

Obtención de alcanolamidas utilizando aceite de palma por medio de la catálisis heterogénea

Obtaining Alkanolamids, Using Palm Oil, Through Heterogeneous Catalysis

J.D. Urresta A.¹
E.L. Quiñones
L.A. Vargas J.
A.E. Ramírez S.
J.V. Gutiérrez P.

Resumen

Los ácidos grasos o sus ésteres pueden ser usados como materia prima para la síntesis de una gran variedad de compuestos entre los cuales encontramos los alcoholes grasos y compuestos grasos de nitrógeno, estos productos son la base para una serie de transformaciones químicas, obteniéndose los oleoquímicos derivados(2). La aplicación de estos compuestos como lubricantes, tensoactivos y como aditivos los hace atractivos en el campo de la industria(3, 4). En este trabajo se muestran los resultados obtenidos en la transformación del ácido oleico, los ésteres metílicos del aceite de palma y del aceite de palma para producir etanol y dietanolamida utilizando óxido de zinc y óxido de magnesio como catalizadores. Las reacciones fueron efectuadas a presión atmosférica y a temperaturas de 25, 50, 100 y 160°C, los productos fueron analizados por infrarrojo y cromatografía de gases acoplada a FID observándose la formación de los productos esperados. Los catalizadores fueron caracterizados por medio de Difracción de Rayos X (DRX) para determinar la fase cristalina y por BET para determinar el área superficial.

Summary

Fatty acids or his esters can be used like raw material to obtain great variety of alcohol and fatty nitrogen compounds. These products are the base for a series of chemistry transformations, obtaining oleochemistry derived (1). The applications of these compounds are like lubricants, tensoactivos and as additives making its very attractive in the field of the industry (2, 3). In this work are shows the results obtained in transformation of fatty oleic acid, methylesters from palm oil and palm oil to produce mono and dietanolamide using zinc magnesium oxyde like catalysts. The reactions were carried out to atmospheric pressure and temperatures between 25, 50, 100 and 160°C. The products were analyzed by infrared and gas chromatograph connected to FID observing formation of expected products. The catalysts were characterized by X-ray Diffraction (DRX) to determine the crystalline phase and by BET to determine surface area.

Palabras Clave

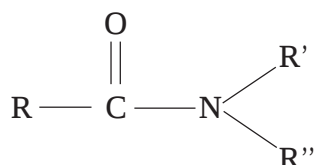
Alcanolamidas,
Catálisis,
Aceite de palma,
Amidación.

1 . Laboratorio de Investigación en Catálisis, Universidad del Cauca, Popayán-Colombia.
Calle 5 No. 4-70, Sector Tulcán, Edificio Antiguo Liceo, Popayán-Colombia.
E-mail: lavargas@unicauca.edu.co

Nota: Este artículo se publica "sin editar", la responsabilidad de los textos es de los autores.

Introducción

Los ácidos grasos de origen vegetal son desde hace mucho tiempo una de las materias primas de base en la química(5). En estos momentos, la tendencia está orientada hacia los derivados tipo ésteres, principalmente metílicos y etílicos; generalmente obtenidos por transesterificación de los aceites vegetales. Este proceso conduce igualmente a la producción de glicerina, polioles, mono y diglicéridos, pero se puede también emplear en otro tipo de reacciones como la aminación o la amidación. La reacción entre un triglicérido y una amina va a producir una amida grasa, la cual tiene como fórmula general



en donde R puede ser una cadena alquílica saturada o insaturada de ácido graso, R' y R'' son cadenas alquílicas o hidrógenos provenientes de la amina.

Las amidas son utilizadas principalmente por sus propiedades lubricantes, debido a su enlace hidrógeno, a su insolubilidad y a su no-reactividad. Ellos forman una capa muy fina y proveen deslizamiento y resistencia al bloqueo. La cadena larga de la amida penetra en la matriz del polímero y la función amida (parte polar), orienta hacia la superficie de la resina para proveer el efecto lubricante(6). Las amidas primarias son utilizadas como intermediarios en la producción de repelentes de agua para los textiles.

En este proyecto de investigación se estudió el comportamiento de la reacción de amidación a partir del ácido graso, del éster graso y del aceite de palma, realizar la síntesis de amidas grasas a partir del aceite vegetal sin pasar por el intermediario ácido, hecho que elimina un paso en la síntesis, y que además sustituye a los catalizadores homogéneos, los cuales se disuelven en el medio de reacción y por esta razón son difíciles de eliminar.

