

OBTENCIÓN DE ALCANOLAMIDAS UTILIZANDO ACEITE DE PALMA POR MEDIO DE LA CATÁLISIS HETEROGÉNEA OBTAINING OF ALCANOLAMIDAS USING OIL PALM BY MEANS OF THE HETEROGENOUS CATALYSIS

JULIÁN D. URRESTA A.¹, EMILSE L. QUIÑONES², LUIS A. VARGAS J.²,
ALFONSO E. RAMÍREZ S².

PALABRAS CLAVE:

Alcanolamidas, catálisis, aceite de palma, amidación

KEYWORDS:

Alcanolamides, catalysis, palm oil, amidation

RESUMEN

Los ácidos grasos o sus ésteres pueden ser usados como materia prima para la síntesis de una gran variedad de compuestos, de los cuales se pueden obtener los oleoquímicos derivados (1). En este trabajo se muestran los resultados obtenidos en la transformación del ácido oleico, del aceite de palma y de los ésteres metílicos de dicho aceite para producir mono y dietanolamida utilizando ZnO y MgO como catalizadores. Las reacciones fueron efectuadas a temperaturas entre 25 y 160°C. Los productos fueron analizados por IR y GC. Los catalizadores fueron caracterizados por medio de Difracción de Rayos X y por B.E.T.

ABSTRACT

Fatty acids or its esters can be used like raw material to obtain great variety of compounds. These products are the base to obtaining oleo chemistry derived [1]. This work shows the results obtained in transformation of fatty oleic acid, methyl esters from palm oil and palm oil to produce mono and dietanolamide using ZnO and MgO like catalysts. The reactions were carried out to temperatures between 25 and 160°C. The products were analyzed by IR and GC. The catalysts were characterized by X-ray Diffraction and B.E.T.

Recibido para evaluación: Noviembre 16 de 2005. Aprobado para publicación: Febrero 27 de 2006

1 Laboratorio de Investigación en Catálisis (LICA) Universidad del Valle, Cali-Colombia

2 Grupo de Investigación en Catálisis, Universidad del Cauca, Popayán-Colombia

Correspondencia: Julián Urresta, e-mail: jurresta@univalle.edu.co

INTRODUCCIÓN

Los ácidos grasos de origen vegetal son desde hace tiempo una de las materias primas base en la química (2). En estos momentos, la tendencia está orientada hacia los derivados tipo esteres, principalmente metílicos y etílicos, generalmente obtenidos por transesterificación de los aceites vegetales. 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 que favorece el deslizamiento y resistencia al bloqueo. La cadena larga de la amida penetra en la matriz del polímero y la función amida (parte polar), se orienta hacia la superficie de la resina para proveer el efecto lubricante.(3) En este proyecto de investigación se estudió el comportamiento de la reacción de amidación a partir del ácido graso, del ester graso y del aceite de palma con la mono y la dietanolamina.

MÉTODOS Y MATERIALES

Activación de catalizadores

El óxido de magnesio y de zinc para ser empleados como catalizadores de la reacción de amidación deben ser pretratados a una alta temperatura para ser activos. Se trabajó con una temperatura de 350°C y un flujo constante de aire de 10 L/hora y lograr la eliminación de sustancias que pudieran estar adheridas a la superficie de los sólidos liberando los sitios básicos. El tiempo de activación fue de dos 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 se mantiene hasta haber completado las 12 horas. Cada dos horas se toma muestra para determinar el avance de la reacción. Los reactivos utilizados son el aceite de palma obtenido de la empresa Rivera Buenaventura y cia., Alcanolaminas 98% (Sigma), Acido Laurico 99% (Sigma), Acido 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

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 min), aumento de la temperatura a una velocidad de 10°C/min hasta 280°C con una isoterma de 20 min, y una duración total de 37 min. 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 $\theta - 2\theta$, con un tubo de ánodo de cobre de $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, haciendo un barrido de 2θ 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 laurico. Se ensayaron los catalizadores MgO, ZnO y el catalizador homogéneo metilato de sodio a diferentes temperaturas (temperatura ambiente, 50 y 100°C). Los productos obtenidos son densos y de color amarillo claro. 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 laurico y la dietanolamina realizada a temperatura ambiente y 50 °C no se lleva a cabo, ya que se observa que existen dos bandas bien definidas con tiempos de retención de 6 y 13 minutos que corresponden a la dietanolamina y al ácido laurico respectivamente. (Ver Tabla 1)

Además se realizaron ensayos con etanolamina, ya que este compuesto solo puede dar lugar a una reacción de

