares:

- ❖ Determinar las condiciones de reacción como son temperatura, tiempo y relación molar para llevar a cabo la esterificación del ácido erúxico con metanol.
- ❖ Determinar las condiciones de reacción como son temperatura, presión, tiempo y relación molar para llevar a cabo la aminólisis del erucato de metilo con carbonato de amonio.
- ❖ Purificar la erucamida obtenida de la aminólisis.
- ❖ Caracterizar la erucamida para uso como aditivo.

1.3 Hipótesis

Si se lleva a cabo la esterificación del ácido erúxico con el metanol, se obtendrá el erucato de metilo, con el cual se realizará la aminólisis con carbonato de amonio para obtener la erucamida.

CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO

2.1 Antecedentes.

Las amidas grasas son comercialmente muy significativas. Estas son usadas en la industria textil, plástico, cosméticos, papel y muchas otras. En la industria farmacéutica se utilizan como anticonvulsivantes, agentes antihipertensivos y en el tratamiento de la tuberculosis, etc. [4].

Se producen por la reacción de ácidos grasos con amoníaco. Estos ácidos grasos son obtenidos, en gran parte, de aceites grasos (glicéridos) pero estos no son usados directamente en la producción de amidas. Ekpenyong y Walls estudiaron la reacción del ácido erúxico con amoníaco, que llevó a la formación de erucamida. En este estudio, el ácido graso, que contenía el ácido erúxico C₂₂ al 89.5%, obtenido del aceite de rábano, fue reaccionado con amoníaco a varias temperaturas que van desde 145 °C hasta 313 °C. Los productos obtenidos fueron erucamida y erucil nitrilo [12].

La reacción se lleva a cabo por la descomposición de una sal intermedia de amonio con la cual se produce la amida. En la **figura 2.1** se muestra la reacción propuesta:



Figura 2.1 Reacción de ácidos de cadena corta para producir amidas [20].

La síntesis de amidas, en la mayoría de los casos, requiere condiciones críticas, tales como temperaturas altas que van desde los 95 °C hasta 220 °C, con tiempos de reacción largos de 3 hasta 48 horas y el uso de catalizadores fuertes, [12]. La búsqueda de un método más económico y estimular la producción de amidas es el interés principal del trabajo.

El ácido erúxico de pureza elevada está disponible en el mercado intermedio químico y es probablemente el más importante derivado comercial del ácido erúxico, la erucamida, la cual es actualmente considerada como uno de los

mejores aditivos usados para películas de polietileno y polipropileno. Cuando ésta es agregada a las resinas vírgenes de la poliolefina en concentraciones bajas del 0.1%, la amida funciona como lubricante durante el proceso de estiramiento para facilitar la producción. Durante y después de procesamiento, la erucamida migra a la superficie de la película donde actúa como agente antibloqueo y deslizante evitando que las películas se adhieran una a otra ó con alguna parte de la maquinaria [22].

La erucamida contribuye a dar características antiestáticas deseables a las poliolefinas y las hace más susceptibles a la soldadura. La oleamida se utiliza para estos propósitos y contribuye a características similares a películas de la poliolefina. Debido a su volatilidad más baja, la erucamida se recomienda especialmente donde las temperaturas altas estén implicadas; es la amida más utilizada con el polipropileno aunque cuesta actualmente dos veces más que la oleamida. También se usa para mejorar las superficies acabadas del papel encerado-revestido, obteniendo un papel más transparente del alto lustre, su uso en el embalaje de los alimentos es permitido por la FDA de los Estados Unidos, mediante la regulación 121.2509 (FDA). Por esta razón, la producción de la erucamida en los Estados Unidos se triplicó de 1965 a 1969[22].

2.1. **Ácido Erúxico.**

El ácido erúxico es un ácido cis-A13-monoin saturado, el cual tiene un punto de fusión de 33-34 °C y punto de ebullición 358 °C/400 mmHg. El ácido erúxico es el isómero cis del ácido brasídico (también llamado ácido cis-13-docosenoico perteneciente a los ácidos grasos monoin saturados, 22:1 omega-9) [9,11].

Se emplea para la producción de amidas, aminas, ácido behénico y otros. Los cuales tienen aplicaciones como lubricantes, fluido de transferencia de calor, surfactantes, agentes deslizantes, emolientes y cosméticos. Además son usados en poliésteres, plásticos y nylon [22,].

La principal fuente de ácido erúxico ha sido el aceite extraído de las semillas de la familia cruciferae (familia también conocida como brassicaceae) se encuentra en

semillas de mostaza bajo la forma de glicérido, su fórmula semidesarrollada se muestra en la **figura 2.2**.

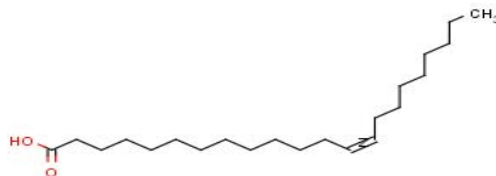


Figura 2.2 Fórmula semidesarrollada del ácido erúxico.

Las propiedades físicas y químicas del ácido erúxico se muestran en la **tabla 2.1**.

Tabla 2.1 Propiedades físicas y químicas del ácido erúxico.

Propiedad	Valor
Peso molecular	338.57
Estado físico	Sólido blanco pálido
Punto de fusión	33-34 °C
Punto de ebullición	358 °C/400 mmHg (lit.)
Gravedad específica	0.853
Solubilidad en agua	Insoluble (soluble en etanol, metanol)
Índice de refracción	1.456 - 1.457
Índice de yodo	70-79 (g/100g)

El ácido erúxico es la materia prima principal en la fabricación erucamida.

2.1. Lípidos

Son moléculas orgánicas naturales que se aíslan de células y tejidos por extracción con disolventes orgánicos no polares. Forman un grupo heterogéneo de compuestos orgánicos y son componentes importantes de los tejidos vegetales y animales. Las grasa animales y los aceites vegetales son los lípidos más abundantes. Las primeras son sólidas, en tanto que los segundos son líquidos, sus estructuras guardan íntima relación [8].

Los lípidos se clasifican en dos grupos, atendiendo a que presentan en su composición ácidos grasos (Lípidos saponificables) o no los posean (Lípidos insaponificables) [8].

- **Lípidos saponificables.**
 - **Simple.**
 - a) Acilglicéridos.
 - b) Céridos.
 - **Complejos.**
 - a) Fosfolípidos.
 - b) Glucolípidos.
- **Lípidos insaponificables.**
 - a) Terpenos.
 - b) Esteroides.
 - c) Prostaglandinas.

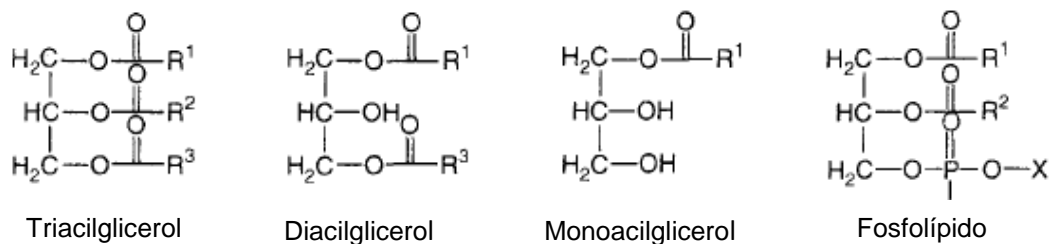
Los ácidos grasos que se obtienen por hidrólisis de triacilglicéridos suelen ser lineales y contienen un número par de átomos de carbono entre 12 y 22. Si existen dobles enlaces, estos normalmente tienen la configuración Z (cis). En la **tabla 2.2** se presenta la composición aproximada de algunos aceites y grasas de fuentes diversas [18].

Tabla 2.2 Composición aproximada de algunos aceites y grasas [18].

Fuente	Ácidos grasos saturados (%)				Ácidos grasos insaturados (%)		
	C ₁₂ Láurico	C ₁₄ Mirístico	C ₁₆ Palmítico	C ₁₈ Estearico	C ₁₈ Oleico	C ₁₈ Ricinoleico	C ₁₈ Linoleico
Grasa animal							
Grasa de cerdo	-	1	25	15	50	-	6
Mantequilla	2	10	25	10	25	-	5
Grasa humana	1	3	25	8	46	-	10
Grasa de ballena	-	8	12	3	35	-	10
Aceite vegetal							
Coco	50	18	8	2	6	-	1
Maíz	-	1	10	4	35	-	45
Oliva	-	1	5	5	80	-	7
Cachuate	-	-	7	5	60	-	20
Linaza	-	-	5	3	20	-	20
Ricino	-	-	-	1	8	85	4

2.1.1. Composición de lípidos.

Los lípidos se acumulan principalmente como finas gotitas (particularmente en los tejidos animales y vegetales) y consisten principalmente en los triacilgliceroles (conocidos antes como triglicéridos) junto con componentes de menor importancia como los di- y monoacilgliceroles y los fosfoglicéridos. Los ésteres del glicerol, ésteres entre el glicerol y los ácidos grasos, reciben el nombre de fracción saponificable debido a la hendidura alcalina del jabón y del glicerol de producción del enlace éster. La fracción insaponificable consiste principalmente en compuestos de menor importancia tales como esteroides, tocoferoles (vitamina E), escualeno y ceras. Sin embargo, esta última fracción no es importante para la industria del producto oleoquímico y será quitado parcialmente durante el refinamiento como se observa en la **figura 2.3** [18].



R: alquilo con cadena larga, sustituto del alquénil.

X: $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+\text{HMe}_2$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+\text{H}_3$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_5$

Figura 2.3 Refinación de glicéridos [18].

2.1.2. Estructura de los ácidos grasos.

Los ácidos grasos contienen el grupo carboxilo (-COOH) y una cadena de carbonos alifáticos de longitud variable, la **figura 2.4** muestra la estructura. La fórmula general es R-COOH. Estos son generalmente lineales, de longitud de entre 4 y 24 carbonos [8].

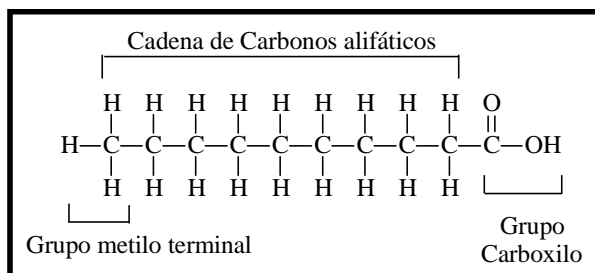


Figura 2.4 Estructura de un ácido carboxílico [8].

Los ácidos grasos son ácidos monocarboxílicos constituidos por un número par, de átomos de carbono, el número deriva del modo de biosíntesis, una de las características más notables de los ácidos grasos mostrados en las **tablas 2.4** y **2.5** es que todos ellos tienen un número par de átomos de carbono. La razón de esta característica es que todos se derivan biosintéticamente de un precursor sencillo de dos carbonos, el ácido acético. La vía por la cual los organismos sintetizan grasa (lipogénesis), que se realiza a través de aposiciones sucesivas de unidades C-C de dos átomos de carbono [8].

La cadena de carbonos alifática es fuertemente hidrofóbica, mientras que el grupo carboxilo interacciona fácilmente con el agua. Esto da a los ácidos grasos un cierto carácter anfipático, es decir, que en la misma molécula coexisten zonas hidrofílicas e hidrofóbicas [8].

Cuando la cadena hidrocarbonada está constituida solamente por carbonos sp^3 , es decir, está plenamente saturada, hablamos de ácidos grasos saturados; pero muy a menudo se presentan insaturaciones en forma de dobles enlaces $C=C$, entonces hablamos de ácidos grasos insaturados [18].

Los ácidos grasos insaturados tienen puntos de fusión más bajos que los saturados, por eso los lípidos ricos en ácidos grasos saturados suelen ser sólidos a la temperatura ambiente (grasas) mientras que los ricos en insaturados son líquidos (aceites). La **tabla 2.3** muestra una breve descripción de algunos ácidos grasos saturados e insaturados [18].

Tabla 2.3 Propiedades de los ácidos grasos [18].

Propiedad	Palmítico	Estérico	Oleico	Linoleico	Linolénico	Araquídico	Araquidónico	Behénico	Erúxico
Designación	16:00	18:00	18:1 (9)	18:2 (9, 12)	18:3 (9,11,13)	20:00	20:01	22:00	22:1 (9)
PM	256.43		282.46	280.45	278.44	312.54	310.52	340.59	338.57
Densidad (g/cm ³)	0.85		0.893	0.9	0.9	0.82	0.88	0.82	0.86
p.f. °C	61.8	70	13.4	-8.5	49	75.4	24.5	81	33.8
p.e. °C	351	184	286	230	235	328	267	306	381.5
Solubilidad	Etanol	Etanol	Metanol, etanol	Etanol	Etanol	Agua, Etanol	Metanol, Etanol	Etanol	Metanol, Etanol

En la naturaleza existen unos 40 ácidos grasos distintos. El ácido palmítico C_{16} y el ácido esteárico C_{18} son los ácidos saturados más abundantes; los ácidos oleico y linoleico ambos C_{18} son los más abundantes entre los insaturados. El ácido oleico es monoinsaturado, puesto que sólo presenta un doble enlace, mientras que los ácidos linoleico, linolénico y araquidónico son ácidos poliinsaturados, ya que presentan más de un doble enlace [18].

En la **tabla 2.4** se muestra la nomenclatura sistemática basada sobre reglas de IUPAC así como su longitud de cadena y nombres comunes de los ácidos grasos saturados, mientras que en la **tabla 2.5** se muestra la nomenclatura de los ácidos grasos insaturados basados en las reglas de la IUPAC así como la longitud de cadena, posición del doble enlace y el nombre común [18].

Tabla 2.4 Nomenclatura de ácidos grasos saturados [18].

Ácidos grasos saturados		
Nombre sistemático	Nombre común	Carbonos
Dodecanoico	Láurico	12
Tetradecanoico	Mirístico	14
Hexadecanoico	Palmitico	16
Octadecanoico	Esteárico	18
Eicosanoico	Araquídico	20
Docosanoico	Behénico	22

Tabla 2.5 Nomenclatura de ácidos grasos insaturados [18].

Ácidos grasos insaturados			
Nombre sistemático	Nombre común	Doble enlace	Carbonos
9-Hexadecenoico	Palmitoléico	1	16
9-Octadecenoico	Oleico	1	18
9,12-Octadecadienoico	Linoleico	2	18
9,12,15-Octadecatrienoico	Linolénico	3	18
9-Eicosenoico	Gadoléico	1	20
5,8,11,14-Eicosatetraenoico	Araquidónico	4	20
13-Docosenoico	Erúcico	1	22
7,10,13,16,19-Docosapentaenoico	DPA	5	22
4, 7,10, 13,16, 19-Docosahexaenoico	DHA	6	22

Los nombres comunes (que en muchos casos se relacionan con la fuente del ácido) son todavía ampliamente utilizados, los ejemplos incluyen el ácido palmítico del aceite de palma, ácido oleico del aceite de oliva, los ácidos linoleico y linolénico del aceite de linaza, ácido ricinoleico del aceite de ricino y ácido araquído del aceite de cacahuete [18].

Las características estructurales principales de los ácidos grasos son las siguientes:

1. Los ácidos grasos naturales son compuestos de cadena lineal con un número par de átomos de carbono (los ácidos grasos desiguales o ramificados son lípidos de menor importancia). Los ácidos grasos más comunes tienen de entre 12 a 22 átomos de carbono.
2. Los ácidos insaturados (doble enlace carbono-carbono) tienen sobre todo la configuración Z-(cis). Los ácidos grasos trans son compuestos de menor importancia, particularmente aceites y grasas, y son el resultado del refinamiento y/o reacción química.
3. Los ácidos poliinsaturados poseen una estructura metileno-interrumpida.
4. Los ácidos grasos especiales contienen grupos funcionales adicionales (al lado de los enlaces de olefinas y de los grupos carboxílicos) por ejemplo: fluoro-, hidroxilo, el keto- o epoxigrupos). Un ejemplo importante en producto oleoquímico en la industria es el ácido ricinoleico (ácido 12-hidroxioléico).

