

OBTENCIÓN DE ACEITE EPOXIDADO DE SEMILLA DE ALGODÓN UTILIZANDO UN ÁCIDO DÉBIL

OBTAINING COTTON SEED OIL EPOXIDIZED USING AN WEAK ACID

**Karina Cruz-Aldaco¹, Julio C. Montañez-Sáenz¹, Cristóbal N. Aguilar-González¹,
Aidé Sáenz-Galindo², Idalia A. Gámez-Escobedo³, Erika Flores-Loyola^{3*}**

Universidad Autónoma de Coahuila, Facultad de Ciencias Químicas, (1) Departamento de Investigación en Alimentos,
(2) Departamento de Química Orgánica, V. Carranza e Ing. José Cárdenas S/N, República Oriente, Saltillo, Coahuila - México
(3) Universidad Autónoma de Coahuila, Facultad de Ciencias Biológicas, Unidad de Investigación en Biotecnología y
Polímeros, Carretera Torreón-Matamoros Km. 7.5, Ciudad Universitaria, Torreón, Coahuila – México
*autor de contacto (erika-flores@uadec.edu.mx)

Recibido: 10/07/2015 - Evaluado: 12/08/2015 - Aceptado: 22/09/2015

RESUMEN

En este estudio se efectuó la evaluación de los parámetros que influyen en la modificación química, bajo condiciones suaves utilizando un ácido orgánico débil, de los ácidos grasos del aceite insaturado de semilla de algodón para producir aceite epoxidado, el cual es un precursor útil en la obtención de resinas epóxicas de importancia industrial. Fueron estudiados los siguientes parámetros de reacción: concentración de ácido acético, peróxido de hidrógeno, catalizador y disolvente, así como la temperatura, velocidad de agitación y tiempo de reacción. Los resultados mostraron que la agitación y la temperatura son los parámetros que más influyen sobre la modificación de los ácidos grasos insaturados. Las condiciones estudiadas permitieron obtener hasta un 70% de conversión relativa de oxígeno-oxirano del aceite de algodón.

ABSTRACT

In this study, parameters which influence the chemical modification under mild conditions using a weak organic acid, fatty acids of unsaturated oil, cottonseed to produce epoxidized oil, which is a useful precursor in obtaining resins epoxy industrial importance, were evaluated. We studied the following reaction parameters: concentration of acetic acid, hydrogen peroxide, catalyst and solvent, as well as temperature, agitation rate and reaction time. The results showed that the agitation and temperature are the parameters which influence the modification of unsaturated fatty acids. Studied conditions allowed obtaining up to 70% relative conversion of oxygen-oxirane from cottonseed oil.

Palabras clave: aceite de algodón, epoxidación, aceite epoxidado, modificación de aceite
Keywords: cottonseed oil, epoxidation, epoxidized oil, oil modification

INTRODUCCIÓN

La sustitución de materias primas derivadas de petróleo por materiales a base de aceites vegetales ha tomado importancia desde el punto de vista social y ambiental (Park *et al.*, 2004). Los aceites vegetales se componen de triglicéridos y ácidos grasos polinsaturados. Debido a la versatilidad de sus componentes, estos aceites han sido considerados para diversas investigaciones y aplicaciones industriales. Algunos de los aceites estudiados para la producción de oleoresinas son los de ricino, soya, linaza, cártamo y palma, entre otros (Tan & Chow, 2010; Jin & Park, 2007; Ortiz *et al.*, 2005) esto debido a que tienen la ventaja de ser renovables anualmente o en cada ciclo agrícola, competitivos en costos y además ambientalmente benignos (Meier *et al.*, 2007).

Los aceites vegetales son parte de una familia mayor de compuestos químicos conocidos como grasas o lípidos. Estos se componen principalmente de triésteres de glicerol con ácidos grasos y comúnmente se les llama triglicéridos (Figura 1) (Dinda *et al.*, 2008). Los parámetros más importantes que afectan las propiedades físicas y químicas de los aceites vegetales son la estereoquímica de los dobles enlaces de los ácidos grasos, su grado de insaturación, así como la longitud de su cadena carbonada (Meier *et al.*, 2007).

