

Reg 56766

### 3. Obtención de ácido sebácico a partir de aceite de higuierilla



Alexánder Franco\*  
Andrés Felipe Guzmán\*  
Efrén Cardona\*  
Luis Ríos\*  
Fernando Cardeño\*

#### Resumen

En el presente trabajo se muestran los resultados de la modificación del aceite de higuierilla y la posterior obtención de ácido sebácico y 2-octanol mediante procesos de pirólisis cáustica; esta última reacción se llevó a cabo por dos rutas: una a partir de los metilésteres y la otra a partir de los metilésteres epoxidados del mismo aceite. Se analizó el grado de conversión y se compararon los productos hallados por las dos rutas. En la caracterización de reactivos y productos se emplearon normas técnicas ASTM (Acidez, yodo, saponificación e hidróxilo) y técnicas analíticas de cromatografía gaseosa y espectroscopia del infrarrojo.

En la reacción de pirólisis cáustica se evaluaron las siguientes variables: tipo de catalizador, la temperatura, el tiempo de reacción y las relaciones molares de los reactivos. Los resultados muestran que los metilésteres epoxidados en el proceso de pirólisis cáustica tienen mayor reactividad química que los mismos metilésteres, lo cual se ve reflejado en unos mayores rendimientos hacia el ácido sebácico y el 2-octanol, permitiendo obtener finalmente, derivados oleoquímicos de alto valor agregado.

**Palabras clave:** Aceite de Higuierilla, ácido sebácico, 2-octanol, metilésteres, metilésteres epoxidados, pirólisis cáustica, derivados oleoquímicos

#### Introducción

El aceite extraído de la semilla de higuierilla es una materia prima con un gran potencial en la industria química pues, cuenta con innumerables aplicaciones conocidas que van desde los polímeros y los lubricantes hasta compuestos farmacéuticos contra el cáncer. La India es el principal productor mundial con 60% del mercado global [1] y provee 90% del aceite que consume los Estados Unidos [2,3]. En Colombia, un país con una economía esencialmente agrícola, no existe una industria en torno a este cultivo, sin embargo en los últimos dos años entidades como Corpoica, apoyada por el Ministerio de Agricultura de Colombia, ha venido investigando y promoviendo el cultivo de esta oleaginosa. Entre otras razones, se plantea el cultivo de la higuierilla como una alternativa para pequeños y medianos agricultores, sin embargo, la intensificación del cultivo en el país, aún sigue siendo tema de discusión, debido a que no se ha implementado una política estatal directa sobre el tema.

\* Grupo Procesos Físicoquímicos Aplicados. Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Antioquia. Calle 67 N° 53-108 Medellín, Teléfono 2106587 Fax: 2105539  
Email: afranco@udea.edu.co\*

Dentro de los muchos derivados oleoquímicos del aceite de higuera, el ácido sebáico y el 2-octanol, se obtienen por reacciones de pirólisis cáustica del aceite. El ácido sebáico es un ácido dicarboxílico muy importante a nivel industrial, debido a la diversidad de aplicaciones que tiene, entre las cuales se destacan la producción de nylon 6/10 (un polímero usado en la fabricación de cerdas para brochas y cepillos de dientes), plastificantes, ésteres, refrigerantes para motores, poliamidas, películas y vaciados de poliéster, tintas, adhesivos, lubricantes, revestimientos y vaciados de poliuretano; de la misma manera, el 2-octanol o alcohol caprílico es ampliamente utilizado en la producción de agentes plastificantes, agentes floculantes y perfumería sintética.

En el presente trabajo se realizaron diferentes reacciones secuenciales para transformar el aceite de higuera hacia unos productos deseados: el ácido sebáico y el 2-octanol; una primera etapa consistió en la reacción de transesterificación, luego una reacción de epoxidación de los productos anteriores y finalmente una etapa de pirólisis, tanto de los metilésteres como de los metilésteres epoxidados.