El estado físico de los lípidos es principalmente dependiente no sólo de la naturaleza de los ácidos grasos sino también de la distribución de los ácidos grasos a lo largo de las posiciones en la mitad del glicerol. Se reconoce generalmente que una grasa es sólida a 25°C, mientras que se llama un aceite si es el punto de fusión < 25°C [18].

El punto de fusión de un lípido es dependiente sobre los parámetros siguientes:

1. Cuando es más alto el número de átomos de carbono en la cadena, más alto es el punto de fusión.
2. La presencia de un enlace doble en el ácido graso disminuye el punto de fusión en comparación con los ácidos grasos saturados con el mismo número de átomos de carbono.
3. Cuando más alto es el número de enlaces dobles, más bajo es el punto de fusión para iguales número de átomos de carbono.
4. Una configuración trans aumenta el punto de fusión en lo referente al isómero cis.
5. La conjugación da lugar a puntos de fusión más altos que los isómeros no conjugados.

Los ácidos más importantes de los aceites vegetales que explican la mayor parte de la producción total son: láurico (4%), mirístico (2%), palmítico (11%), esteárico (4%), oleico (34%), 1-linolénico (5%) y erúcico (3%). Los ácidos principales en las grasas animales y el aceite de pescados son mirísticos, palmíticos, esteáricos, oleicos, eicosenoicos, araquidónicos, DPA (docosapentaenoico) y DHA (docosaheptaenoico) [18].

2.2. Fuentes importantes de aceites y grasas usados en la oleoquímica.

La cantidad total de aceites y de grasas producidas en todo el mundo ha ido aumentando a partir de 53×10^6 toneladas en 1980 a 110×10^6 toneladas en 2002, con un crecimiento promedio de 3.3% al año en los años 90's. De los 110×10^6 toneladas, solamente 15.6×10^6 toneladas se han transformado en productos químicos de los cuales 10×10^6 toneladas son jabón. Cerca del 80% es de origen natural y la mayor parte de la cantidad total de los aceites y grasas se utiliza para la nutrición humana (**figura 2.5**) [18].

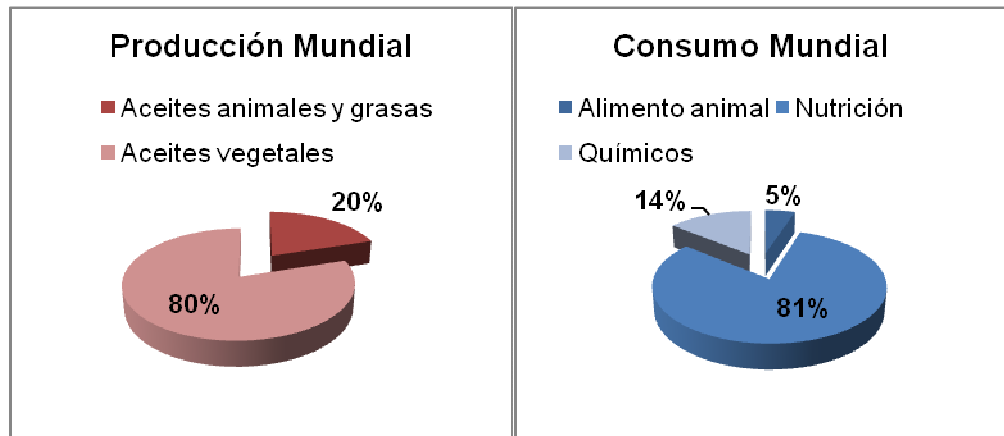


Figura 2.5 Producción y usos de aceites y grasas [18].

Debido a su clima, Asia es el productor principal para los aceites y las grasas usados en la industria del producto oleoquímico. Malasia, Indonesia y las Filipinas son los países principales produciendo el núcleo de la palma y el aceite de coco, los dos surtidores del aceite láureo (C_{12}).

Las grasas animales se producen principalmente en los E.U.A. y Europa, principalmente los aceites láureos y los aceites de palma incluyendo la estearina de la palma (aceites vegetales), y principalmente sebo y manteca de cerdo (grasas animales) son las materias primas naturales más usadas. El crecimiento importante ocurrió en la producción de los aceites vegetales, habiendo un aumento de 86.6×10^6 toneladas en el 2000. La producción de grasas animales aumentó también en 20.1×10^6 toneladas en el 2000 [18].

El crecimiento principal actual en la producción de aceites vegetales está ocurriendo en la industria de aceite de palma en un 42%. Otro aceite que está llegando a ser muy importante es el rabina ó canola. En 2000 en parte de Asia la producción de aceites y grasas era cerca del 44%, Norteamérica el 16%, Europa el 15% y Sudamérica el 10%.

El aumento de la población en el mundo también aumenta la demanda para los aceites y las grasas. La producción de aceites y de grasas per cápita sobre una base mundial continúa incrementándose a partir de 13.4 kg/año/persona en 1980

a 17.4 kg/año/persona en 2000. Este crecimiento total en la producción ha sido más grande que el estimado en 1990.

De los 17 aceites negociados como materia prima, el aceite de soja continúa siendo el aceite principal consumido, seguido por las grasas y el aceite de rabina (**tabla 2.6**) del aceite de palma y grasas animales. Los ácidos grasos producidos tienen una longitud de cadena de 8-22 átomos de carbono, pero la mayor parte de la industria del producto oleoquímico se relaciona con 12, 14, 16, 18 y 22 átomos de carbono de longitud de cadena de las materias primas [18].

La mayoría de los aceites usados para los propósitos industriales incluyen la soja, rabina ó canola y altos aceite de rabina, palma (especialmente estearina de la palma), núcleo de palma, aceite de pescados, linaza, ricino y erúcico [18].

Tabla 2.6 Producción anual media (millón de toneladas) de 17 aceites [18].

Aceite	1996/2000	2001/2005	Productor principal
Soja	22.84	26.52	E.E.U.U.
Palma	17.93	23.53	Malasia
Rabina /Canola	12.56	15.29	EU-15
Girasol	9.14	10.77	EU-15
Sebo	7.65	8.24	E.E.U.U.
Manteca de cerdo	6.21	6.75	China
Grasa de mantequilla	5.75	6.26	EU-15
Cacahuete	4.62	5.03	China
Semilla de algodón	4.00	4.49	China
Coco	3.10	3.47	Filipinas
Aceituna	2.42	2.52	EU-15
Núcleo de palma	2.26	2.95	Malasia
Maíz	1.97	2.30	E.E.U.U.
Pescados	1.11	1.13	Perú
Linaza	0.73	0.83	EU-15
Sésamo	0.70	0.76	China
Ricino	0.47	0.56	India

Aunque sea pequeño el porcentaje, el uso de aceites y las grasas como fuente de materia prima en la industria química pueda incrementar si se satisfacen algunas condiciones importantes como son:

- Una concentración más alta de ácido graso en la materia prima

- La mayor parte de los aceites vegetales contienen los ácidos grasos de C_{16} y C_{18} . Sin embargo, se encuentran fuentes para cadenas más largas (más de C_{20} , aceites de pescados, aceite de ricino) y cadenas más cortas (menos de C_4 , el núcleo de palma, el coco) pero estos son limitados.
- Más aceites con un grado más alto de insaturación serían preferibles como la mayoría de las grasas vegetales y animales ya que contienen un porcentaje demasiado alto de ácidos grasos saturados, lo cual provoca que estos sean desfavorables para su reactividad química.
- La introducción de un grado más alto de funcionalidad (con excepción de la insaturación) por ejemplo las funciones del epóxido o del hidróxido realzarían su derivación química.
- El valor económico de aceites es dependiente no sólo del contenido de ácido graso sino también en el valor de la torta como alimento animal. El contenido proteínico y la ausencia de factores antinutritivos son especialmente importantes.
- La introducción de nuevas cosechas, e.g. crambe (ácido erúxico), cuphea (ácidos grasos de cadena corta) y vernonia (ácidos grasos de epoxi), e ingeniería genética puede realzar la producción de ácidos grasos para la industria oleoquímica [18].

2.3. Oleoquímica.

2.3.2. Producción de productos oleoquímicos básicos.

Hay cuatro clases de productos oleoquímicos básicos: ácidos grasos, metil (u otros alquilo) ésteres del ácido graso, alcohol graso y aminas grasas. El glicerol se puede agregar a esta lista, pues es un subproducto de muchas reacciones del producto oleoquímico [18, 8,15].

Los triacilglicéridos son convertidos en los ácidos grasos por la hidrólisis con vapor a $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ y 20 a 60 bares en un proceso a contracorriente continuo con un catalizador. Los ácidos grasos se pueden también producir a través de la saponificación con una base acuosa fuerte (hidróxido de sodio o de potasio) seguido de la acidificación de los jabones correspondientes [8, 15].

Los ésteres del ácido graso se producen principalmente con una reacción de transesterificación, sobre todo con el metanol (metanólisis) en presencia de cantidades catalíticas de metóxido de sodio o por una lipasa [15].

La reducción catalítica de los ésteres del ácido graso se llevan a cabo a 200 °C y a una presión de 200-300 bar (con un catalizador que contenga cobre y zinc) esta es una ruta importante para la producción de alcoholes grasos saturados e insaturados [15].

Las aminas grasas son producidas de los ácidos grasos usando los cianuros en presencia de amoníaco a una temperatura de 280 °C a 350°C (vía intermedia de amidas grasas [cianación dehidrativa]). Esto se lleva a cabo cuando los nitrilos se hidrogenan en aminas primarias o secundarias utilizando un catalizador de níquel o cobalto a una temperatura de 120 a 180° C. Según las condiciones de la reacción, las aminas primarias se producen en una presión de 20-40 bares en presencia del amoníaco y aminas secundarias a una presión más baja permitiendo que se pueda retirar el amoníaco, lo cual resulta beneficioso. Las aminas se pueden transformar con una reacción catalítica con formaldehído a aminas terciarias (metilación reductora). Las sales cuaternarias de amonio son producidas de las aminas grasas por alquilación (cloruro metílico o bencílico) (**figura 2.6**) [15].

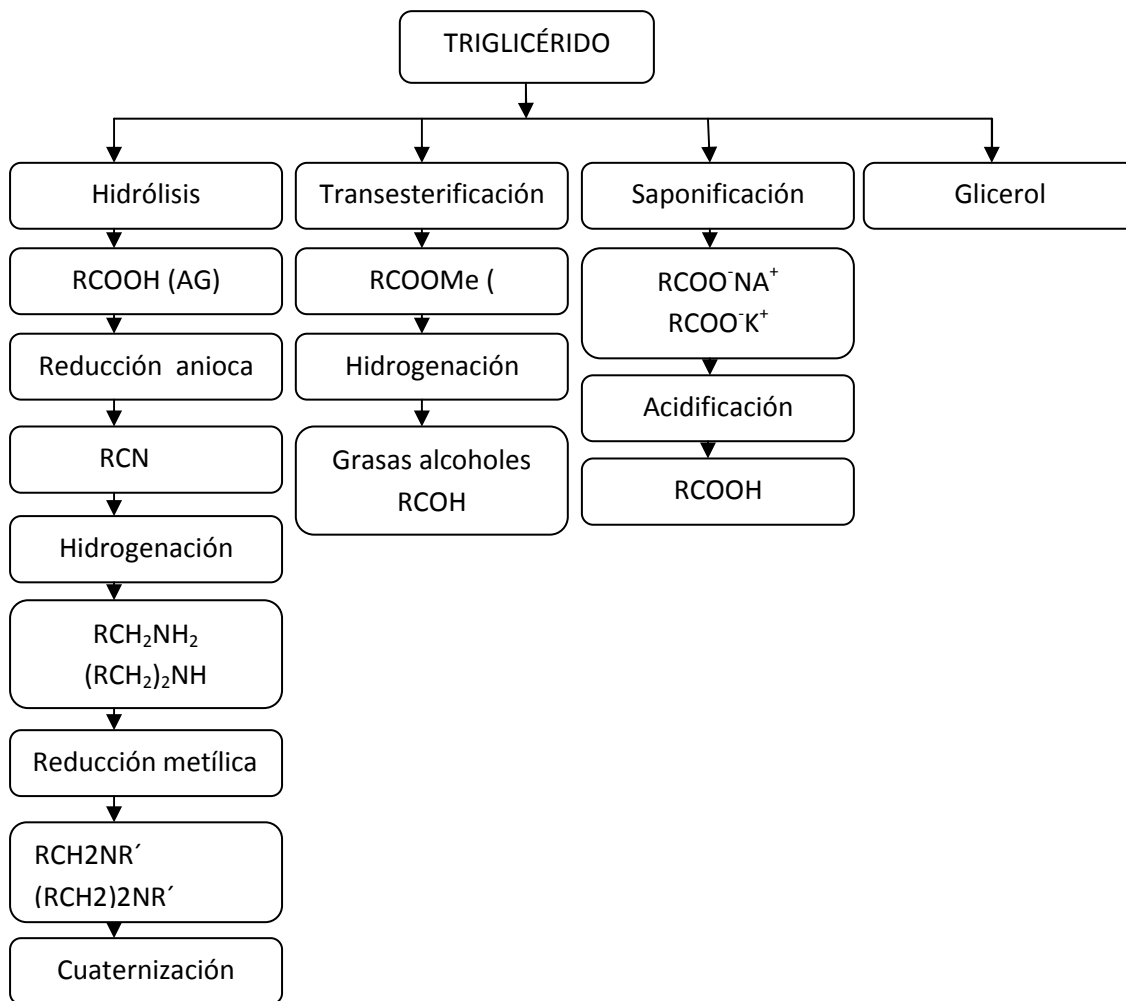


Figura 2.6 Derivados producidos a partir de los triglicéridos [18].

2.3.4 Reactividad química de lípidos.

La estructura química y los sitios de reactividad química de lípidos se pueden dividir en dos porciones: el esqueleto del glicerol y la cadena del acilo debido a la longitud, la presencia de enlaces dobles y los sustitutos proporcionan la especificación y las características químicas del lípido. En la pieza del éster, las reacciones químicas tales como la hidrólisis, la transesterificación, la saponificación y la amidación pueden ocurrir. En la cadena grasa insaturada del acilo, numerosas reacciones pueden ocurrir mediante la dimerización, hidrogenación, oxidación, epoxidación, metátesis, adición, halogenación, sulfatación y sulfonación [18].

2.4.1 Preparación de ésteres.

El método más común del laboratorio para la preparación de ésteres es utilizando la condensación entre un ácido carboxílico y un alcohol proceso catalizado por ácidos minerales tales como HCl, H₂SO₄, BF₃, ó ácido p-toluenosulfónico [8,6].

La reacción de esterificación es una reacción de equilibrio y puede ser desplazada hacia el lado del producto por el retiro del agua, o el uso de un exceso de uno de los reactivos. El uso de acetona dimetilacetal, que reacciona con el agua formada para producir metanol y acetona, permite la preparación de ésteres metílicos con alto rendimiento. Los alcoholes primarios y secundarios se esterifican con buenos rendimientos pero los alcoholes terciarios dan bajos rendimientos [7, 8,15].

El método preferido para la preparación de ésteres terciarios se basa en la interacción de los haluros ácidos y el alcohol terciario o una olefina y un ácido carboxílico [7].

La condensación de ácidos carboxílicos con diazometano lleva a los ésteres metílicos.

Varios de los métodos más comunes de condensación para la preparación de ésteres involucran la condensación de alcoholes o haluros de ácido con los ácidos carboxílicos o sus derivados como se muestra en la **figura 2.7** [7].

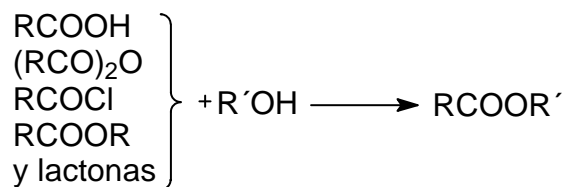


Figura 2.7 Derivados de ácidos carboxílicos que producen ésteres.