Parte experimental

Activación de catalizadores

Los óxidos como el de magnesio y de zinc se emplearon como catalizadores de la reacción de amidación. Estos sólidos deben ser pretratados a una alta temperatura para ser activos. En efecto ciertas especies adsorbidas como el agua, el CO₂, o el dióxígeno, contaminan la superficie del catalizador formando especies hidroxiladas o carbonatadas. Por consecuencia se ensayó una activación a 350°C con un flujo constante de aire de 10 litros/hora, para lograr la eliminación de sustancias que pudieren estar adheridas a la superficie de los sólidos y así liberar los sitios básicos. El tiempo de activación varió entre dos y seis horas.

Reacción de amidación

La reacción a presión atmosférica se realiza en un reactor micropiloto tipo Parr de volumen de 1 litro con agitación mecánica. Los reactivos son introducidos al reactor junto al catalizador, una vez se haya alcanzado la temperatura de trabajo (temperatura ambiente, 50, 100 y 160°C) se empieza a contabilizar el tiempo de reacción y la reacción se mantiene hasta haber completado las 12 horas. Cada dos horas se toma muestra para determinar el avance de la reacción. En primer lugar se trabajó con el ácido láurico, posteriormente se empleó el éster del aceite de palma obtenido por transesterificación y finalmente se utilizó el aceite de palma. Los reactivos utilizados son el aceite de palma obtenido de la empresa Rivera Buenaventura y Cia., alcanolaminas 98% (Sigma), ácido láurico 99% (Sigma), ácido oleico (T.C. Químicos) composición en ácido oleico de 47%, 35% de ácido linoleico no conjugado y 9% conjugado y de otros ácidos 9%, el óxido de zinc (Carlo Erba) y el óxido de magnesio (Merck).

Análisis de los productos

Una vez finalizada la reacción se determina el porcentaje de amina libre sin reaccionar por medio de la titulación. Se determina la cantidad de jabón presente. Esto se lleva a cabo haciendo la diferencia entre una primera titulación con KOH alcohólico usando fenolftaleína como indicador y luego la cantidad de alcalinidad total

por titulación con HCl alcohólico, usando azul de bromofenol como indicador. La identificación de los productos de la reacción se realiza por medio de un cromatógrafo en fase gaseosa HP 101, al cual se le adaptó una columna capilar BPX 5. Las condiciones para el análisis de los productos de reacción fueron las siguientes:

Isoterma a 120°C (2 minutos), subida de la temperatura 10°C/min hasta 280°C con una isoterma a esa temperatura de 20 min, con una duración total de 37 minutos. El detector y el inyector permanecen a 300°C.

Caracterización de los sólidos

Los sólidos fueron estudiados por dos técnicas espectroscópicas en el Laboratorio Asociado de Catálisis en Química Orgánica (LACCO) de la Universidad de Poitiers. El área superficial fue determinada por el método de BET, en un equipo Micromeritics FLOWSORB II-2300 y la difracción de rayos X en un equipo D5000 de marca Siemens configurado de la siguiente manera, índice de Bragg $q - 2q$, con un tubo de ánodo de cobre de $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, haciendo un barrido de $2q$ entre 10 y 80°.

Resultados y discusión

Reacciones de amidación con el ácido

En primer lugar se evaluó la reacción de amidación a partir del ácido láurico. A temperaturas de trabajo (temperatura ambiente y 50 y 100°C) se ensayaron los catalizadores MgO, ZnO y el catalizador homogéneo metilato de sodio. Los productos obtenidos son densos, de color amarillo claro y no contienen amina libre. Esto último se determinó mediante titulación. El inconveniente que se presenta en esta serie de reacciones es que el sólido queda inmerso en los productos siendo necesario lavarlos con acetona y luego filtrarlos para recuperar el catalizador. El análisis por cromatografía de gases indica que la reacción de amidación entre el ácido láurico y la dietanolamina realizada a temperatura ambiente y 50°C sin catalizador no se lleva a cabo, ya que se observa que existen dos bandas bien definidas con tiempos de retención de 6 y 17 minutos que corresponden a la dietanolamina y al ácido laurico respectivamente. Solo cuando la reacción es llevada a cabo a 100°C se puede

observar una banda muy pequeña con tiempo de retención 24,7 minutos correspondiente a un producto de reacción (dietanolamida).