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

5HDFWLYRV		6y0LGRV					
Temp °C	% Conversión	OJ2		=Q2		% selectividad Amidas	Otros
		% Selectividad	Otros	% Conversión	% selectividad		
Etanolamina	50	25	99	1	38	99	1
Dietanolamina		8	99	1	26	99	1
Etanolamina	100	40	99	1	45	97	3
Dietanolamina		10	97	3	10	91	9
Etanolamina	160	50	99	1	45	99	1
Dietanolamina		25	99	1	12	99	1

amidación y/o de esterificación. Las reacciones a 50 ° C no conllevan a la formación del producto esperado ya que se encuentran señales a 4 y 13 minutos que corresponden a los reactivos etanolamina y ácido láurico respectivamente, lo que corrobora los resultados anteriores encontrados con la dietanolamina.

En la primera parte de la tabla 1 se observan los resultados obtenidos para la reacción entre el ácido laurico y la mono y dietanolamina a una temperatura de 100°C. Se puede decir que la transformación del ácido laurico alcanza una mayor conversión a partir de la monoetanolamina que de la dietanolamina. Los catalizadores se comportan de idéntica manera, pues los resultados son muy similares. Con el catalizador industrial (metilato de sodio) se observa un mejor comportamiento, al obtenerse 60% de conversión.

Reacciones de amidación con los esteres del ácido graso

A continuación se procede a realizar la amidación entre un ester y la amina. En la tabla 1 se muestran los resultados de amidación obtenidos a partir ácido oleico (TC Químicos) previamente esterificado con metanol.

Se observa que la etanolamina reacciona más fácilmente que la dietanolamina. Efectivamente la transformación a las diferentes temperaturas de trabajo 50, 100 y 160 es de un 10% por encima para la monoetanolamina,

además de determinar que el óxido de magnesio se comporta mejor en la conversión del ester. 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 no varía y la selectividad disminuye, pues aparece entre un 15 y un 20% de subproductos. Para la monoetanolamina, el producto obtenido es un sólido de color oscuro, que presenta dos señales con tiempos de retención de 19.2 y 22.4 minutos que corresponden al ester aminado y a la etanolamida del 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 (esteres de amina).

Reacciones de amidación con los esteres provenientes del aceite de palma

En la tabla 2 se observa de una manera general que para las diferentes temperaturas de trabajo con los esteres provenientes del aceite de palma, la reacción se lleva a cabo más fácilmente con la mono que con la dietanolamina. Efectivamente la transformación a las diferentes temperaturas de trabajo 50, 100 y 160 es de un 10% por encima para la monoetanolamina, además de determinar que el óxido de magnesio se comporta mejor en la conversión del ester.

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

	5HDFWLYRV		6y0LGRV				
	Temp °C	% Conversión	OJ2		=Q2		
			% Selectividad		% selectividad		Otros
			Amidas	Otros	Amidas	Otros	
Etanolamina	50	25	99	1	38	99	1
Dietanolamina		8	99	1	26	99	1
Etanolamina	100	40	99	1	45	97	3
Dietanolamina		10	97	3	10	91	9
Etanolamina	160	50	99	1	45	99	1
Dietanolamina		25	99	1	12	99	1

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 solo 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 durante cuatro horas. Al igual que en las reacciones anteriores, con dietanolamina prácticamente no ocurre reacción, ya que se obtienen dos fases inmiscibles que corresponden a la amina libre y al aceite. Posteriormente se aumenta la temperatura a 100 °C y los resultados se muestran en la Tabla 3. Se observa la formación de dos productos en donde aparecen señales a 21.2 y 22.7 minutos que corresponden a la amida del C16 y del C18. Los sólidos no son muy activos para la reacción de amidación, ya que presentan un máximo de 30% de conversión.

El catalizador metilato de sodio es mucho más activo que los sólidos empleados en este estudio, pero aun hay reactivo sin reaccionar y en el caso de la dietanolamina, hay formación de subproductos.

Caracterización de los productos y catalizadores

Los productos obtenidos luego de la amidación a partir de la etanolamina, fueron purificados. Dicha purificación se llevó a 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) (figura 1).

Se observa que el producto obtenido es similar a los reportados en la literatura para la monoetanolamida, puesto que presenta señales intensas a 3294 y a 1642 cm^{-1} características de la función amida, corroborando que la reacción con la monoetanolamina conducen a la amida esperada.

