



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

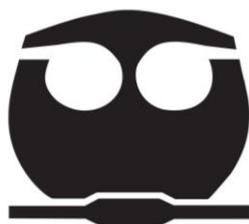
FACULTAD DE QUÍMICA

METODOLOGÍA PARA LA OBTENCIÓN DE ÁCIDO
ERÚCICO.

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
I N G E N I E R O Q U Í M I C O
P R E S E N T A
HÉCTOR ABRAHAM PACHECO RÍOS

MÉXICO, D.F.

2011





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Prof. CARLOS ANTONIO RIUS ALONSO

VOCAL: Prof. MARCO ANTONIO URESTI MALDONADO

SECRETARIO: Prof. MODESTO JAVIER CRUZ GOMEZ

1er. SUPLENTE: Prof. AIDA GUTIERREZ ALEJANDRE

2° SUPLENTE: Prof. NESTOR NOE LOPEZ CASTILLO

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

FACULTAD DE QUÍMICA, CONJUNTO E, LABORATORIO 212, CIUDAD UNIVERSITARIA.

DR. M. JAVIER CRUZ GOMEZ

ASESOR

DR. NESTOR N. LOPEZ CASTILLO

SUPERVISOR TÉCNICO

HECTOR ABRAHAM PACHECO RIOS

SUSTENTANTE

Esta tesis está dedicada a mis padres como símbolo de mi enorme gratitud, porque siempre he recibido sus consejos y cariñoso apoyo para alcanzar mis metas.

Al Abuelo porque todo lo que aprendí de ti siempre será recordado con mucho cariño.

A mis familiares y amigos por cada uno de los momentos alegres que hemos compartido juntos.

AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mi más profundo agradecimiento a todos los mexicanos que pagan sus impuestos, quienes hacen posible que la Universidad Nacional Autónoma de México brinde una educación de excelencia.

Al Dr. M. Javier Cruz Gómez y al Dr. Néstor N. López Castillo por su asesoramiento y por sus sugerencias útiles durante la realización de ésta tesis.

Al Prof. Carlos Antonio Rius Alonso y al Prof. Marco Antonio Uresti Maldonado por sus valiosas críticas a éste trabajo.



RESUMEN

El ácido mono insaturado, cis -13-docosenoico, (ácido erúxico) es de gran importancia industrial debido a sus propiedades útiles para diversas aplicaciones, tales como agente deslizante, emulsificante, lubricante o suavizante textil. El ácido erúxico es usado principalmente para producir erucamida, amida primaria usada por décadas en la manufactura de películas plásticas de polietileno y polipropileno, ya que ayuda como deslizante y agente antibloqueo en las películas de poliolefinas.

El ácido erúxico se encuentra presente en el aceite de mostaza. El aceite de mostaza fue extraído de las semillas de mostaza con una prensa mecánica, se caracterizó determinando el porcentaje de cada uno de los ácidos grasos presentes por cromatografía de gases identificando del 3 al 4.5% de ácido erúxico en el aceite, el índice de saponificación igual a 195 y el índice de yodo igual a 111.

Una vez obtenido el aceite se establecieron dos metodologías para extraer el ácido. La primera consiste en la saponificación del aceite con sosa a 75 °C (hidrólisis básica), para obtener las sales de sodio de ácidos grasos y glicerina, a las sales filtradas se les adicionó ácido clorhídrico diluido hasta lograr un pH ácido igual a 4 para obtener los ácidos grasos. En la segunda metodología el aceite es hidrolizado con agua a 240 °C y 5 bares (hidrólisis a alta temperatura), en un reactor cerrado, para obtener los ácidos grasos directamente. Los ácidos grasos obtenidos por ambas metodologías, se cristalizaron con etanol para separar el ácido erúxico sólido de la mezcla. El producto obtenido fue caracterizado, se determinó que el rendimiento de la hidrólisis básica fue del 89% mientras que el de la hidrólisis a alta temperatura fue del 93%.



ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN.	1
1.1 OBJETIVO GENERAL.	2
1.1.1 OBJETIVOS PARTICULARES.	2
1.2 HIPÓTESIS.	2
2. MARCO TEÓRICO.	3
2.1 Poliolefinas en México.	3
2.1.1 Materias primas.	3
2.1.1.1 Etileno.	3
2.1.1.2 Propileno.	5
2.1.2 Poliolefinas.	8
2.1.2.1 Polietileno.	9
2.1.2.1.1 Polietileno de baja densidad PEBD.	9
2.1.2.1.2 Polietileno de alta densidad PEAD.	11
2.1.2.2 Polipropileno.	14
2.2 Aditivos para poliolefinas.	18
2.2.1 Amidas de ácidos grasos como lubricantes.	19
2.2.1.1 Mecanismo de acción.	21
2.2.1.2 Mecanismo de reacción para obtener amidas.	22
2.2.1.3 Amida a partir de un haluro de ácido.	23
2.2.1.4 Consumo de amidas.	24



2.3 Erucamida.	25
2.3.1 Producción de erucamida	27
2.4 Ácidos Grasos.	27
2.4.1 Ácido Erúxico.	30
2.4.2 Usos principales de algunos derivados del AE.	31
2.5 Aceites y grasas.	31
2.5.1 Reacciones químicas de los aceites y grasas.	32
2.6 Ácido erúxico en las semillas de mostaza.	35
2.6.1 Semilla de mostaza en México.	35
2.6.2 Propiedades químicas del aceite de mostaza.	36
2.6.2.1 Índice de yodo (IY).	37
2.6.2.2 Índice de saponificación (IS).	37
2.7 Obtención de ácidos grasos a partir de aceites.	38
2.7.1 Hidrólisis alcalina o básica.	38
2.7.2 Acidificación.	38
2.7.3 Separación de ácidos grasos.	39
2.7.4 Glicerol.	39



3. DESARROLLO EXPERIMENTAL	40
3.1 Experimentos exploratorios.	40
3.1.1 Caracterización del aceite	41
3.1.1.1 Cromatografía de Gases (CG).	41
3.1.1.2 Índice de yodo.	42
3.1.1.3 Índice de saponificación.	42
3.1.2 Primera metodología.	42
3.1.2.1. Hidrólisis Básica.	43
3.1.2.2 Acidificación.	43
3.1.2.3 Cristalización.	43
3.1.3 Segunda metodología.	44
3.1.3.1. Hidrólisis a presión y temperatura alta.	44
3.1.3.2 Separación de los productos de reacción.	45
3.1.3.3 Cristalización.	46
3.1.4 Caracterización de los Cristales obtenidos.	46
3.1.4.1 Cromatografía de Gases (CG).	46
3.1.4.2 Espectroscopia de Infra rojo (IR)	46



4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.	47
4.1 Caracterización del Aceite.	47
4.1.1 Perfil de AG por CG.	47
4.1.2 Índice de Yodo e Índice de saponificación	48
4.1.2.1 Índice de Yodo	48
4.1.2.2 Índice de Saponificación	49
4.2 Primer Metodología.	51
4.2.1. Hidrólisis Básica.	51
4.2.2 Acidificación	52
4.2.3 Cristalización.	52
4.3 Segunda metodología.	53
4.3.1 Determinación del porcentaje de alimentación del reactor.	53
4.3.2 Determinación de las condiciones de reacción.	54
4.3.2.1 Determinación de la temperatura de reacción	54
4.3.2.2 Determinación del tiempo de reacción.	55
4.4 Caracterización de los Cristales obtenidos.	57
4.4.1 Cromatografía de Gases (CG).	57
4.4.2 Identificación de grupos funcionales en el producto de las dos metodologías.	59
5. CONCLUSIONES.	60



ANEXOS

ANEXO 1	61
ANEXO 2	63
ANEXO 3	64
ANEXO 4	67
ANEXO 5	68
ANEXO 6	71

BIBLIOGRAFÍA.	73
----------------------	-----------



ÍNDICE DE FIGURAS.

FIGURAS.	Pág.
FIGURA 1. Producción y consumo aparente de etileno en México.	4
FIGURA 2. Producción y consumo aparente de propileno en México	6
FIGURA 3. Usos del PEBD.	10
FIGURA 4. Producción y consumo aparente de PEBD en México.	11
FIGURA 5. Usos del PEAD.	12
FIGURA 6. Producción y consumo aparente de PEAD en México.	13
FIGURA 7. Producción y consumo aparente de PP en México.	16
FIGURA 8. Amidas primarias.	20
FIGURA 9. Trabajo de la amida.	21
FIGURA 10. Propiedades de amidas.	26
FIGURA 11. Estructura de un ácido carboxílico.	27
FIGURA 12. Estructura de un triglicérido.	32
FIGURA 13. Reacciones químicas de los aceites y grasas.	33
FIGURA 14. Semillas de mostaza.	35
FIGURA 15. Producción de semilla de mostaza en México.	35
FIGURA 16. Mostaza Sinapis alba.	36
FIGURA 17. Aceite de mostaza.	41
FIGURA 18. Sistema de reacción (Hidrólisis Básica).	42
FIGURA 19. Ácidos grasos lavados.	43
FIGURA 20. Ácido erúcico.	44
FIGURA 21. Reactor PARR para hidrólisis a temperatura y presión alta.	45



FIGURAS.	Pág.
FIGURA 22. Cromatograma (Perfil de ácidos grasos).	47
FIGURA 23. Determinación de la alimentación al Reactor.	53
FIGURA 24. Determinación de la [Tr] en términos del rendimiento.	55
FIGURA 25. Determinación de tr en términos del rendimiento.	56
FIGURA 26. Cromatograma del ácido erúcico estándar.	57
FIGURA 27. Cromatograma del ácido erúcico obtenido experimentalmente.	58
FIGURA 28. Espectro de masas del éster de metilo del ácido erúcico obtenido experimentalmente.	58
FIGURA 29. Espectro de IR del ácido erúcico obtenido.	59
FIGURA 30. Frecuencias características del ácido carboxílico.	59
FIGURA 31. Curva de calibración (Concentración de AE vs. Área).	69



ÍNDICE DE TABLAS.

TABLAS.	Pág.
TABLA 1. Etileno en México.	4
TABLA 2. Plantas productoras de etileno en México.	5
TABLA 3. Propileno en México.	6
TABLA 4. Plantas productoras de propileno en México.	7
TABLA 5. PEBD en México.	10
TABLA 6. PEAD en México.	12
TABLA 7. Plantas productoras de PEBD y PEAD en México.	14
TABLA 8. PP en México.	15
TABLA 9. Planta productora de PP en México.	16
TABLA 10. Aditivos para poliolefinas.	18
TABLA 11. Producción de amidas.	24
TABLA 12. Estimación del consumo de erucamida en México.	25
TABLA 13. Lubricantes comerciales.	25
TABLA 14. Ácidos Grasos.	28
TABLA 15. Propiedades de ácidos grasos.	29
TABLA 16. Derivados del AE.	31
TABLA 17. Composición de ácidos grasos de diversas semillas.	34
TABLA 18. Caracterización del aceite de mostaza.	37
TABLA 19. Propiedades del Aceite.	43
TABLA 20. Condiciones de reacción segunda metodología.	45
TABLA 21. Perfil de metiles esterres de AG.	48
TABLA 22. Índice de Yodo.	49



TABLAS.	Pág.
TABLA 23. Volumen de HCl gastado.	49
TABLA 24. Índice de Saponificación.	50
TABLA 25. Índice de Yodo e Índice de Saponificación.	50
TABLA 26. Comparativa resultado experimental con literatura.	50
TABLA 27. Hidrólisis Alcalina.	51
TABLA 28. Acidificación.	52
TABLA 29. Cristalización Primer Metodología.	52
TABLA 30- Rendimiento experimento exploratorio.	53
TABLA 31. Determinación de la [Tr].	54
TABLA 32. Determinación del [tr].	56
TABLA 33. Curva de calibración.	70



LISTA DE ABREVIATURAS.

AE	Acido erúcico
AG	Ácidos Grasos
C.A.	Consumo aparente
CG	Cromatografía de gases
Cap.	Capacidad
IR	Infra rojo
N,N'-Etilen bis(estereamida)	EBSA
PE	Polietileno
PEAD	Polietileno de alta densidad
PEBD	Polietileno de baja densidad
PELBD	Polietileno lineal de baja densidad
PO	Poliolefinas
PP	Polipropileno
SAGARPA	Secretaria de Agricultura Ganadería y Pesca
SE	Secretaría de economía
Tr	Temperatura de reacción
tr	Tiempo de reacción
UIQPA	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada.



INTRODUCCIÓN.

En la actualidad los polímeros representan una parte importante en la satisfacción de diversas necesidades de cualquier sociedad civilizada en el mundo. Los polímeros de ingeniería cubren áreas específicas mientras que los polímeros de gran volumen (commodities) cubren necesidades básicas e inmediatas de una población creciente.

En el 2010 se consumieron en México 22.71 kilogramos de poliolefinas por cada habitante (considerando PEBD, PEAD y PP). Actualmente la capacidad instalada en el país permite producir el 49% de las poliolefinas demandadas pero en el 2010 solo se tuvo la producción del 31 % del consumo aparente. La limitación principal en la producción de poliolefinas es el costo de las materias primas ya que el precio del etileno y propileno en México es mayor que en otros países.

Las poliolefinas, en su uso final no podrían satisfacer las necesidades si no es por la incorporación de aditivos que facilitan su proceso y les permiten adquirir propiedades características. Un aditivo importante en las poliolefinas es el lubricante, el cual disminuye el coeficiente de fricción del material y de esta manera facilita su deslizamiento. En el 2010, 16 mil toneladas de ácidos grasos, principalmente esteárico, oléico y ácido erúxico, fueron consumidos en Estados Unidos de Norteamérica para producir amidas de ácidos grasos las cuales son empleadas como aditivo lubricante de poliolefinas. México importó aproximadamente 3600 toneladas de amidas para la producción de las poliolefinas. El crecimiento del mercado de estas amidas aumenta paralelamente al crecimiento del mercado de las poliolefinas.

La esteramida proporciona la propiedad de antibloqueo y la oleamida la propiedad deslizante, mientras que la erucamida confiere estas dos propiedades con menor dosificación, por lo que en la actualidad se tiene interés en sustituir estas amidas por la erucamida.

Este trabajo se enfocó en buscar alternativas para obtener el ácido erúxico ya que en México no es procesada esta materia prima, lo cual encarece el proceso de producción de la erucamida. Encontrar fuentes ricas de este ácido graso, así como la metodología de obtención del mismo, permitirá establecer una alternativa para la producción de erucamida para que posteriormente se evalúe la rentabilidad y sustentabilidad del proceso que permita satisfacer la demanda nacional de estos materiales.



1.1 OBJETIVO GENERAL.

Establecer la metodología que permita obtener la mezcla de ácidos grasos a partir de aceite vegetal para posteriormente extraer, purificar y caracterizar el ácido erúxico.

1.1.1 OBJETIVOS PARTICULARES.

1. Caracterizar el aceite de mostaza.
2. Determinar las condiciones óptimas de reacción (temperatura, tiempo y porcentaje en peso de los reactivos) para la obtención de ácidos grasos vía hidrolítica.
3. Separar el ácido erúxico de los demás ácidos grasos.
4. Purificar y caracterizar productos de reacción.

1.2 HIPÓTESIS.

Se sabe que de la hidrólisis de un aceite se obtiene la mezcla de ácidos grasos y glicerina.

Por lo tanto, se propone que después de realizar la hidrólisis alcalina del aceite de mostaza se separará la mezcla de sales de ácidos grasos de la glicerina, se acidificarán estas sales para obtener la mezcla de ácidos grasos o bien como segunda alternativa, se realizará la hidrólisis a temperatura alta y a presión alta, lo cual permitirá la ruptura de los enlaces del triglicérido y directamente se obtendrá la mezcla de ácidos grasos y la glicerina.

Ya que los ácidos grasos son solubles en etanol, el ácido erúxico se separará de la mezcla de ácidos grasos al solubilizar en etanol y enfriar para obtener los cristales de ácidos grasos y finalmente se filtrará al vacío para obtener ácido erúxico y esteárico ya que son sólidos a temperatura ambiente.



2. MARCO TEÓRICO.

2.1 Poliolefinas en México.

La industria de las poliolefinas en México ha tenido un desarrollo lento a pesar de que el país cuenta con la materia prima para la producción de las películas de polietileno y polipropileno. Al iniciar este trabajo se consideró de gran utilidad la revisión de los datos reportados para conocer la situación actual de la industria de las poliolefinas en México.

Del análisis elaborado se observó que el consumo de poliolefinas no es cubierto con la producción nacional, por lo que surge la necesidad de encontrar alternativas para disminuir los costos de producción y poder procesar el material demandado en el país.

PEMEX produce en México etileno y propileno, pero importa los aditivos empleados en la producción de las poliolefinas. Lo cual incrementa los costos de producción. Estudiar las propiedades químicas de los aditivos para tener la capacidad de producirlos en el país puede ayudar al incremento en la producción de las poliolefinas y a disminuir la importación de las mismas.

Los apartados siguientes muestran los datos y la revisión realizada a la industria química mexicana tanto de las materias primas como de las poliolefinas.

2.1.1 Materias primas.

2.1.1.1 Etileno.

PEMEX produce todo el etileno que se consume en el país. Del 2006 al 2010 se exportó no más del 12% de la producción. No se importaba etileno desde el 2003 hasta el 2010 se importaron solo 1000 toneladas.

Casi toda la producción la consume el propio Pemex para producir además de polietileno otros petroquímicos como el óxido de etileno y glicoles etilénicos. La tecnología usada en las plantas de Pemex Petroquímica es obsoleta, el costo de producción es alrededor del 50% más caro que en las plantas modernas.



A partir del 2008 el consumo de etileno es por encima de un millón de toneladas. Prácticamente todo el etileno producido en el país se consumió pero se operó por debajo del 78 % de la capacidad instalada en los últimos cinco años, ver Tabla 1.

TABLA 1. Etileno en México.

Toneladas	2005	2006	2007	2008	2009	2010
Producción	1085000	1128000	1001000	1062000	1160000	1126000
Importación	0	0	0	0	0	1000
Exportación	159000	85000	25000	10000	142000	19000
Consumo Aparente	926000	1044000	976000	1052000	1018000	1108000
Incremento C.A. %	8.6	12.7	-6.5	7.2	-3.2	8.1
Capacidad Instalada	1491000	1491000	1491000	1491000	1491000	1491000

FUENTE: PEMEX: Memoria de Labores 2010.