Como la reacción no se produjo bajo las condiciones de trabajo anteriores y la dietanolamina al poseer dos grupos funcionales diferentes (1 grupo amino y 2 hidroxilo), pueden participar en la reacción de amidación y/o de esterificación (lo que hace que aumente el número de reacciones colaterales) se decidió realizar ensayos con etanolamina ya que este compuesto solo puede dar lugar a una reacción de amidación y/o una de esterificación. Se realizaron entonces reacciones a 50°C con y sin catalizador; se estableció por el análisis en cromatografía de gases (Figura 1) que en la reacción no se obtiene el producto esperado ya que se encuentran bandas a 6 y 13 minutos que corresponden a los reactivos etanolamina y ácido láurico respectivamente, lo que corrobora los resultados anteriores encontrados con la dietanolamina. Cuando la reacción se realiza a 100°C sin catalizador se observa la formación de un producto con un tiempo de retención de 17 minutos con una área muy pequeña (amida) y una banda de gran intensidad a 13 minutos que corresponde al ácido láurico.

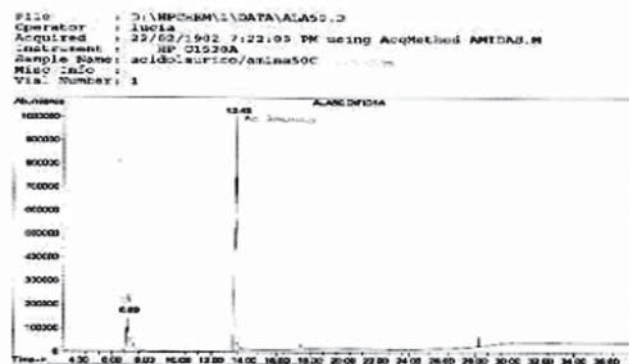


Figura 1 Estudio de la reacción de amidación a partir del ácido láurico y etanolamina sin catalizador

En la Tabla 1 se observan los resultados obtenidos para la reacción entre el ácido láurico y la mono y dietanolamina a una temperatura de 100°C. Se puede decir que la transformación del ácido láurico alcanza una mayor conversión a partir de la monoetanolamina que de la

Tabla 1 Actividad de los sólidos en la reacción de amidación entre el ácido graso y la mono y dietanolamina

Reactivo	Temp.	Sólidos								
		MgO			ZnO			MeONa		
		% selectividad			% selectividad			% selectividad		
		% Conversión	Amida	Otros	% Conversión	Amida	Otros	% Conversión	Amida	Otros
Ácido láurico										
Etanolamina	100°C	40	99	1	38	99	1	60	98	2
Dietanolamina		25	99	1	26	99	1	52	99	1
Oleato de metil										
Etanolamina	50°C	5	99	1	1	99	1	—	—	—
Dietanolamina		2	99	1	1	99	1	—	—	—
Etanolamina	100°C	25	99	1	24	99	1	—	—	—
Dietanolamina		15	99	1	15	99	1	—	—	—
Etanolamina	160°C	30	85	15	22	99	1			
Dietanolamina		20	80	20	12	99	1			

Tiempo de reacción de 4 horas

dietanolamina. Los catalizadores se comportan de manera idéntica, pues los resultados son muy similares. Con el catalizador industrial (metilato de sodio) se observa un mejor comportamiento, al obtenerse 60% de conversión. En la Figura 2 se muestra el cromatograma de la reacción, donde se observa la formación de un producto con tiempo de retención de 17,5 minutos determinado como lauril- etanolamida, así como la presencia de ácido láurico a 13 minutos.

En conclusión de esta parte, se puede decir que los resultados de las reacciones de amidación para los ácidos grasos empleados con etanolamina no presentan una transformación total. Esto hace pensar como alternativa el uso de los ésteres metílicos de los ácidos grasos como material de partida, que pueden dar mejores resultados ya que la función éster es más reactiva que la función ácido.

Reacciones de amidación con los ésteres de los ácidos grasos

En vista de los resultados obtenidos en la reacción de amidación entre el ácido graso y la amina, se procede a realizar la amidación entre un éster y la amina. En la Tabla 1 se muestran los resultados obtenidos a partir ácido oleico suministrado por T.C. Químicos y esterificado con metanol empleando metilato de sodio como catalizador.