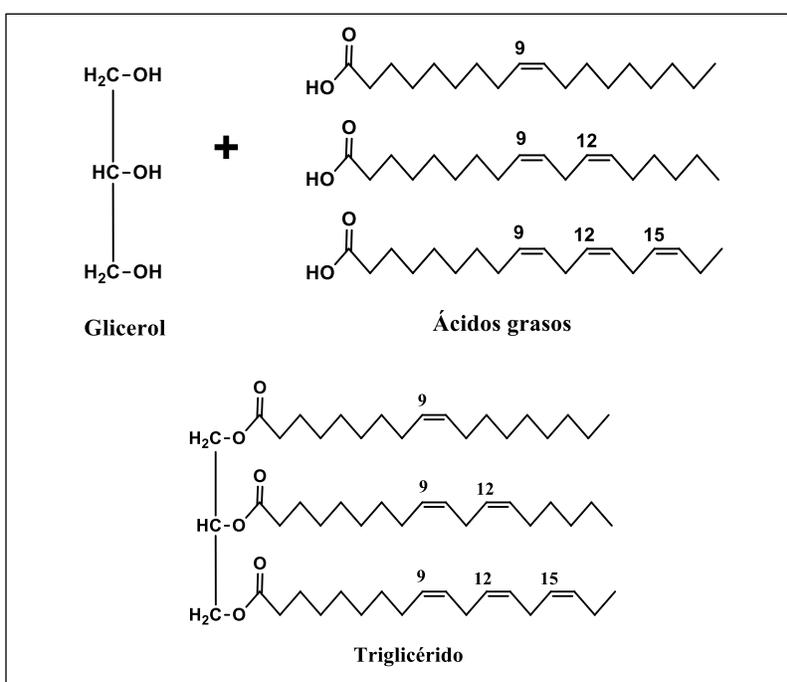


Fig. 1: Estructura de una molécula de triglicérido

Una de las reacciones que pueden sufrir los aceites vegetales es la de epoxidación, la cual consiste en una reacción enantioselectiva utilizada para preparar epoxialcoholes a partir de alcoholes alílicos primarios y secundarios. En general, existen cuatro métodos para la epoxidación de aceites vegetales: (i) epoxidación con ácidos percarboxílicos (Guenter *et al.*, 2003), ácidos o enzimas (Dinda *et al.*, 2008; Ríos *et al.*, 2005), (ii) epoxidación con peróxidos orgánicos e inorgánicos (Ríos *et al.*, 2005; Sharpless *et al.*, 1983), (iii) epoxidación con halohidrinás (Dinda *et al.*, 2008; Guenter *et al.*, 2003), (iv) epoxidación con oxígeno molecular (Dinda *et al.*, 2008; Guenter *et al.*, 2003). En la gran mayoría de los casos, la modificación de los aceites vegetales se lleva a cabo con un ácido inorgánico y peróxido de hidrogeno, esta reacción química produce compuestos peroxidados, los cuales son corrosivos y contaminantes al ambiente. Es por esto que la búsqueda de alternativas para la modificación de aceites es un campo de sumo interés, en el cual se proponen tecnologías más limpias y verdes para el ambiente a través de ácidos orgánicos débiles como el ácido acético y el ácido cítrico los cuales son más

fáciles de neutralizar y manejar por personal de laboratorio y de la industria evitando así la corrosión de tuberías y/o daños a la salud además de estragos en el ambiente. Los aceites vegetales epoxidados son utilizados en la industria de las pinturas como agentes aglutinantes o secantes, también tienen aplicaciones biomédicas como selladores y pegamentos quirúrgicos, parches farmacológicos, dispositivos para curación de heridas, entre otros (Alam *et al.*, 2014; Cádiz *et al.*, 2013). Por lo anterior, este trabajo tiene como objetivo principal estudiar la modificación de los ácidos grasos del aceite de algodón utilizando un ácido orgánico débil, el ácido acético, como acarreador de electrones y peróxido de hidrogeno como donador de electrones para la preparación de aceite epoxidado de algodón. Esto debido al perfil de ácidos grasos del aceite de algodón, el cual es típico del grupo de aceites vegetales insaturados, dado que el ácido oleico y el ácido linoleico componen hasta el 75% del total de sus ácidos grasos. Estos ácidos grasos insaturados pueden ser aprovechados para modificación química en reacciones de epoxidación para la obtención de materias primas precursoras para la producción de polímeros de interés industrial como es el caso de las resinas epóxicas (Novoa & Flores-Loyola, 2012).