La alcoholisis (o escisión por un alcohol) puede ocurrir con los ácidos carboxílicos, los cloruros de ácido, los anhídridos y los ésteres para formar ésteres.

La reacción de alcoholes con ácidos carboxílicos se muestra en la (**figura 2.8**) [7].

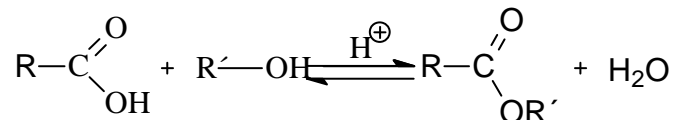


Figura 2.8 Reacción de esterificación de un ácido carboxílico.

Los alcoholes primarios dan mejores rendimientos de ésteres que los alcoholes secundarios y terciarios. Los fenoles reaccionan solamente un grado muy pequeño. Los catalizadores ácidos se utilizan en pequeñas cantidades. La mezcla es puesta a reflujo por varias horas y el equilibrio es desplazado hacia la derecha por el uso de un exceso alcohol o ácido y el retiro del agua formada [7, 8].

La reacción de alcoholes con cloruros de ácido se muestra en la **figura 2.9**.

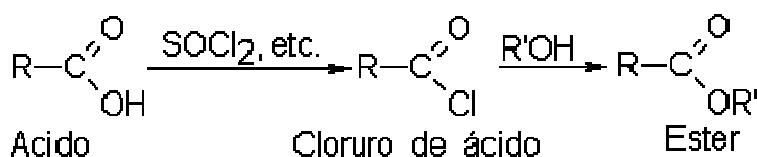


Figura 2.9 Reacción de alcoholes con cloruros de ácido.

Frecuentemente los ácidos se convierten a sus ésteres por medio de los cloruros de ácido y estos se preparan con los métodos de laboratorio más comunes para la preparación de halogenuros de acilo, incluyen la reacción del ácido carboxílico con **cloruro de tionilo** (SOCl_2), **pentacloruro de fósforo** (PCl_5) o **cloruro de oxalilo** ($(\text{COCl})_2$) para obtener el cloruro de acilo y con **tribromuro de fósforo** para el bromuro de acilo [8].

La reversibilidad es un inconveniente en la preparación directa de un éster a partir de un ácido; la preferencia por la vía del cloruro de ácido se debe a que ambos pasos, la preparación del cloruro y la del éster con este último, son esencialmente irreversibles y llegan a la terminación.

De acuerdo a su estructura, se considera que los anhídridos de ácido se forman por eliminación de una molécula de agua entre dos moléculas de ácido. Los anhídridos de ácido reaccionan con los mismos reactivos que los ésteres, pero

con una reactividad intermedia entre la de los ésteres y la de los cloruros de acilo [8].

La reacción de anhídridos y alcoholes se muestra en la **figura 2.10**.

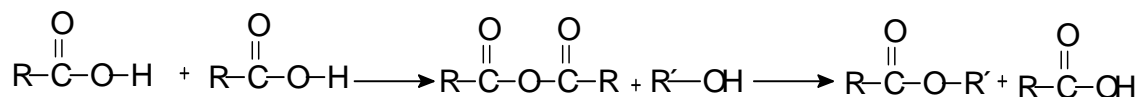


Figura 2.10 Reacción de anhídridos con alcoholes.

La reacción es particularmente útil con el anhídrido acético que es barato, de fácil adquisición, menos volátil y más manejable que el cloruro de acetilo, aparte de no liberar cloruro de hidrógeno corrosivo.

Sin embargo, la esterificación directa tiene la ventaja de ser una síntesis de un solo paso. Si el ácido ó el alcohol son baratos y de fácil adquisición, se utilizan en exceso para desplazar el equilibrio hacia la formación de los productos y aumentar así el rendimiento del éster.

El equilibrio es particularmente desfavorable si utilizamos fenoles (ArOH) en lugar de alcoholes. No obstante, si se elimina agua durante la reacción, obtenemos ésteres fenólicos (RCOOAr) con rendimientos importantes [15].

2.5.4 Otros usos de ésteres metílicos.

Los ésteres metílicos se pueden producir por la esterificación de ácidos grasos o la transesterificación de triglicéridos con metanol. Esta última es actualmente la más eficiente, debido a que la transesterificación es una reacción de equilibrio, la cual se desplaza a los productos deseados usando un exceso de metanol y retirando el glicerol que se forma [18].

Los ésteres metílicos del ácido graso se utilizan como intermediarios para la síntesis de alcoholes grasos, de amidas grasas y de ésteres de poliol.

2.4. Funcionalidad de ácidos grasos.

Dos tipos de funcionalidad son posibles: la funcionalidad en el carbono de la cadena larga y la funcionalidad en el carboxilo del ácido, que es donde se dan las reacciones de sustitución nucleófila, como las que se explica a continuación [8, 18].

2.4.2 Amidas del ácido graso.

Estos compuestos se encuentran en la naturaleza, pero se encuentran raramente en grasas y aceites. Otros derivados del nitrógeno de los ácidos grasos (aminoácidos, hidrazidos, nitrilos, isocianatos, aminas), son de considerable interés e importancia económica, por lo tanto, han sido el objeto de investigación y atención industrial principalmente en los años 50 [8, 12, 15].

Las amidas del ácido graso emergieron de una gran cantidad de aditivos como los medios más eficientes y más económicos de la reducción de la fricción superficial y el bloqueo, de características particulares en polietileno de baja y alta densidad. Entre éstos, las amidas saturadas y monoinsaturadas con una longitud de cadena de 18-22 átomos de carbón fueron encontradas las más eficaces [15].

Las amidas grasas son producidas extensamente por la reacción de ácidos grasos con amoníaco. Estos ácidos grasos se obtienen en gran parte de los aceites grasos (glicéridos), estos son utilizados directamente en la producción de la amida [7,8].

Se ha determinado que, las amidas del ácido graso generalmente saturado, tales como lauramida y estearamida, producen características antibloqueo, mientras que amidas monoinsaturadas proporcionan el resbalón. Estas funciones se han estudiado detalladamente para determinar dónde ocurre la optimización [1,7, 11].

Las amidas son útiles como los lubricantes de la fibra, los detergentes, los agentes de la flotación, los suavizadores de la materia textil, los agentes antiestáticos, los añadidos de la cera, y plastificantes pero algunos de ellos tienen también funciones biológicas específicas [1].

Estas características son deseables debido a las temperaturas de funcionamiento más altas de polímeros nuevos. Entre sus derivados se discute, la N-estearil erucamida, que tiene un punto de fusión más alto inmovil y mayor estabilidad térmica. Este tipo de producto se utiliza principalmente como aditivo de resbalón, agente antibloqueo, y para las composiciones del papel-capa e impermeabilizar. La erucamida y algunos de sus derivados son aprobados para el uso en polímeros en los niveles de concentración bajos [12].

Entonces las amidas pueden considerarse como derivados acilados del amoníaco y de las aminas. La sustitución del grupo hidroxilo del carboxilo por el grupo amino, $-NH_2$, el grupo $-NHR$ o el grupo $-NR_2$ da lugar a una amida primaria, secundaria o terciaria, respectivamente, y cuyas estructuras son las que se muestran en la **figura 2.11** [8].

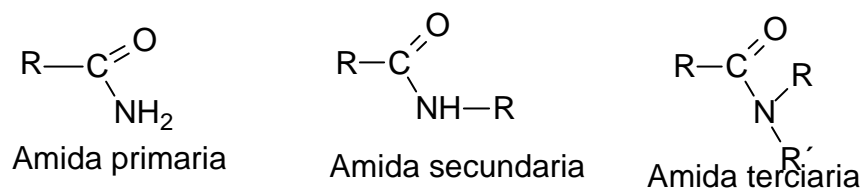


Figura 2.11 Estructura de las amidas.

El grupo funcional de las amidas es, por lo tanto, el enlace grupo carbonilo – nitrógeno, que también se conoce como enlace amida.

2.4.3 Preparación de amidas.

Es difícil elaborar amidas directamente por reacción entre ácidos carboxílicos y aminas (reacción de amidación ó aminólisis), debido a que éstas son bases que convierten a los grupos carboxilo ácidos, en sus aniones carboxilato, la reacción se muestra en la **figura 2.12**. Puesto que el anión carboxilato tiene carga negativa, deja de ser electrófilo y no es propenso al ataque nucleófilo [8].

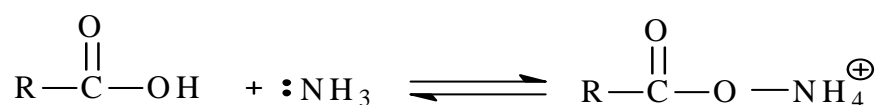


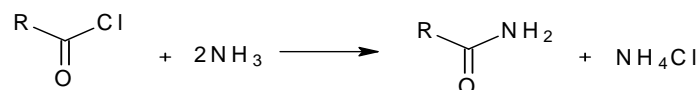
Figura 2.12 Reacción de amidación.

Por este motivo se investigaron las diferentes rutas para obtener amidas a partir de ácidos carboxílicos.

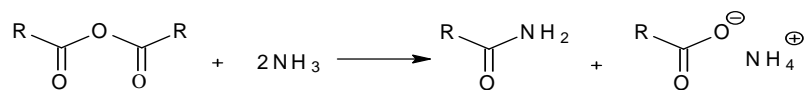
El más conveniente, y en muchos casos, el método más económico de preparar las amidas implica la deshidratación térmica de las sales del amonio o de la amina de ácidos carboxílicos. Muchas variaciones de esta reacción se han publicado. Por ejemplo, puesto que la preparación de la sal de amina de aminas gaseosas es de cuidado, las mezclas de los ácidos carboxílicos y de las ureas se pueden sujetar a una deshidratación y a una descarboxilación térmica combinada [15].

Un método muy general para la preparación de amidas consiste en la reacción del amoníaco o aminas con haluros del acilo, anhídridos y ésteres. Las reacciones del amoníaco con los derivados de los ácidos carboxílicos se muestran en la **figura 2.13** [15].

a) Aminólisis de cloruros de acilo.



b) Aminólisis a partir de anhídridos.



c) Aminólisis de metil éster del ácido.

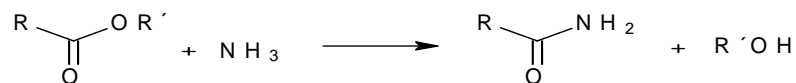


Figura 2.13 Reacciones de aminólisis a), b), c).

Los anhídridos preparados de la mezcla de ácidos carboxílicos y clorocarbonatos alquílicos son de valor particular para la preparación de las amidas de ácidos sensibles tales como aminoácidos N-acilatados. La reacción de dianhídridos

cíclicos con las aminas produce las amidas. Si las diaminas se utilizan con los dianhídridos, se producen las resinas de la poliamida [15].

La aminólisis ó amidación de ésteres es otro procedimiento útil para la preparación de amidas, particularmente en presencia de glicoles como promotores de la reacción [8].

Desde los α -haloésteres bajo la reacción del Reformatsky, α -haloamidas se pueden también sujetar a esta reacción para producir amidas.

Otra reacción de condensación que se ha utilizado en la preparación de amidas es la reacción de Grignard con los isocianatos.

Las amidas han sido preparadas por la hidratación de nitrilos. Con alcoholes secundarios o terciarios o con ciertas olefinas, los nitrilos reaccionan para producir las amidas n-sustituidas (reacción de Ritter).

Los cambios de Beckman, Schmidt, y Wolff también se han utilizado para la preparación de amidas [15].

En la preparación de amidas los procedimientos divulgados no siempre toman en cuenta varios factores adecuadamente, que pueden dar lugar a dificultades en el aislamiento y purificación del producto. Incluso las síntesis discutidas abajo no siempre los toman en consideración.

El primer de éstos es que, en la identificación de las amidas en general se considera que son sólidas y no todas son sólidas, por ejemplo, los compuestos comerciales como la formamida, y N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida, N-tert-butilformamida, y N,N-dimetillauramida son líquidas a temperatura ambiente. N-acetiletileno-1,2-diamina, varias acrilamidas del N-alquilo, y un número de N-alquilamidas de ácidos perfluorinados son también líquidos [15].

El segundo factor que frecuentemente lleva a dificultades en el aislamiento y purificación se presenta en las propiedades de los solventes excepcionales de amidas tanto para las líquidas como sólidas. Muchos compuestos iónicos tales

como sales, agua, y una gran variedad de compuestos covalentes, incluyendo los hidrocarburos aromáticos, tienen una solubilidad apreciable en muchas amidas. Las amidas, alternadamente, pueden exhibir una solubilidad apreciable en solventes muy diversificados. Claramente, esta situación puede molestar una síntesis con problemas extremadamente complejos del coeficiente de distribución de la solubilidad.

La cromatografía de la fase vapor se ha utilizado para favorecer en la determinación de si la amida se ha separado adecuadamente de coproductos y de si una capa de una separación de fase debe ser conservada porque todavía contiene el producto o si debe ser desechada.

Afortunadamente, muchas amidas son térmicamente estables. Por lo tanto, la destilación fraccional se puede utilizar con frecuencia para purificar esas amidas que no sean de punto de fusión elevado, que seriamente obstruyen los condensadores siempre y que los grupos funcionales no reaccionan en las temperaturas elevadas de la destilación [15].

2.5 Rutas de obtención de erucamida.

La preparación de amidas se puede realizar, como ya se mencionó por una amidación de ácidos carboxílicos directamente con aminas, teniendo esta ruta el principal inconveniente que la reacción se da entre dos bases teniendo así una menor interacción de tipo nucleófilo y por consiguiente el rendimiento es bajo.

Por tal motivo se investigaron rutas alternas para producir amidas, encontrando como la principal alternativa la amidación de los derivados de los ácidos carboxílicos con rendimientos favorables.

Dentro de los derivados de ácidos carboxílicos encontramos que los más utilizados con estos fines son: anhídridos, cloruros de acilo y ésteres.

Sin embargo, aquí solo se describirán dos rutas las cuales parten del ácido carboxílico y lo transforman en cloruro de acilo y éster [7,8].

La primera ruta de obtención de la erucamida se muestra en la **figuras 2.14**. La ruta de obtención de erucamida, vía aminólisis del éster se puede realizar con reactivos como amoniaco, aminas y sales de amonio, éstas últimas son accesibles, económicas y de fácil manejo.

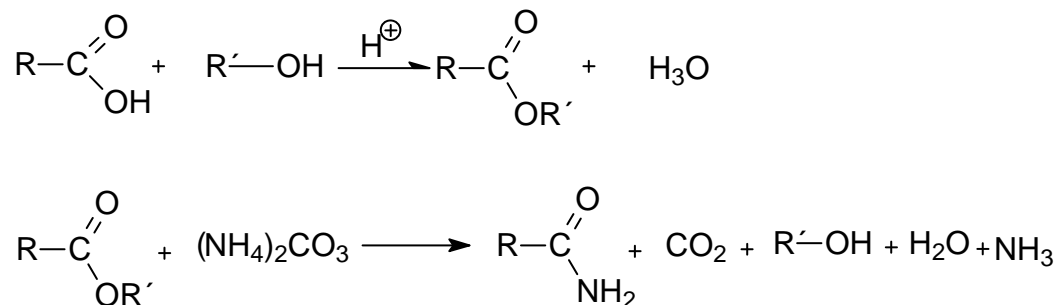


Figura 2.14 Ruta de obtención de amida vía aminólisis de éster.

La segunda ruta de obtención de erucamida se muestra en la **figura 2.15**. Para la ruta de obtención de erucamida, vía aminólisis del cloruro de acilo, se emplean reactivos como amoniaco, aminas mono y disustituidas. Esta ruta requiere mayor precaución en el manejo de los reactivos que se utilizan, tanto para la formación de cloruros como para la aminólisis con amoniaco, esto es debido a sus propiedades físicas y químicas.