Se puede ver que la etanolamina reacciona más fácilmente que la dietanolamina, efectivamente la transformación a las diferentes temperaturas de trabajo 50, 100 y 160°C es de un 10% por encima para la monoetanolamina, además de determinar que el óxido de magnesio se comporta mejor en la conversión del éster. Hay que decir también que los porcentajes son bajos, pues no se sobrepasan el 30%. Cuando se trabaja a 160°C se observa que la conversión disminuye, así como la selectividad, pues aparece entre un 15 y un 20% de subproductos. Cuando se trabaja con la monoetanolamina, el producto obtenido es un sólido de color oscuro, que presenta en su cromatograma (Figura 2) dos bandas con tiempos de retención de 19,2 y 22,4 minutos que corresponden al éster aminado y a la etanolamida de C18 respectivamente, siendo mayoritaria la presencia de la amida.

Hasta el momento según los resultados obtenidos se puede ver que la reacción entre el oleato de metilo y etanolamina conduce a la formación de la oleil-etanolamida, aunque hay una pequeña formación de subproductos de la reacción, o sea ésteres de amina. Por esto se decidió realizar ensayos con los ésteres metílicos que se obtienen por transesterificación del aceite de palma. En la Figura 3 se muestra la reacción entre el éster metílico proveniente del aceite de palma y la

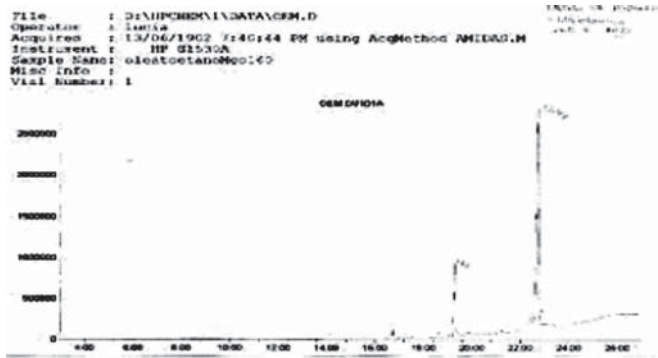


Figura 2 Reacción entre el oleato de metilo y la etanolmina a 160°C durante cuatro horas y catalizada con óxido de magnesio

etanolmina a 100°C durante cuatro horas y catalizada con óxido de zinc y se observa la formación de la amida C16 y la C18 sin formación de los esteres de amidas que generalmente tienen tiempos de retención de 19 minutos. Esto muestra que los óxidos de magnesio y sobre todo de zinc son apropiados para la obtención de amidas.

En la Tabla 2 se observa de una manera general que para las diferentes temperaturas de trabajo como en el caso de los ésteres provenientes del ácido oleico, la reacción se lleva a cabo más fácilmente con la monoetanolamina que con la dietanolamina. Efectivamente la transformación a las diferentes temperaturas de trabajo 50, 100 y 160°C es de un 10% por encima para la monoetanolamina, además de determinar que el

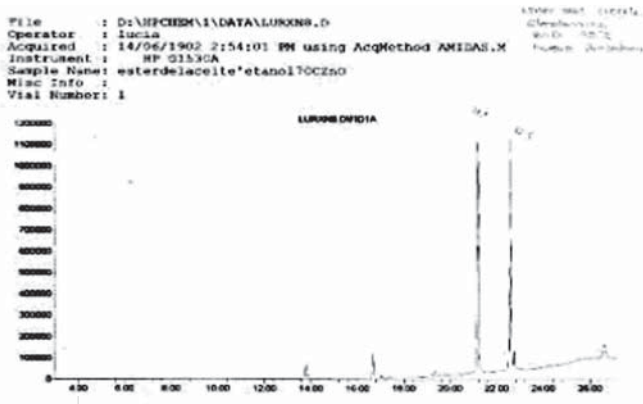


Figura 3 Reacción entre el éster metílico proveniente del aceite de palma y la etanolmina a 100°C durante cuatro horas y catalizada con óxido de zinc

óxido de magnesio se comporta mejor en la conversión del éster.

Por todo lo anterior se puede decir que aunque los resultados obtenidos no son los mejores, se ha logrado obtener la amida grasa a partir de la etanolamina. En cuanto a la dietanolamina la reacción es desfavorecida y sólo se logra obtener una pequeña cantidad de amida, aunque esto permite establecer los tiempos de retención, facilitando la posterior caracterización y además tratar de mejorar las condiciones de reacción para obtener mejores resultados.