MATERIALES Y MÉTODOS

Los reactivos utilizados fueron aceite de algodón comestible (LIRIO[®], índice de yodo 102-112), peróxido de hidrogeno (30 %, Faga Lab[®]), ácido acético glacial (99%, Faga Lab[®]), resina de intercambio iónico Amberlite IR-120[®] y tolueno (99 %, Faga Lab[®]). En un matraz de fondo redondo de 250 mL con tres bocas, equipado con un termómetro y agitación magnética, fueron mezclados 50 g de aceite de algodón, una porción de ácido acético y resina amberlita activada con ácido acético, de acuerdo al tipo de tratamiento estudiado (Tabla 1). Después de alcanzar la temperatura deseada se agregó peróxido de hidrogeno, gota a gota, y se llevó a cabo la reacción durante diferentes periodos de tiempo (16 y 24 horas). Después del periodo de reacción se separó la fase orgánica, la cual fue lavada siete veces con una solución acuosa saturada de bicarbonato de sodio y después con una solución acuosa de cloruro de sodio hasta neutralizar. Posteriormente se agregó cloruro de calcio y se colocó en una estufa a 60 °C por 24 horas para eliminar el remanente de agua presente en el aceite epoxidado.

Para el estudio de modificación del aceite de algodón con ácido acético se propuso un diseño experimental Plakett-Burman utilizando siete variables con dos niveles. Se llevaron a cabo 8 tratamientos con sus repeticiones dando un total de 24 unidades experimentales. Las variables estudiadas fueron: temperatura, concentración de peróxido de hidrógeno, concentración de ácido acético, tiempo de reacción, cantidad de resina de intercambio iónico, velocidad de agitación y concentración de tolueno. En la Tabla 1 se muestra el diseño y los valores empleados para cada variable.

Tabla 1: Condiciones de reacción el diseño exploratorio Plakett-Burman

Tratamientos	°C	CH ₃ COOH g	H ₂ O ₂ g	Tiempo h	Resina g	Agitación Rpm	Tolueno g
1	60	15	63	24	20	1000	0
2	85	15	63	16	10	1000	15
3	60	35	63	16	20	800	15
4	85	35	63	24	10	800	0
5	60	15	100	24	10	800	15
6	85	16	100	16	20	800	0
7	60	35	100	16	10	1000	0
8	85	35	100	24	20	1000	15

La estructura química de los aceites epoxidados de algodón fueron determinada por espectroscopia FTIR con ayuda de un espectrofotómetro Structrum GX Perkin-Elmer[®] equipado con un láser. Las señales fueron identificadas mediante el software del equipo y posteriormente analizadas con el programa Origin Pro 8[®].

Los aceites de algodón epoxidados fueron analizados también por resonancia magnética nuclear a temperatura ambiente en CDCl_3 , utilizando un espectrómetro Jeol-Eclipse-300 a una frecuencia de 300 MHz para ^1H .

El contenido de oxígeno oxirano (COO) del aceite de algodón epoxidado bajo los diferentes tratamientos, fue determinado atendiendo la Norma Técnica Colombiana 2366 (Instituto Colombiano de Normas técnicas, 2012).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El análisis por espectroscopía FTIR del aceite de algodón comercial dió lugar a las bandas de tensión características de los enlaces C=C-H de los ácidos grasos insaturados del aceite, las cuales se encuentran aproximadamente en 3005 cm^{-1} , dicha señal da pauta para el seguimiento de la reacción de epoxidación a través del sondeo de su intensidad, la disminución de la misma es indicativa de la modificación química (epoxidación) de los enlaces C=C por los diferentes tratamientos (Goud *et al.*, 2007; Rios *et al.*, 2005). Para el tratamiento 1, el análisis por FTIR del producto obtenido (Figura 2), no muestra una modificación considerable en el aceite de algodón, lo cual se establece por la presencia de la banda de tensión de los enlaces C=C-H, en 3005 cm^{-1} del aceite de algodón, la cual no presenta cambios apreciables en su intensidad después del proceso de epoxidación. Esto indica que los enlaces C=C no sufrieron un cambio químico importante bajo las condiciones de reacción estudiadas en este tratamiento. En cuanto a los tratamientos 2, 3 y 4, se observa una ligera disminución en la intensidad de la banda de estiramiento C=C-H, además aparece una banda de baja intensidad en la región alrededor de 830 cm^{-1} correspondiente a la vibración C-O-C del anillo oxirano  formado por la epoxidación de los enlaces C=C. Sin embargo para el tratamiento 2 esta señal es de baja intensidad, lo que indica que, este tratamiento, no genera una epoxidación completa de las insaturaciones del aceite de algodón.