### Proceso de transesterificación

En un sentido amplio, la transesterificación implica tres grupos diferentes de reacciones, según un éster reaccione con un alcohol (alcoholólisis), con un ácido carboxílico (acidólisis) o con otro éster (interesterificación).

- La Alcoholólisis implica la sustitución del grupo alquilo del éster por otro grupo alquilo a través de la reacción del éster con un alcohol. La reacción se denota en términos del alcohol reaccionante así: metanolólisis, etanolólisis, glicerólisis, entre otros.
- La Acidólisis es la reacción entre un éster y un ácido implicando la sustitución del grupo acilo del éster.
- La Interesterificación es el intercambio entre los grupos acilo y alquilo de dos ésteres diferentes.

La literatura es ambigua en el manejo de la terminología de estas reacciones, ya que algunos autores emplean el término transesterificación para referirse únicamente a las reacciones de interesterificación, mientras que otros emplean el término interesterificación en un sentido amplio de la palabra para referirse a los tres tipos de reacciones; a pesar de ello, resulta más práctico emplear el término transesterificación para referirse a las tres reacciones.

Las bases y los ácidos son los catalizadores más usuales. Entre los primeros los más efectivos son los alcóxidos de metales de sodio y potasio. Entre los ácidos, el sulfúrico, el clorhídrico y algunos sulfónicos son los más utilizados [4]. Esta reacción es más rápida con catalizadores básicos que con los catalizadores ácidos [5]. La literatura nos muestra de manera amplia el empleo de otros catalizadores en la reacción de transesterificación [6-13].

A continuación se muestra la reacción de transesterificación (ver Figura 1) más típica, representada por la metanolólisis:

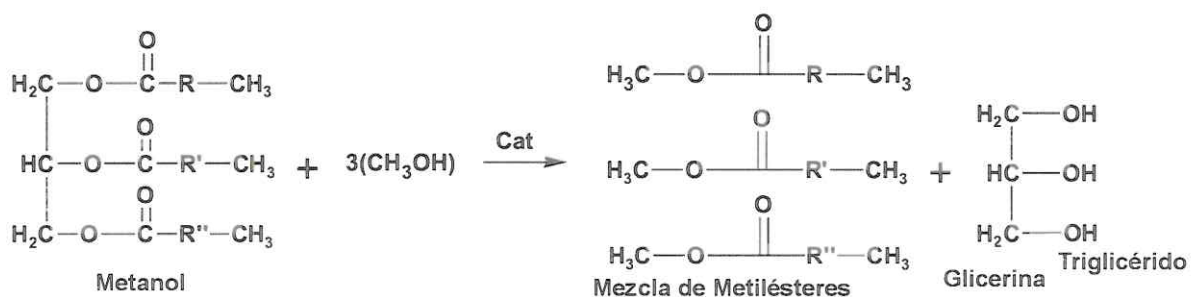


Figura 1. Esquema de la reacción de metanolólisis.

Según la estequiometría de la reacción global, por cada mol de triglicérido se necesitan tres moles de alcohol y se obtienen tres moles de ésteres y una de glicerina. La reacción supone la transformación de las moléculas de triglicéridos, que son grandes y ramificadas, en moléculas de ésteres de ácidos grasos, que son lineales no ramificadas más pequeñas y muy similares en tamaño a los componentes del gasoleo mineral. Químicamente la metanólisis consiste en tres reacciones consecutivas y reversibles [14]. (ver Figura 2).