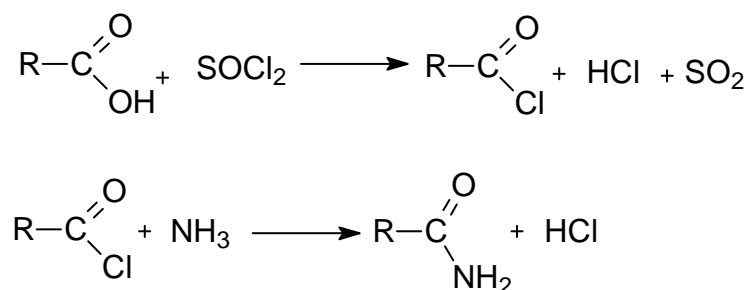


Figura 2.15 Ruta de obtención de amida vía aminólisis del cloruro de acilo.

2.7.1 Propiedades de la erucamida.

A continuación se muestra una descripción en la **figura 2.16** de la erucamida, sus propiedades y aplicaciones principales en la **tabla 2.8**.

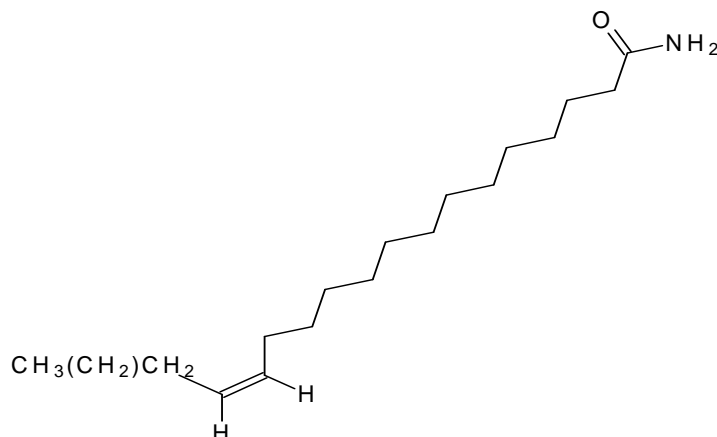


Figura 2.16 Fórmula semidesarrollada de la erucamida.

El nombre de acuerdo a la IUPAC es *cis*-13-docosenoamida conocida por su sinónimo erucamida o acroamida. En la **tabla 2.7** se muestran las propiedades de la erucamida.

Tabla 2.7 Propiedades de la erucamida.

Propiedad	Valor
Sinónimo:	Erucamida
Fórmula lineal:	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_{11}\text{CONH}_2$
Peso molecular:	337.58
Punto de fusión:	75-82 °C
Densidad sólido 25 °C:	0.925 g/cm ³
Color:	0-2 Gardner
Índice de yodo:	75-82 (gI ₂ /100g)
Índice de acidez:	0-1 (mgNaOH/g)

Categoría: Lubricante, agente liberador, agente de deslizamiento, agente antibloqueo, dispersante, inhibidor de corrosión y estabilizador de espuma.

El uso principal para la erucamida es como aditivo de polímeros, aunque haya una variedad de otros usos [1].

Entre los agentes deslizantes principalmente empleados a nivel industrial, se encuentran la erucamida, la oleamida, (ambos compuestos, derivados de ácidos grasos monoinsaturados) y la estearamida (compuesto derivado de ácido graso saturado) [22].

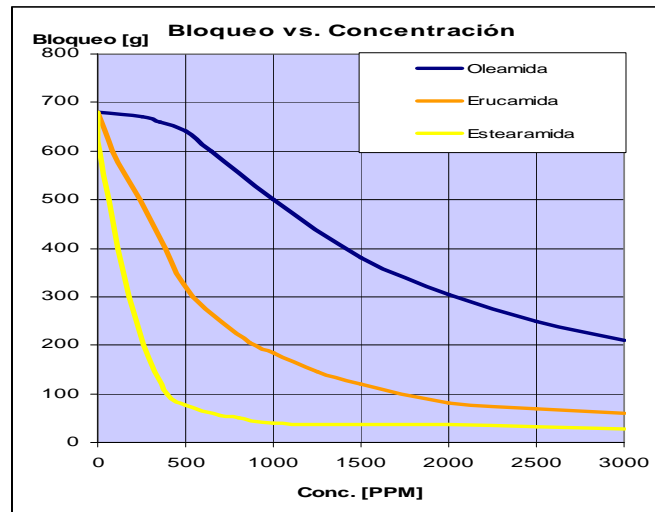
La erucamida ha tenido una gran aceptación en el proceso de las películas de PP (polipropileno), LDPE (polietileno de baja densidad) y HDPE (polietileno de alta densidad); provocando buena estabilidad a la oxidación, baja volatilidad, efecto deslizante, así como, características antibloqueantes [4,11, 22].

La erucamida ha substituido el uso del oleamida debido a su punto de fusión más alto y su resistencia a altas temperaturas. Estas propiedades son considerables ya que el procesamiento de las poliolefinas se realiza a altas temperaturas. Además de que se requiere de bajas concentraciones de erucamida en comparación con las demás amidas, esto sin alterar las propiedades físicas del polímero [22].

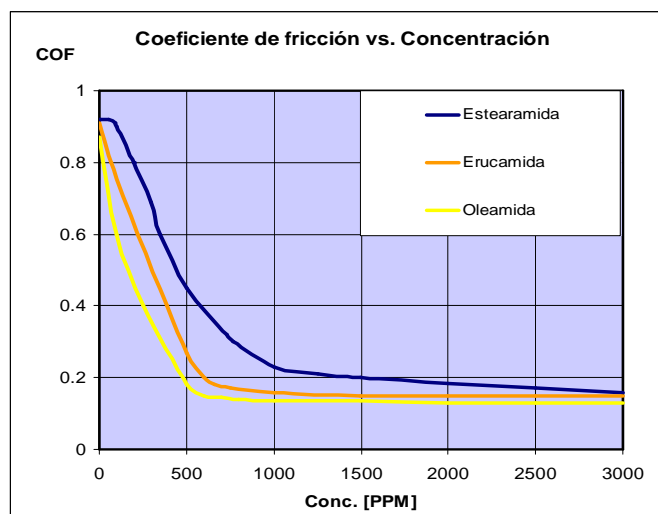
Estas propiedades se han estudiado para determinar el trabajo óptimo de las amidas y se muestra una comparación entre las características de coeficiente de fricción y bloqueo de los aditivos oleamida, erucamida y estearamida [22] ver **tabla 2.8** y ver **gráficas 2.1** y **2.2**.

Tabla 2.8 Comparación de características de amidas

Amida	Fórmula	Punto de fusión (°C)
Oleamida	$C_{17}H_{33}C(O)NH_2$	66-72
Erucamida	$C_{21}H_{41}C(O)NH_2$	75-82
Estearamida	$C_{17}H_{36}C(O)NH_2$	96-102



Gráfica 2.1 Comparación de bloque vs concentración (oleamida, erucamida y estereamida).



Gráfica 2.2 Comparación del coeficiente de fricción vs concentración (oleamida, erucamida y estereamida).

2.7.2 La industria del plástico.

En la industria de los plásticos, las sustancias grasas tienen aplicaciones como ésteres, amidas y aminas que se utilizan como aditivos. Las características deseadas principales son antiestática, lubricante, estabilizador de calor y plastificante.

Los aditivos antiestáticos se utilizan para minimizar la acumulación de carga eléctrica y para bajar la atracción del polvo que puede llevar al proceso y presentar problemas de empacado. Otros aditivos antiestáticos se aplican para bajar la fricción: se llaman antibloqueo (modifican la regularidad de la superficie de la película) o agentes deslizantes. El agente antibloqueo más importante para el procesamiento del polietileno de baja densidad es la erucamida, preparado de ácido erúxico (aceite de rabe). En general, los agentes antiestáticos son sales cuaternarias de amonio o aminas etoxiladas [18].

Los lubricantes mejoran las características reológicas durante el procesamiento del polímero.

Los estabilizadores de calor bajan la degradación térmica, especialmente la degradación del PVC. El rol de los estabilizadores de calor es neutralizar el ácido clorhídrico formado. Los estabilizadores de calor grasos son mezclas de jabón metálico. El aceite de soja epoxidado se puede también utilizar como estabilizador secundario. Los plastificantes son aditivos incorporados en el polímero para aumentar su plasticidad. Son principalmente ésteres, di- o triésteres.

2.6.1 Lubricantes

El mercado para los lubricantes es dominado por los productos a base de aceites minerales, pero sus características no ecológicas los hacen no aceptables debido a las preocupaciones ambientales. Se estima que cerca del 30% de estos productos terminan arriba en el ambiente, porque no pueden ser recogidos o porque se sujetan a las pérdidas accidentales o a las disposiciones voluntarias. Por otra parte, la oleoquímica tiene una nueva generación de aceites vegetales en su disposición cuyas características se adaptan particularmente al uso de

lubricante y ésta puede satisfacer ambos requisitos técnicos, ambientales ó de salud [18].

Se explica a continuación la producción y el mercado de estos:

➤ **El mercado**

El mercado europeo del lubricante se estima en 5×10^6 toneladas. La producción de biolubricantes en Europa asciende alrededor de 100000 toneladas que representa el 2% del mercado. En Alemania 50000 toneladas de biolubricantes se producen y 1000 toneladas en Francia. Alemania, Austria y Suecia son los países que utilizan la cantidad más grande de lubricantes naturales basados en el cuidado del medio ambiente a su consumo total [18].

➤ **Producción**

Resultado tradicional de los lubricantes es el refinamiento del petróleo. Los aceites sintéticos son preparados por la oligomerización del etileno y del propileno en presencia del cloruro de aluminio.

Por la baja demanda de aplicaciones, las grasas no-modificadas se utilizan para las formulaciones de los lubricantes. Los aceites vegetales formulados con los antioxidantes se pueden utilizar como lubricantes a temperaturas moderadas (bajo $80\text{ }^{\circ}\text{C}$). En la tecnología moderna de la lubricación, la lipoquímica proporciona los materiales para constituir, de los aceites comunes, grasas lubricantes o aditivos de lubricación. Estas reacciones llevan a diversas categorías de compuestos esterificados llamados productos oleoquímicos de ésteres [18].

La selección de variedades de la cosecha y los recientes desarrollos en biotecnología han permitido el desarrollo de nuevas variedades de plantas oleaginosas que proporcionan los aceites ricos en ácidos oleicos o láureos y erúcicos. Para la preparación de una tonelada de lubricante, es necesaria una tonelada de aceite vegetal, representando cerca de 0.7% de la rabeina ó 1 cosecha de girasol. Esto significa que la sustitución del 20% del consumo europeo del lubricante por los lubricantes naturales correspondería al cerca de 20% de

superficie total de la rabina y del girasol producidos en Europa occidental. En los últimos años, la mayoría de la investigación se ha dedicado a estudiar nuevos derivados del ácido graso con funciones específicas y sus características como aditivos de lubricante, resistencia de la estabilidad y de oxidación, su degradabilidad y reciclaje. Nuevos tipos de aditivos en vías de desarrollo son también: compuestos orgánicos con las características de múltiples funciones (por ejemplo, modificante de la fricción, antioxidante, inhibidor de moho) y con buenos perfiles ecológicos [18].

2.6.2 Características de los lubricantes.

Los lubricantes mejoran el procesamiento de los polímeros, realizando varias funciones importantes [17].

- Reducen la fricción entre las partículas del material, minimizando el calentamiento friccional y retrasando la fusión hasta el punto óptimo.
- Reducen la viscosidad del fundido promoviendo el buen flujo del material.
- Evitan que el polímero caliente se pegue a las superficies del equipo de procesamiento.

A los lubricantes se les clasifican en:

- Lubricantes externos, que son los que reducen la fricción entre las moléculas del polímero y disminuyen la adherencia polímero metal.
- Ceras parafínicas, con pesos moleculares entre 300 y 1500, y temperaturas de fusión entre 65 a 75 °C. Las lineales son más rígidas, por su mayor cristalinidad. En las ramificadas, la cristalinidad es menor y los cristales más pequeños.
- Ceras de polietileno, son polietilenos de muy bajo peso molecular, ligeramente ramificados, con temperaturas de fusión de 100 a 130 °C. Son más efectivas que las parafinas.

- Ceras tipo éster, se trata de glicéridos obtenidos de cebos y contienen ácidos grasos con 16 a 18 átomos de carbono. El más importante es el triesterato.

Los lubricantes internos y las amidas de los ácidos también se emplean con este fin [17].

2.7 Aditivos para poliolefinas.

Las poliolefinas son una familia de polímeros sintéticos que se caracterizan por provenir de monómeros que contienen un doble enlace. Dentro de este grupo se pueden citar: polietileno (PE), polipropileno (PP), policloruro de vinilo (PVC), poliestireno (PS), policloruro de vinilideno (PVDC), que proceden, respectivamente, de los monómeros: etileno, propileno, cloruro de vinilo, estireno y cloruro de vinilideno. Sin embargo, la mayoría de estos polímeros, por sí mismos, no poseen las propiedades requeridas para que puedan constituir un buen material de envase alimentario y por eso necesitan la adición de otras sustancias, que genéricamente se conocen como “aditivos” [14, 17,22].

Las numerosas y diversas aplicaciones de las poliolefinas no podrían ser posibles sin el uso de los aditivos adecuados.

Durante la producción y utilización de las poliolefinas, sus características pueden ser modificadas y también pueden perder su utilidad debido a varios tipos de degradación. Ya que el proceso mediante el cual se obtienen las poliolefinas se lleva a cabo a temperaturas relativamente altas (mayores a los 100 °C), provocando altas fricciones y fuerzas de cizalle a altas velocidades, lo que conduce a la degradación del material [14].

Los aditivos son usados para la preservación de algunas propiedades (estabilización contra el ataque del calor, oxígeno, luz, etc.), para facilitar su

procesamiento en diferentes artículos y/o para la modificación de algunas propiedades para propósitos especiales [14].

Los principales tipos de aditivos usados en el procesamiento de las poliolefinas se presentan en la **tabla 2.9**.

Tabla 2.9.Función de aditivos para poliolefinas.

Aditivo	Función
1.- Antioxidante (Inhibidores o estabilizadores del calor)	Protege el material de la degradación térmica y oxidativa durante el proceso y/o exposición bajo las condiciones de trabajo.
2.- Agente antiestático	Minimiza la acumulación de electricidad estática.
3.- Agente de entrecruzamiento	Vulcaniza gomas de poliolefinas saturadas, entrecruza permitiendo la estabilidad dimensional especialmente en PE y sus copolímeros.
4.- Fotoestabilizador	Compuesto químico que interfiere en los procesos químicos y físicos de la degradación inducida por la luz.
5.- Lubricante y ayuda de proceso.	Proporciona deslizamiento y/o antibloqueo.
6.- Desactivador de metales	Retarda la oxidación catalizada por metales.
7.- Agente nucleante	Disminuye la dimensión de las esferulitas e incrementa la cristalinidad.

Uno de los aditivos de mayor interés es el de lubricación, en la formulación de resinas empleadas para la elaboración de películas, es el agente deslizante, este aditivo se ubica en la superficie del material reduciendo el coeficiente de fricción y contribuyendo a su vez, con el mejoramiento de las etapas de post-procesamiento de la resina. La adición de agentes deslizantes a la matriz polimérica suministra una reserva interna de lubricante, ya que estos compuestos migran a la superficie del polímero, debido a que son incompatibles con las poliolefinas. Los **lubricantes** facilitan la elaboración de las resinas y mejoran la apariencia del producto final. Deben ser compatibles con las resinas a las que se agregan, no afectar adversamente a las propiedades del producto y combinarse fácilmente [14,22].

Hay 5 tipos de lubricantes: estearatos metálicos, amidas y ésteres de ácidos grasos, ácidos grasos, ceras hidrocarbonadas y polietilenos de bajo peso molecular [14].

Las amidas son muy eficaces como agentes deslizantes en películas de poliolefinas y otros polímeros. Tienen además aplicaciones antibloqueo y son frecuentemente formuladas con aditivos antibloqueo inorgánicos, tales como talco o sílica, particularmente cuando la película presenta aspectos de opacidad mejorando la claridad de la película y las propiedades de deslizamiento [22].

CAPÍTULO III. METODOLOGÍA Y ANÁLISIS DE RESULTADOS.