Reacciones de amidación empleando el aceite de palma

Con el aceite de palma inicialmente se realizaron reacciones con la etanolamina a temperatura ambiente y a 50°C con y sin catalizador durante

Tabla 2 Actividad de los sólidos en la reacción de amidación entre los ésteres metílicos que se obtienen por transesterificación del aceite de palma con la mono y dietanolamina

Reactivo	Temp.	Sólidos					
		MgO			ZnO		
		% Conversión	% selectividad		% Conversión	% selectividad	
			Amida	Otros		Amida	Otros
Etanolamina	50°C	25	99	1	38	99	1
Dietanolamina	50°C	8	99	1	26	99	1
Etanolamina	100°C	40	99	1	45	97	3
Dietanolamina	100°C	10	97	3	10	91	9
Etanolamina	160°C	50	99	1	45	99	1
Dietanolamina	160°C	25	99	1	12	99	1

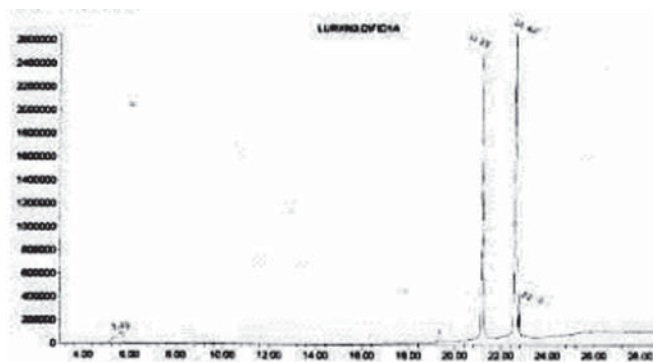


Figura 4 Reacción entre el aceite de palma y la etanolamina a 100°C durante cuatro horas en presencia de óxido de magnesio

cuatro horas de la misma forma como se realizaron las reacciones con el éster metílico proveniente del aceite. Al igual que con el éster en la reacción con dietanolamina, prácticamente ya no ocurre que se obtengan dos fases inmiscibles que corresponden a la amina libre y al aceite.

Posteriormente se realiza la reacción a 100°C durante cuatro horas empleando MgO y ZnO como catalizador. La Figura 4 muestran los resultados obtenidos y como se puede ver, la reacción conduce sólo a la formación de dos productos en donde aparecen bandas a 21,2 y 22,7 minutos que corresponden a la amida del C16 y del C18. En la Tabla 3 se muestran los resultados obtenidos para los dos reactivos a 100°C. En ella se observa que los sólidos no son muy activos para la reacción de amidación con un máximo de 30% de conversión. Se continúa presentando una mejor actividad en la reacción con la monoetanolamina. El catalizador metilato de sodio es mucho más activo que los sólidos

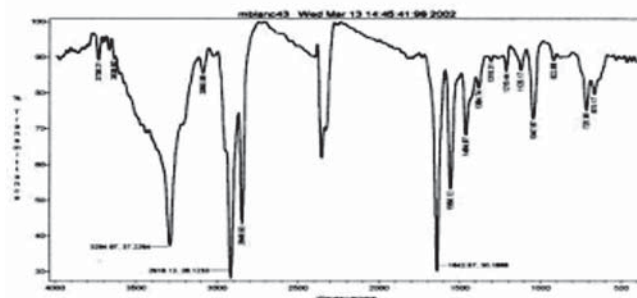


Figura 5 Espectro IR del producto obtenido de la amidación del aceite de palma con etanolamina

empleados en este estudio, pero aún hay reactivo sin reaccionar y en el caso de la dietanolamina, hay formación de subproductos.

También se realizaron reacciones a 160°C durante tres horas empleando MgO, ZnO y metóxido de sodio como catalizadores. Los cromatogramas de estos productos tienen poca intensidad, lo que parece indicar que las muestras contenían aceite, y se observa una banda a 5 minutos correspondiente al glicerol, también se observan bandas a 21, 22, 23 y 24 minutos. Cuando se lleva a cabo la reacción con los óxidos de magnesio y de zinc se obtiene una leve transformación y los resultados son mejores que cuando se trabaja con el catalizador homogéneo metóxido de sodio, principalmente porque este sólido conduce a una transesterificación del aceite conduciendo a ésteres metílicos. Por otra parte, los productos obtenidos luego de la amidación a partir de la etanolamina fueron purificados. Dicha purificación se llevó a

Tabla 3 Actividad de los sólidos en la reacción de amidación entre el aceite de palma y la mono y dietanolamina a una temperatura de 100°C