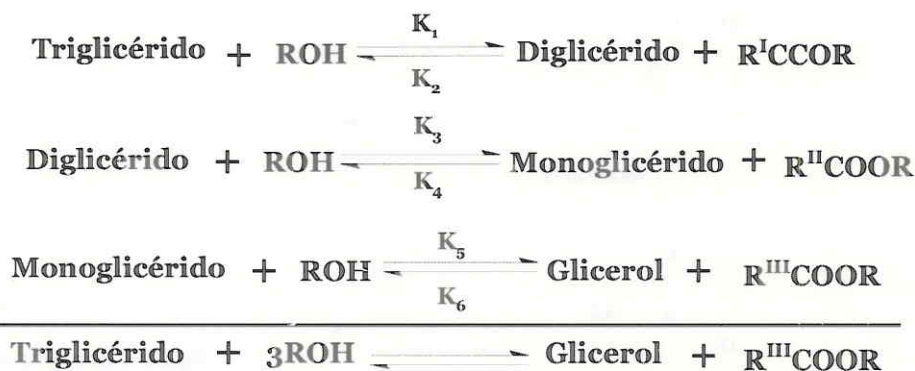


Figura 2. Reacción de transesterificación

### Proceso de Epoxidación

El método utilizado en la fase experimental para la epoxidación de la insaturación del doble enlace del ácido ricinoleico, consiste en un sistema conocido como reacción de Prileschajew, que se realiza mediante la reacción con ácidos percarboxílicos o perácidos [15-27]. Esta reacción está esquematizada en la Figura 3:

La epoxidación con ácidos percarboxílicos es un proceso catalizado generalmente por los ácidos minerales solubles en agua, tales como ácido sulfúrico, tungstíco o molibdíco. El ácido mineral se usa para catalizar la transformación de un ácido carboxílico, por ejemplo, acético, 3-clorobenzoico y trifluoroacético, al respectivo ácido percarboxílico mediante la reacción con peróxido de hidrógeno. Los epóxidos son producidos por la reacción no catalítica del ácido percarboxílico con el alqueno.



Figura 3. Esquema de reacción para la epoxidación de insaturaciones

### Proceso de pirolisis

El ácido sebásico y el 2-octanol se producen industrialmente por reacción de pirolisis cáustica del aceite de higuera, sus metilésteres o sus metilésteres modificados, siendo predominante la pirolisis del aceite; este proceso se lleva a cabo en un medio térmico a temperaturas entre 250 – 300°C.

La utilización del metil éster en lugar del aceite, facilita la purificación de los productos finales y evita la posible formación de productos no deseados, ya que no hay glicerina presente en el medio de reacción.

El esquema de la reacción se muestra en la Figura 4. Dynthan y Weedon [28] propusieron un mecanismo de la reacción (Figura 5). Los efectos de la temperatura, el tiempo de reacción y las relaciones molares de NaOH/ aceite diluyente sobre el rendimiento hacia los productos, han sido estudiados por algunos autores [29-33].