3.1 Desarrollo experimental.

El ácido erúxico utilizado para este proyecto fue donado, por la empresa Resinas y Materiales S. A de C. V. pero tenía baja pureza, por lo que, se obtenía un bajo rendimiento en la reacción de esterificación, se purificó mediante la técnica de cristalización, mejorando el rendimiento de la reacción de esterificación.

Tomando en cuenta las técnicas de preparación y reactivos involucrados en la preparación los derivados de ácidos carboxílicos, se consideró la seguridad para trabajar en el laboratorio y el costo del reactivo para tomar una decisión de la ruta a elegir para producir erucamida a partir de ácido erúxico.

La ruta que se eligió fue la esterificación del ácido carboxílico seguida de la aminólisis con una sal de amonio, ya que la preparación del éster es relativamente sencilla y el reactivo a utilizar es el metanol por ser un alcohol primario que tiene buenos rendimientos y de fácil adquisición comparado con los reactivos para los halogenuros de acilo.

Para la elección del catalizador de la reacción de esterificación se utilizaron ácidos minerales, entre ellos el ácido clorhídrico y el ácido sulfúrico, comúnmente conocidos y por ser de fácil adquisición se consideraron estos dos tomando la decisión de utilizar el ácido clorhídrico por ser menos corrosivo que el ácido sulfúrico.

La cantidad de catalizador que se recomienda utilizar es del 8 al 10% con respecto a la masa de ácido erúxico a reaccionar.

Para la aminólisis del éster se propone realizarla con una sal de amonio en lugar de amoníaco, ya que el manejo de, la sal de amonio es menos complicado a nivel laboratorio y el amoníaco solo se vende en tanques. Tanto por cuestiones de seguridad así como de costo y adquisición se consideró el uso del carbonato de amonio, además de que los productos secundarios obtenidos de esta reacción no afectan el rendimiento de la misma.

En conclusión, la ruta de obtención de erucamida a seguir en este trabajo es la de esterificación del ácido erúxico con metanol utilizando como catalizador ácido clorhídrico para obtener erucato de metilo y a éste someterlo a una reacción de aminólisis con carbonato de amonio para así obtener la erucamida.

Para determinar las condiciones de reacción se variaron las variables en el siguiente orden:

Se determinó como primer variable la temperatura de reacción manteniendo las variables de tiempo y relación molar constantes.

Posteriormente se determinó el tiempo de reacción manteniendo la temperatura adecuada y la relación molar inicial constante.

Por último se determinó la relación molar de reacción manteniendo constantes la temperatura y el tiempo adecuados de reacción. Para la reacción de esterificación.

Para la reacción de aminólisis se establecieron como condiciones de reacción las condiciones mínimas de la literatura [2,12, 20].

La metodología planteada para obtener la erucamida se puede ver en la **figura 3.1**.

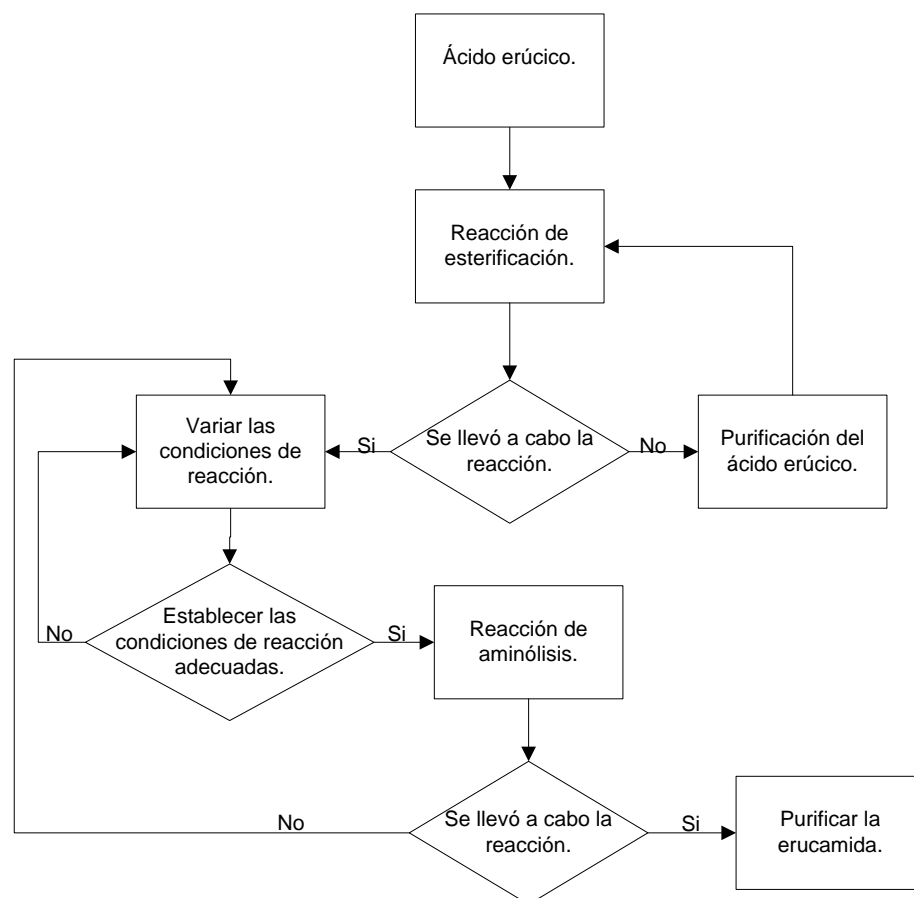


Figura 3.1 Diagrama de la metodología de obtención de la erucamida.

3.1.1 Purificación del ácido erúxico.

La metodología que se utilizó para la purificación es la siguiente:

25 g de ácido erúxico se disuelven en 250 mL de una solución de acetona-agua (4:1), se calentó en una parrilla con agitación hasta que se disuelva, en caliente se filtra a través de papel filtro y la solución se coloca en baño de hielo hasta que cristalice. Los cristales se filtran al vacío y se colocan en un desecador.

Obteniendo 21g de ácido erúxico con un punto de fusión de 34 °C.

3.1.2 Esterificación del ácido erúxico.

La reacción de esterificación se da entre el metanol y el ácido erúxico utilizando como catalizador ácido clorhídrico la metodología que se utilizó es la siguiente:

60 g de ácido erúxico se fundieron con calentamiento, se adicionó 29 mL de metanol y 1.2 mL de ácido clorhídrico (8% en peso con respecto del ácido erúxico). La mezcla se llevó a reflujo durante 2 h. Se dejó enfriar y neutralizo con una solución de NaOH 1 N. Lavar con agua y separar la fase orgánica de la fase acuosa mediante un embudo de separación.

Calcular el número de ácido, conforme a la Norma ASTM D-4662-98, ver metodología en anexo A.

3.1.3 Aminólisis del erucato de metilo.

La reacción de aminólisis se llevó a cabo en un reactor Parr 4560 de acero inoxidable y la metodología que se utilizó es la siguiente:

146 g de erucato de metilo se colocan en el vaso del reactor y se le adicionan 25 g de carbonato de amonio se cierra el reactor y se carga con nitrógeno a 6.8 bar. Conectar al controlador y encender el calentamiento con agitación. Indicar la temperatura de reacción 200 °C, dejar reaccionar por 3 h. Una vez pasado el tiempo de reacción dejar enfriar y desfogar el reactor. Pesarse la erucamida obtenida.

La aminólisis también se realizó sin carga de nitrógeno a las mismas condiciones de temperatura, tiempo, relación molar y atmósfera inerte con nitrógeno.

3.1.4 Purificación de la erucamida.

Al producto de la aminólisis se le realizó una purificación con acetonitrilo-etanol-n-hexano y la metodología que se utilizó es la siguiente:

10 g de erucamida se disuelven en 50 mL de una solución de acetonitrilo-etanol-n-hexano (1:1), se calentó en una parrilla con agitación hasta que se disuelva, en

caliente se filtra a través de papel filtro y la solución se coloca en baño de hielo hasta que cristalice. Los cristales se filtran al vacío y se colocan en un desecador.

Obteniendo 7.8g de erucamida con un punto de fusión de 75 °C.

Se realizaron análisis de identificación a la erucamida como el índice de acidez conforme a la Norma ASTM-1386-98, punto de fusión y análisis de IR ver anexo A y B.

A continuación se muestra la **figura 3.2** donde se muestran imágenes de las etapas de las metodologías que se realizó en este trabajo.



Figura 3.2 Imágenes de la obtención de erucamida.

3.3 Análisis de resultados.

La materia prima para este trabajo fue el ácido erúxico RM (Resinas y Materiales) al cual se le realizó un análisis de IR ver **figura 3.3** para identificarlo.

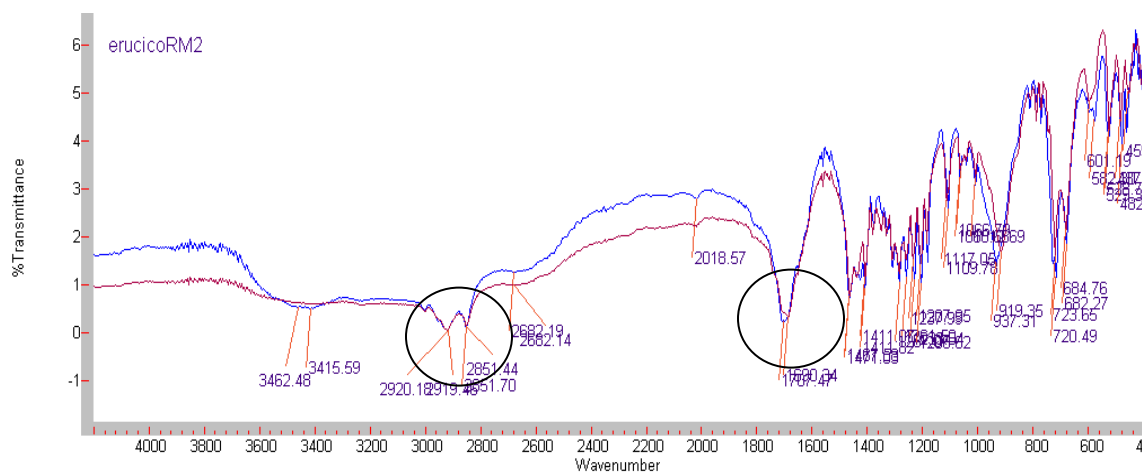


Figura 3.3 Espectro de IR del ácido erúxico RM comparado con el IR del estándar.

El espectro de IR del ácido erúxico RM se comparó con el espectro infrarrojo del ácido erúxico estándar y se observó que las señales coinciden para ambos compuestos en las señales de 1690 cm^{-1} y 2920 cm^{-1} .

Se realizaron varias reacciones con el ácido erúxico RM (Resinas y materiales) y se analizaron los productos obtenidos mediante cromatografía de gases, se observó que los productos de la reacción eran una mezcla de ésteres de ácidos grasos como se muestra en la **figura 3.4** y se identificaron como oleatos, linoleatos, etc, con tiempos de retención de 14, 15 y 18 min.

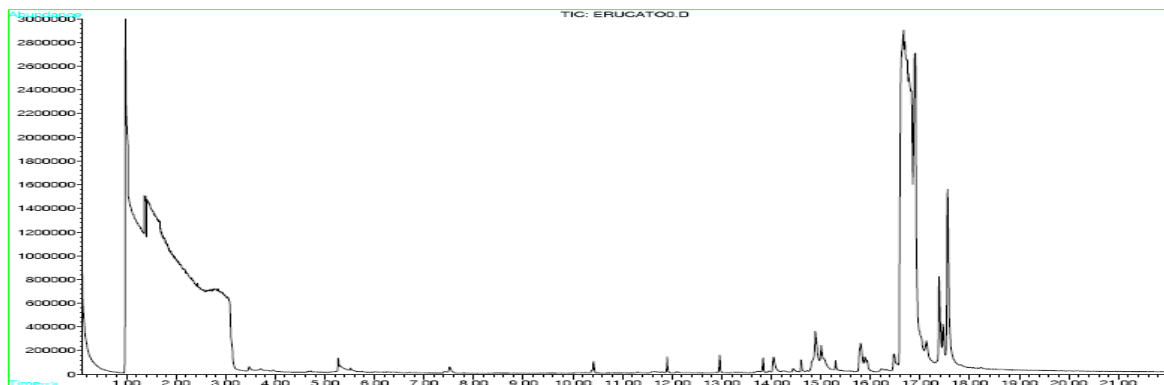


Figura 3.4 Cromatograma de los productos de la reacción de esterificación del ácido erúxico RM.

Por lo que se purificó mediante una cristalización con una solución acetona: agua en relación 4:1 respectivamente. En la **tabla 3.1** se muestra el rendimiento de la purificación.

Tabla 3.1 Rendimiento de la purificación de ácido erúxico.

	Ác. erúxico (g)	Acetona- agua(mL) 4:1	Ác. erúxico purificado(g)	Rendimiento %
Cantidad	25	250	21.5	86

En las **figuras 3.5** y **3.6** se muestra una comparación del aspecto físico del ácido erúxico sin purificar y purificado.



Figura 3.5 Cristales de AE RM.



Figura3.6 Cristales de AE purificado.

Como se puede observar la figura de la izquierda está amarillento debido a la presencia de otros ácidos grasos mientras que la figura de la derecha se observa cristales blancos.

A los cristales purificados se les realizó un análisis de IR y se comparó con el análisis de IR del ácido erúxico estándar ver **figura 3.7**.

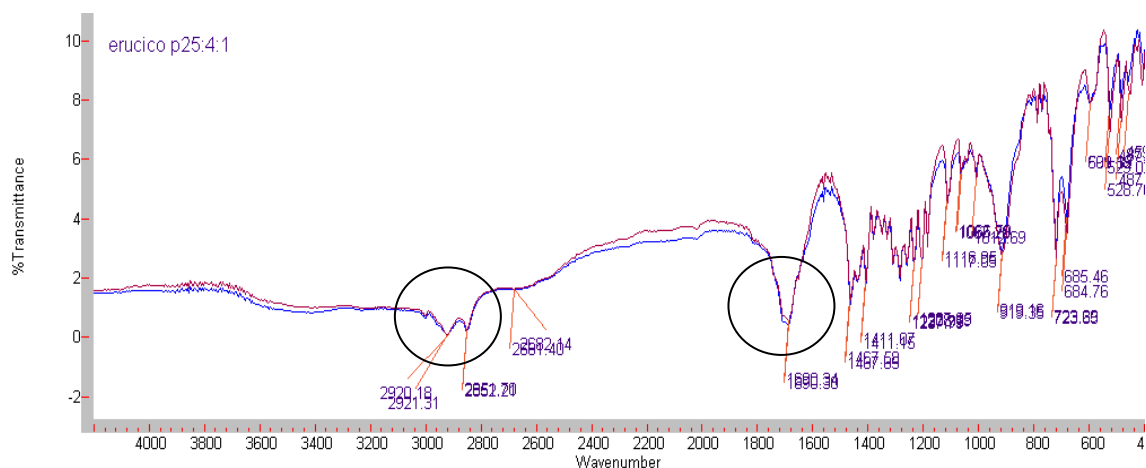


Figura 3.7 Espectro de IR del ácido erúxico purificado comparado con el espectro de IR del ácido erúxico estándar.

El espectro infrarrojo del ácido erúxico purificado se comparó con el espectro infrarrojo del ácido erúxico estándar y se observó que las señales coinciden claramente en las frecuencias de 1690 cm^{-1} , 2920 cm^{-1} , 2852 cm^{-1} y 2682 cm^{-1} .

El estándar presenta un grado de pureza $\geq 99\%$. Además se les realizó una cromatografía de gases al ácido erúxico: estándar, RM y purificado, (ver **figuras 3.8, 3.10 y 3.12**) los cromatogramas muestran un tiempo de retención de 16.618, 16.627 y 16.562 min respectivamente y sus espectros de masa a este tiempo se muestran en las **figuras 3.9, 3.11 y 3.13**.