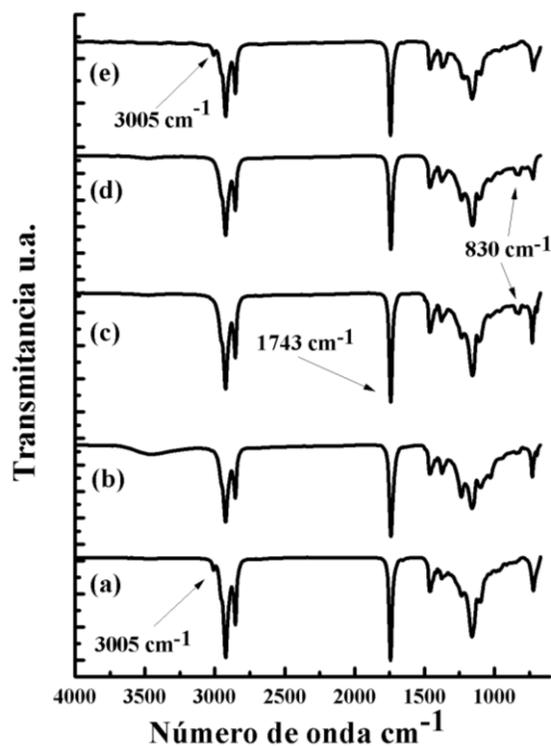


Fig. 2: Espectros FTIR de aceite de algodón epoxidado obtenido mediante los tratamientos: 1 (a), 2 (b), 3 (c), 4 (d) y del aceite de algodón sin tratamiento (e)

En cuanto a las condiciones de temperatura, se ha reportado que éste es un factor que influye directamente sobre el porcentaje de conversión de los enlaces C=C a oxígeno oxirano. Algunos autores reportan temperaturas de 30 a 75 °C para este fin, (Abdullah & Salimon, 2010; Ríos *et al.*, 2005, Park *et al.*, 2004) además de la aplicación de catalizadores como H₂SO₄, HNO₃, H₃PO₄ o HCl, lo que hace más rápida la reacción de epoxidación, sin embargo, este puede ser un medio de reacción más inestable y propiciar la ruptura del anillo oxirano del epóxido. Por lo anterior, en este trabajo se incrementó ligeramente la temperatura considerando que se está empleando un ácido débil como el ácido acético lo que implica condiciones más suaves que evitarían la apertura del grupo oxirano (Metzger & Bornscheuer, 2006).

Con respecto a los tratamientos 5, 6 y 7, en los espectros FTIR de los epóxidos obtenidos se siguió observando, aunque con menor intensidad, la señal de tensión de los enlaces C=C-H, en 3005 cm⁻¹ debida a los dobles enlaces sin modificar de los ácidos grasos del aceite de algodón (Figura 3). Este resultado puede ser atribuido a que el tiempo de reacción y la agitación no fueron suficientes para modificar por completo éstos ácidos grasos polinsaturados. Sin embargo, en el espectro del aceite epoxidado obtenido por el tratamiento 8, esta señal desapareció por completo, además de que se observa claramente la aparición de un doblete de baja intensidad alrededor de 830 cm⁻¹ correspondiente a la vibración C-O-C lo que confirma la formación del anillo oxirano en este aceite.

Los espectros FTIR de los productos de los tratamientos 2, 3 y 8, coinciden con los porcentajes de oxígeno oxirano (% de OO), los cuales presentan valores entre 1 y 2.8% (Tabla 2) correspondientes a porcentajes de conversión relativa de entre 60 a 70% de los dobles enlaces. Estos resultados son similares a los obtenidos por autores como Dinda *et al.* (2008), Meyer *et al.* (2008), Fan *et al.* (2012), quienes obtuvieron porcentajes de conversión relativa entre 60 a 87% para aceites de algodón y soya respectivamente. En el caso del tratamiento 8 las condiciones de 60 °C de temperatura, 35 g de ácido acético, 63 g de H₂O₂, 16 horas de reacción, 20 g de resina, 800 rpm y 15 g de tolueno se seleccionaron para aplicarse en tratamientos futuros.