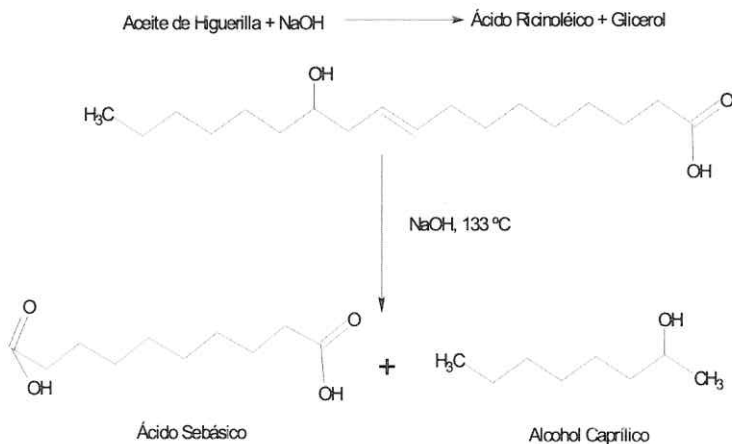


Figura 4. Esquema de reacción de pirólisis cáustica del aceite de higuera

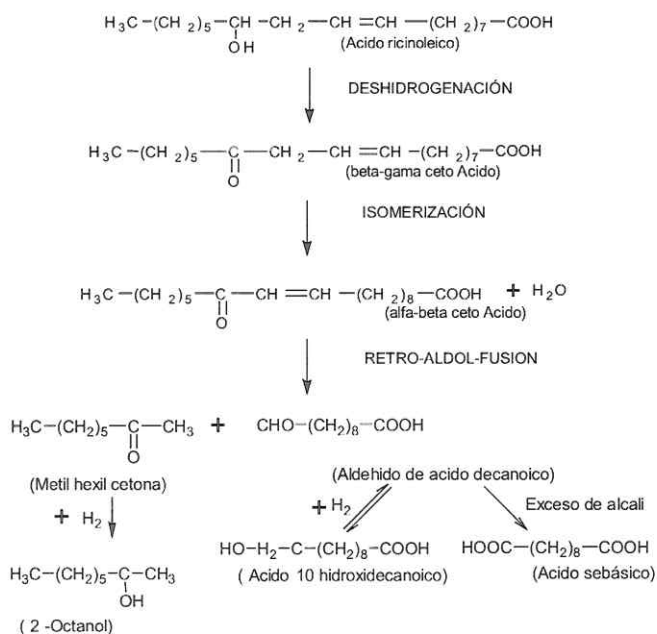


Figura 5. Mecanismo de reacción de pirólisis cáustica del ácido ricinoléico

## Metodología

### Materiales y métodos

**Reacción de Transesterificación:** Se empleó un Aceite de higuera comercial suministrado por una empresa local; al cual se le midieron diferentes índices de calidad aplicando normas ASTM: acidez (ASTM D-1980), Índice de yodo (ASTM D-5554), Índice de saponificación, (ASTM D-5558) y humedad (ASTM D-2216). En esta etapa se utilizó metanol anhidro 99.9% (Merk), como catalizador se empleó hidróxido de potasio en lentejas 99% (Merk). Esta reacción se llevó a cabo en reactores de vidrio, provistos de un sistema con reflujo y agitación magnética; el calentamiento se realizó empleando baño de aceite térmico. La relación molar empleada fue 5:1 Metanol/Aceite de higuera, y el peso de catalizador (KOH) de 0.7% p/p. La temperatura de trabajo se reguló entre 60-65°C y el sistema permaneció con agitación constante y reflujo por dos horas.

**Reacción de Epoxidación:** En esta etapa se empleo el metiléster (obtenido la etapa anterior); los demás reactivos empleados en esta etapa fueron: ácido acético glacial al 99% (Panreac), peróxido de hidrógeno al 35 % en volumen (Merk), benceno 99% (Merk) y ácido sulfúrico (Merk). Las cantidades de reactivos utilizados en la reacción de epoxidación se calcularon con base en el peso de metil ester de acuerdo a los siguientes porcentajes mostrados en la Tabla 1:

*Tabla 1. Porcentaje de cada uno de los reactivos para el proceso de epoxidación*

Ácido acético:	8.4 %
Benceno:	25%
Peróxido de hidrógeno:	57.8%
Ácido sulfúrico:	0.55%

Esta reacción se llevó a cabo en reactores de vidrio, provistos de agitación magnética; el calentamiento se realizó empleando baño de aceite térmico. La adición del peróxido se hizo empleando un dosificador de flujo volumétrico. Después de añadir todo el peróxido de hidrógeno se aumento la temperatura hasta 55°C y permaneció así por 24 horas con reflujo.

**Reacción de Pirolisis:** Para la reacción de pirolisis cáustica se usó como catalizador el óxido de plomo (Merk), así como el hidróxido de sodio en lentejas (Merk) y aceite térmico Minerolil ® como medio térmico de reacción. Para esta reacción se diseñó un reactor de acero inoxidable de 1 L de capacidad.

En esta reacción se emplearon dos rutas que utilizaron el mismo procedimiento pero con una variación en cuanto a los reactivos de partida: en un caso se empleó metiléster y en el otro el metiléster epoxidado.