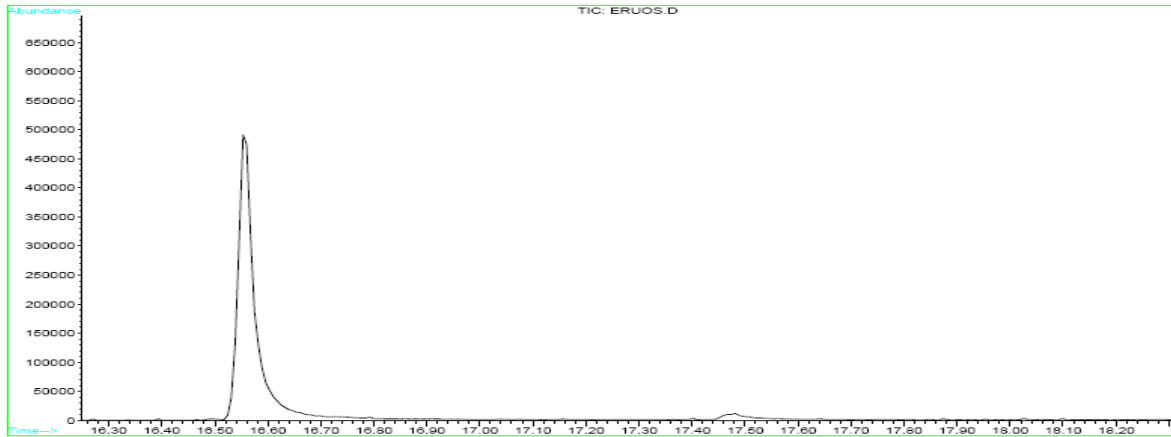


Figura 3.8 Cromatograma del ácido erúcico estándar.

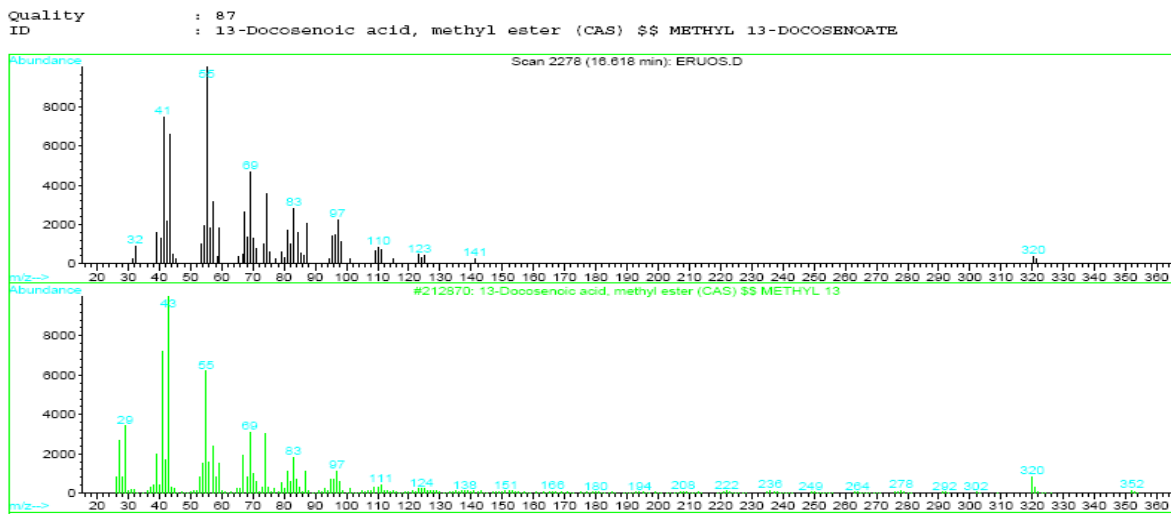


Figura 3.9 Espectro de masas del ácido erúcico estándar.

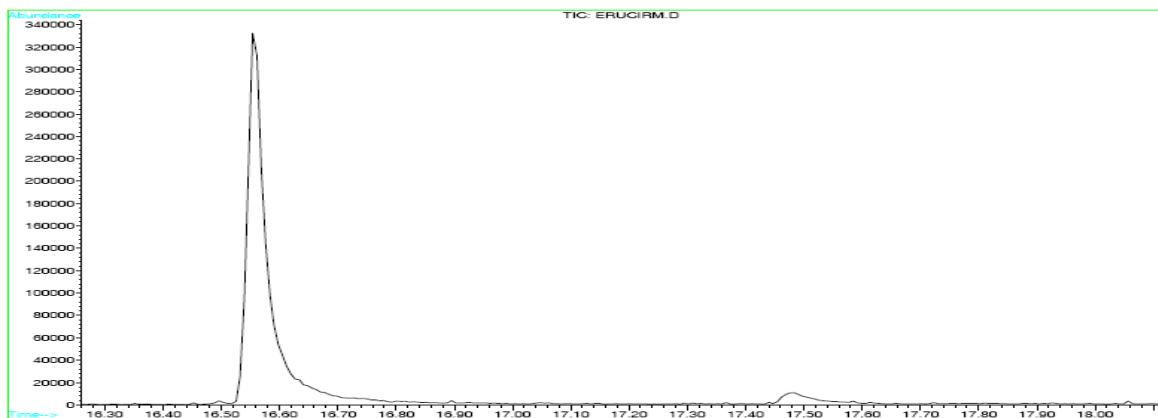


Figura 3.10 Cromatograma del ácido erúcico RM.

Quality : 87
ID : 13-Docosenoic acid, methyl ester (CAS) §§ METHYL 13-DOCOSENOATE

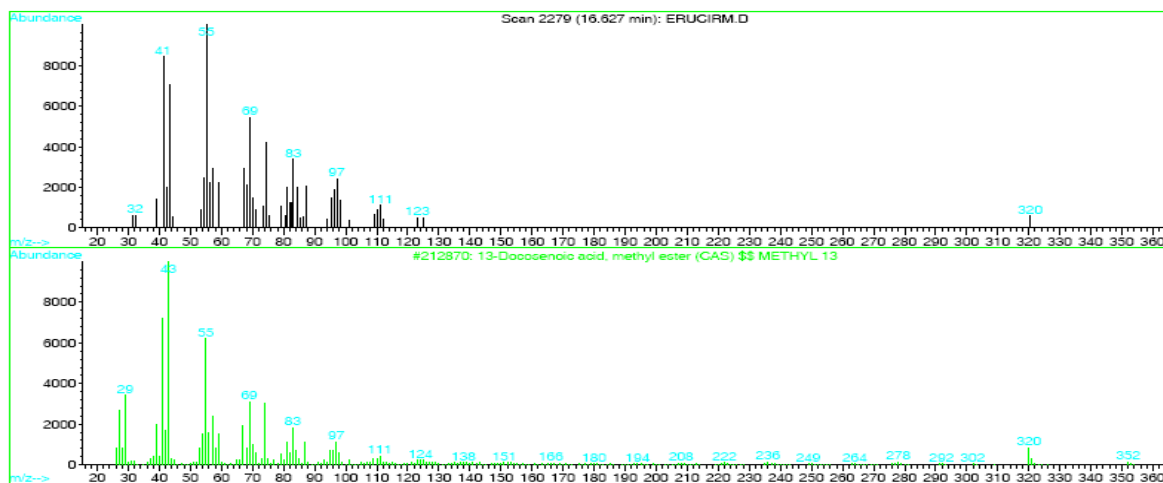


Figura 3.11 Espectro de masas del ácido erúxico RM.



Figura 3.12 Cromatograma del ácido erúxico purificado.

Quality : 83
ID : 13-Docosenoic acid, methyl ester, (Z)- (CAS) §§ Methyl erucate §§ Erucic acid methyl este
r §§ Methyl (Z)-13 docosenoate §§ Methyl 13

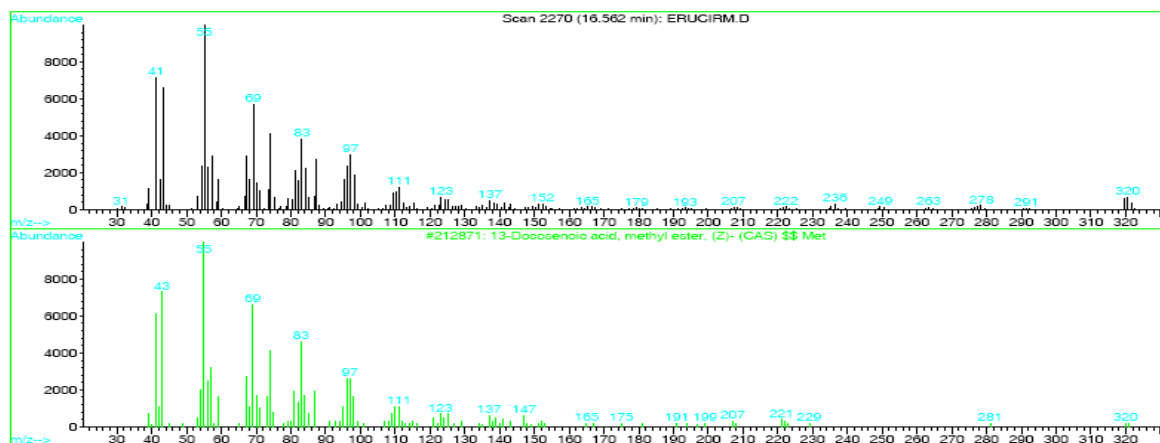


Figura 3.13 Espectro de masas del ácido erúxico purificado.

3.3.1 Reacción de esterificación de ácido erúxico con metanol.

Para la esterificación del ácido erúxico con el metanol se utilizó un sistema de reflujo dónde se llevó a cabo la reacción ver **figura 3.21**.

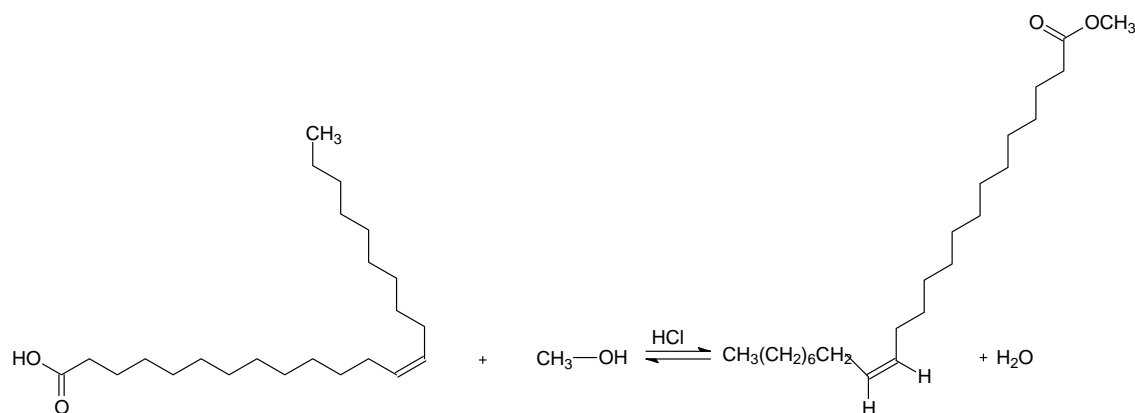


Figura 3.14 Reacción de esterificación.

En la **tabla 3.2** se muestran las cantidades estequiométricas de la reacción.

Tabla 3.2 Cantidades estequiométricas de la reacción de esterificación.

	Ác. erucico	Metanol (téo)	Metanol (exp)	Ác. clorhídrico	Erucato de metilo	Agua
M(g/mol)	338.57	32.04	32.04	36.46	352.59	18.01
ρ (g/mL)	0.86	0.79	0.79	1.20	0.87	1.00
m(g)	60.00	5.68	71.74	4.80	62.48	3.19
v(mL)	69.77	7.18	90.70	4.00	71.82	3.19
moles	0.18	0.18	2.24	0.13	0.18	0.18
relacion molar	1.00		12.00			

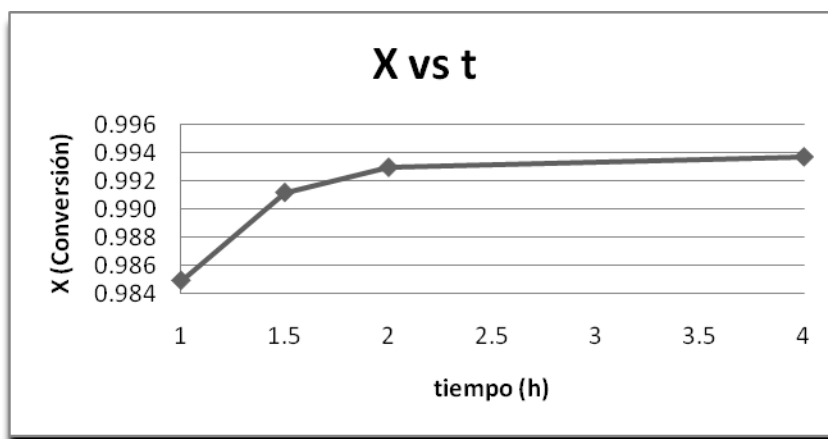
La temperatura de reacción de la esterificación se mantuvo constante a 62 °C aunque se varió la cantidad de reactivos y esta no cambió.

Así que esta se tomó como la temperatura de reacción y solo se variaron las condiciones de tiempo y relación molar.

La reacción de esterificación se realizó a diferentes tiempos de reacción manteniendo constantes la temperatura de 62 °C y la relación molar inicial de 1:12 y se obtuvieron las conversiones que se observan en la **tabla 3.3** y **grafica 3.1**.

Tabla 3.3 Conversión dependiendo del tiempo de reacción.

t (h)	X
1	0.985
1.5	0.991
2	0.993
4	0.994



Grafica 3.1 Conversión vs tiempo de reacción de la esterificación.

El tiempo adecuado de reacción es de 2 horas con un grado de conversión 0.993 ya que no cambio mucho la conversión al aumentar el tiempo de reacción.

Y por último se varió la relación molar a: 1:12, 1:5 y 1:3 manteniendo constante la temperatura de 62 °C y el tiempo de reacción de 2 h, obteniéndose los resultados de la **tabla 3.4**.

Tabla 3.4 Conversión con respecto a la relación molar.

Relación Molar	X
1:12	0.921
1:5	0.898
1:3	0.891

La relación molar 1:5 tiene una conversión de 0.898 y esta es la relación molar que se consideró como la adecuada para llevar a cabo la esterificación, ya que la conversión no aumenta tan considerablemente con respecto al aumentar la relación molar de metanol. La conversión se calculó conforme a la NORMA ASTM D-4662-98, ver (**anexo A**).

Las condiciones de reacción de la esterificación son: una temperatura de 62 °C, un tiempo de 2 h y una relación molar 1:5 con HCl como catalizador 8% con respecto al peso del ácido erúxico.

Al producto de la reacción, que es el erucato de metilo, se le realizó una cromatografía de gases y espectro de masa (ver **figuras 3.15** y **3.16**) el cual tiene un tiempo de retención de 13.191 mín.



Figura 3.15 Cromatograma del erucato de metilo.