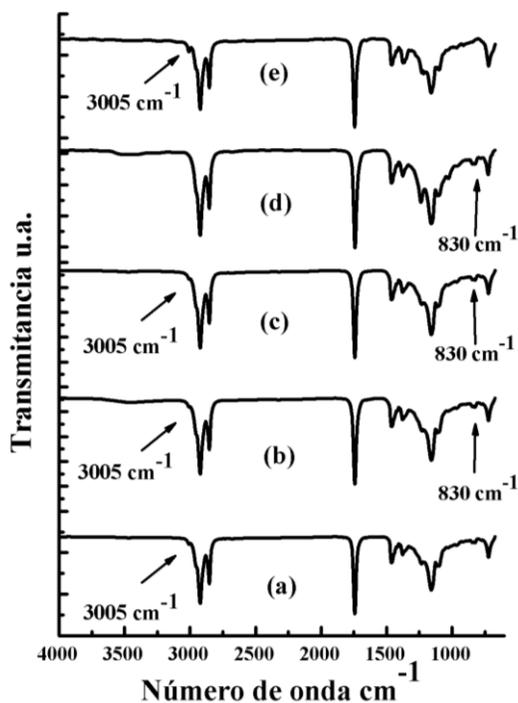


Fig 3: Espectros FTIR de aceite de algodón epoxidado obtenido mediante los tratamientos: 5 (a), 6 (b), 7 (c), 8 (d) y del aceite de algodón natural (e)

Para el análisis por resonancia magnética nuclear de los compuestos preparados, éstos mostraron una buena solubilidad en CDCl_3 . Los datos obtenidos del espectro de resonancia magnética nuclear proporcionaron información adicional para conocer la composición del aceite de algodón antes y después del proceso de epoxidación. Se realizó el seguimiento de las señales de desplazamiento químico en 2 ppm característicos del enlace $\text{C}=\text{C}$ indicativo de las insaturaciones remanentes en los ácidos grasos del aceite de algodón, así como de la señal alrededor de 3 ppm características de los anillos oxirano formados por epoxidación del aceite (Ibargoitia *et al.*, 2014). En la Tabla 3 se presentan los resultados de la integración de las señales en 3 ppm, de donde se observa que, de las tres muestras analizadas, elegidas en función de la intensidad de la señal C-O-C observada por espectroscopía FTIR, el epóxido obtenido por el tratamiento 2 presenta una señal mas intensa, lo que coincide con los resultados de porcentaje de oxígeno oxirano determinado (Tabla 2). Por otro lado en todos los espectros de resonancia se observó la presencia de una señal en 2 ppm debida a la presencia de insaturaciones, siendo esta más intensa en el epoxido del tratamiento 4, la cual presenta el menor porcentaje de oxígeno oxirano de las tres muestras estudiadas.

Tabla 2: Porcentaje de oxígeno oxirano de aceite de algodón obtenido bajo diferentes tratamientos

Tratamiento	% de OO
1	0.35
2	1.58
3	1.85
4	0.76
5	1.01
6	0.58
7	0.39
8	2.79

Tabla 3: Resonancia magnética nuclear de los aceites epoxidados

Tratamiento	2 ppm	3 ppm
2	0.87	2.49
4	1.05	0.17
7	1.2	0.94

CONCLUSIONES

Los resultados indican que, en la epoxidación de aceite de algodón, la temperatura y la agitación influyen de manera importante sobre el grado de modificación de las insaturaciones de los ácidos grasos, oleico, linoleico y linolenico, principales componentes del aceite de algodón. De los tratamientos estudiados, las condiciones empleadas en el tratamiento 8 fueron las más adecuadas para la obtención de epóxidos de aceite de algodón (60 °C, 35 g de ácido acético, 63 g de H_2O_2 , 16 h de reacción, 20 g de resina, 800 rpm y 15 g de tolueno), obteniéndose epóxidos con porcentajes de oxígeno oxirano de hasta 2.8 con un porcentaje de conversión del 70%, similares a los obtenidos por Dinda *et al.* (2008) para modificación de aceite de algodón utilizando ácido sulfúrico como catalizador. Por lo anterior se puede decir que el proceso de epoxidación de aceite de algodón, puede ser llevado a cabo bajo condiciones suaves en presencia de ácido acético, lo que permite la sustitución de ácidos fuertes, como el sulfúrico, evitando así la generación de residuos tóxicos al ambiente y permitiendo la obtención de epóxidos con grado de epoxidación tal que podrían ser utilizados como materia prima en la obtención de polímeros de interés industrial.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo financiero otorgado al proyecto No. CB 06825 y por la beca de doctorado No 234299/212279.