Fracción arancelaria: 2901.21.01

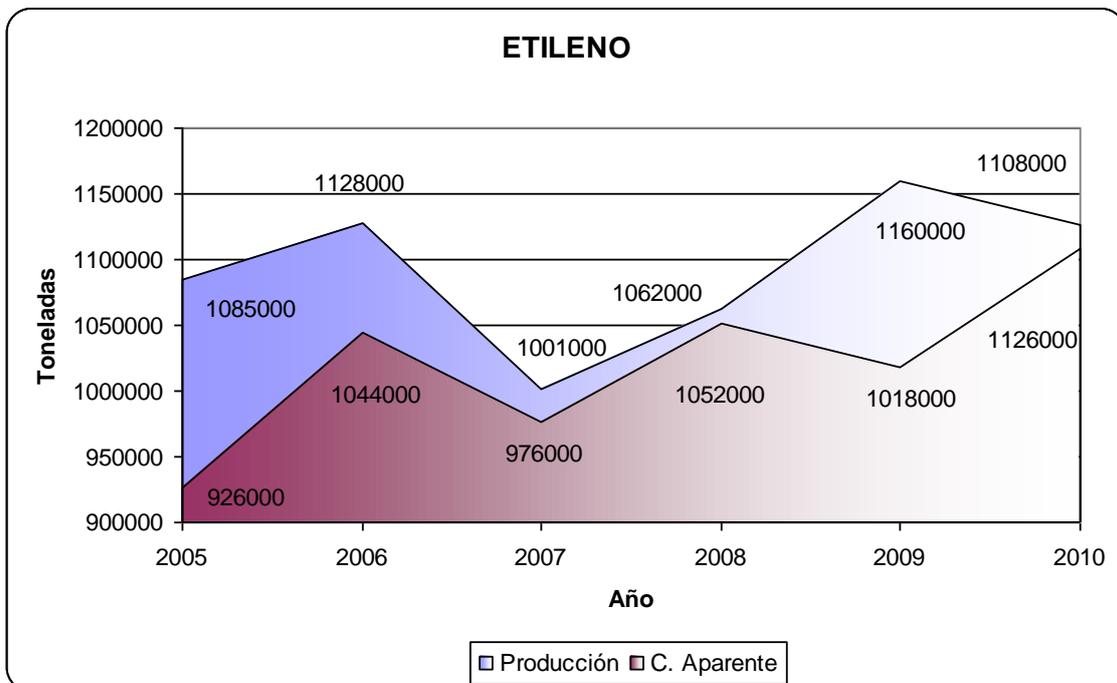


FIGURA 1. Producción y consumo aparente de etileno en México.



Hay que tener presente que la capacidad nominal corresponde a plantas relativamente viejas, y que requieren de mantenimiento o presentan complicaciones en sus procesos lo cual encarece su operación. En la tabla 2 se muestra que la planta más reciente inició operaciones en el año de 1989.

TABLA 2. Plantas productoras de etileno en México.

Año en que inicia su operación	Cap. Nominal tons/año	Ubicación
1966	27000	Reynosa, Tamps.
1972	181500	Pajaritos, Ver.
1978	182000	Poza Rica, Ver.
1982	500000	La Cangrejera, Ver.
1989	500000	Morelos, Ver.

FUENTE: ANIQ.

2.1.1.2 Propileno.

En México PEMEX produce el propileno. En el 2008 disminuyó el consumo aparente de propileno un 16 % comparado con el año anterior pero para el 2009 repunto con un incremento del 50.7 %.

En el 2007 y 2008 se exportó un poco más de 30,000 toneladas pero a partir del 2009 debido a la demanda todo el propileno producido en México se consumió y además se importaron cerca de 38,000 toneladas en el 2009 y ya para el 2010 112,000 toneladas para satisfacer la demanda de este material.

Después del 2005 la producción se ha mantenido por encima de las 339,000 toneladas y a pesar de que la capacidad instalada aumentó en el 2006 la producción no ha rebasado el 60 %, ver tabla 3.



TABLA 3. Propileno en México.

Toneladas	2005	2006	2007	2008	2009	2010
Producción	359984	416213	379550	339883	430820	384413
Importación	4271	29	255	22	37739	111705
Exportación	4100	17491	30030	46309	1	0
Consumo Aparente	360155	398751	349776	293596	468558	496118
Incremento C.A. %	6.3	10.7	-12.3	-16.1	50.7	5.9
Capacidad Instalada	450000	710000	787000	770000	770000	770000

FUENTE: ANIQ: Investigación directa.

Fracción arancelaria: 2901.22.01

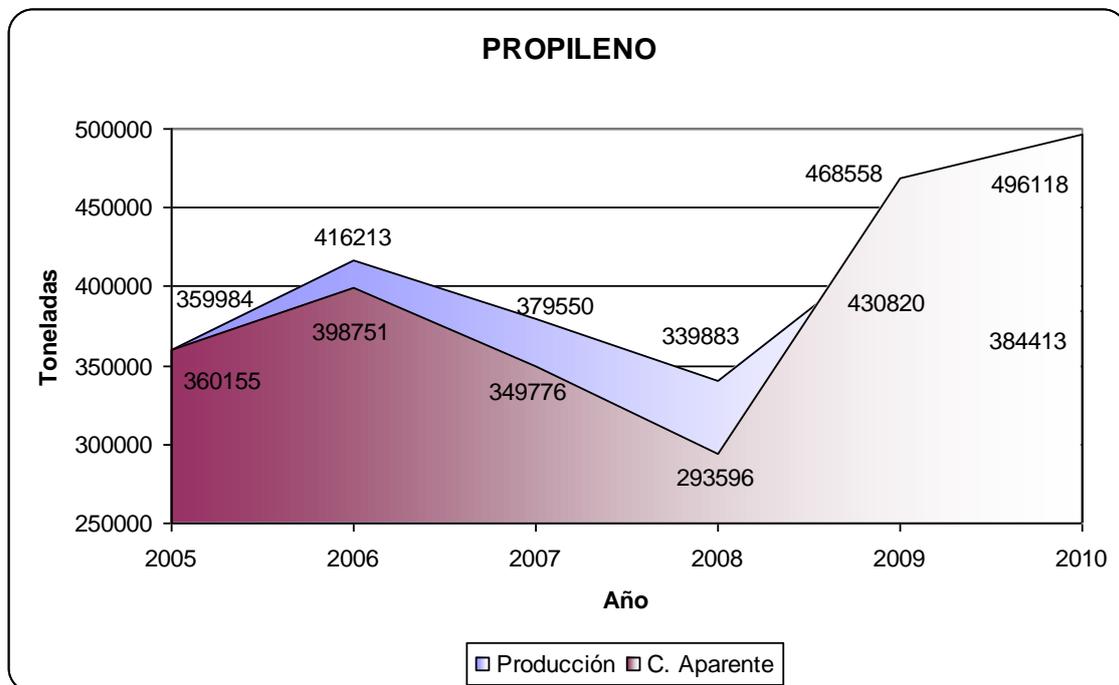


FIGURA 2. Producción y consumo aparente de propileno en México



En la tabla 4, se muestra que las plantas más recientes iniciaron operaciones en el año de 1994 en Morelos, Veracruz. La capacidad de estas dos plantas corresponde al 46 % de la capacidad total actual, lo cual representó una inversión representativa para la producción de Propileno en el país.

TABLA 4. Plantas productoras de propileno en México.

Año en que inicia su operación	Cap. Nominal tons/año	Ubicación
1960	61,000	CD. Madero, Tamps.
1967	24,500	Minatitlán, Ver.
1976	101,500	Tula, Hgo.
1978	57,000	Salamanca, Gto.
1980	75,000	Cadereyta, N.L.
1980	160,000	Salina Cruz, Oax.
1982	17,000	La Cangrejera, Ver.
1989	26,900	Morelos, Ver.
1994	250,000	Morelos, Ver.
1994	200,000	Morelos, Ver.

FUENTE: ANIQ.

México cuenta con la materia prima para la producción de las películas de polietileno y polipropileno. Sin embargo considerando la capacidad instalada en el país no se ha logrado una producción mayor al 76 % en etileno, considerando que las plantas son viejas y al 60 % en propileno considerando que en 1994 se realizó la inversión en dos plantas productoras de propileno.

En México se consume prácticamente todo el etileno producido. El excedente de propileno producido respecto a la cantidad consumida es exportado.



2.1.2 Poliolefinas.

Se denomina poliolefinas a todo aquel polímero obtenido mediante la polimerización de olefinas. El término UIQPA para olefinas es "alqueno", por lo cual a las poliolefinas también se les puede denominar polialquenos.

Las poliolefinas son comercialmente los plásticos más comunes y económicos.

Entre las poliolefinas se incluyen los siguientes productos:

- Polietileno de baja densidad (PEBD), formado a partir de etileno a presión alta.
- Polietileno de alta densidad (PEAD), producto de la polimerización del etileno sobre un catalizador a presión moderada.
- Polietileno lineal de baja densidad (PELBD), similar al PEAD pero introduciendo como co monómeros olefinas más largas (especialmente 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno).
- Polipropileno (PP), producto de la polimerización catalítica del propileno.
- Caucho etileno-propileno, copolímero catalítico de etileno y propileno con propiedades elastoméricas.
- Poli-alfa-olefinas, obtenidas a partir de alfa-olefinas, hidrocarburos lineales con un solo doble enlace en uno de sus extremos, como por ejemplo el 1-hexeno.

Las poliolefinas, igual que el resto de los polímeros, no son productos definidos por unas especificaciones concretas sino que cada fabricante oferta una amplia gama de grados con propiedades diferentes adaptadas a las aplicaciones concretas en que van a ser usados. Es importante, por ello, no pensar en las poliolefinas como sustancias químicas sino como materiales, tan variados en sus propiedades como puedan serlo la madera o el acero.



2.1.2.1 Polietileno.

En México se producen PEBD y PEAD, los usos de estos polímeros son variados y cada material posee las características necesarias para cada uso. Las películas son el principal uso que se les da a estos polímeros.

2.1.2.1.1 Polietileno de baja densidad PEBD.

El PEBD es un sólido ceroso, 50 a 60 % cristalino, con un punto de fusión aproximado de 115 °C y una densidad entre 0.91 y 0.94. Sus propiedades se encuentran entre las de los materiales rígidos, mecánicamente es débil pero es flexible, es resistente y se procesa con facilidad.

La mayoría del PEBD se transforma en película de uno o de otro tipo ya sea sola o como recubrimiento de otros sustratos, por ejemplo el papel. La película se utiliza como empaque, para bolsas de desperdicio, envolturas domésticas y como material para recubrimiento en agricultura y construcción.

La película tiene una densidad baja, es flexible sin adicionar ningún plastificante, tiene resistencia al rasgado, a la humedad y a los productos químicos. Aunque es translúcido en grandes volúmenes, es poco cristalino para producir láminas de transparencia aceptable en muchas aplicaciones de empaque. Además de esto es barato, ideal para empaque desechable.

El defecto de la película de PEBD es que, aunque es impermeable, es porosa al oxígeno y a algunos otros gases; también se reblandece y se funde a baja temperatura.

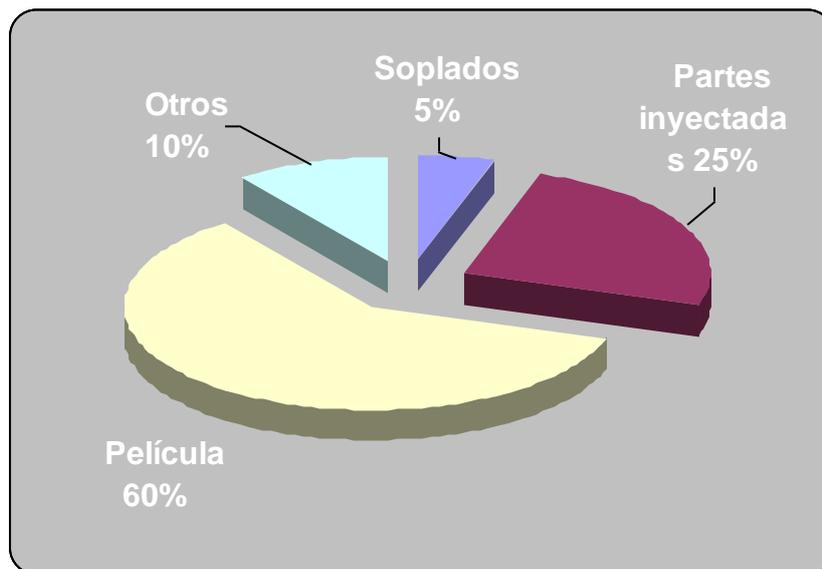


FIGURA 3. Usos del PEBD.

En México el PEBD se utiliza principalmente para producir partes inyectadas, sopladas, películas y otros. El porcentaje para cada uno de los usos se muestra en la figura 3.

TABLA 5. PEBD en México.

Toneladas	2005	2006	2007	2008	2009	2010
Producción	296090	351761	358000	257810	495000	459831
Importación	428676	438989	444614	365744	374296	368181
Exportación	33727	86843	67520	54409	46172	52941
Consumo Aparente	691040	703907	735094	569146	823125	775071
Incremento C.A.%	-0.2	1.9	4.4	-22.6	44.6	-5.8
Capacidad Instalada	313000	370000	370000	370000	530000	530000



PEMEX produce PEBD, pero el país importa más del 60 % del PEBD que consume, ver tabla 5. La capacidad instalada permite producir alrededor del 50 % de la demanda, ver figura 4.

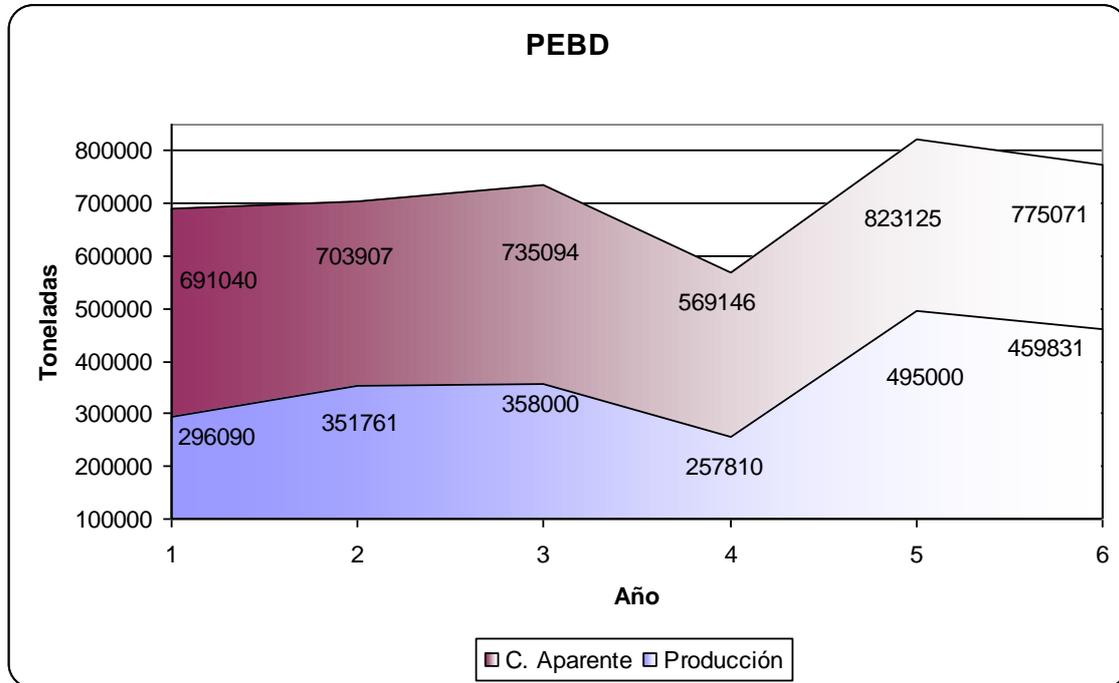


FIGURA 4. Producción y consumo aparente de PEBD en México.

2.1.2.1.2 Polietileno de alta densidad PEAD.

El PEAD es cristalino en más del 90 %, punto de fusión más alto que el PEBD aproximadamente de 135 °C. Es más duro que el PEBD y tiene una mayor fuerza a tensión y dureza. Es más denso (densidad relativa aproximadamente 0.96) y debido a su elevada cristalinidad es opaco.

Más de la mitad del uso del PEAD corresponde a la fabricación de recipientes, tapas y cierres. Excepto para botellas, un gran volumen del PEAD se moldea por inyección para utensilios domésticos y juguetes. Otro uso importante es la extrusión de tuberías y conductos.

El PEAD es utilizado para producir aislamiento de cable, ya que tiene baja polarizabilidad y tiene un valor dieléctrico bajo, también se utiliza para rotomoldeo, envases soplados, tubería, perfiles, partes inyectadas y películas principalmente. Las proporciones de cada uso son mostradas en la Figura 5.

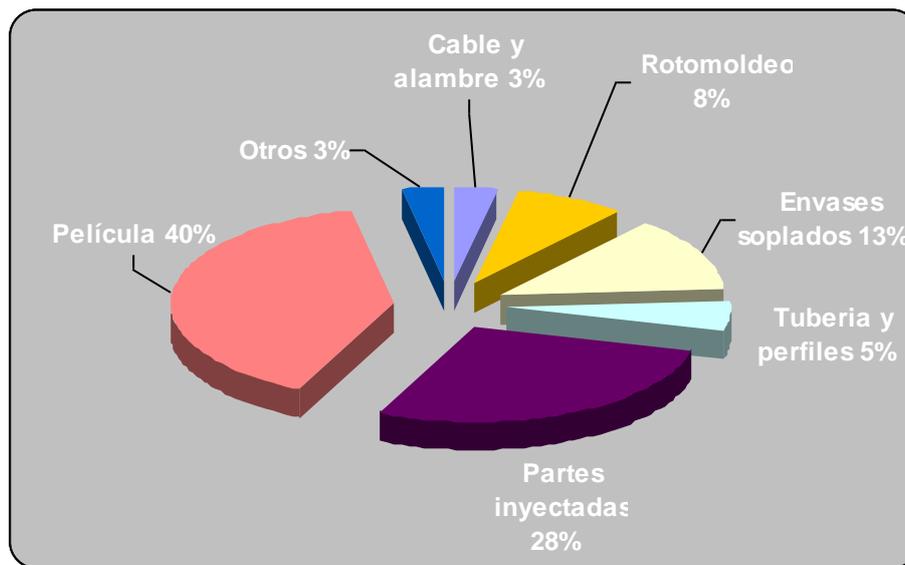


FIGURA 5. Usos del PEAD

El consumo de PEAD en México se ha incrementado considerablemente y a pesar de que se ha utilizado casi al 85 % de la capacidad instalada solo se ha cubierto el 26 % del PEAD consumido en el país, ver tabla 6 y figura 6.

TABLA 6. PEAD en México.