Reactivo	Sólidos								
	MgO			ZnO			MeONa		
	% Conversión	% selectividad		% Conversión	% selectividad		% Conversión	% selectividad	
		Amida C16-C18	Otros		Amida C16-C18	Otros		Amida C16-C18	Otros
Etanolamina	25	99	1	30	99	1	60	98	2
Dietanolamina	5	45	55	6	40	60	52	55	45

cabo en un erlenmeyer, al cual se le adiciona una mezcla hexano/agua y el producto obtenido, una grasa de color amarillo claro, es analizado por espectroscopia de infrarrojo (IR). En la Figura 5 se observa el análisis por IR, el cual muestra espectros muy similares a los reportados en la literatura que pertenecen a monoetanolamidas con bandas intensas a 3294 y a 1642 cm^{-1} características de la función amida. Esto comprueba que las reacciones que se realizan con etanolamina conducen a la amida esperada.

Caracterización de los catalizadores

La caracterización de los sólidos preparados en el laboratorio se llevó a cabo por medio de Determinación del Área Superficial por BET y Difracción de Rayos X (DRX). En cuanto a la caracterización del sólido ZnO por DRX y por BET, los resultados presentados en la Figura 6 muestran un óxido bien cristalizado, con una fase cristalina denominada zintita. El área superficial es de 38 m^2/g de muestra, lo cual determina que es un área pequeña. En cuanto al óxido de magnesio el área encontrada fue de 8 m^2/g de muestra, área aún menor que la del ZnO. Los resultados por DRX muestran la presencia de una fase cristalina para el óxido de magnesio denominada periclase. El estudio de difracción de rayos X nos muestra que existe una fase cristalina para cada óxido, a partir de la cual se puede decir que presentarán en su superficie sitios básicos generados por la presencia de oxígenos cargados negativamente o por la presencia de hidroxilos.

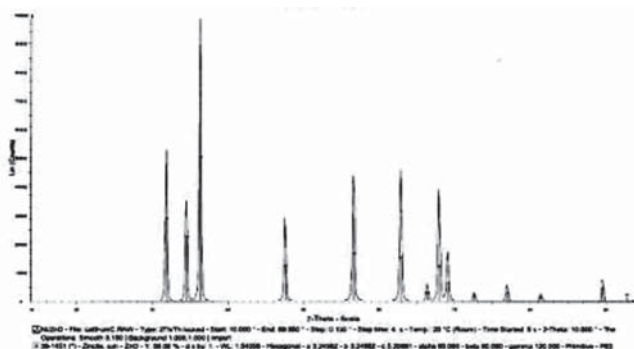


Figura 6 Espectro de DRX del óxido de zinc

Conclusiones

Las alcanolamidas son preparadas por la amidación de un éster con una alcanolamina y entre los catalizadores empleados se pueden citar las bases homogéneas como los alcoholatos alcalinos y específicamente el metilato de sodio. Los óxidos básicos empleados se caracterizan por poseer una cantidad de sitios básicos y la fortaleza de dichos sitios es intermedia, lo cual permite que se lleve a cabo la reacción de amidación.

En cuanto a la reacción entre el ácido graso y la amina, los resultados no fueron satisfactorios. Sin embargo con el ácido láurico se obtiene un pequeño producto de formación. Con los ésteres de los ácidos grasos las reacciones de amidación se ven más favorecidas en las monoetanoaminas y la temperatura de trabajo debe ser de 100°C, para evitar la coloración del producto final. Las reacciones entre los ésteres de los ácidos grasos del aceite de palma y la dietanolamina no conllevan a la formación del producto esperado.

Finalmente todas las características de reacción observadas en las etapas previas al estudio se corroboraron con la reacción de amidación en el aceite, aunque los porcentajes de conversión son aún muy bajos.

Agradecimientos

El grupo de investigación catálisis desea agradecer el aporte financiero y la colaboración prestada para llevar a cabo este proyecto por parte de Colciencias y de la Vice-Rectoría de Investigaciones de la Universidad del Cauca, quienes financiaron a los jóvenes investigadores que participaron en este proyecto. También agradece al Laboratorio Asociado de Catálisis en Química Orgánica (LACCO) de la Universidad de Poitiers, por el análisis de los sólidos. 🌿

Bibliografía

2. AU-YONG, A. 1999. *Palms* 20 (1).
3. AUFMAN, A.; RUEBUSCH, R.J. 1991. *Palms* 12 (3).
4. DZULKEFLY, K.; HAMDAN, D.; ZAIZI D.; BADRI, M. 1997. *Elaeis* 9 (3).
5. INFORMATION CHIMIE. 1985 n. 266.
6. US. 6.405.107 (1968).