REFERENCIAS

1. Abdullah, B.M. & Salimon, J. (2010) Epoxidation of Vegetable Oils and Fatty Acids: Catalysts, Methods and Advantages. *J. of Applied Sciences*, 10 (15), 1545-1553.
2. Alam, M., Akram, D., Sharmin, E., Zafar, F. & Ahmad, S. (2014). Vegetable oil based eco-friendly coating materials: A review article. *Arabian Journal of Chemistry*, 7 (4), 469-479.
3. Cádiz, V., Lligadas, G., Ronda, J.C. & Galia, M. (2013). Renewable polymeric materials from vegetable oils: a perspective. *Materials Today*, 16 (9), 337-343.
4. Dinda, S., Patwardhan, A.V., Goud, V.V. & Pradhan, N.C. (2008). Epoxidation of cottonseed oil by aqueous hydrogen peroxide catalysed by liquid inorganic acids. *Bioresource Technology*, 99 (9), 3737-3744.
5. Fan H., Tekeei A., Suppes G.J., & Hsieh, F. (2012). Physical Properties of Soy-Phosphate Polyol-Based Rigid Polyurethane Foams. *International Journal of Polymer Science*, 2012, 1-8.
6. Goud, V.V., Patwardhan, A.V. & Pradhan, N.C. (2007). Kinetics of in situ epoxidation of natural triglycerides catalyzed by acidic ion exchange resin. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46 (10), 3078-3085.
7. Guenter, S., Rieth, R. & Rowbottom, K.T. (2003). *6th Ed. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 12 John Wiley and Sons. 269-284.
8. Instituto Colombiano de Normas Técnicas. (2000). Norma Técnica Colombiana NTC 2366. Plásticos. Aceites vegetales epoxidados de soya y linaza, pp 1-11. Segunda revisión. Bogotá: ICONTEC Internacional.
9. Ibargoitia, M.L., Sopelana, P. & Guillén, M.D. (2014). ¹H Nuclear Magnetic Resonance monitoring of the degradation of margarines of varied compositions when heated to high temperature. *Food Chemistry*, 165, 119-128.
10. Jin, F.L. & Park, S.J. (2007). Thermal and rheological properties of vegetable oil-based epoxy resins cured with thermally latent initiator. *Journal Industrial Engineering Chemistry*, 13 (5), 808-814.
11. Meier, M.A.R., Metzgerb, J.O. & Schubert, U.S. (2007). Plant oil renewable resources as green alternatives in Polymer science. *Chemical Society Reviews*, 36 (11), 1788-1802.
12. Metzger, J.O. & Bornscheuer, U. (2006). Lipids as renewable resources: current state of chemical and biotechnological conversion and diversification. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 71, 13-22.
13. Meyer, P., Techaphattana, N., Manundawee, S., Sangkeaw, S., Junlakan, W. & Tongurai, C. (2008). Epoxidation of Soybean Oil and Jatropha Oil. *Thammasat International Journal of Science Technology*, 13, 1-5.
14. Novoa, I. & Flores-Loyola, E. (2012). Síntesis de polioles por modificación química de aceite de algodón. *Química Hoy Chemistry Sciences*, 2 (A), 38-43.

15. Ortiz, R.A., Lopez, D.P., Cisneros, M.L.G., Valverde, J.C.R. & Crivello, J.V. (2005). A Kinetic Study of the Acceleration Effect of Substituted Benzyl Alcohols on the Cationic Photopolymerization Rate of Epoxidized Natural Oils. *Polymer*, 46 (5), 1535-1541.
16. Park, S.J., Jin F.L. & Lee J.R. (2004). Effect of Biodegradable Epoxidized Castor Oil on Physicochemical and Mechanical Properties of Epoxy Resins. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 205 (15), 2048-2054.
17. Rios, L.A., Weckes, P., Schuster, H. & Hoelderich, W.F. (2005). Mesoporous and amorphous Ti-silicas on the epoxidation of vegetable oils. *Journal of Catalysis*, 232 (1), 19-26.
18. Sharpless, K.B., Woodward, S.S. & Finn, M.G. (1983). On the mechanism of titanium-tartrate-catalized asymmetric epoxidation. *Pure and Applied Chemistry*, 55 (11), 1823-1836.
19. Tan, S.G. & Chow, W.S. (2010). Biobased Epoxidized Vegetable Oils and Its Greener Epoxy Blends: A Review. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 49 (15), 1581-1590.