Toneladas	2005	2006	2007	2008	2009	2010
Producción	169012	167092	156000	169507	194819	180681
Importación	551673	605295	635287	693147	614282	611683
Exportación	21659	22988	33222	30696	39196	43688
Consumo Aparente	699027	749349	758045	831957	769905	748675
Incremento C.A. %	2.8	7.2	1.2	9.8	-7.5	-2.8
Capacidad Instalada	200000	200000	200000	200000	200000	200000

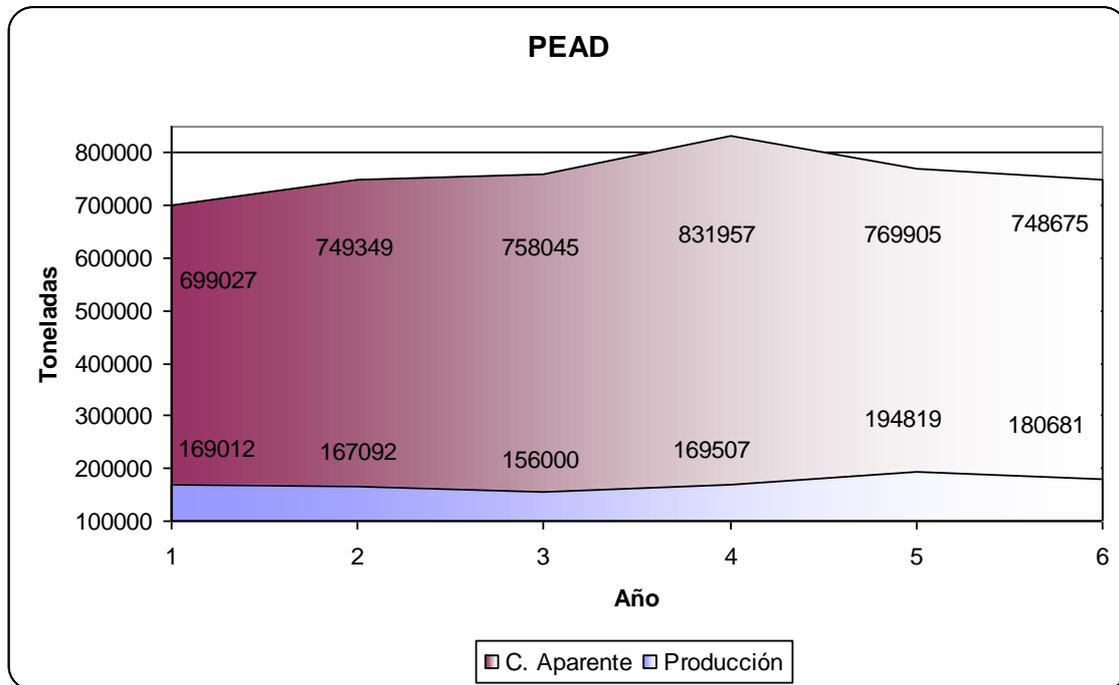


FIGURA 6. Producción y consumo aparente de PEAD en México.

La planta productora de Morelos, Veracruz que comenzó a operar en el 2002 es la mas nueva de las nueve plantas productoras de polietileno en México. La capacidad instalada del país solamente cubre el 50% del PEBD y el 26% del PEAD de la demanda.

El país requiere de procesos eficientes y de aditivos que permitan obtener materiales con las características solicitadas, además de revisar si las plantas actuales son eficientes o si se requiere la inversión para la construcción de plantas que puedan cubrir la demanda del PE.

**TABLA 7. Plantas productoras de PEBD y PEAD en México.**

Año en que inicia su operación	Polietileno	Cap. nominal tons/año	Ubicación
1978	A.D.	100,000	Poza Rica, Ver.
1989		50,000	Morelos, Ver.
1990		50,000	Morelos, Ver.
1966	B. D.	18,000	Reynosa, Tamps.
1971		55,000	Poza Rica, Ver.
1984		80,000	La Cangrejera, Ver.
1985		80,000	La Cangrejera, Ver.
1986		80,000	La Cangrejera, Ver.
2002		100,000	Morelos, Ver.

2.1.2.2 Polipropileno

El PP en comparación con los polietilenos es más ligero (densidad 0.9) y es más cristalino. Su resistencia a la tensión, su dureza y rigidez son mayores a las de los polietilenos, pero su resistencia al impacto es baja. Se moldea proporcionando una superficie brillante, atractiva, resistente al rayado y los artículos fabricados con este material se pueden esterilizar a 140 ° C. Por tanto el PP tiene un gran número de aplicaciones médicas; no presenta agrietamiento por tensiones ambientales.

El PP tiene dos desventajas. Debido a sus átomos de carbono terciarios es susceptible a la degradación por calor, luz y oxígeno. Siempre debe utilizarse en una formulación que incluya un antioxidante y un estabilizador UV.



Esta poliolefina es utilizada para elaborar fibras y filamentos. Además de películas, recipientes moldeados por inyección, tapas y cierres, así como botellas moldeadas por soplado. Otros usos corresponden a mobiliario (sillas apilables y mesas desmontables), artículos de uso doméstico, juguetes y partes interiores para automóviles. Esto último abarca pedales de acelerador, tableros, cubiertas de ventiladores, ductos de aspiradoras, cubiertas de bandas, volantes y cajas de baterías.

A partir del 2003 se presenta un incremento en el consumo aparente de PP y fue hasta el 2007 cuando se invirtió esta tendencia. La producción se ha mantenido por encima de las 180,000 toneladas, pero la importación se incrementó para complementar el abastecimiento de PP demandado en el país. Ver Tabla 8 y figura 7.

TABLA 8. PP en México.

Toneladas	2005	2006	2007	2008	2009	2010
Producción	211000	222562	184405	232063	372469	388626
Importación	514804	699422	614441	626110	607981	715291
Exportación	24400	31515	25966	38782	88513	76676
C. Aparente	701404	890469	773380	819391	891937	1027242
Int. C.A.%	3.6	27	-13.1	5.9	8.9	15.2
Cap. Instalada	340000	340000	340000	365833	689999	518472

FUENTE: ANIQ Anuario estadístico

PEMEX: Informe estadístico de actividades 2010

SE: Estadísticas de importación y exportación

Notas Tabla 8:

1.- Productores: Indelpro, S.A. de C.V.



- 2.- Fracciones arancelarias: 3902.10.01, 3902.10.99 y 3902.30.01
- 3.- Las cifras incluyen homopolímero y copolímero.
- 4.- PEMEX dejó de producir en el 2003.

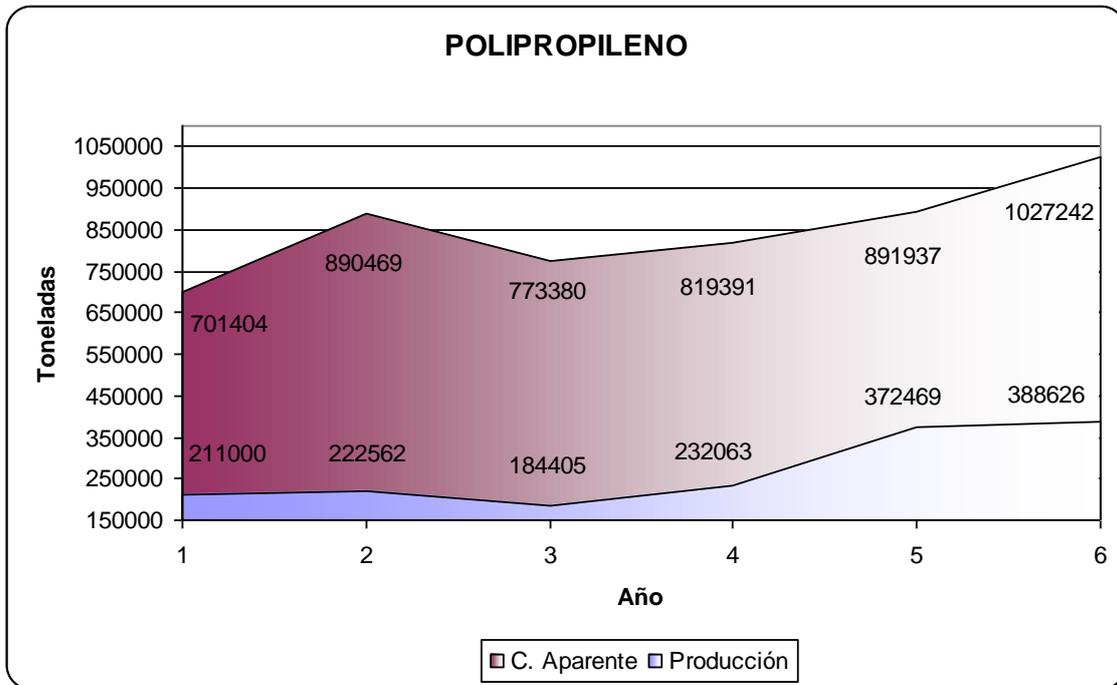


FIGURA 7. Producción y consumo aparente de PP en México.

La ANIQ reporta planta productora de PP de PEMEX, cuya capacidad nominal es el 30% y el resto corresponde a la empresa Indelpro. La producción de estas dos plantas no produce más del 30% de la demanda del país.

TABLA 9. Planta productora de PP en México.

Año en que inicia su operación	Cap. nominal tons/año	Ubicación
1991	100000	Morelos, Ver.



2.2 Aditivos para poliolefinas.

Las numerosas y diversas aplicaciones de las poliolefinas no podrían ser obtenidas sin el uso de los aditivos adecuados que les permiten a estos materiales cumplir las especificaciones requeridas.

Las características de las poliolefinas se pueden modificar durante la producción y la utilización final de las mismas, debido a los diversos tipos de degradación. Ya que el proceso mediante el cual se obtienen las poliolefinas se lleva a cabo a temperaturas relativamente altas (mayores a 210 a 250 ° C) provocan altas fricciones y fuerzas de cizalla a altas velocidades, lo que conduce a la degradación del material.

Los aditivos se incorporan a fin de preservar algunas propiedades que faciliten el proceso del material y/o para modificar propiedades finales que le permitan al material adquirir funciones especiales. Los principales aditivos usados en el procesamiento de las poliolefinas se presentan en la tabla 10, así como el intervalo de concentración de aditivo agregado al material.

Los aditivos para plásticos pueden clasificarse en tres grupos principales:

1.- Aditivos que estabilizan los plásticos para soportar degradación en su procesamiento o en su uso final. La degradación usualmente se relaciona con el rompimiento de las macromoléculas por entrar en contacto con energía (calor o luz UV) o por ataque químico (oxidación, hidrólisis). Estos aditivos son conocidos como, antioxidantes, estabilizadores de luz o estabilizadores térmicos.

2.- Aditivos que facilitan o controlan el procesamiento (lubricantes, desmoldantes, o agentes de soplado).

3.- Aditivos que proporcionan nuevas características al polímero que mejoran la calidad, tales como resistencia, opacidad, propiedades mecánicas o eléctricas, estabilidad, degradabilidad. Estos aditivos incluyen, retardadores de flama, cargas, pigmentos, agentes nucleantes, modificadores de impacto, agentes antiestáticos.

**TABLA 10. Aditivos para poliolefinas.**

Aditivo	Función	Concentración (%)
1.- Antioxidantes y estabilizadores térmicos.	Protege el material de la degradación térmica y oxidativa durante el proceso y/o exposición bajo las condiciones de trabajo.	0.02 – 0.5
2.- Agentes antiestáticos	Minimizan la acumulación de electricidad estática.	0.5 – 2
3.- Agentes de entrecruzamiento.	Vulcanizan gomas de poliolefinas saturadas, entrecruzan permitiendo la estabilidad dimensional especialmente en PE y sus copolímeros.	1.5 – 1.8
4.- Foto estabilizadores.	Compuestos químicos que interfieren en los procesos químicos de la degradación inducida por la luz.	0.05 – 0.5
5.- Lubricantes.	Proporcionan deslizamiento y/o antibloqueo.	0.3 – 3
6.- Desactivador de metales.	Retarda la oxidación catalizada por metales.	0.05 – 0.2
7.- Agentes nucleantes.	Disminuyen la dimensión de las esferulitas e incrementa la cristalinidad.	(Arriba de 0.5 ppm)



2.2.1 Amidas de ácidos grasos como lubricantes.

Existe una amplia gama de aditivos para poliolefinas, en el presente trabajo nos enfocaremos al trabajo del lubricante. La superficie de las poliolefinas presenta fricción alta provocando problemas durante el proceso y el uso final del material.

Estas altas fricciones afectan:

- ✓ El embalaje de película en los rollos.
- ✓ La producción de bolsas.
- ✓ Operaciones de empaclado.
- ✓ El desmoldamiento.

Un aditivo importante en la formulación de resinas empleadas para la elaboración de películas, es el lubricante, 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.



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.



FIGURA 8. Amidas primarias

Entre los agentes deslizantes principalmente empleados a nivel industrial, se encuentran la erucamida, la oleamida, (ambos compuestos, derivados de ácidos grasos mono insaturados), la estearamida y la behenamida (compuestos derivados de ácidos grasos saturados). Dichos agentes deslizantes se muestran en la figura 8.

Se ha determinado que generalmente las amidas derivadas de ácidos grasos saturados, tales como lauramida y estearamida generan propiedades antibloqueo, mientras que las amidas monoinsaturadas generan propiedades deslizantes.



2.2.1.1 Mecanismo de acción.

En la fase de fusión la amida es distribuida a través del polímero, cuando el polímero empieza a enfriarse las moléculas de amidas migran a la superficie y forman una película muy delgada de lubricante, provocando con esto la reducción del coeficiente de fricción entre las superficies y evitando cualquier adhesión entre estas mismas.

Las amidas pueden agregarse directamente al polímero, en la etapa de procesamiento, pre-compuesto o vía master-batch. La experiencia muestra que la amida puede ser fácilmente incorporada al polímero. Un simple mezclado manual antes del procesamiento del polímero; dará normalmente una dispersión aceptable, usando medios mecánicos preferentemente. En la figura 9 se observa la descripción del trabajo de la amida.

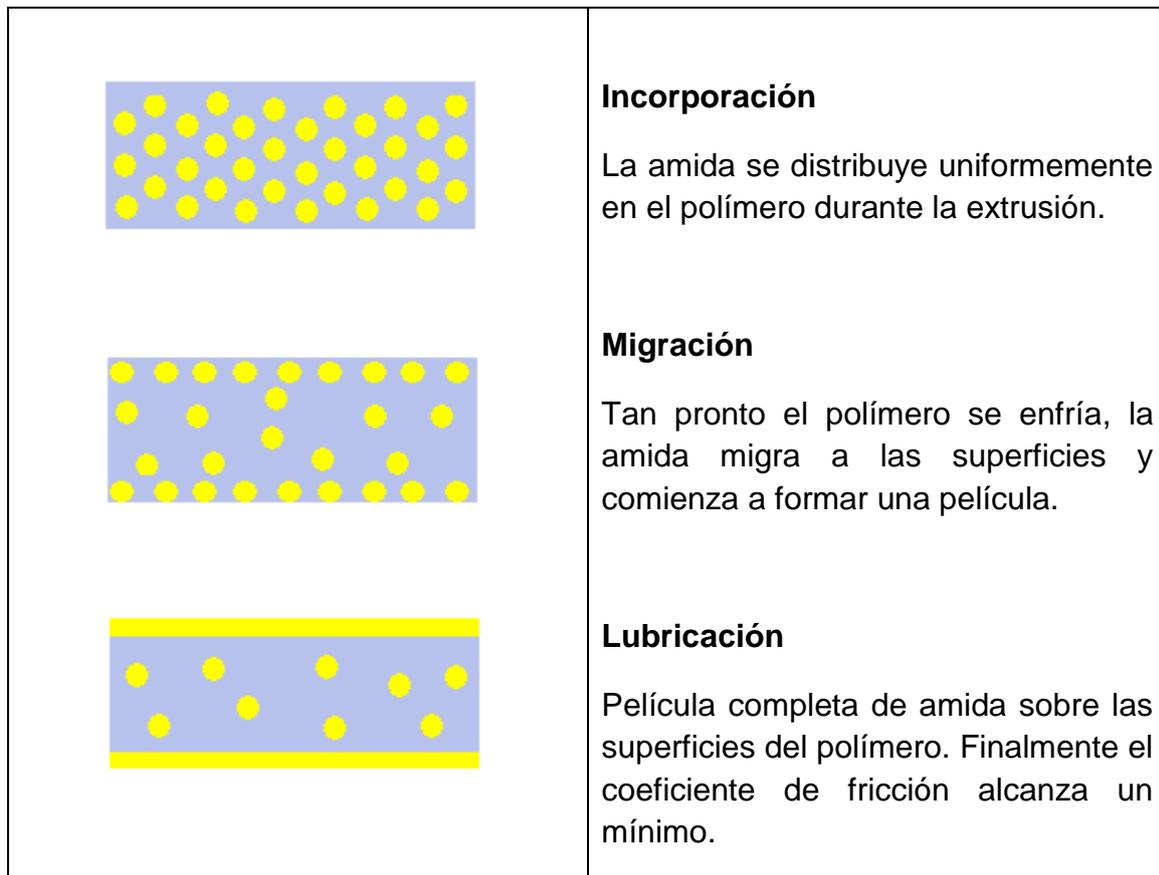


FIGURA 9. Trabajo de la amida.



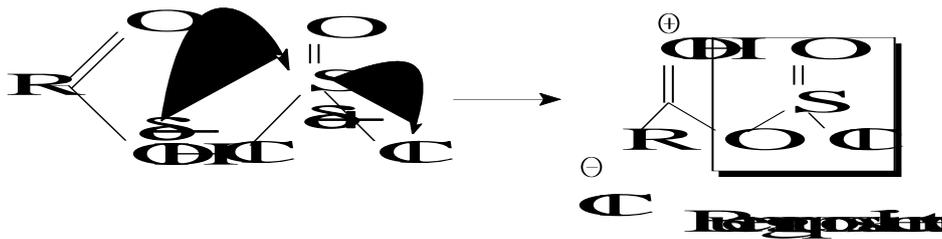
2.2.1.2 Mecanismo de reacción para obtener amidas.

La transformación de un ácido carboxílico en un haluro de ácido permite obtener un compuesto con mucha mayor reactividad en el grupo carbonilo por la presencia del átomo de halógeno. Esta transformación se logra mediante la reacción del ácido carboxílico con el cloruro de tionilo, reactivo que reemplaza el grupo OH por el Cl.

El mecanismo de reacción para obtener el haluro de ácido es el siguiente:

1.- Formación del grupo saliente.

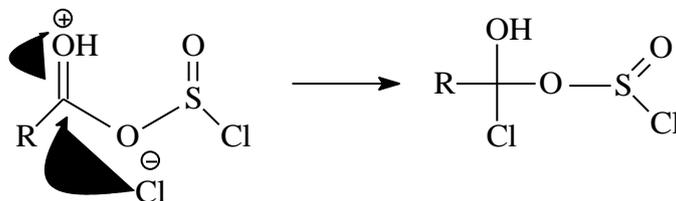
Al ser atacado por el OH del ácido, el cloruro de tionilo expulsa un átomo de cloro y forma una molécula de cloruro de hidrógeno. Se forma entonces un anhídrido que es protonado por el HCl. Este intermedio está muy bien preparado para el ataque del cloruro ya que contiene un excelente grupo saliente y el carbonilo es muy electrofílico debido a su protonación.



El átomo de azufre del cloruro de tionilo es muy electrófilo al estar unido a tres átomos muy electronegativos.