Quality : 83
 ID : 13-Docosenoic acid, methyl ester, (Z)- (CAS) $\$$ $\$$ Methyl erucate $\$$ $\$$ Erucic acid methyl este
 r $\$$ $\$$ Methyl (Z)-13 docosenoate $\$$ $\$$ Methyl 13

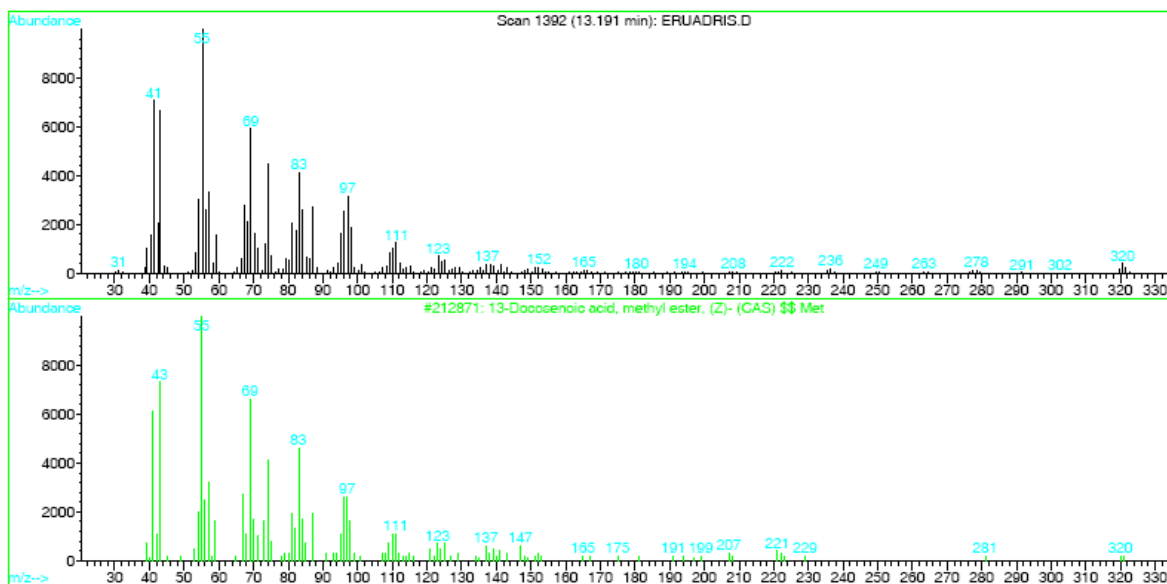


Figura 3.16 Espectro de masa del erucato de metilo.

3.3.2 Reacción de aminólisis de erucato de metilo con carbonato de amonio.

En un reactor Parr 4560 de acero inoxidable se llevó a cabo la reacción de aminólisis que se muestra en la **figura 3.17**.

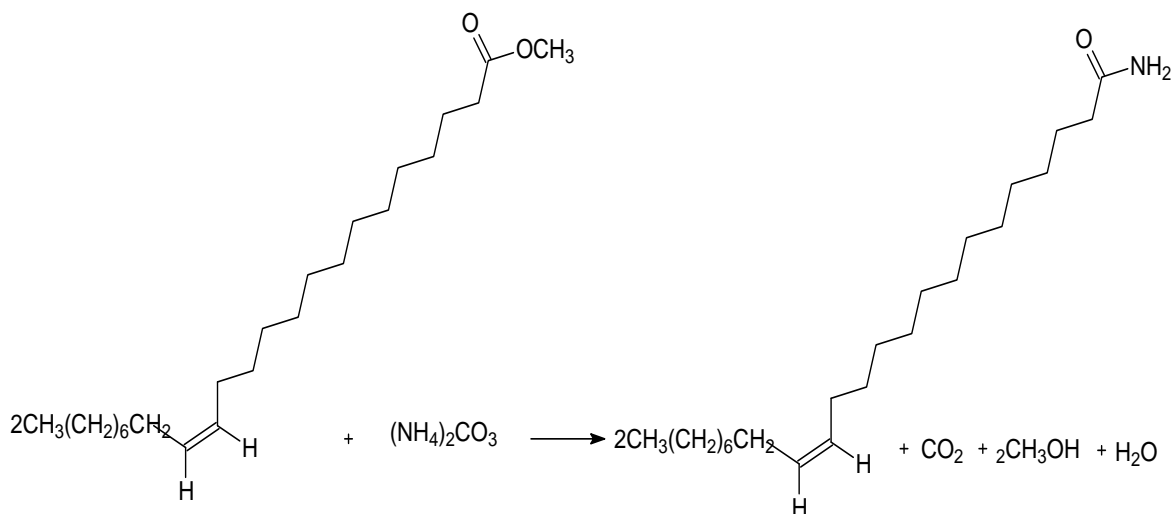


Figura 3.17 Reacción de aminólisis del erucato de metilo con carbonato de amonio.

La temperatura de reacción para la aminólisis fue de 200 °C, esta fue la temperatura mínima del intervalo de temperaturas propuestas en la bibliografía [2,12, 20] (de 200 °C hasta 320 °C).

La relación molar fue 2:1.2 la cual también fue la mínima ya que se recomienda un exceso de 20% al 50% de carbonato de amonio.

El tiempo de reacción se consideró de 3 h mínimo de un intervalo de tiempo propuesto en la bibliografía (3 h hasta 48 h).

Para la presión de reacción se realizaron dos propuestas una es la presión generada por los reactivos debido al calentamiento y la otra es la presión generada por los reactivos debido al calentamiento más la carga de 6.7 bar de nitrógeno.

La presión manométrica de reacción es de 22.5 bar con una temperatura de 200 °C y una relación molar de 2:1.2 y tiempo de reacción de 3 h aunque la conversión de reacción con una conversión de 0.80%.

La presión manométrica de reacción es de 44 bar, con una carga de nitrógeno de 6.7 bar y con una temperatura de 200 °C y una relación molar de 2:1.2 y tiempo de reacción de 3 h con una conversión de 0.89%.

Se realizaron tres experimentaciones y se obtuvieron los mismos resultados por lo que se establecieron como las condiciones de reacción para llevar a cabo la aminólisis: una temperatura de 200 °C, un tiempo de reacción de 3 h y una relación molar 2:1.2. con una conversión de 0.89%.

La erucamida obtenida de la reacción de aminólisis se purificó mediante una cristalización con acetonitrilo-etanol-n-hexano con una relación 1:1. y se puede ver en la **figura 3.18**.



Figura 3.18 Cera de erucamida.

Tabla 3.5 Rendimiento de la purificación de erucamida.

	Erucamida (g)	Acetonitrilo- etanol-n-hexano (mL) 1:1	Erucamida purificado (g)	Rendimiento %
Cantidad	10	50	7.8	78

Al producto obtenido de la purificación de la erucamida con acetonitrilo-etanol-n-hexano se le realizó un análisis infrarrojo para identificarlo ver **figura 3.19**.

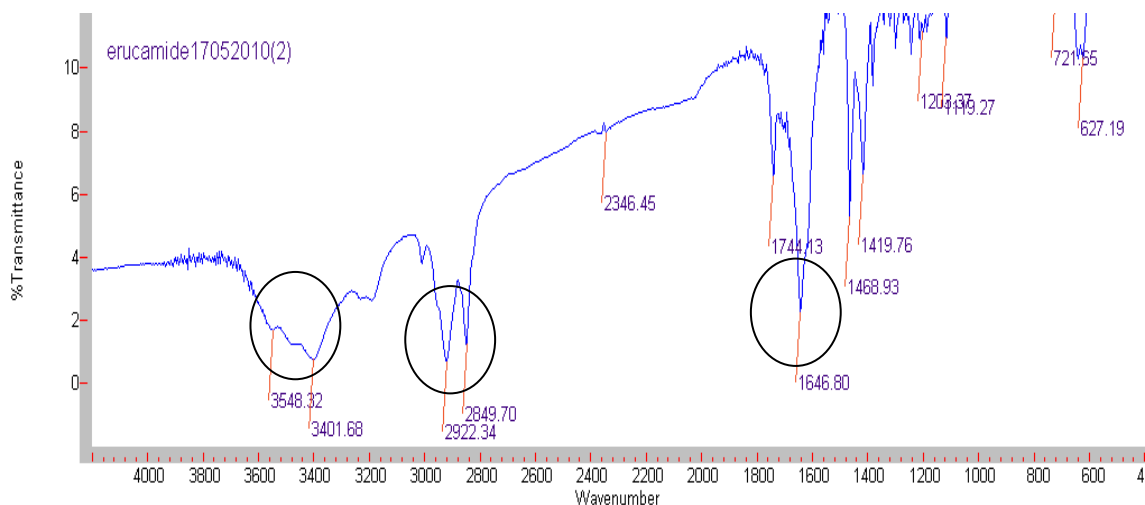


Figura 3.19 Espectro de IR de erucamida de la reacción de aminólisis.

La frecuencia que nos indica el enlace N-H de la amida es de 3500 cm^{-1} así como las frecuencias de 2900 cm^{-1} y 1646 cm^{-1} nos indican el C-H y los enlaces C=O respectivamente.

Se le realizaron varios análisis a la erucamida purificada como la determinación del índice de acidez conforme a la Norma ASTM 1386-98, determinación de punto de fusión la metodología para estos análisis se muestra en el anexo A, ver **tabla 3.6** de resultados.

Tabla 3.6 Resultados de los análisis de la erucamida.

Propiedad	Unidad	valor
Índice de acidez	mg KOH/g	2.35
Punto de fusión	°C	75

Capítulo IV. Conclusiones.

En la presente investigación se llegó a las siguientes conclusiones:

- Las condiciones adecuadas de reacción de la esterificación, utilizando como catalizador HCl con una relación al 8% en peso con respecto ácido erúxico, determinadas para el sistema de reflujo, son: una temperatura de 62 °C, una relación molar 1:5 ácido erúxico-metanol y un tiempo de reacción de 2 horas.
- La producción de erucato de metilo por esterificación del ácido erúxico con metanol es factible con una conversión de 89%.
- La pureza del ácido erúxico es un factor importante en el rendimiento de la reacción de esterificación por que se esterifican otros ácidos grasos contenidos en el ácido erúxico como impurezas.
- La relación de acetona-agua con la que se obtiene un rendimiento del 86% para la purificación del ácido erúxico es 4:1.
- Las condiciones de reacción de la aminólisis entre el erucato de metilo y el carbonato de amonio, presionado a 6.7 bar con nitrógeno son: una temperatura de 200 °C, un tiempo de 3 horas y una relación molar de 2:1.2 y una presión de 44 bar. Estas condiciones nos dan una conversión de 89%.
- Las condiciones de reacción de la aminólisis entre el erucato de metilo y el carbonato de amonio son: una temperatura de 200 °C, un tiempo de 3 horas y una relación molar de 2:1.2 y una presión de 22.5 bar. Estas condiciones nos dan una conversión de 80%.
- La relación acetonitrilo-etanol-n-hexano que nos da un rendimiento de 78% para la purificación de la erucamida es 1:1.
- La cromatografía de gases no fue factible para identificar la erucamida debido a su alto punto ebullición por lo que se utilizó un análisis de IR, índice de acidez y punto de fusión para su identificación.

Se proponen trabajos futuros que abarquen los rangos propuestos en la literatura [2,12, 20], de temperatura (200 °C hasta 320 °C), tiempo (3 h hasta 48 h) y

relación molar (20% hasta 50%). Esto para verificar como influyen estos parámetros en la reacción de aminólisis.

Bibliografía.

- 1 Arnold, E.; Conditioners, Emollients and Lubricants, Hodder and Stoughton Limited England, 1990, pp 87,88.
- 2 Awasthi, N. P. and Singh R. P.; Microwave-assisted facile and convenient synthesis of fatty acid amide (erucamide): Chemical-catalyzed rapid method, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, **2009**, 111, pp 202–206.
- 3 Awasthi, N.P., Upadhyay, S.K. and Singh R.P.; Kinetic investigation of Erucamide Synthesis Using Fatty Acid and Urea, *J. Oleo Sci.*, **2008**, 57, pp 471-475.
- 4 Ekpenyong, K. and Walls R. J.; Selectivity for High -Value Products in process Biotechnology. *J. Ind. Eng. Chem. Res.*, **1990**, 29, pp 121-125.
- 5 Erhan, S. and Asadauskas, S.; Lubricants basestocks from vegetable oils, *Industrial Crops and Products*, 2000, pp 11, 277.
- 6 Mageli, O.L., Pattenson E.W. and Spencer, E.Y.; Hydroxylation and Epoxidation of Rapeseed Oil Derivatives With Subsequent Pyrolysis and Aminolysis, *J. Canadian Chem.*, **1952**,31, pp 26-30.
- 7 Markley, K.; *Fatty Acids*, 2^a ed, Interscience, New York, 1967, pp 2752-2767.
- 8 McMurry, J.; *Química orgánica*, 5^a ed., Grupo Editorial Iberoamérica, México D.F., 2000, pp 776, 777, 781, 787,790-792,1055-1058.
- 9 Monlar, N.M.; Erucamida, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1974**,51, pp 84-87.
- 10 Nerín, C.; Feasibility on the determination of antioxidants and UV-stabilizers in virgin and recycled polyolefins, *J. High Resol. Chromatography*, **1998**, 22(10), pp 553-558.
- 11 Nieschlag, H. and Wolff I.; Industrial Uses of High Erucic Oils, *J. Am, Oil Chem. Soc.*, **1971**,48, pp 723-727.
- 12 Onyanobi, A. and Ekpenyong, K.; In Situ Fatty Ammonium Salt Formation in Sodium Hydroxide Hydrolysis of Groundnut Oil, *J. European Sci.*, **2007**, 16, pp 474-476.
- 13 Pavia D.L., Lampman, G.M., Kriz, G. S., and Engel; *Introduction to Organic Laboratory Techniques: A Microscale Approach*, Saunders Collage Publishing, Saunders Collage, U.S.A. 1995, pp 230-240.

- 14 Rudnick, L.R.; Lubricant additives Chemistry and Applications, Marcel Dekker. Inc., New Yor, 2003, pp 57, 429, 430.
- 15 Stanley, R. S.; Organic Chemistry, A series of monographs, New york, 1979, pp 246-249, 270, 271, 286, 287.
- 16 Urresta, J., et al.; Obtención de Alcanolamidas Utilizando Aceite de Palma por medio de la Catálisis Heterogénea, Universidad del Cauca, Colombia Facultad de Ciencias Agropecuarias, **2006**, Vol.4, No.1, pp 28.
- 17 Vasile, C.; Handbook polymer, Marcel Demer, New york, 1995. pp 575-579.
- 18 Verhé, R. and Mittelbach, M.; Industrial Products from Lipids and Proteins, Renewable Bioresources: Scope and Modification for Non-Pod Applications, Edited by C.V. Stevens and R. Verhé, **2004**, pp 209-220.
- 19 Willing, A.; Oleochemical esters-environmentally compatible raw materials for oils and lubricants from renewable resources. J. European Sci., **1999**, 101, pp 192.
- 20 Zradni, F.Z., Texier-Boullet, F., and Hamelin, J.; Synthesis of Amides from Esters and Amines under Microwave Irradiation, Synthetic Communications **2002**, 32 no22, pp 3525-3531.
- 21 <http://www.adiplast.com/Literatura/Cera%20TO-250.htm> consultado 9/06/2010.
- 22 http://www.polinter.com.ve/publicaciones/boletines/consideraciones_sobre_el_cof_es.pdf consultado 10/06/2010.

ANEXO (A) Normas aplicadas.

Norma ASTM D-4662-98 Determinación de acidez para todos los materiales.

Es la cantidad de base expresada en miligramos de hidróxido de sodio que se requieren para titular el contenido de ácido presente en 1 g de muestra.

➤ Reactivos.

1. Solvente para acidez.

Se prepara una mezcla de alcohol etílico desnaturalizado y acetona en relación 1:1.

2. Fenofaleína en solución alcohólica.

Disolver 1 g de fenofaleína en 100 mL de alcohol etílico desnaturalizado.

3. Solución de NaOH 0.1N.

Pesar 4 g de NaOH y aforar en un matraz balón de 1000 mL con agua destilada hervida previamente y enfriada.

4. Solución biftalato de potasio.

Pesar en un matraz Erlenmeyer 0.5 g de biftalato de potasio previamente seco (mantenerlo por 2 h a 150 °C), agregar 50 mL de agua destilada hervida previamente.

Titular con la solución NaOH anterior.

➤ Cálculo de la Normalidad.

$$N_{NaOH} = \frac{W_m}{(V_{NaOHb})(0.20123)}$$

Donde:

V_{NaOHb} : Volumén en mL de NaOH gastada en la titulación del blanco.

0.20423: Factor determinado experimentalmente, para calcular la normalidad.

W_m : Peso en gramos de la muestra (biftalato de potasio).

La **tabla A.1** muestra los resultados de los cálculos.

Tabla A.1 Cálculos de la solución 0.1 N de NaOH.