En esta reacción se producen básicamente dos elementos de interés: un producto de cola (ácido sebácico) y un de condensación (2-octanol). Terminado el tiempo de reacción, la masa se retira del reactor y se somete a un tratamiento de separación y purificación.

**Separación y purificación del Ácido Sebácico:** Se realiza una hidrólisis ácida del producto de cola de la reacción de pirolisis adicionando ácido clorhídrico diluido hasta un pH de aproximadamente 6, manteniendo una temperatura entre 60 y 70°C; luego se adiciona carbón activado a una temperatura entre 60-70 °C durante media hora con buena agitación, y después se filtra en caliente. El producto filtrado se calienta a una temperatura de 90 °C y se le añade ácido clorhídrico hasta alcanzar un pH entre 1 y 2. Los cristales de ácido sebácico se lavan con agua fría (15 - 20 °C) hasta que el agua de lavado presente prueba negativa del ión cloruro, y posteriormente se secan entre 75 y 90 °C.

## **Análisis de resultados**

**Composición y Propiedades Fisicoquímicas del Aceite de Higuerilla:** La tabla 2 muestra algunas propiedades fisicoquímicas del aceite obtenidas mediante la aplicación de normas técnicas ASTM. En la parte inferior de la tabla se muestran los resultados de composición química obtenidos mediante el proceso de transesterificación.

Los productos de reacción se analizaron por cromatografía gaseosa empleando estándares de los metilésteres en un cromatógrafo de gases Agilent 6890N, con detector TCD dotado con una columna AT-WAX, de 60 metros de longitud y 0.32 m de diámetro interno, y un espesor de película de 0.25 m, se empleó hidrógeno como gas de arrastre. Los grupos funcionales de los productos se analizaron mediante técnicas espectroscópicas, para esto se empleó un espectrómetro infrarrojo FT-IR marca Shimadzu, provisto con celda de KBr.

Tabla 2. Propiedades físicas y composición de ácidos grasos del aceite de higuera

Características fisicoquímicas	Valor
Valor ácido (mg KOH/g aceite)	5.7
Índice de Hidróxilo	154.6
Índice de yodo (Wijs)	85.9
Índice de saponificación	179.4
<b>Composición de metilésteres (% w)</b>	
Metiléster del Ácido palmítico	1.7
Metiléster del Ácido esteárico	2.4
Metiléster del Ácido araquidónico	0.3
Metiléster del Ácido oléico	3.9-4.2
Metiléster del Ácido ricinoléico	88-89.8
Metiléster del Ácido linoléico	5-6.7
Metiléster del Ácido linolénico	0.5-0.9

La Tabla 3 muestra los resultados obtenidos en el proceso de epoxidación.

Tabla 3. Conversión a epóxido de los metil ésteres insaturados

Epóxido	% de Conversión
Metil Oleato	97
Metil Linoleato	97
Metil Ricinoleato	98.5

Se observa que la conversión de los metil ésteres insaturados del aceite de higuera hacia el respectivo epóxido fue superior al 95 % después de 24 horas de reacción.

De acuerdo a los datos mostrados en la tabla 4, se observa una mayor conversión de ácido sebácico cuando se empleó el metiléster epoxidado, evidenciándose así una mayor reactividad de éste con respecto al metiléster sin modificar:

También se realizó una medida del punto de fusión del producto separado y purificado obteniéndose un valor de 130°C, siendo este un dato muy cercano al reportado en la literatura.