2.- Etapa de Adición.

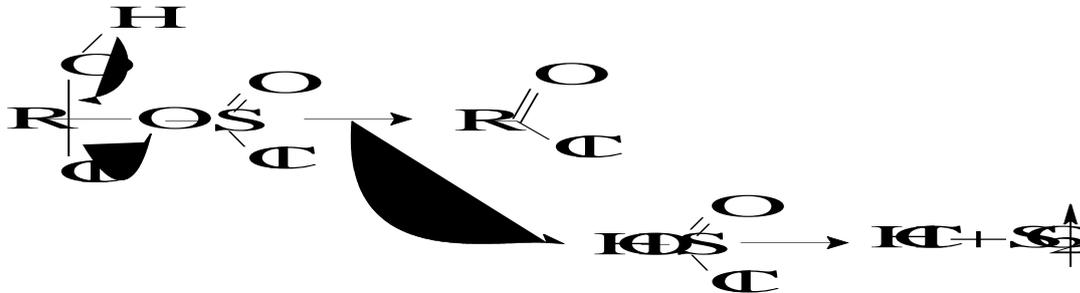
El cloruro ataca al grupo carbonilo.



El carbono pasa de una hibridación sp^2 a un intermedio donde su hibridación es sp^3 .



3.- Etapa de eliminación.



En la etapa de eliminación, al perderse el buen grupo saliente, el carbono sp^3 recupera la hibridación sp^2 en el cloruro de ácido final.

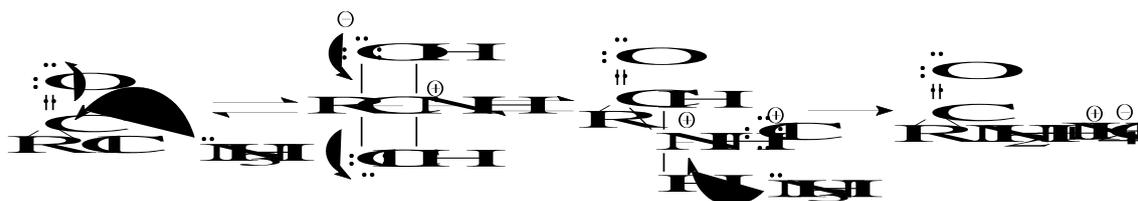
La formación final de SO_2 gaseoso y su desprendimiento, desplazan los equilibrios de las etapas anteriores hacia la generación del cloruro de ácido.

Una vez obtenido el cloruro de ácido se facilita la obtención de la amida ya que los haluros de ácido son compuestos muy reactivos.

2.2.1.3 Amida a partir de un haluro de ácido.

Las amidas se pueden obtener a partir de cloruros de ácido, de anhídridos de ácido, de ésteres, de ácidos carboxílicos e incluso de sales de ácidos carboxílicos. Todos estos métodos implican la adición nucleofílica de amoníaco o de aminas, seguida de la eliminación del correspondiente grupo saliente.

La reacción de cloruros de ácido con amoníaco o aminas, para obtener amidas, se lleva a cabo en presencia de un exceso de la amina o del amoníaco a fin de neutralizar el HCl formado en la reacción.





2.2.1.4 Consumo de amidas.

En el 2008, 42,000 Toneladas de ácidos grasos, principalmente esteárico, oléico y ácido erúxico, fueron consumidas en la producción de amidas de ácidos grasos. Principalmente se produjo N, N-etilen bis (estereamida) (EBSA), y también erucamida, oleamida y estereamida, usadas en poliolefinas como agente deslizante y lubricante interno. El crecimiento de este mercado es paralelo al crecimiento del mercado de las poliolefinas. La tabla 11 muestra el volumen estimado de producción para cada una de estos tipos de amidas.

TABLA 11 Producción de amidas.

Producción de amidas de ácidos grasos en el 2008 en los Estados Unidos de Norteamérica.	
N,N'-Etilen bis(estereamida) (EBSA)	26,000
Erucamida	12,800
Otros. (Oleamida y Estereamida)	3,200
Total	42,000 Toneladas

El productor líder de EBSA es Lonza, mientras Chemtura es el principal productor de erucamida y otras monoaminas. Entre otros productores de amida está

Nuestro país consume este aditivo para procesar películas poliolefínicas, el problema es que se importa todo el aditivo. Al obtener el promedio de los últimos cinco años de producción de PP, PEBD y PEAD en México, así como el porcentaje de cada uno de ellos usado en la producción de películas y tomando en cuenta el uso del 0.5% erucamida, se puede conocer la cantidad de Erucamida consumida anualmente en el país.

En la tabla 12 se muestran los resultados, los cuales muestran que anualmente se procesan aproximadamente 1681 toneladas de erucamida, es decir que la demanda mensual es de 140 toneladas.

**TABLA 12. Estimación del consumo de erucamida en México.**

Poliiolefinas	Producción (Ton)	Películas (Ton)	Erucamida (Ton)
PP	212470	84988	425
PEBD	307760	184656	923
PEAD	166370	66548	333
Total			1681

2.3 Erucamida.

La erucamida se usa como lubricante para modificar las propiedades físicas de las películas de polietileno, polipropileno y otros polímeros. El departamento de agricultura de Estados Unidos de América (USDA) por sus siglas en inglés reportó una producción de erucamida aproximada de 15 millones de libras por año, (6,804 Tn). Si se considera el precio unitario reportado de 6 dólares por gramo de erucamida, podemos decir que se tienen ventas anuales por 40,850 millones de dólares. En la tabla 13 se muestran los nombres comerciales del lubricante así como los productores o distribuidores.

TABLA 13. Lubricantes comerciales.

Nombre comercial	Productor/distribuidor
Amroslip ®	AksoNobel Akso Nobel Polymer Chemicals B.V. Amersfoort, The Netherlands. AksoNobel Polymer Chemicals LLC Chicago, USA.
CrodamideTM	Croda Polymer Additives, Croda Europe Ltd Croda Inc, USA
Loxamid	Henkel Corp., Ambler PA 19002 USA.



Las propiedades se han estudiado para determinar el trabajo óptimo de las amidas. Molnar presenta los resultados obtenidos para la resina de polietileno virgen con densidad igual a 0.923, ver figura 10.

La erucamida ha tenido una gran aceptación en el proceso de las películas de PP, PEBD Y PEAD; provocando buena estabilidad a la oxidación, baja volatilidad, efecto deslizante, así como, efecto antibloqueante.

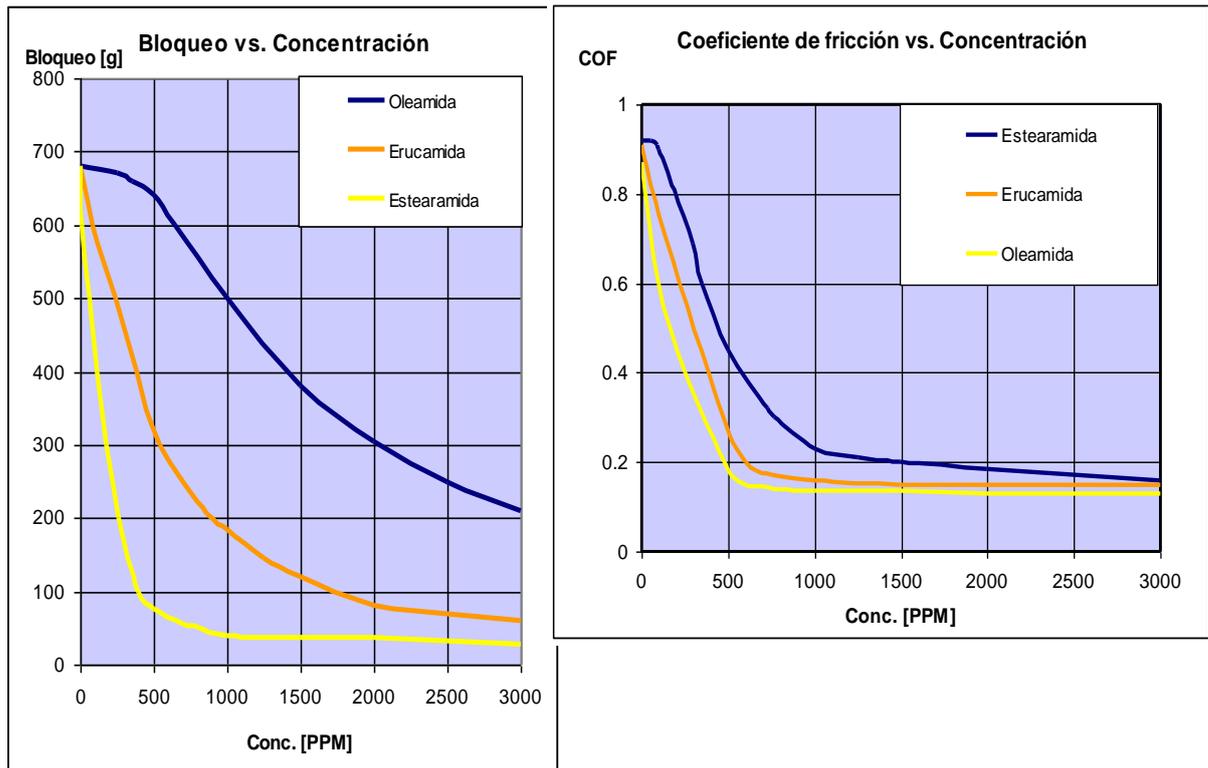


FIGURA 10. Propiedades de amidas.

La erucamida ha reemplazado a la oleamida debido a que puede procesarse a los 250 °C y no se degrada. Estas propiedades son considerables ya que el procesamiento de las poliolefinas requiere de 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.



2.3.1 Producción de erucamida.

La erucamida se obtiene de la reacción del ácido erúxico con amoníaco a temperaturas y presiones altas.

La temperatura de reacción es alrededor de los 200 ° C y la presión es de 125 a 150 PSI. Al llevarse a cabo la amidación se obtiene agua la cual es removida hasta que el contenido de ácidos grasos libres en la mezcla de reacción sea menor al 3 %. Se evita el incremento de la temperatura ya que se forma nitrilo, producto no deseado. Finalmente el producto es purificado ya sea por destilación al vacío de la mezcla o por extracción con solventes o por cristalización.

Otro método para obtener la amida involucra la transesterificación del aceite rico en ácido erúxico con metanol, seguido del tratamiento de los ésteres de metilo con amoníaco sin necesidad de emplear presión. Este método es austero ya que es difícil eliminar los ésteres de metilo sin reaccionar, los cuales contaminan el producto obtenido, aunado a este problema se presenta el cambio de material de naturaleza química cis a trans.

2.4 Ácidos Grasos.

Los ácidos grasos contienen el grupo carboxilo (COOH) y una cadena de carbonos alifáticos de longitud variable, la figura 11 muestra la estructura. La fórmula general es R-COOH, donde R representa al grupo alifático. Generalmente son lineales, de longitud de entre 4 y 24 carbonos.

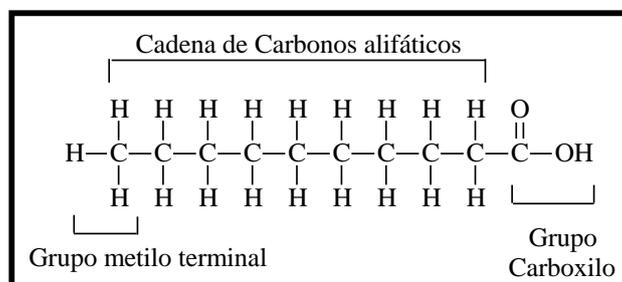


FIGURA 11. Estructura de un ácido carboxílico.



Los ácidos grasos son ácidos monocarboxílicos de número par de átomo de carbono, el número deriva del modo de biosíntesis, que se realiza a través de aposiciones sucesivas de unidades C-C de dos átomos de carbono.

La cadena de carbonos alifática es fuertemente hidrofóbica, mientras que el grupo carboxilo interacciona fácilmente con el agua ya que en la misma molécula coexisten zonas hidrofílicas e hidrofóbicas.

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.

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 14 muestra una breve descripción de algunos ácidos grasos saturados e insaturados.

Los ácidos grasos de peso molecular menor, láurico y mirístico, provienen de los aceites de coco y palma. Los ácidos palmítico y esteárico se encuentran en la mayoría de los aceites y grasas, principalmente en el sebo. El ácido oléico es componente de las grasas animales y es uno de los principales constituyentes de muchos aceites vegetales. El ácido linoléico se encuentra en muchos aceites vegetales, especialmente en la semilla de linaza y el aceite de girasol.

TABLA 14. Ácidos grasos.

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



Ácidos grasos insaturados			
Nombre sistemático	Nombre común	Doble enlace	Carbonos
9-Hexadecenoico	Palmitoleico	1	16
9-Octadecenoico	Oleico	1	18
9,12-Octadecadienoico	Linoleico	2	18
9,12,15-Octadecatrienoico	Linolénico	3	18
9-Eicosenoico	Gadoleico	1	20
5,8,11,14,-Eicosatetraenoico	Araquidónico	4	20
13-Docosenoico	Erúcido	1	22

TABLA 15. Propiedades de ácidos grasos.

Propiedad	Palmítico	Estearico	Oléico	Linoléico	Linolénico
Designación	16:0	18:0	18:1	18:2	18:3
PM	256.43		282.46	280.45	278.44
Densidad (g/cm ³)	0.85		0.893	0.9	0.9
p.f. °C	61.8	70	13.4	-8.5	49
p.e. °C	351	184	286	230	235
Solubilidad	Etanol		Metanol, etanol	Etanol	Etanol

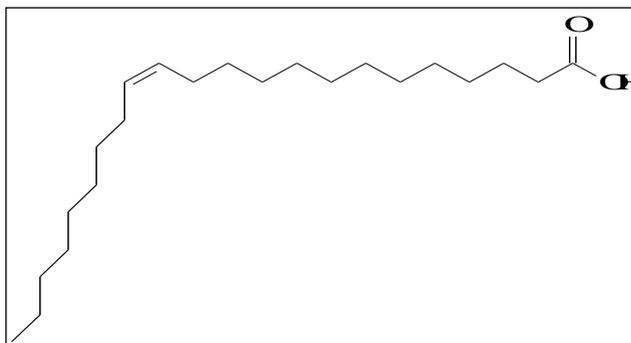


Propiedad	Araquídico	Araquidónico	Behénico	Erúxico
Designación	20:0	20:1	22:0	22:1 (9)
PM	312.54	310.52	340.59	338.57
Densidad (g/cm ³)	0.82	0.88	0.82	0.86
p.f. °C	75.4	24.5	81	33.8
p.e. °C	328	267	306	381.5
Solubilidad	Agua, etanol	Metanol, Etanol	Etanol	Metanol, etanol

2.4.1 Ácido Erúxico.

El ácido erúxico es el isómero cis del ácido araquídico (también llamado ácido cis-13docosenoico perteneciente a los ácidos grasos monoinsaturados, 22:1 omega-9).

El ácido erúxico es empleado para la producción de amidas, aminas, ácido behénico y otros. Aplicaciones finales tales como lubricantes, fluido de transferencia de calor, surfactantes, agentes deslizantes, emolientes cosméticos y capas finas. Además usado en poli-ésteres, plásticos y nylon.



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

Las propiedades físicas y químicas del ácido erúxico se muestran en la tabla 15.



2.4.2 Usos principales de algunos derivados del AE.

El mercado principal para el AE es la producción de erucamida, agente deslizante usado para la manufactura de películas de poliolefinas. Debido a su alto grado de lubricación, es usado en la industria textil, acerera y la industria del embalaje. El AE puede también ser oxidado para producir ácido brasídico para usarlo en la producción de poliésteres. Los principales derivados se presentan en la Tabla 16.

TABLA 16. Derivados del AE.

Derivado	Aplicación
Erucamida	Aditivo para poliolefinas
Copolímero (vinílico)	Textil
Estearil erucamida	Aditivo para polímeros
Trierucato de glicérido	Productos para cuidado personal
Trierucato de glicérido	Perfumería
Trierucato de glicérido	Farmacia
Trierucato de glicérido	Cosméticos
Nylon 1313	Películas

2.5. Aceites y grasas.

Los aceites al igual que las grasas son lípidos simples formados por la esterificación de una, dos o tres moléculas de ácidos grasos con una molécula de glicerol o propano-1, 2, 3-triol. La figura 12 muestra la estructura.

La mayoría de los aceites están constituidos en forma de triglicéridos, en los cuales tres ácidos grasos están unidos al glicerol. Dependiendo del tipo de ácido graso que se combina en la molécula, pueden clasificarse en mono-, di-, trisaturados e insaturados.



En general, los triglicéridos que son líquidos a temperatura ambiente suelen ser más insaturados que los que aparecen sólidos. Sin embargo, no es necesariamente cierto que todos los triglicéridos líquidos a temperatura ambiente sean ricos en ácidos grasos insaturados, o que los triglicéridos sólidos a temperatura ambiente sean ricos en ácidos grasos saturados. Por lo que podemos decir, que el estado físico del triglicérido no indica necesariamente su grado de insaturación.

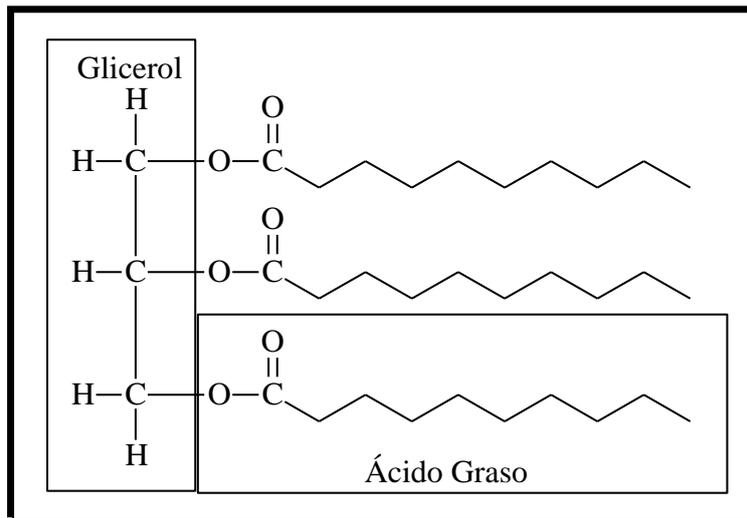


FIGURA 12. Estructura de un triglicérido.

2.5.1 Reacciones químicas de los aceites y grasas.

Para la producción de químicos derivados de aceites y grasas, los procesos comerciales más comunes son, saponificación, hidrólisis y metanólisis, de los cuales se obtiene glicerina y mezcla de fragmentos de ácidos grasos en forma de ácido o éster. La composición de la mezcla resultante depende del aceite o grasa utilizada en el proceso.