W(g)	V NaOH (mL)	N NaOH
0,5	25.1	0.098



➤ **Procedimiento.**

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

Nota 1:

Acidez	Peso
mayor de 7	4-5 g
menor de 4	8-10 g
menor de 2	10-15 g

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

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

➤ **Cálculo de Número Ácido.**

$$NA = \frac{(V_{NaOHm} - V_{NaOHb}) * N_{NaOH} * 56.1}{W_m}$$

Donde:

V_{NaOHm} : Volumen en mL de NaOH 0.098 N requeridos en la titulación de la muestra.

V_{NaOHb} : Volumen en mL de NaOH 0.098 N requeridos en la titulación del blanco.

N_{NaOH} : Concentración de NaOH (0.098 N).

56.1: Factor de equivalencia

W_m : Peso en gramos de la muestra.

Memorias de cálculo.

Cálculo de la conversión para la esterificación del ácido erúico en presencia de un catalizador homogéneo (ácido clorhídrico). En la tabla A.2 se muestra las condiciones de reacción.

Tabla A.2 Condiciones experimentales.

Alcohol	Temperatura (°C)	Relación Molar	Tiempo (h)
Metanol	62	1:5	2

Titulación blanco

$$NA = \frac{(92.2 - 0.3) * 0.098 * 56.1}{10.2} = 49.534$$

Titulación #1

$$NA = \frac{(5.3 - 0.3) * 0.098 * 56.1}{10.2} = 2.531$$

Titulación #2

$$NA = \frac{(5.0 - 0.3) * 0.098 * 56.1}{10.2} = 2.379$$

Titulación #3

$$NA = \frac{(5.1 - 0.3) - 0.098 * 56.1}{10.2} = 2.430$$

La conversión (X) entonces se define como:

$$X = \frac{NA_b - NA_m}{NA_b}$$

Norma ASTM D-1386-98 Número de ácido (experimental) para ceras naturales.

Este método de prueba cubre la determinación del número de ácidos de ceras sintéticas y ceras naturales.

El número de ácido es obtenido por titulación directa del material y el aumento indica el número de ácidos libres presentes.

Este método de prueba es utilizando una mezcla de etanol-xileno. Es aplicable para todas las ceras naturales, incluyendo la carnauba. El método de prueba también es aplicable para ceras micro cristalinas oxidadas.

Número de ácido ó valor ácido.

Es el número de miligramos de hidróxido de potasio necesarios para neutralizar 1 g de la muestra.

➤ **Reactivos y materiales.**

- Solución estandar (0.1N) de KOH.

Disolver 6.6 g de hidróxido de potasio en 5.6 g de agua destilada, después diluir con etanol desnaturalizado ó al 95% en 1000 mL. Estandarice con ácido clorhídrico 0.1 N.

- Solución indicadora fenoftaleína.

Disolver 1 g de fenoftaleína en 100 mL de etanol desnaturalizado ó al 95%.

- Xileno.

➤ **Procedimiento.**

Pesar 1 ó 2 g de la muestra en un matraz de 250 mL agregár 40 mL de xileno.

Calentar en una parrilla de calentamiento para disolver la muestra.

Agregar de 3 a 5 gotas de la solución indicadora de fenoftaleína y titular la solución, hasta que persista el color rosa por 10 segundos.

Agitar vigorosamente el matraz durante la titulación. Si la cera precipita durante la titulación vuelva a calentar la solución con la muestra. La titulación se realiza lo más rápido posible, registrando el número de mL de la solución alcalina estándar usada.

➤ **Cálculo.**

Se calculó el número de ácidos libres de la siguiente manera:

$$\text{Número de ácido} = (AN * 56.1) / B$$

A: mililitros de solución alcalina requerida para titular la muestra.

N: Normalidad de la solución alcalina.

B: gramos de muestra usados.

Determinación del punto de fusión.

Colocar un termómetro de -10 a 400 °C en el equipo de Fisher Jhons.

Colocar una pequeña cantidad de muestra en un porta objetos del equipo de Fisher Jhons.

Encender el equipo y ajustar el calentamiento en el 5 de la escala del equipo de Fisher Jhons.

Observar y tomar la lectura de temperatura de los puntos de fusión de la muestra.

ANEXO (B) Espectros Infrarrojo (IR).

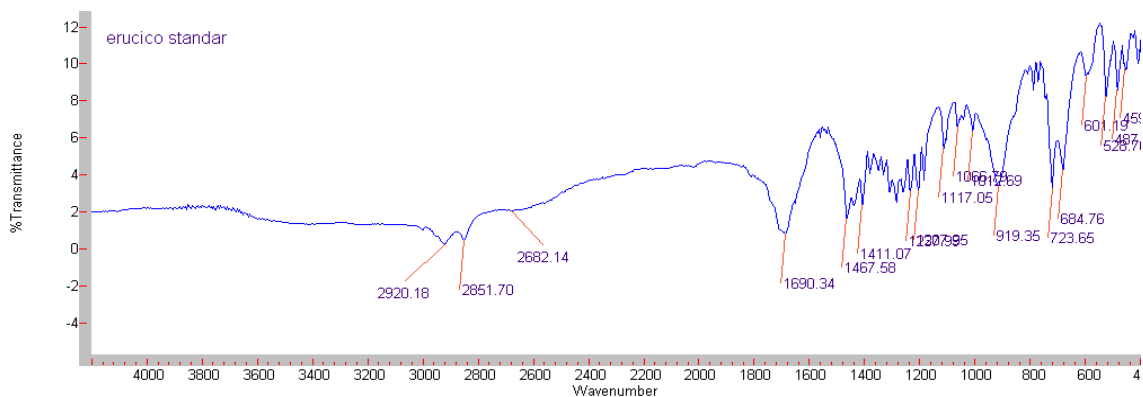


Figura B.1 Espectro de IR ácido erúxico estándar.

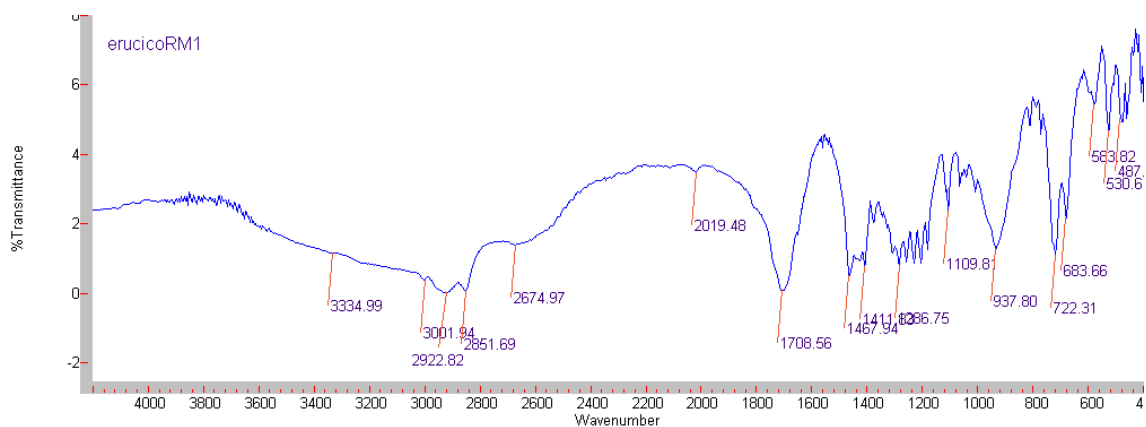


Figura B.2 Espectro de IR ácido erúxico R.M.

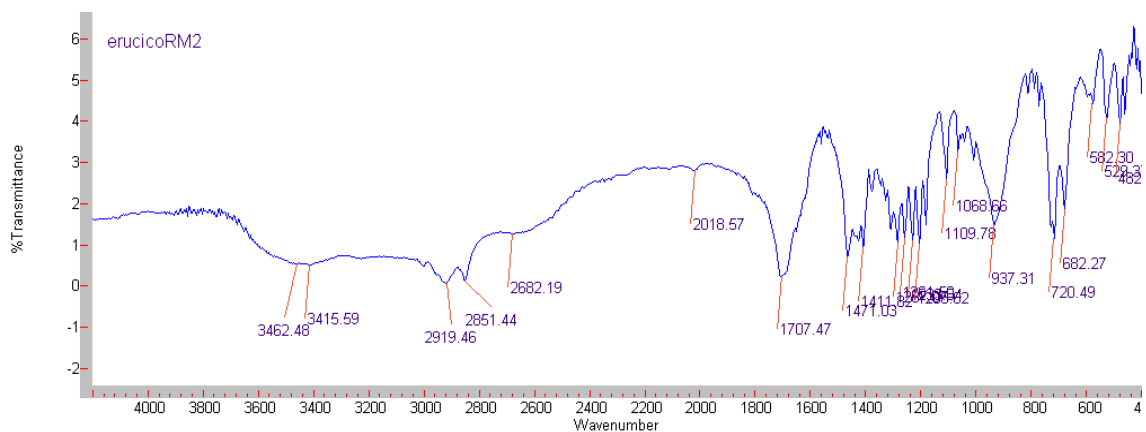


Figura B.3 Espectro de IR ácido erúxico R.M2.

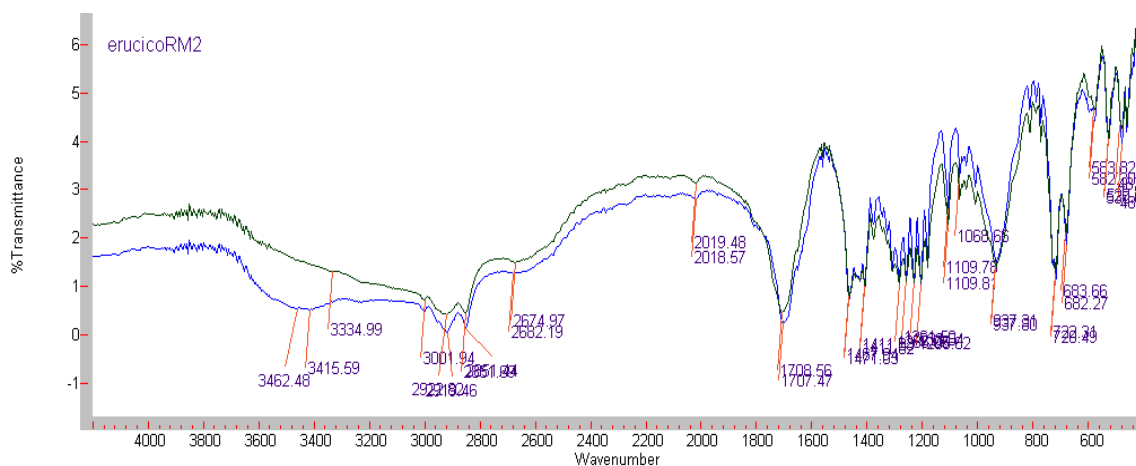


Figura B.4 Espectro de IR ácido erúxico R.M y R.M2 comparación.

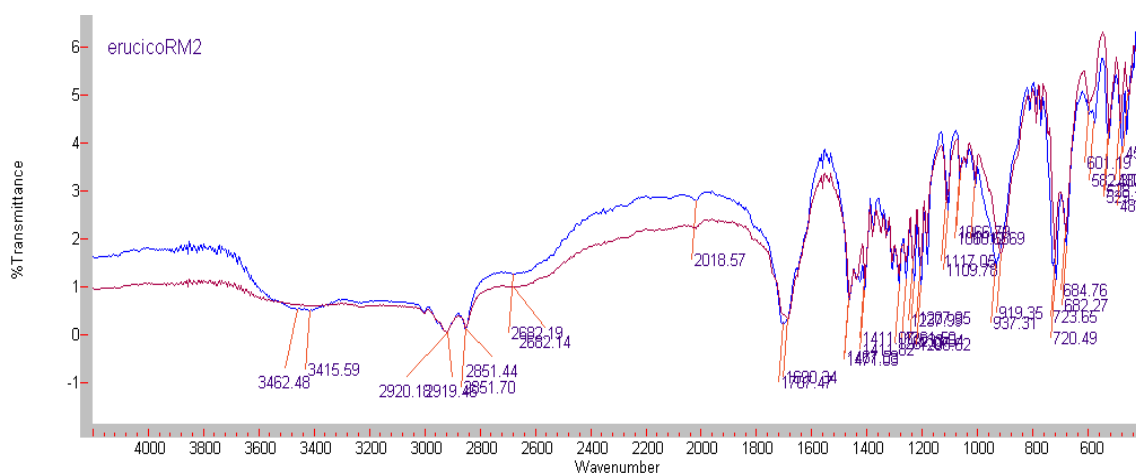


Figura B.5 Espectro de IR ácido erúxico R.M2 comparado con el estándar.

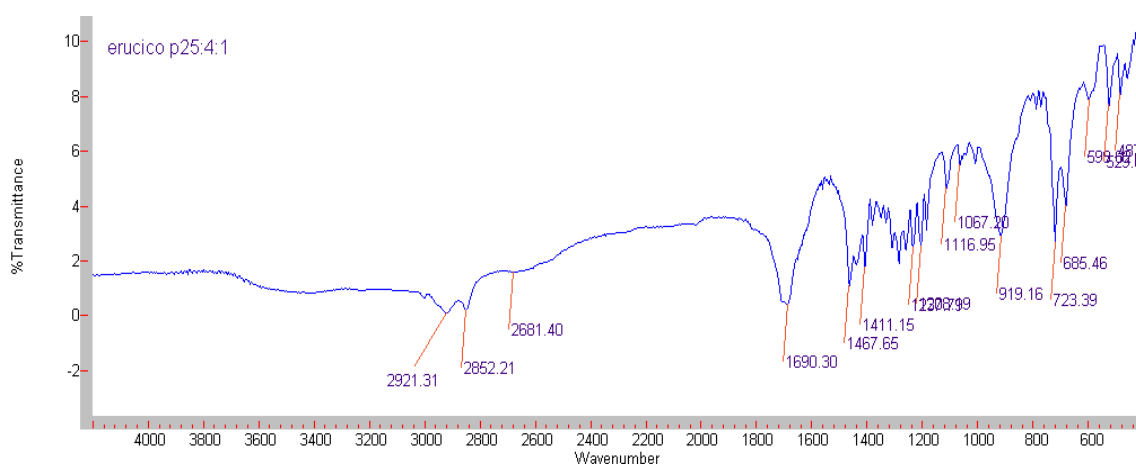


Figura B.6 Espectro de IR ácido erúxico purificado1.

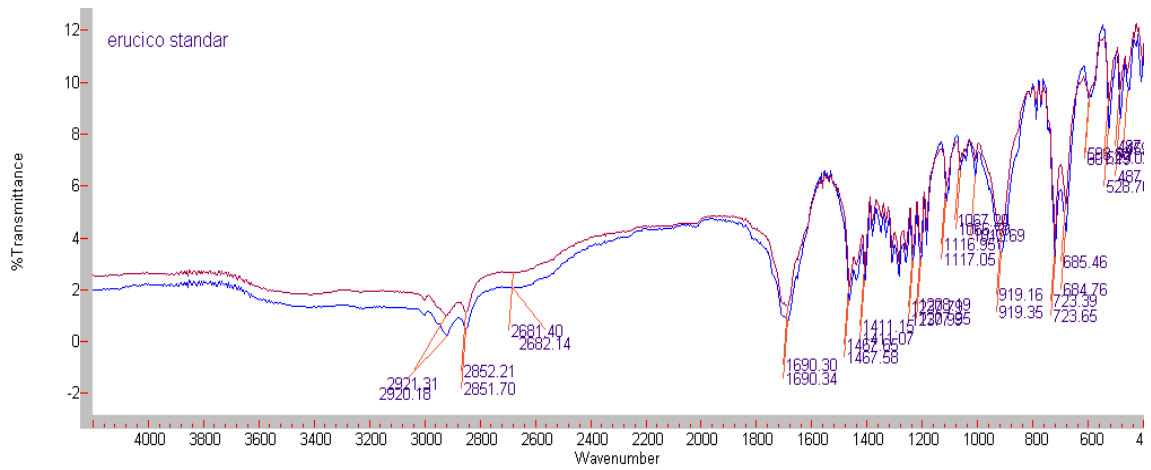


Figura B.7 Espectro de IR ácido erúxico purificado1 comparado con el estándar.