Tabla 4. Comparación rendimientos de ácido sebácico

Tipo de molécula	Temperatura °C	Tiempo de reacción (h)	Rendimiento %	Prueba #
Metil ricinoleato	260	4	20.56	1
	280	4	21.64	2
	300	4	35.29	3
	260	5	31.01	4
	280	5	37.20	5
	300	5	39.20	6
	260	6	46.20	7
	280	6	48.20	8
	300	6	57.60	9
Metil ricinoleato epoxidado	260	4	41.31	10
	280	4	45.10	11
	300	4	46.21	12
	260	5	50.12	13
	280	5	54.20	14
	300	5	54.45	15
	260	6	58.21	16
	280	6	65.11	17
	300	6	70.52	18

## Conclusiones

- El rendimiento de ácido sebácico se ve altamente influenciado por condiciones de reacción tales como la presencia del aceite térmico, temperatura de reacción, tiempo de reacción y naturaleza del sustrato.
- Los rendimientos obtenidos con el metil éster epoxidado mostraron ser más altos que sus símiles obtenidos con el metiléster.
- La purificación es una etapa fundamental en la producción de ácido sebácico.
- El punto de fusión hallado para el ácido sebácico es muy cercano al dato reportado en la literatura, evidenciándose la pureza del producto obtenido.

## Bibliografía

1. De Guzmán Doris, Vertellus expands castor oil portfolio, Oil, Fats & Waxes, ICIS CHEMICAL BUSINESS AMERICAS, October 2-8, 2006: 60.
2. De Guzmán Doris, Cambrex's New Sebacic Acid Plant Is Experiencing Start-Up Problems, Chemical Market Reporter, October 2, 2000; 258, 14:10.
3. <http://www.proexport.com.co/intellexport/aplicacion/frames.asp?origenadmin=expcoladmin>. 2007.
4. FORMO A. W. et al. 1954 JAOCS 31 548-559
5. REID E. et al. 1911. Am. Chem. J. 45:506
6. ZAKS M. et al. 1985. Proc. Natl. Acad. Sci. USA 82:3192-21.
7. MITTELBACH M. et al. 1990. JAOCS. 67(3). 168-170.
8. LONG K. et al. JAOCS 74(9), 1121-1128 1997.
9. BATTACHARRYA S. et al. 1988. JAOCS 67(2): 308-310.
10. FORMO A. et al. JAOCS 31 548-559.
11. GHAZALI H. et al. JAOCS 72 (6) 633-639.
12. MILLER A. D. et al. 1991. Enz. Microb. Technol. 13:98-103.
13. MOGI et al. JAOCS 73 (11). 1505-1511.
14. FREEDMAN et al. 1986. JAOCS 63 (10), 1375-1380.
15. Clerck Dominic. Canadian Patent. CA 762472. 1967.
16. Roth Martin et al. European Patent, WO9943729. 1999.
17. SAKAMAKI YOSHIYUKI et al. Japanese Patent JP11158486. 1999.
18. KAYAMA RYUICHI et al. Japanese Patent JP6107652. 1994.
19. JOURDAN-LAFORTE ERIC et al. France Patent FR2402702. 1979.
20. BEESLEY STANLEY et al. GB1105890. 1968.
21. BEESLEY STANLEY et al. GB1060078. 1967.
22. ROHM & HAAS. Patent GB811852. 1959.
23. ROHM & HAAS. Patent GB790063. 1958.
24. ROHM & HAAS. Patent GB791285. 1958
25. FMC CORP. Patent GB772151. 1957.
26. FMC CORP. Patent GB765903. 1957.
27. FMC CORP. Patent GB769127. 1957.
28. Dyntham, R.A and Weedon B.C:L, Tetrahedron, 1960; 8:246.
29. Vasishtha et. al., Sebacic Acid and 2-Octanol from Castor Oil, Journal of the American Oil Chemists' Society, 1990; 67, 5: 333-337.
30. Diamond et. al., Alkaline Cleavage of Hydroxy Unsaturated Fatty Acids. I. Ricinoleic Acid and Lesquerolic Acid, Journal of the American Oil Chemists' Society, 1965; 42: 882-884.
31. Ries, Charles et al. European Patent WO9835925A1. 1998.
32. Maghe, Walter L. et al. Us. Patent 4,251,451. 1981.
33. Keenan Jonh. Us. Patent 3,671,581. 1972.