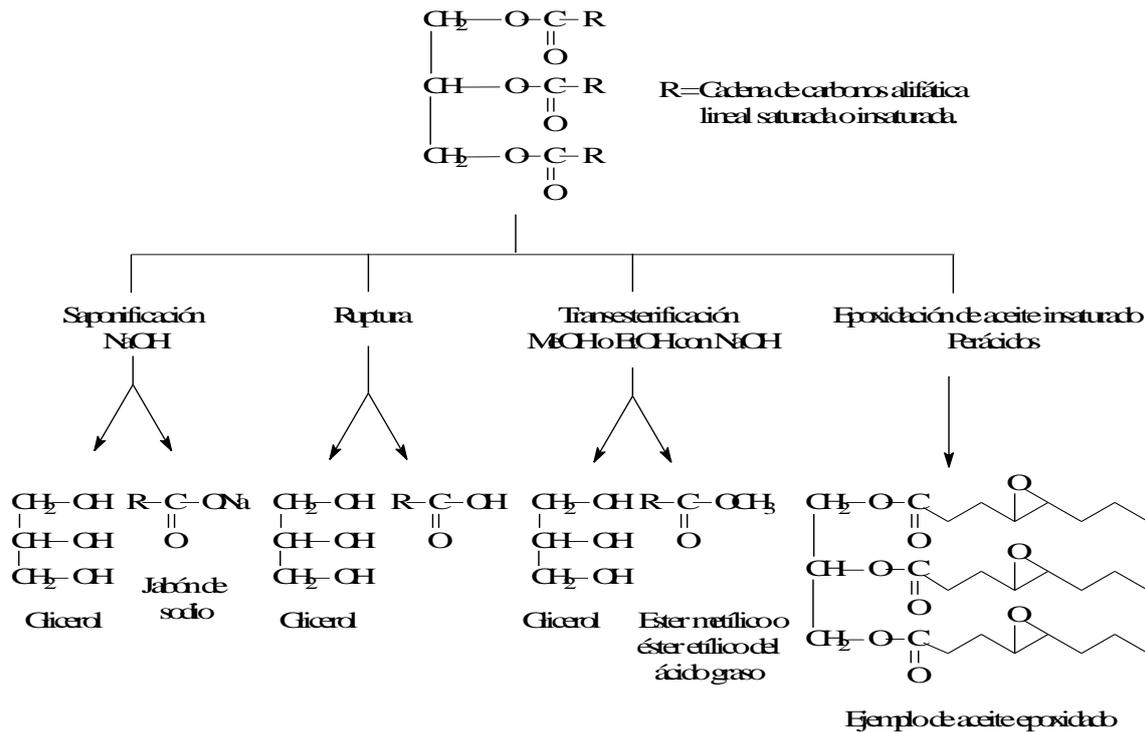


FIGURA 13. Reacciones químicas de los aceites y grasas.

Del proceso de saponificación, son obtenidos glicerina y jabón (sales alcalinas de ácidos grasos) después de procesar aceite o grasa con solución de sosa caústica a una de temperatura entre los 75 y 100 °C. El proceso de hidrólisis permite obtener directamente glicerina y mezcla de ácidos grasos al tratar aceite o grasa con agua a alta temperatura y alta presión, dicha reacción se lleva a cabo sin el uso de catalizador. En el proceso de metanolisis, se emplea metanol, el cual bajo condiciones adecuadas reacciona completamente con los triglicéridos para producir glicerina y ésteres de metilo de ácidos grasos.



2.6 Ácido erúxico en las semillas de mostaza

El ácido erúxico se encuentra presente en las semillas en forma de glicérido. La cantidad de ácido erúxico presente varía de acuerdo a la especie y las condiciones de cultivo de la semilla.

Se ha reportado el contenido de aceite y la composición de ácidos grasos de estas semillas, los cuales se muestran en la tabla 17. Se puede observar que el contenido de aceite de estas semillas va de 23 al 35 % y que el contenido del ácido graso de interés es mayor al 37 %.

TABLA 17. Composición de ácidos grasos de diversas semillas.

Nombre de la especie	Aceite (%)	Composición de ácidos grasos (%)							
		16:0	18:0	18:1	18:2	18:3	20:1	22:1	Otros
Brassica cossoneana	32.4	3.9	1.3	10.8	13.1	13.9	11.8	43.4	1.6
Brassica Maurorum	23.9	4.2	1.9	13.9	17.1	15.5	8.5	37.3	1.5
Brassica nigra	31.2	4.0	1.7	9.0	13.3	16.5	9.3	46.3	-----
Sinapis alba	35.2	5.5	1.8	15.4	8.4	10.9	3.1	54.6	0.3

Las semillas de mostaza pertenecen a las semillas de varias plantas del género Brassica, de la familia cruciferae. La mostaza blanca dulce (B. alba) crece de forma silvestre en el norte de África, el Oriente Medio y en Europa mediterránea, extendiéndose ampliamente por su prolongado cultivo.

La mostaza morena (B. juncea), originaria de las laderas del Himalaya, se cultiva comercialmente en el Reino Unido, Canadá y Estados Unidos. La mostaza negra (B. nigra), se cultiva en Argentina, Chile, Estados Unidos y algunos países europeos. Canadá cultiva el 90% de toda la semilla de mostaza para el comercio internacional.



FIGURA 14. Semillas de mostaza.

Cualquier semilla de mostaza es una fuente de aceite rico en ácido erúxico, ya que el contenido de aceite es del 31 al 35 % del peso de la semilla; y del 46 al 54 % del aceite corresponde a glicéridos de ácido graso mono-insaturado de interés con cadena C22, los otros componentes son ácidos grasos de cadena C16 saturado (4-6%), C18 saturado (2%), C18 poli-insaturados (33-38%), C20 mono-insaturado (3%), entre otros. Por lo que la semilla de mostaza se puede considerar una buena fuente para la obtención del ácido erúxico.

2.6.1 Semilla de mostaza en México.

La semilla de mostaza se comercializa y distribuye en México y se cultiva en los estados de Baja California Sur, Coahuila y Guanajuato. En la figura 15 se puede observar que la producción en México ha disminuido los últimos 4 años.



FIGURA 15. Producción de semilla de mostaza en México.



La semilla de mostaza se comercializa en la central de abastos y en el mercado de Jamaica de la Ciudad de México, su principal uso es en la industria alimentaria.



FIGURA 16. Mostaza Sinapis alba.

2.6.2 Propiedades químicas del aceite de mostaza.

La composición de ácidos grasos del aceite de mostaza (*Brasica Juncea*) reportado en el 2008 por el Departamento de Agricultura de los Estados Unidos (USDA) por sus siglas en inglés, muestra que este aceite es rico en el ácido graso mono insaturado de interés (41.175%). Esto se puede observar en la tabla 18.

TABLA 18. Caracterización del aceite de mostaza.

Composición de ácidos grasos (%)								
Saturados			Monoinsaturados				Poliinsaturados	
14:0	16:0	18:0	16:1	18:1	20:1	22:1	18:2	18:3
1.388	3.750	1.119	0.216	11.607	6.190	41.175	15.332	5.899

Con estos datos se consideró la posibilidad de usar la semilla de mostaza como fuente para la obtención del ácido erúxico.



2.6.2.1 Índice de yodo (IY).

Se define como el peso de yodo absorbido por la muestra en las condiciones de trabajo que se especifican. El índice de yodo se expresa en gramos de yodo por 100 gramos de muestra y es función de su grado de insaturación. Se determina añadiendo a la muestra un exceso de reactivo halogenado, valorando el reactivo que no reacciona.

2.6.2.2 Índice de saponificación (IS).

Se define como los mg de NaOH necesarios para saponificar 1 gramo de aceite. Se determina saponificando 0.2 gramo de aceite con 1 gramo de NaOH en solución de agua y etanol, se valora con HCl la solución de sosa y el producto de la saponificación, se toma en cuenta la diferencia de volúmenes gastados para determinar la sosa gastada en la saponificación.

En la tabla 19 se muestran los índices de yodo y de saponificación del aceite de mostaza blanca reportados en la literatura (Dean).

TABLA 19. Propiedades del aceite de mostaza

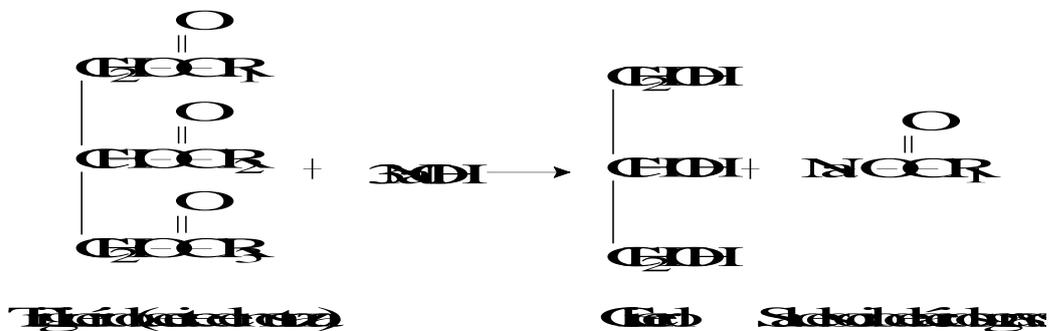
Índice de saponificación	171-174
Índice de Yodo	94-98



2.7 Obtención de ácidos grasos a partir de aceites

Los aceites se saponifican para obtener glicerol y jabón por tratamiento con álcali cuando se desea obtener jabón. El jabón es acidificado para obtener los ácidos grasos libres. Tanto en los Estados Unidos como en Europa, el proceso más empleado para obtener ácidos grasos libres es el de “rompimiento”, o sea hidrólisis no catalítica continua a temperatura y presión elevadas. En plantas pequeñas se emplea el rompimiento continuo en autoclave con óxidos catalizadores como el óxido de zinc y en operaciones muy pequeñas se emplean procesos discontinuos con catalizadores Twitchell, que son combinaciones de ácido sulfúrico y sulfónico.

El proceso mas común para la obtención de ácidos grasos a partir de aceites naturales comprende las siguientes etapas:

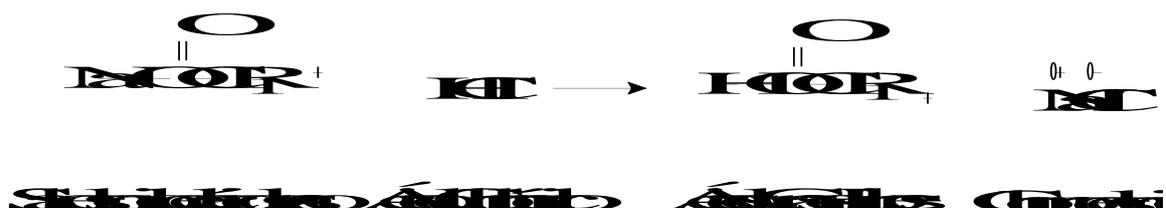


2.7.1 Hidrólisis alcalina o básica

La saponificación o hidrólisis básica permite convertir la grasa o el aceite (triglicéridos) en la sal de ácidos grasos y glicerol. Mediante la hidrólisis de la grasa animal se obtienen principalmente ácidos grasos saturados, mientras que si se parte de aceites vegetales se obtienen grandes cantidades de ácidos grasos insaturados, con uno o más dobles enlaces olefínicos.

2.7.2 Acidificación.

La sal de sodio de ácidos grasos obtenida en la hidrólisis es separada del glicerol y la solución alcalina. Se adiciona ácido clorhídrico HCl para desplazar el Na⁺ por H⁺ y obtener una mezcla de ácidos grasos.





2.7.3 Separación de ácidos grasos.

Hay dos procesos comerciales de cristalización con solventes que permiten separar los ácidos grasos: El proceso Emersol, patentado en 1942 por Emery Industries, el cual utiliza metanol como solvente; y el proceso Armour-Texaco, patentado en 1948, el cual utiliza acetona como solvente.

En ambos procesos para separar los ácidos grasos se disuelven en el solvente y se enfrían en un cristizador; cuchillas internas rotan a bajas velocidades y remueven los cristales a la superficie del cristizador; la mezcla es separada por medio de un filtrador al vacío rotatorio; la torta filtrada es rociada con solvente frío para remover los ácidos grasos líquidos y el solvente es recuperado por un evaporador flash para su rehúso.

2.7.4 Glicerol.

La principal aplicación del glicerol es en fármacos, cosméticos y resinas alquídicas. También se emplea en la industria alimentaria y del tabaco por sus características de humectante, lubricante y ablandador. Sirve como plastificante para el celofán. La dinamita es el trinitrato de glicerilo (nitroglicerina) absorbida sobre pulpa de madera. El glicerol compite con otros polioles tales como el etilenglicol, el pentaeritrol y el sorbitol como materia prima para poliésteres y poliuretanos.



3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describirán las series de pasos de cada uno de los ensayos experimentales realizados para el desarrollo y la validación de este trabajo.

3. Experimentos exploratorios.

La realización de los experimentos exploratorios es la sección más importante que se incluye en el desarrollo experimental, ya que gracias a estos experimentos se lograron establecer las dos metodologías empleadas a lo largo del desarrollo experimental.

La compresión de las semillas de mostaza por medio de la prensa mecánica permitió obtener el aceite, el cual fue caracterizado por medio de CG para conocer la concentración de cada uno de los AG presentes en el mismo.

La reacción de hidrólisis básica (saponificación) para obtener las sales de AG (jabón) y glicerina, la separación de las sales de AG, la acidificación de las sales de AG para obtener los AG libres, la separación de los AG por medio de la cristalización para separar y purificar el ácido erúxico, así como la caracterización de los productos, permitieron establecer la primer metodología.

La reacción de hidrólisis a temperatura y presión alta para obtener AG y glicerina, la separación de los ácidos grasos, la cristalización para separar y purificar el ácido erúxico, así como la caracterización de los productos, permitieron establecer la segunda metodología.

Las condiciones para los experimentos exploratorios se establecieron tomando como referencia un trabajo de tesis relacionado [26] y las condiciones de reacción de hidrólisis reportadas en la literatura.



3.1.1 Caracterización del aceite

Para la caracterización del aceite se tomaron en cuenta los métodos oficiales de la AOAC (Official Methods of Analysis ,1995). Se determinó el perfil de los ésteres de metilo de los ácidos grasos del aceite, así como el índice de saponificación y el índice de yodo.



FIGURA 17. Aceite de mostaza.

3.1.1.1 Cromatografía de Gases:

La cromatografía es la separación de una mezcla de dos o más compuestos por distribución diferencial entre dos fases, una estacionaria y la otra móvil. En la cromatografía de gases, un soluto gaseoso (o el vapor de un líquido volátil) es transportado por una fase móvil gaseosa. Los distintos compuestos se absorben en la fase estacionaria a diversos grados, migran a lo largo de la fase a velocidades diferentes y se separan al salir (cuando se eluye) del extremo de la columna de cromatografía.

La detección de un compuesto puede realizarse mediante espectroscopia de masas, la cual brinda información sobre el peso molecular y estructura de la molécula. Un compuesto puede identificarse por su tiempo de retención en la columna y cuantificarse con base en el área bajo su pico de elusión.

Se saponifica el aceite para obtener los ésteres de metilo de los ácidos grasos en hexano. Se inyectan a un cromatógrafo de gases con detector de masas para obtener el perfil de los ácidos grasos.



3.1.1.2 Índice de yodo

Se expresa en gramos de yodo por 100 gramos de muestra y es función del grado de instauración. El método usado se describe en el Anexo.3

3.1.1.3 Índice de saponificación:

Se define como los miligramos de NaOH necesarios para saponificar 1 gramo de aceite. El método usado se describe en el Anexo 3.

3.1.2 Primera metodología.

3.1.2.1. Hidrólisis Básica:

Determinar el índice de saponificación del aceite de mostaza permitió conocer la cantidad de sosa necesaria para obtener sal de ácidos grasos (jabón) y glicerina.

El sistema consistió en un reactor de vidrio con tapa de tres bocas (Capacidad 500mL), en una boca se colocó un termómetro de mercurio para tomar lectura de la temperatura y en la otra boca se ajustó un condensador para permitir condensar los vapores. El reactor está enchaquetado con una mantilla de calentamiento para suministrar calor al sistema. En la figura 18 se puede observar el sistema de reacción.



FIGURA 18. Sistema de reacción (Hidrólisis Básica).



A 100 g de aceite a 50 °C se agregó NaOH 2M (20 % en exceso) con buena agitación y se llevó a 75 °C por 3 horas.

El jabón obtenido de la saponificación se filtra al vacío para separarlo de la glicerina en solución básica y se deja secar por un día.

3.1.2.2 Acidificación

Se calienta el jabón, se agrega HCl diluido (10 %) hasta registrar un pH 4 que permita obtener los ácidos grasos.



FIGURA 19. Ácidos grasos lavados.

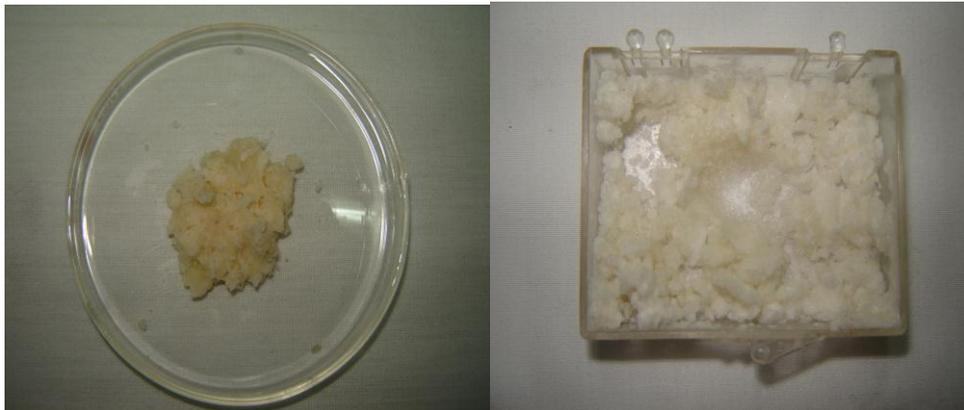
Se obtienen dos fases: la fase superior corresponde a los ácidos grasos libres que son menos densos que la fase inferior correspondiente a la solución acuosa que es más densa. Por medio de una centrífuga se separaron las fases.

3.1.2.3 Cristalización.

La cristalización es un proceso utilizado para purificar compuestos sólidos, la cual se basa en los principios de solubilidad. Los compuestos (solutos) tienden a solubilizarse en solventes calientes, si esta solución se enfría, el soluto forma cristales del compuesto puro; las impurezas son excluidas de los cristales en crecimiento, los cuales pueden ser separados mediante filtración.



Los AG fueron disueltos en etanol al 95 % (6mL/g de AG) a 40 °C en un baño térmico por una hora, posteriormente se metió la solución toda la noche al congelador para lograr un temperatura cercana a los -11 °C.



Primera Cristalización

Segunda Cristalización

FIGURA 20. Ácido erúxico.

Los cristales formados fueron filtrados al vacío, y lavados con etanol al 95 % frío (8 °C). Esto hasta lograr eliminar todo el alcohol y separar finalmente el AE de los demás AG obtenidos.