En la Figura 2, se muestra un DRX del sólido ZnO, el cual muestra un óxido bien cristalizado, con una fase cristalina denominada zintita. El área superficial obtenida fue de 38 m^2/g de muestra. En cuanto al óxido de magnesio el área encontrada fue de 8 m^2/g de muestra, área aun 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 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. Hay que decir también que se debe complementar este estudio con la

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

	5HDFWLYRV		6yOLGRV						
	OJ2		=Q2			OH21D			
	% Conversión	% Selectividad	% Conversión	% selectividad		% Conversión	% Selectividad		
	Amidas C16 C18	Otros	Amidas C16 C18	Otros	Amidas C16 C18	Otros	Amidas C16 C18	Otros	
Etanolamina	30	99	1	30	99	1	60	98	2
Dietanolamina	5	45	55	6	40	60	52	55	45

Figura 1. Espectro IR del producto del aceite de palma con monoetanolamina

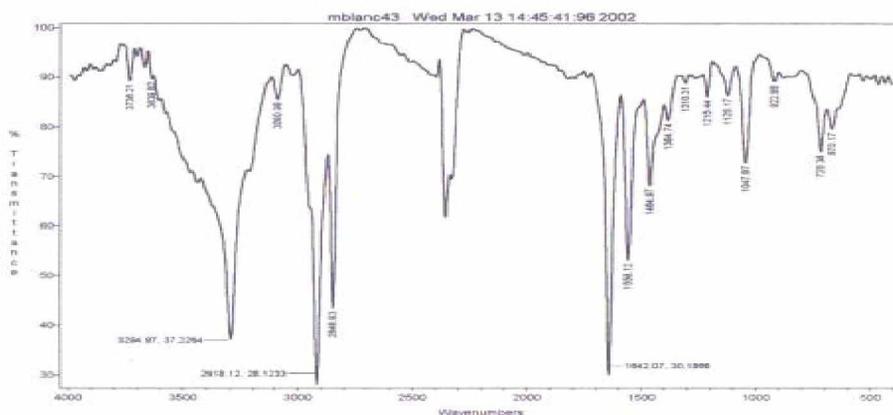
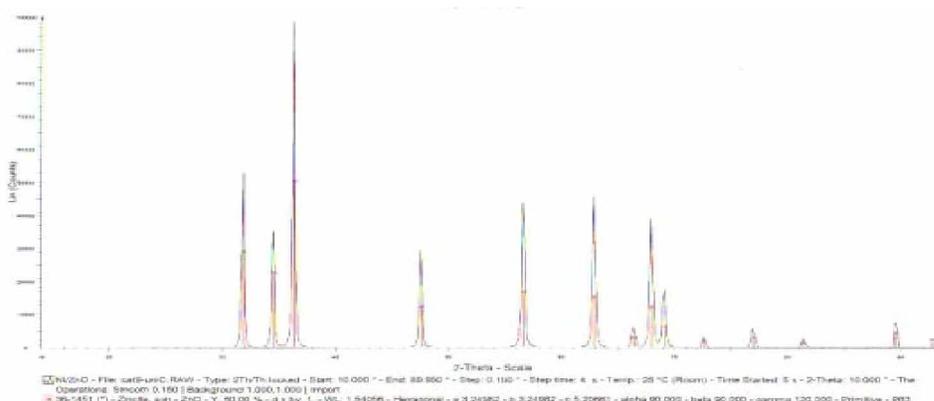


Figura 2. Espectro de DRX del óxido de zinc



técnica de TPO, para determinar cuál es la temperatura óptima para lograr desorber el oxígeno depositado en la superficie del sólido, responsable de la inhibición de la actividad catalítica del óxido. (figura 2)

CONCLUSIONES

Las alcanolamidas son preparadas por la amidación de un ester con una alcanolamina. En las reacciones lleva-

das a cabo, se observó que la reacción entre el ácido graso y la amina, no condujeron a la formación de la amida. Con los esteres de los ácidos grasos, la reacción de amidación se ve favorecida para la monoetanoamina, siendo la temperatura de trabajo de 100°C la más apropiada para evitar la coloración del producto final.

La reacción entre los esteres de los ácidos grasos del aceite de palma y la dietanolamina no conllevan de una manera eficaz 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 aun muy bajos.

AGRADECIMIENTOS

El Grupo de Investigación en Catálisis desea agradecer el aporte financiero y la colaboración prestada para llevar a cabo este proyecto por parte de COLCIENCIAS y de la VRI de la Universidad del Cauca, quienes financiaron a los jóvenes investigadores que participaron en este proyecto. También agradece al Laboratorio LACCO de la Universidad de POITIERS, por el análisis de los sólidos.

REFERENCIAS

- (1) Allan Au-Yong; Palms 20 (1), 1999, p. 87.
- (2) Information Chimie, nº 266, (1985), p 165
- (3) US 6.405.107 (1968)