3.1.3 Segunda metodología.

3.1.3.1. Hidrólisis a presión y temperatura alta.

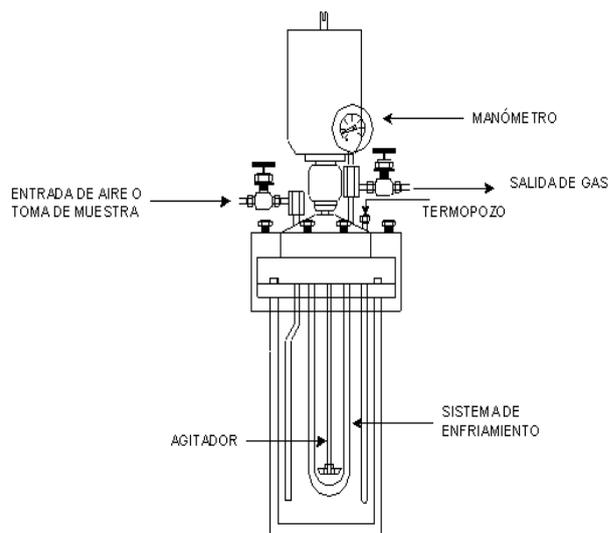
Metodología desarrollada en un reactor PARR, mostrado en la Figura 21.

Se varió el porcentaje en peso de los reactivos, mediante una reacción por lotes, ver Tabla 20. Una vez colocados los reactivos en el interior del reactor se procedió a elevar la temperatura.

**TABLA 20. Condiciones de reacción segunda metodología.**

Condiciones de reacción para la hidrólisis en el Reactor PARR.				
Reactivo	Reacción 15%	Reacción 30%	Reacción 45%	Reacción 60%
Aceite	15 g	30 g	45 g	60 g
Agua destilada	85 g	70 g	55 g	40 g

Todos los experimentos realizados en ésta sección se llevaron a cabo a una temperatura de 180 °C. Una vez alcanzada dicha temperatura, la reacción se llevó a cabo por 2 horas.

**FIGURA 21. Reactor PARR para hidrólisis a temperatura y presión alta.**

3.1.3.2 Separación de los productos de reacción.

En un embudo de separación se elimina agua y parte de la glicerina producida, mientras que los AG, el aceite y la glicerina restantes se quedan en la parte superior. Una vez retirada la fase acuosa se procede a la cristalización de la mezcla obtenida.



3.1.3.3 Cristalización.

El procedimiento es similar al de la primera metodología.

3.1.4 Caracterización de los Cristales obtenidos.

3.1.4.1 Cromatografía de Gases (CG).

Se obtienen los ésteres de metilo de los AG en hexano. Se inyectan a un cromatógrafo de gases con detector de masas para obtener el perfil de los ácidos grasos del producto. Se empleó el método 969.33 de la AOAC (Official Methods of Analysis ,1995).

3.1.4.2 Espectroscopia de Infra rojo (IR)

Se elaboran las pastillas con Yoduro de Potasio para tomar la lectura del espectro en el Infra rojo. Para revisar el espectro de Infrarojo e identificar las longitudes de onda características de los productos.



4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

4.1 Caracterización del Aceite.

La caracterización del aceite permitió evaluar las propiedades del mismo, de esta manera se identificó la cantidad de ácido erúxico que se puede extraer.

4.1.1 Perfil de metiles ésteres de los AG por CG.

En la Figura 22 se puede observar el perfil de los metil ésteres de los ácidos grasos presentes en el aceite de mostaza.

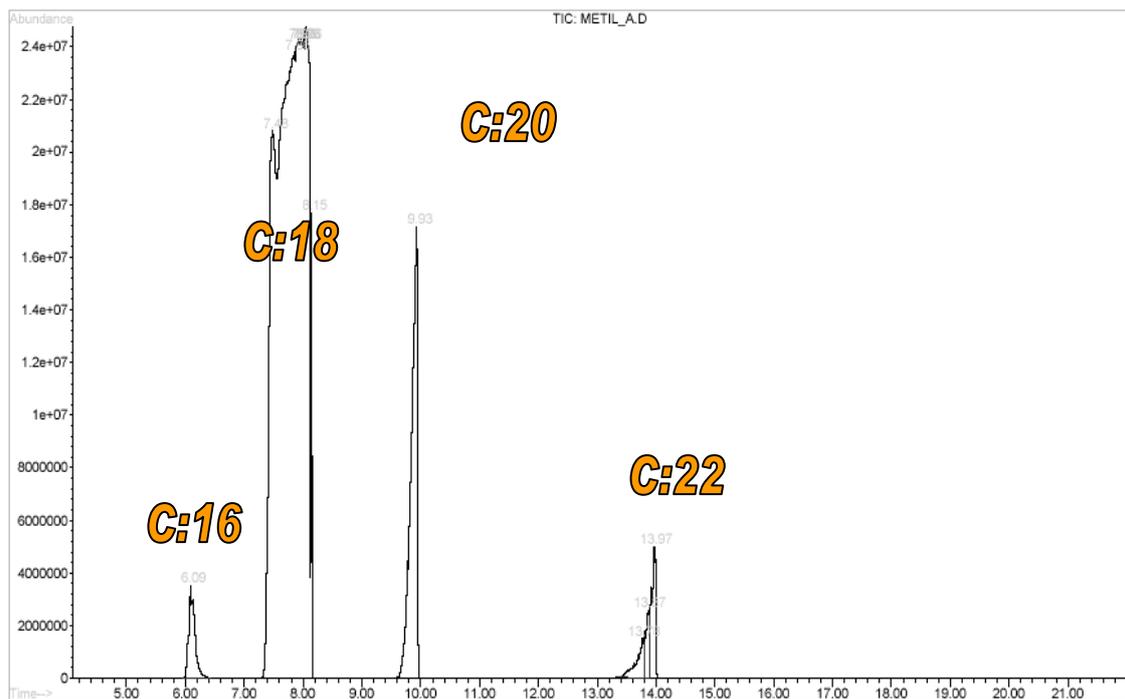


FIGURA 22. Cromatograma (Perfil de ácidos grasos).

Para evaluar la composición, se determinó el perfil por triplicado y se promedió cada uno de los porcentajes ver Tabla 21.



Se registró que el aceite está compuesto principalmente por ácidos carboxílicos de 18 carbonos (84 %) saturados e insaturados, mientras que el ácido de interés comprende solo el 3.5 % de la composición del aceite.

TABLA 21. Perfil de metiles esteres de AG.

Cadena Número de C	Primera	Segunda	Tercera
16	4.5	3.4	4.1
18	83.4	85	83.6
20	8.8	7.8	8.9
22	3.3	3.8	3.4

El ácido erúcico es detectado sin embargo la cantidad de ácido erúcico obtenida fue menor a la esperada. Lo cual nos indica que esta semilla no es rica en el ácido graso esperado.

1.1.2 Índice de Yodo e Índice de saponificación

4.1.2.1 Índice de Yodo

Índice de Yodo

Blanco

Militros gastados en titular el blanco.

24 mL y 22 mL

23 mL promedio

$$IY = \frac{1000(V - V')}{P}$$

Donde:

C concentración de solución de titulante C = 0.2 M

V volumen gastado en titular el blanco en mL

V' volumen gastado en titular la muestra en mL

P peso de la muestra

**TABLA 22. Índice de Yodo.**

	Aceite (g)	V. de titulante (mL)	IY
Muestra 1	0.238	13	107
Muestra 2	0.250	12	112
Muestra 3	0.241	12.5	110

El índice de yodo obtenido (111) es mayor al reportado (94-98). Se puede considerar que el aceite presenta más insaturaciones.

4.1.2.2 Índice de Saponificación

Blanco

50.5 mL y 49.5 mL

50 mL promedio

Se realizó por duplicado

TABLA 23 Volumen de HCl gastado.

	Aceite (g)	HCl 0.2M (ml)	Diferencia de V. (mL)
Muestra 1	0.252	44	6
Muestra 2	0.370	41	9
Muestra 3	0.281	43	7

Como la relación es estequiométrica se obtiene la cantidad de sosa gastada



Ya conocida la cantidad de sosa gastada se calcula el índice de saponificación

$$IS = \frac{mgdeNaOH}{gdeaceite}$$

**TABLA 24. Índice de Saponificación.**

	Mg de NaOH	IS
Muestra 1	48	190
Muestra 2	72	195
Muestra 3	56	199

El índice de iodo y de saponificación se calcularon por triplicado los resultados se muestran en la Tabla 25.

TABLA 25. Índice de Yodo e Índice de Saponificación.

Muestra	I.Y.	I.S.
1	107	190
2	112	195
3	110	199

En la Tabla 26 se hace la comparativa de los resultados experimentales con los datos reportados en la literatura.

TABLA 26. Comparativa resultado experimental con literatura.

	I.I.	I.S.
Promedio Experimental	107 – 112	190 – 199
Reportado en Literatura	94 – 98	171 – 174

Se determinó un índice de iodo mayor en ocho unidades al reportado en literatura, indicando que el aceite extraído es rico en triglicéridos insaturados.

El índice de saponificación determinado también presentó un valor mayor al reportado en literatura, esto indica que el aceite presenta menos impurezas y requiere mayor cantidad de la solución de hidróxido de sodio para saponificar el aceite ya que contiene mayor cantidad de triglicéridos y menor cantidad de materia no saponificable.



4.2 Primer Metodología.

4.2.1. Hidrólisis Básica.

De acuerdo al I.S. 195, se usan 19.5 gramos de NaOH para saponificar 100 gramos de aceite, se considera un 20% de exceso, es decir 23.4 gramos de NaOH, para asegurar que la hidrólisis es completa. La concentración de la sosa es 2M por lo tanto la cantidad de sosa requerida se calcula de la siguiente manera:



La Temperatura del sistema esta controlada con la mantilla de calentamiento para no permitir cambio en el volumen del sistema por ebullición del líquido, al no ser condensado. En la tabla 27 se muestra las cantidades de jabón obtenidas.

TABLA 27. Hidrólisis Alcalina.

Carga	Jabón (g)
A	67.8
B	66.5
C	69.9
D	68.4
E	67.9



4.2.2 Acidificación y Cristalización.

Las sales de AG obtenidas de la Hidrólisis Alcalina fueron acidificadas agregando HCl diluido hasta un pH igual a 4 para desplazar el sodio por el hidrógeno y obtener así los AG libres. Una vez obtenidos los ácidos grasos fueron separados de la fase acuosa y se pesó el producto. Ver tabla 28.

TABLA 28. Acidificación.

Carga	AG (g)
A	27.5
B	26.0
C	28.3
D	25.7
E	27.0

4.2.3 Cristalización.

Los AG fueron disueltos en etanol al 95% para posteriormente cristalizar el AE, el rendimiento se calcula considerando que el AE presente en los 100 g iniciales de aceite es de 3.5 g. Los cristales obtenidos presentan una pureza entre el 73 y 89 % de AE. El rendimiento va del 80 al 89 %. Ver resultados Tabla 29.

TABLA 29. Cristalización Primer Metodología.

Cristales [g]	Área	Mg	AE [g] Experimental	AE[g] Teórico	X
3.4810	14321	85.3166	2.9699	3.5000	84.50
3.1385	14980	89.2453	2.8010	3.5000	80.03
4.3019	12271	73.0953	3.1445	3.5000	89.84
3.3512	14278	85.0602	2.8505	3.5000	81.44
3.6134	14586	86.8964	3.1399	3.5000	89.71



4.3 Segunda metodología.

4.3.1 Determinación del porcentaje de alimentación del reactor.

La Tabla 30 muestra los resultados del experimento exploratorio para la selección del porcentaje de aceite en la alimentación del reactor. Los cálculos elaborados se presentan en el ANEXO 6.

Se puede observar que 30 g de aceite en 70 g de agua presentan el mayor rendimiento. Ya que se puede considerar que después de 45 g de aceite se complica el mezclado del aceite en el agua.

TABLA 30- Rendimiento experimento exploratorio.

Relación	Cristales [g]	X
15	0.4892	81.55
30	1.0427	86.72
45	1.452	81.54
60	1.6687	71.49

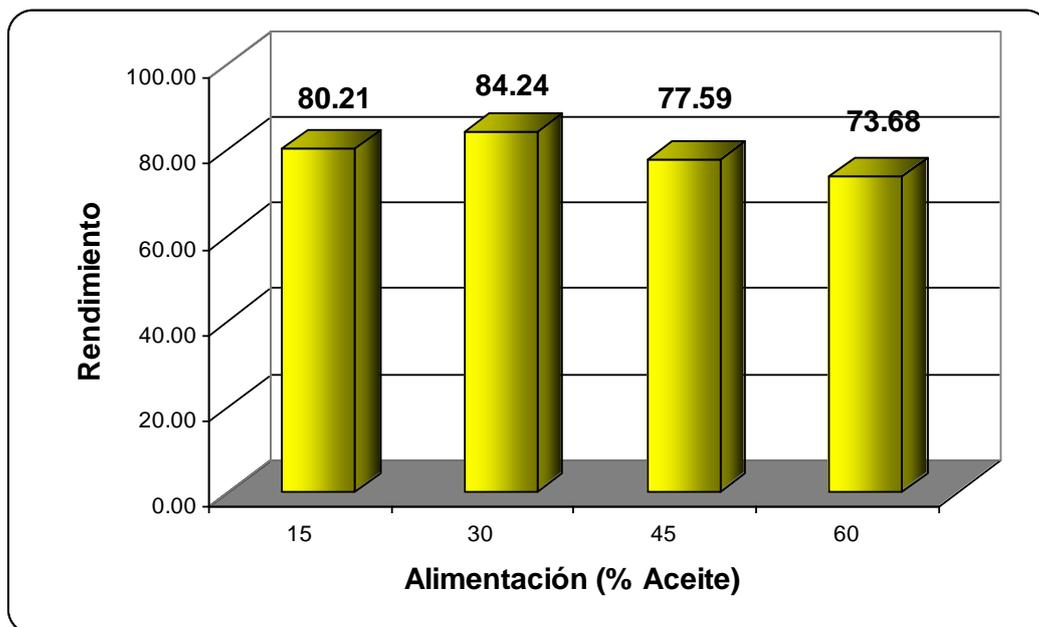


FIGURA 23. Determinación de la alimentación al Reactor.



Las condiciones de la reacción de hidrólisis fueron a una temperatura de 180 °C con un tiempo de reacción de dos horas.

Se puede observar en la Figura 23 que con la alimentación del 30 % se obtiene el mejor rendimiento y que al aumentar el porcentaje de aceite en el sistema el rendimiento disminuye ya que es difícil la miscibilidad del aceite en el agua lo cual complica la hidrólisis del aceite.

4.3.2 Determinación de las condiciones de reacción.

Una vez comprobada la hipótesis propuesta y de acuerdo a los resultados obtenidos en la hidrólisis del aceite se determinaron las condiciones de reacción para las variables del proceso, es decir, temperatura y tiempo de reacción.

4.3.2.1 Determinación de la temperatura de reacción [Tr].

Con los experimentos exploratorios se fijó la alimentación de 30 g de aceite con 70 g de agua. El tiempo de reacción se fijó a dos horas y solamente se trabajó en un rango de temperatura de 120 a 240 °C con intervalos de 30 °C.

TABLA 31. Determinación de la [Tr].

T [°C]	Cristales [g]	X
120	0.9268	76.51
150	0.9834	81.65
180	1.0427	86.72
210	1.0653	89.02
240	1.0697	89.94
270	1.0725	90.75

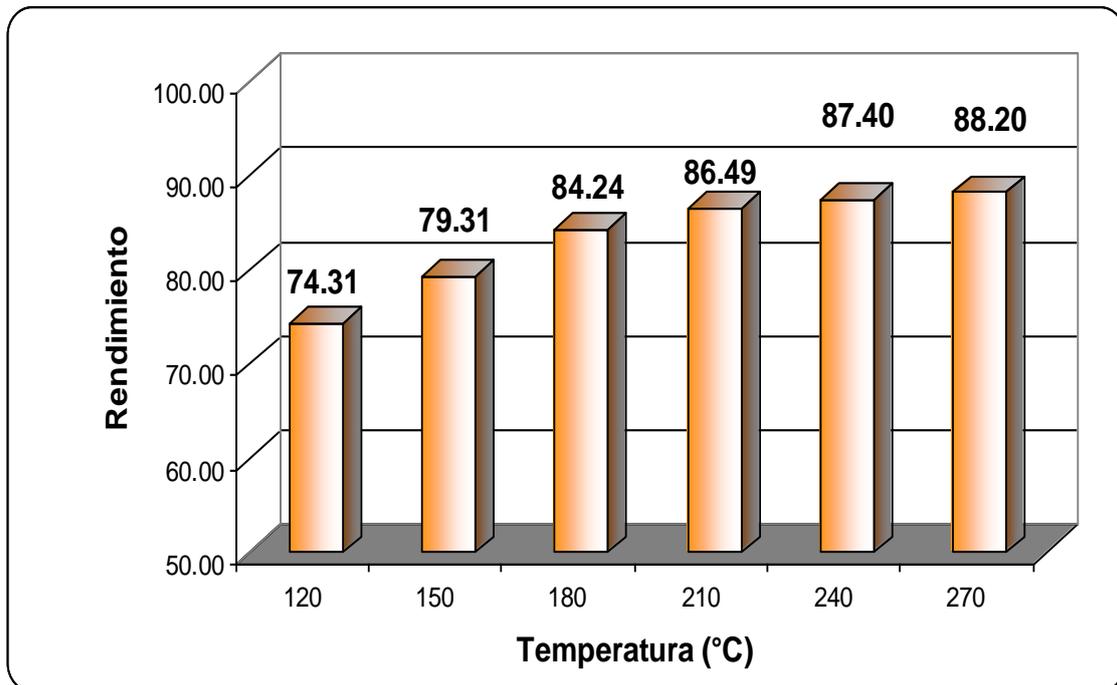


FIGURA 24. Determinación de la [Tr] en términos del rendimiento.

Se observó que el rendimiento aumenta al aumentar la temperatura, a más de 210 °C el rendimiento no presentó incremento considerable. Llevar la reacción a esta temperatura es adecuado para obtener un rendimiento cercano al 90% considerando que a temperaturas más elevadas se obtiene un rendimiento cercano pero se consume más energía para llevar a cabo la hidrólisis.

4.3.2.2 Determinación del tiempo de reacción.

Una vez determinada la Tr se determinó el tiempo de reacción t_r Para lo cual se mantuvo fija la alimentación de 30 g de Aceite y 70 g de Agua y la temperatura igual a 210 °C. Se trabajó con 6 diferentes temperaturas de reacción. Observar Tabla 32.



TABLA 32. Determinación del tiempo de reacción.

Tiempo [min.]	Cristales [g]	X
30	0.2364	19.0
60	0.5929	47.8
90	0.9716	78.3
120	1.4980	86.5
150	1.0932	89.5
180	1.1037	90.6

Se determinó que el rendimiento después de 2 horas con 30 minutos no es mayor al 2 % con lo cual se considera este tiempo adecuado para llevar a cabo la reacción con un rendimiento cercano al 90%.

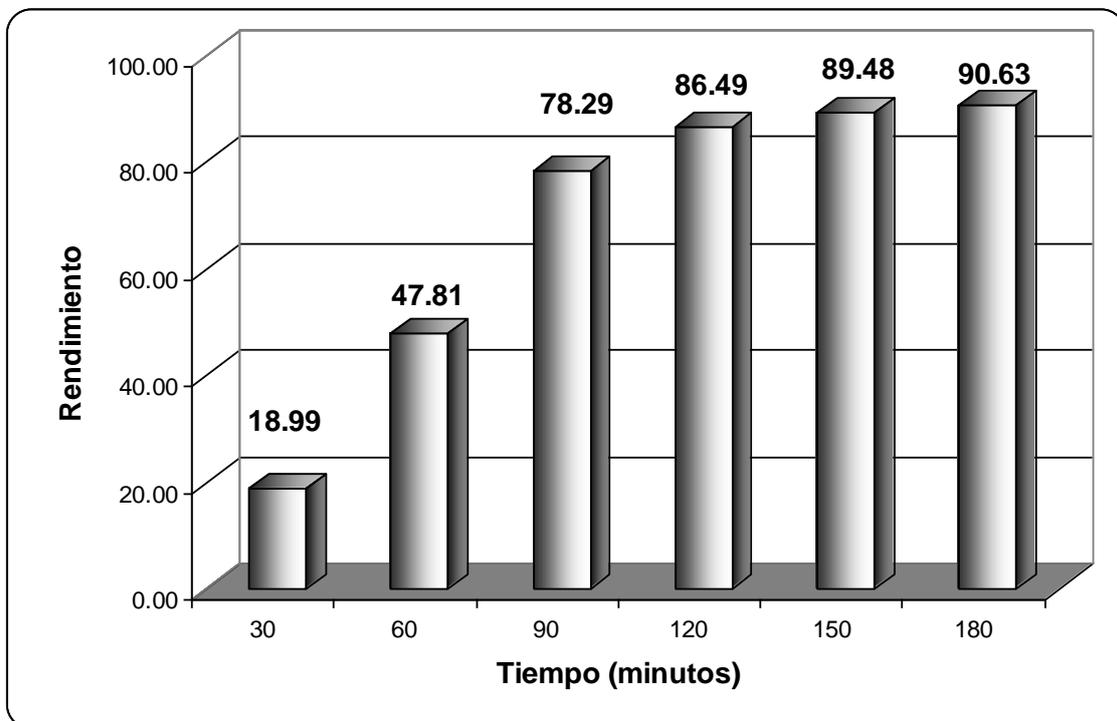


FIGURA 25. Determinación de t_r en términos del rendimiento.



4.4 Caracterización de los Cristales obtenidos.

4.4.1 Cromatografía de Gases (CG).

Se evaluó ácido erúcico estándar por CG. El perfil se muestra en la Figura 26. Identificado con un detector de masas. El tiempo de retención es a los 13.5 minutos.

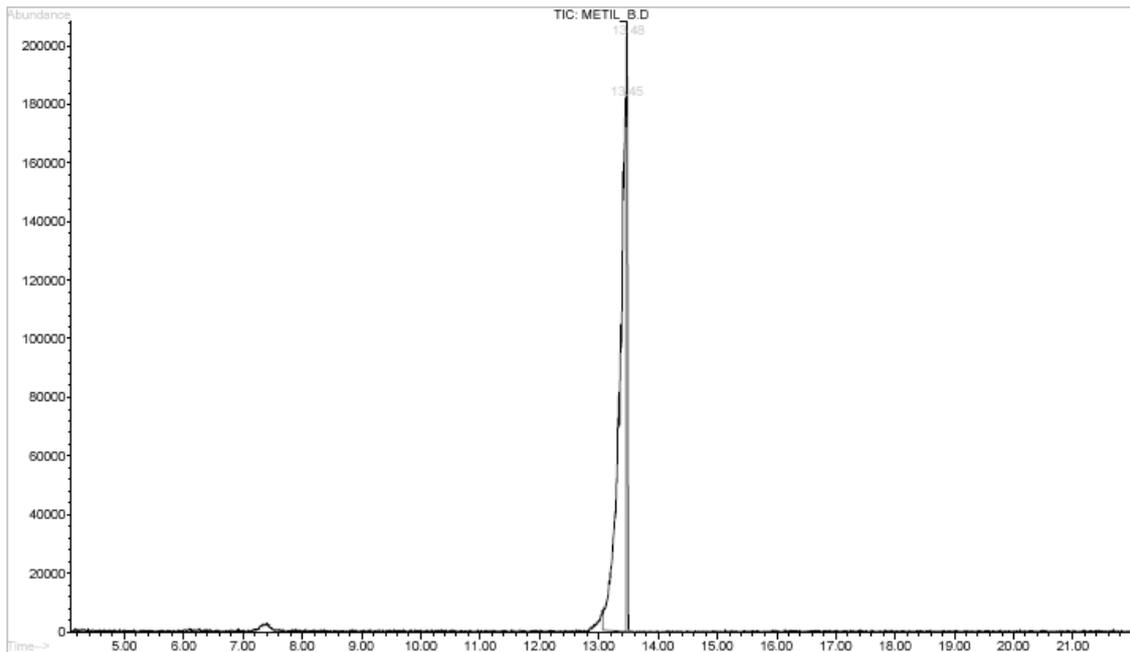


FIGURA 26. Cromatograma del ácido erúcico estándar.

Para la evaluación de cada uno de los cristales obtenidos como producto de las dos metodologías se evaluó por medio de CG y los cromatogramas característicos se muestran en la FIGURA 27. Además se puede observar que el producto deseado es identificado por el tiempo de retención igual a 13.5 minutos.

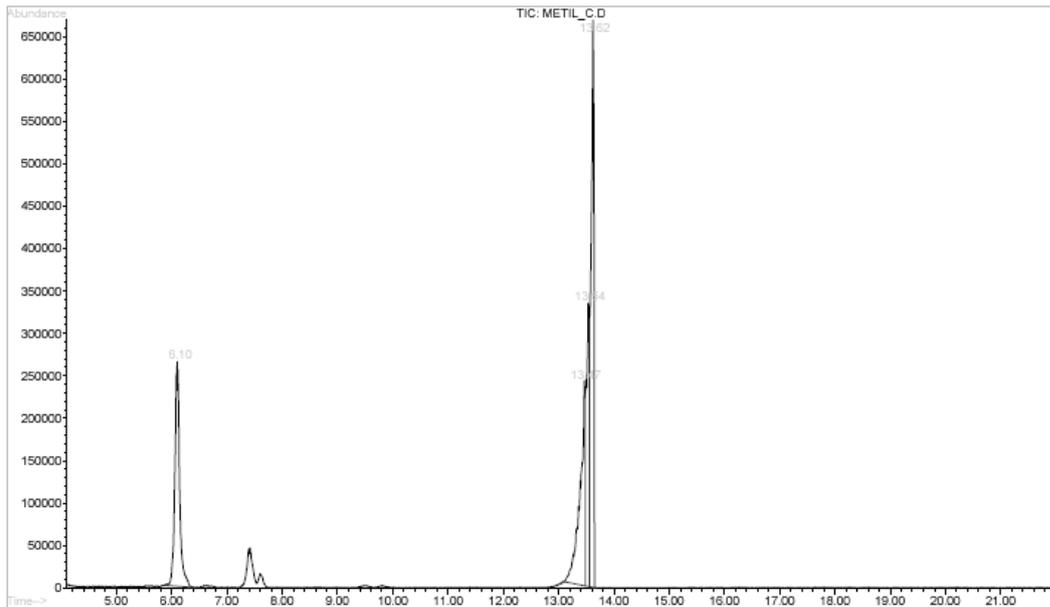


FIGURA 27. Cromatograma del ácido erúcido obtenido experimentalmente.

Podemos observar en la Figura 28 el espectro de masas del ácido erúcido obtenido experimentalmente para corroborar la detección y cuantificación del mismo.

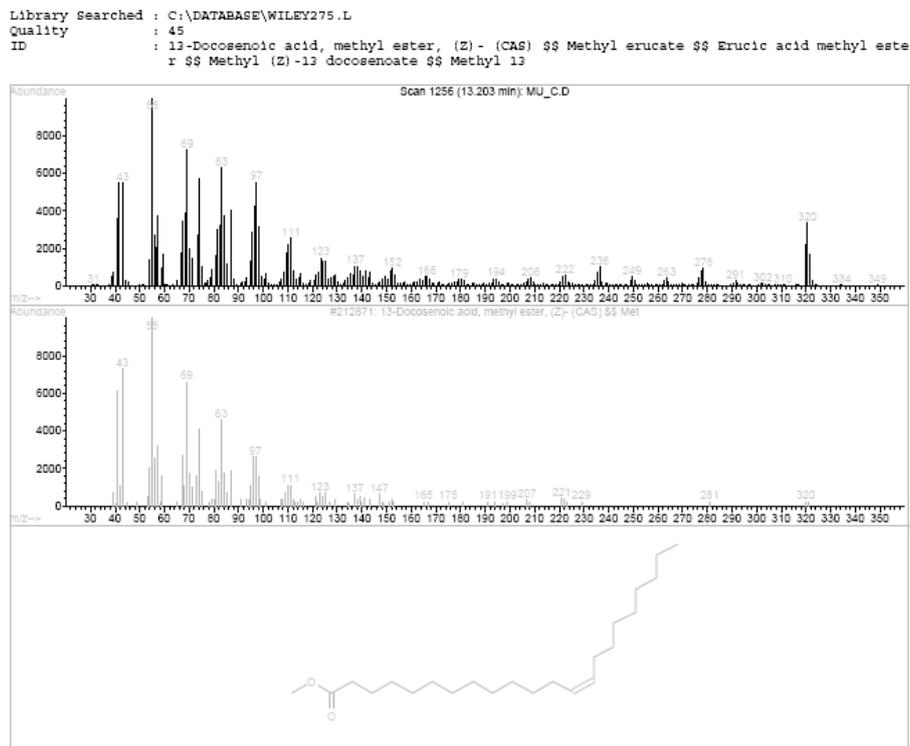


Figura 28. Espectro de masas del éster de metilo del ácido erúcido obtenido experimentalmente.



4.4.2 Identificación de grupos funcionales en el producto de las dos metodologías.

Se elaboraron las pastillas con la sal de yoduro de potasio para obtener los espectros de infrarrojo del producto.

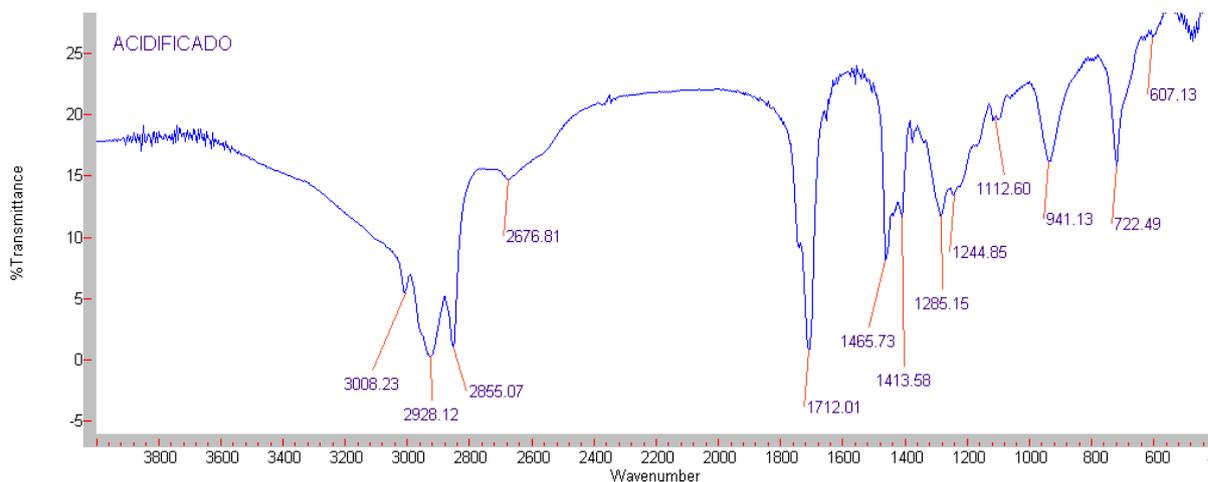


FIGURA 29. Espectro de IR del ácido erúxico obtenido.

El producto presenta señales las señales características de los ácidos carboxílicos a la frecuencia de 1710 cm^{-1} y una banda de 2680 – 3005 cm^{-1}

Con los espectros se puede confirmar que el producto final es ácido carboxílico, ya que la característica más importante del espectro infrarrojo de un ácido carboxílico es la banda más intensa de absorción del grupo carbonilo. En un ácido saturado, esta vibración se produce alrededor de 1710 cm^{-1} que, con frecuencia, es amplia debido al enlace de hidrógeno en el que está implicado el grupo carbonilo. En los ácidos conjugados, la frecuencia del grupo carbonilo disminuye hasta aproximadamente 1690 cm^{-1} .

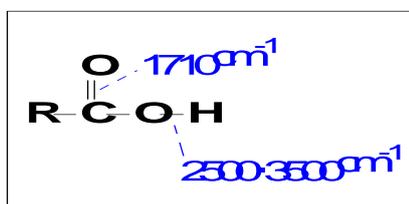


FIGURA 30. Frecuencias características del ácido carboxílico

La vibración de tensión O-H de un ácido carboxílico absorbe en una banda amplia entre 2500-3500 cm^{-1} . Este intervalo de frecuencia es menor que las frecuencias de tensión del grupo hidroxilo del agua y de los alcoholes, cuyos grupos O-H absorben en una banda centrada alrededor de 3300 cm^{-1} .



5. CONCLUSIONES.

Se identificaron satisfactoriamente los grupos funcionales presentes en los productos de reacción por medio de la espectroscopía de infrarrojo (IR). Se evaluó la pureza del ácido erúxico obtenido utilizando la curva de calibración del estándar por medio del cromatógrafo de gases (GC) acoplado a un detector de masas.

Las condiciones propuestas en la primera y segunda metodología permitieron obtener el ácido erúxico con una pureza mayor al 84% y mayor al 89% respectivamente a partir del aceite de mostaza. Lo cual favorece el desarrollo de la tecnología para producir erucamida a partir del ácido erúxico.

Esta investigación se realizó con la semilla de mostaza sinapis alba perteneciente a la familia cruciferae ya que se tenía reportado que dichas semillas contienen el ácido graso de interés. Se puede trabajar con las dos metodologías establecidas utilizando semillas de la familia cruciferae que contengan mayor proporción de ácido erúxico, de manera que se pueda obtener una fuente de ácido erúxico que permita un proceso rentable.

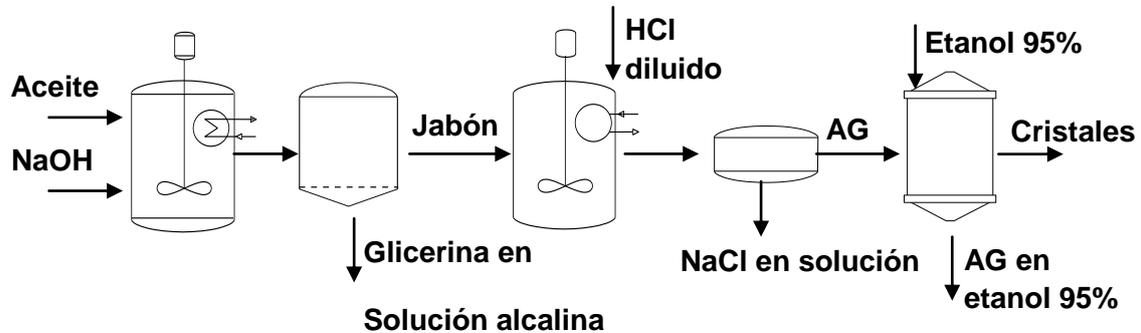
La diversificación de la agricultura se ve favorecida con la introducción de cultivos de semillas de interés industrial, los cuales permiten el desarrollo de nuestro país, al poder ser aprovechados tanto los aceites extraídos para la obtención de los ácidos grasos y glicerina así como el gabazo de la extracción con alto contenido proteico para la alimentación de animales. Este trabajo motiva a impulsar en México, la investigación para la introducción de cultivos de interés industrial los cuales pueden permitir un desarrollo sustentable.



ANEXOS

ANEXO 1

Metodología 1 Hidrólisis Alcalina.



Materia Prima

Productos y subproductos

Aceite de mostaza

→ Cristales de AE

Sosa

→ Glicerina

HCl diluido

→ Solución salina

Etanol/agua (95/5)

→ AG en Etanol 95%

Etapas del Proceso.

Primer Etapa.

Alimentar aceite y sosa para llevar a cabo la hidrólisis alcalina. Temperatura 75 °C.

Segunda Etapa

Separar (filtrar) el jabón de las sales de ácidos grasos.

Tercer Etapa

Acidificar con HCl diluido hasta pH 4 para lograr obtener los AG.

Cuarta Etapa

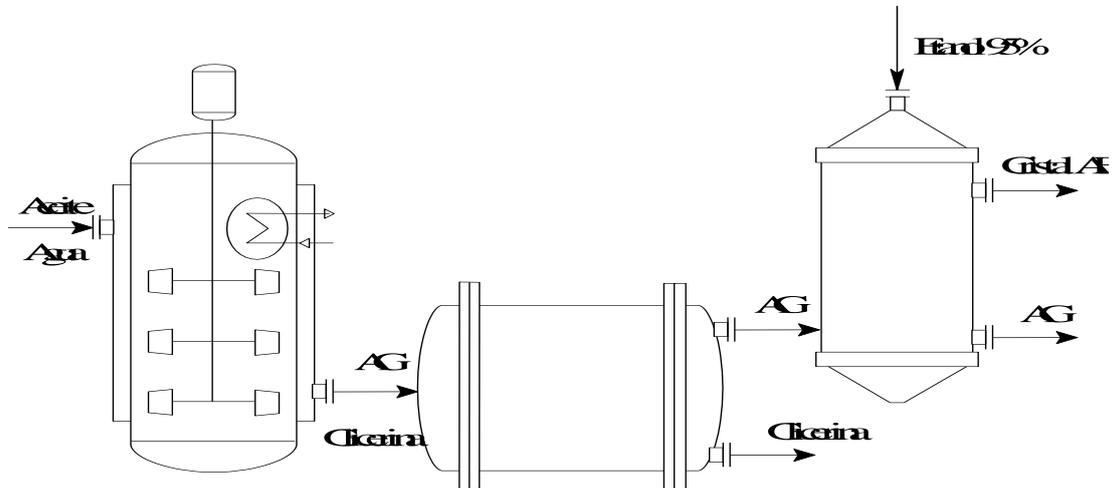
Separar (decantar) los AG de la solución salina (NaCl).

Quinta Etapa

Alimentar AG con etanol 95% al cristallizador para separar AE de la mezcla de AG. Filtrar AE obtenido secar.



Metodología 2 "Hidrólisis a alta temperatura y alta presión".



Materia Prima

Aceite de mostaza

Agua

Etanol/agua (95/5)

Etapas del Proceso

Primer Etapa

Alimentar aceite y agua en el reactor para llevar a cabo la hidrólisis. Temperatura 240 °C.

Segunda Etapa

Separar (decantar) glicerina de los AG.

Tercer Etapa

Alimentar AG con etanol 95% al cristalizador para separar AE de la mezcla de AG. Filtrar AE obtenido secar.

Productos y subproductos

→ Cristales de AE

→ Glicerina

→ AG en Etanol 95%

**ANEXO 2**

Tipo de vibración con la respectiva frecuencia de cada grupo funcional presente en la molécula de ácido erúxico.

Grupo	Tipo de Vibración	Frecuencia (cm-1)
Alcano [Metilos] (R – CH ₃)	Estiramiento asimétrico	2952 – 2972
	Estiramiento simétrico	2862 – 2882
	Torsión asimétrica	1435 – 1475
	Torsión simétrica	1375 – 1380
Alcano [Metilenos] (R' – CH ₂ – R'')	Estiramiento asimétrico	2916 – 2936
	Estiramiento simétrico	2843 – 2863
	Torsión de tijera	1445 – 1485
	Torsión de balanceo	720 – 750
Alqueno [Cis]	Estiramiento	3010 – 3040
	Torsión C - H fuera del plano	650 – 730
Ácido carboxílico $\begin{array}{c} \text{R}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{O} \end{array}$	Estiramiento O – H	2900 – 3100
	Torsión O – H	1395 – 1440
	Torsión O - H fuera del plano	875 – 960
	Estiramiento C – O	1211 – 1320
	Estiramiento C=O	1700 -1725



ANEXO 3

Evaluación de composición y propiedades químicas del aceite.

Composición de ácidos grasos en aceite por cromatografía de gases.

Conocer la composición de un aceite es complicado ya que el aceite considerado como triglicérido está constituido por diversos ácidos grasos, los cuales es difícil analizar de manera directa. Para analizar los ácidos grasos en este trabajo experimental se empleó el método oficial 41.1.28 de la AOAC.

Principio:

Los triglicéridos son saponificados para obtener los ácidos grasos libres y esterificarlos para obtener los ésteres de metilo de cada uno de los ácidos grasos, usando como catalizador BF_3 para su posterior análisis por GC.

Reactivos.

Solución de 0.5 N NaOH en metanol.

Disolver 2 g de NaOH en 100 mL de metanol.

Hexano

Procedimiento.

Pesar 100 mg de aceite en un matraz de bola de 50 mL.

Agregar 6 mL de NaOH 0.5 N, colocar en una mantilla de calentamiento, adaptar un refrigerante y dejar en ebullición por 2 min.

Agregar 5 mL de BF_3 en metanol.

Agregar 5 mL de hexano y dejar en ebullición por 1 min.

Retirar la mantilla, agregar 15 mL de solución saturada de NaCl y dejar enfriar.

Retirar la capa superior de hexano que contiene los ésteres metílicos.

Tomar 1 mL y secar con una pequeña cantidad Na_2SO_4 anhidro (solo elimina el agua no afecta la cantidad).



Índice de Yodo

Reactivos

Yoduro potásico, solución de 100 g/L, exento de iodo y iodato potásico.

Engrudo de almidón (Mezclar 5 g de almidón soluble con 30 mL de agua, añadir la mezcla a 1000 mL de agua en ebullición, hervir durante 3 minutos y dejar enfriar.)

Solución volumétrica patrón de tiosulfato sódico. (0,1 mol/L de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, valorada como máximo 7 días antes de su uso).

Disolvente, preparado mezclando volúmenes iguales de ciclohexano y ácido acético.

Reactivo de Wijs, que contenga monocloruro de yodo en ácido acético. Se utilizará reactivo de Wijs comercializado (el reactivo contiene 9 g de ICl_3 + 9 g de I_2 en ácido acético).

Material

Balanza analítica.

Matraces Erlenmeyer de 500 mL de capacidad con boca esmerilada, provistos de sus correspondientes tapones de vidrio y perfectamente secos.

Preparación de la muestra

Secar la muestra homogeneizada con sulfato sódico y filtrarla.

El peso de la muestra varía en función del índice de yodo previsto, como se indica en el cuadro:

Índice de yodo previsto	Peso de la muestra problema (g)
Menos de 5	3.00
5 – 20	1.00
21 – 50	0.40
51 – 100	0.20
101 – 150	0.13
151 – 200	0.10

Introducir la muestra problema en un matraz de 500 mL. Añadir 20 mL del disolvente para disolver la grasa. Agregar exactamente 25 mL del reactivo



de Wijs, tapar el matraz, agitar el contenido y colocar el matraz al abrigo de la luz. Preparar del mismo modo un ensayo en blanco con el disolvente y el reactivo, pero sin la muestra problema.

Para las muestras con un índice de yodo inferior a 150, mantener los matraces en la oscuridad durante 1 hora; para las muestras con un índice de yodo superior a 150, así como en el caso de productos polimerizados o considerablemente oxidados, mantener en la oscuridad durante 2 horas.

Una vez transcurrido el tiempo correspondiente, agregar a cada uno de los matraces 20 mL de solución de yoduro potásico y 150 mL de agua.

Valorar con la disolución de tiosulfato sódico hasta que haya desaparecido casi totalmente el color amarillo producido por el yodo. Añadir unas gotas de engrudo de almidón y continuar la valoración hasta el momento preciso en que desaparezca el color azul después de una agitación muy intensa.

Índice de Saponificación

Reactivos

NaOH / Etanol / HCl 0.2 M

Material

Matraz Erlenmeyer de 500 mL y Bureta de 50 mL

Procedimiento

Prepara la solución básica: 1 g de NaOH en 5 mL de agua y 20 mL de etanol

Titulación del blanco: Tomar 10 mL de la solución básica

Agregar fenofaleína

Titular con HCl 0.2M.

Saponificación: A 0.25 g de aceite agregar 10 mL de solución básica.

A reflujo por 40 min.

Enfriar a temperatura ambiente y agregar fenofaleína

Titular con HCl 0.2M.



ANEXO 4

Condiciones de operación del cromatógrafo de gases GC para el método Glicol 2.

Las condiciones que permitieron obtener el perfil de los esteres de metilo para identificar los ácidos grasos son las siguientes:

1.- Horno

Temperatura inicial: 100 °C.

Temperatura final: 300 °C. (Se mantiene durante 3 minutos).

Tiempo inicial de la rampa de calentamiento: 0.5 minutos.

Cada minuto la temperatura aumenta 20 °C hasta llegar a la temperatura final.

Tiempo de corrida: 13.5 minutos.

2.- Inyector:

Modo: Split.

Temperatura inicial: 250 °C.

Presión: 2.6 psi.

Relación de splits: 100:1.

Gas de arrastre: Helio.

3.- Columna:

Tipo de columna: Capilar.

Composición: metil-fenilsiloxano.

Temperatura máxima: 325 °C.

Longitud de la columna: 30 metros.

Diámetro de la columna: 250 μ m.

Modo: Flujo constante.

Flujo inicial: 0.5 mL/min.



ANEXO 5

CURVA DE CALIBRACIÓN

Para determinar la concentración de ácido erúxico presente en el producto final, se hizo la curva de calibración con el estándar de ácido erúxico.

Después de obtener el metil de ácido erúxico del estándar de acuerdo a la metodología presentada en el Apéndice A, con una concentración inicial de 60 mg/mL, se prepararon las disoluciones por dilución de la solución madre. Cada disolución preparada se corrió en el cromatógrafo de gases y se tomaron los resultados.

En la Tabla 33 se muestran las concentraciones de las soluciones y los resultados de área correspondiente obtenidos del cromatógrafo de gases.

TABLA 33. Curva de calibración.

Concentración mg/MI	Área
30	24961
25	21182.5
20	17044
15	12295.5
10	8437

En la figura 31 se muestran los resultados experimentales. Por el método de regresión lineal se obtuvo el correspondiente modelo matemático ocupado para conocer la concentración de ácido erúxico presente en el producto final de las dos metodologías desarrolladas en el presente trabajo experimental.

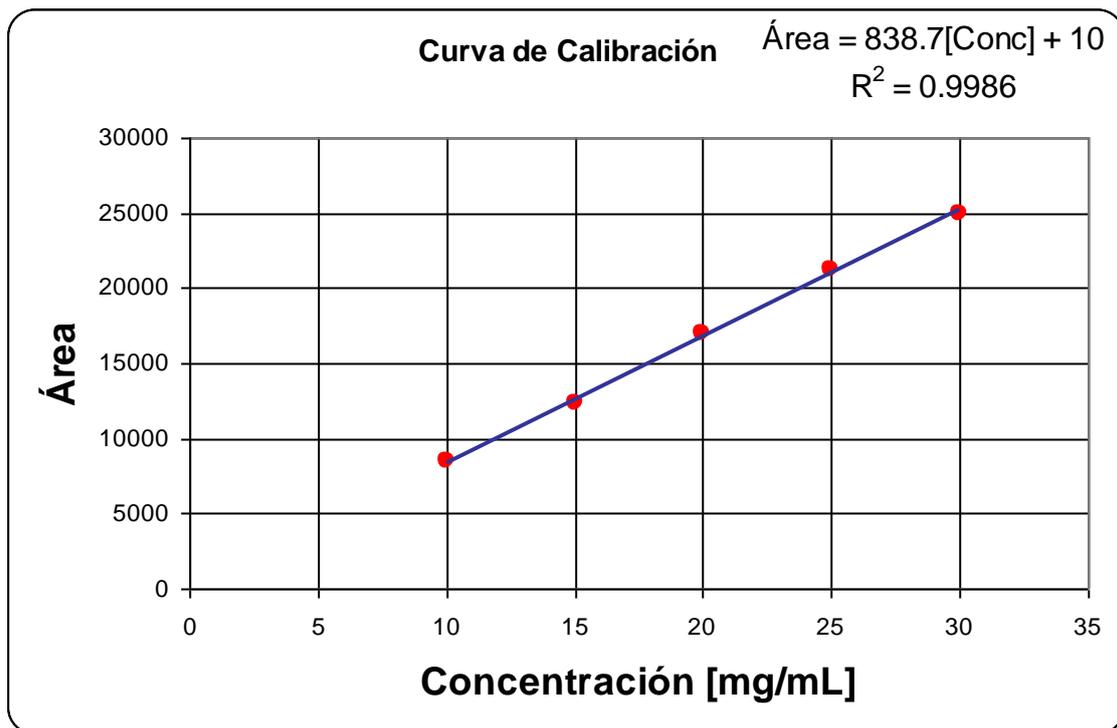


FIGURA 31. Curva de calibración (Concentración de AE vs. Área).

Memoria de cálculo.

Para las dos metodologías, se tomaron 100 mg de los cristales de ácidos grasos para obtener los ésteres de metilo siguiendo el procedimiento a partir del punto 3 del Apéndice B.

Se inyecta al cromatógrafo para obtener el área correspondiente al tiempo de retención del éster de metilo de ácido erúcico.

La ecuación de la curva de calibración del Apéndice D, nos permitió conocer la cantidad de ácido erúcico presente en la muestra.



La concentración tiene unidades de mg / mL por lo que se multiplica por 5 ya que se usaron 5 mL de hexano para obtener los ésteres de metilo de la muestra y de esta manera se puede conocer los mg de ácido erúxico presentes en la muestra.

Resultados

Ya que se utilizaron 100 mg de muestra, los miligramos de ácido erúxico calculados corresponden al porcentaje de AE presente en la muestra.

Al conocer el porcentaje de AE en la muestra se calcula la cantidad de AE presente en los cristales obtenidos.

Finalmente el rendimiento se calcula de la siguiente manera

Resultados

**ANEXO 6****RESULTADOS****Primer Metodología.**

Cristales [g]	Área	Mg	AE [g] Experimental	AE[g] Teórico	X
3.4810	14321	85.3166	2.9699	3.5000	0.8485
3.1385	14980	89.2453	2.8010	3.5000	0.8003
4.3019	12271	73.0953	3.1445	3.5000	0.8984
3.3512	14278	85.0602	2.8505	3.5000	0.8144
3.6134	14586	86.8964	3.1399	3.5000	0.8971

Segunda Metodología.**Experimento exploratorio.**

% Aceite	Cristales [g]	Área	mg	AE [g] Experimental	AE[g] Teórico	X
15	0.4953	14271.23621	85.0199	0.4211	0.5250	80.21
30	1.0427	14239.45139	84.8304	0.8845	1.0500	84.24
45	1.452	14128.10206	84.1666	1.2221	1.5750	77.59
60	1.7687	14683.21953	87.4760	1.5472	2.1000	73.68

**Determinación de la Tr.**

T [°C]	Cristales [g]	Área	mg	AE [g] Experimental	AE[g] Teórico	X
120	0.9268	14131.03451	84.1841	0.7802	1.0500	74.31
150	0.9834	14214.75123	84.6831	0.8328	1.0500	79.31
180	1.0427	14239.45139	84.8304	0.8845	1.0500	84.24
210	1.0653	14308.83105	85.2440	0.9081	1.0500	86.49
240	1.0697	14401.09121	85.7940	0.9177	1.0500	87.40
270	1.0725	14494.10823	86.3486	0.9261	1.0500	88.20

Determinación del tr.

T [min.]	Cristales [g]	Área	Mg	AE [g]	AE[g] Teórico	X
30	0.2364	14157.7283	84.3432	0.199387324	1.0500	18.99
60	0.5929	14213.4181	84.6752	0.502039263	1.0500	47.81
90	0.9716	14201.6413	84.6050	0.822022099	1.0500	78.29
120	1.0653	14308.83105	85.2440	0.90810449	1.0500	86.49
150	1.0932	14426.25314	85.9440	0.939540237	1.0500	89.48
180	1.1037	14472.25931	86.2183	0.951591487	1.0500	90.63



BIBLIOGRAFÍA

- [1] ANIQ, 2008, Anuario estadístico de la ANIQ,
- [2] Cervera, E., Romo, A., 2003, Colección de espectros de infrarrojo para ejercicios de interpretación, UNAM, FQ, pp. 7-20.
- [3] David R. Lide, G.W.A. Milne. Handbook of data on organic compounds, CRC press (ed.) Vol 3, 3rd edn, pp, 2535, 2536.
- [4] Disponible en: <http://www.adiplast.com/Literatura/Cera%20TO-250.htm>
Fecha de consulta: 12 de Septiembre del 2010.
- [5] Domínguez Alejandro, 1990, Química orgánica experimental, Primera edición, Editorial Limusa S.A. de C.V., pp. 88-102.
- [6] Donald L. Pavia. Et al. (1990) Introduction to Organic Laboratory Techniques A Microscale Approach. Third edition. Brooks/Cole Thomson Learning. Pp. 239-243, 356-363, 428-438, 453-455, 614 y 615.
- [7] Dodds Eric C. Et al. (2005) Gas Chromatographic Quantification of Fatty Acid Methyl Esters: Flame Ionization Detection vs. Electron Impact Mass Spectrometry, *Lipids*, Vol. 40, No. 4. pp 419 – 428.
- [8] Downey, R.K., (1971). Agricultural and Genetic Potentials of Cruciferous Oilseed Crops, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 48:718-722.
- [9] Economic Research Service, USDA (September 1996), Crambe, Industrial Rapeseed, and Tung Provide Valuable Oils, Fats and Oils, Industrial Uses; pp. 17-23.
- [10] Effect of erucic acid percentage on slip properties of erucamide Walp, L.; Tomlinson, H. (Crompton Corp., TN (US)) *Journal of Plastic Film & Sheeting* (2004), v. 20(4), p. 275-287 ,ISSN: 8756-0879
- [11] Eastman Chemical's delivery system for polymer additives *Additives for Polymers*, Volume 1992, Issue 11, November 1992 , Pages 3-4
- [12] John A, Dean. Handbook of organic chemistry, McGraww-Hill Book Company pp. 10-72.
- [13] Kirschenbauer, H.G., (1960). Fats and Oils: An Outline of Their Chemistry and Technology, 2nd edn. Reinhold Publishing Co. New York, pp. 114-116.



- [14] Kirk, J.T.O., Oram, R.N. (1981) Isolation of erucic acid-free lines of Brassica juncea: Indian mustard now a potential oilseed crop in Australia. *J. Aust. Inst. Agric. Sci.* 47, pp. 51-52
- [15] Kumar, P.R., and Tsunoda, S. (1978). Fatty Acid Spectrum of Mediterranean Wild Cruciferae, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 55:320-323.
- [16] Mascia L., 1974, The role of additives in plastics, Edward Arnold, London, p. 131.
- [17] Metcalfe, L.D. and C.N. Wang, 1981, Rapid Preparation of Fatty Acid Methyl Esters Using Organic Base-Catalyzed Transesterification, *J. Chromatogr. Sci.* 19:530-535.
- [18] N. M. Molnar, (1974). Erucamide, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 51:84-87.
- [19] Nieschlag, H.J., and I.A. Wolff, (1971). Industrial Uses of High Erucic Oils, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 48:723-727.
- [20] Official Methods of Analysis (1995). *American Oil Chemists' Society AOAC Official Method 940.27*, 969.33, Chapter 41, p. 12 y 17.
- [21] Othmer, K., 1993. Carboxylic Acids, in Encyclopedia of Chemical Technology, 4th edition, Vol 5, edited by J.I. Kroschwitz, John Wiley & Sons, Inc. New York, p. 170.
- [22] Riedel T., 1990, Lubricants and Related Additives, in Plastics Additives Handbook, 3rd edition, (R. Gächter and H. Müller, eds.), Hanser Publisher, Munich, Vienna, New York, 1990, p. 421.
- [23] Robert M. Silvestein. Et al. *Spectrometric identification of organic compounds*. Seventh edition. John Wiley & sons, Inc. pp. 95 y 96.
- [24] Prices continue to rise for many polymer additives
Additives for Polymers, Volume 2003, Issue 5, May 2003, Pages 5-7
- [25] Additive price rises for the new year
Additives for Polymers, Volume 2004, Issue 1, January 2004, Pages 5-6
- [26] Vargas-Lopez, J.M. et al. (1999), Processing of Crambe for Oil and Isolation of Erucic Acid, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 76:801-809.
- [27] Polyolefin-based slip/antiblocking agents.
Additives for Polymers, Volume 1994, Issue 12, December 1994, P 6



- [28] Wittcoff Harold A. 1987, *Industrial organic Chemicals in perspective Part 2: Technology, formulation and use*. First edition, John Wiley & Sons, Inc. pp. 65 – 70, 87 – 89.