

UNIVERSIDAD  
**NACIONAL**  
DE COLOMBIA

# **Uso de la oxidación catalítica del acetaldehído en la epoxidación de aceites vegetales**

**Ricardo Alejandro Pineda Beltrán**

Universidad Nacional de Colombia  
Facultad de Ciencias, Departamento de Química  
Bogotá, Colombia  
2018



# **Uso de la oxidación catalítica del acetaldehído en la epoxidación de aceites vegetales**

**Ricardo Alejandro Pineda Beltrán**

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:

**Magister en Ciencias - Química**

Director:

Dr. Sc. Carlos Alexander Trujillo

Línea de Investigación:

Epoxidación de aceites vegetales

Grupo de Investigación:

Laboratorio de Catálisis Heterogénea

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ciencias, Departamento de Química

Bogotá, Colombia

2018



“Solo cabe progresar cuando se piensa en grande y solo es posible avanzar cuando se  
mira lejos”.

José Ortega y Gasset.

“Try not. Do or do not. There is no try”.

Yoda



## Agradecimientos

A Dios, por absolutamente todo.

A mi amada Alma Mater: la Universidad Nacional de Colombia, porque en ella y gracias a ella he vivido los mejores momentos de mi vida. Agradezco especialmente al Consejo de la Facultad de Ciencias (por la beca Auxiliar Docente), al Consejo de la Sede Bogotá (por la beca Asistente Docente), a la Dirección Académica (por la figura de estudiante auxiliar en los Grupos de Estudio Autónomo), a la División de Investigación -DIB- (por la financiación del proyecto “Uso de la oxidación catalítica del acetaldehído para la epoxidación de aceites vegetales” con código HERMES 36037) y al Jardín Infantil (por el cuidado de mi hija). Sin las ayudas mencionadas, mis estudios de maestría y los innumerables aprendizajes de allí derivados no se habrían dado.

A mis papás y mis hermanos, por haberme permitido crecer en un entorno en el que tuve la oportunidad de elegir y de construir el camino que me ha permitido ser quien soy. También a mi hija Verónica por sonreír, gatear, jugar, balbucear, interactuar de esa manera tan única con el mundo y enseñarme a vivir con el rol que más intensidad ha dado a mi recorrido.

A Natu, por enseñarme que el amor solo tiene como condición la incondicionalidad.

A mis amigos (algunos ya de antaño), o a quienes sin un título tan grueso sencillamente dejaron que el universo los pusiera allí con el detalle justo en el momento exacto que ha aportado invaluablemente a mi vida. Entre ellos se cuentan Paris, Lilu, July Paty, Mots, Vera Paez, Checho, Pontoni. Agradezco profundamente a Ernejto (Néstor Bello) pues sin su tiempo, esfuerzo, paciencia, conocimiento, críticas constructivas y sus grandes aportes no habría sido posible este documento tal y como se presenta.

A los estudiantes, quienes creyeron aprender química conmigo sin ser conscientes - quizás-, que fue con ellos con quienes descubrí la dirección en la que el camino es apasionante.

A los laboratoristas del Departamento de Química y a mis colegas del Laboratorio de Catálisis Heterogénea (LCH), por toda la colaboración. Principalmente al profesor Carlos Alexander Trujillo con quien he compartido aciertos y he comprendido que en los desaciertos propios y ajenos se pueden ver solo los aspectos negativos, o se pueden ver oportunidades y aprendizajes. También a Luisa por las ideas, los aportes y el incansable trabajo hombro a hombro para no dejar que el barco naufragara.

A la empresa Belcorp, por darme la oportunidad de vincularme a su equipo de científicos y con ello permitirme concluir este trabajo.

Finalmente, a Ruth, por enseñarme con tu temprana partida a cuestionar en el día a día el significado de lo que es relevante y lo que no. Que Dios te tenga en la gloria.



## Resumen

En esta tesis de maestría se presentan los resultados de la epoxidación de algunos aceites vegetales empleando como agente epoxidante ácido peracético no acuoso (obtenido por oxidación catalítica del acetaldehído en un solvente orgánico).

En el caso del aceite de soya, los estudios realizados muestran que, bajo la epoxidación aquí propuesta, se lograron valores del 93,6%; 80,0% y 74,9% en términos de conversión, selectividad y rendimiento de reacción, respectivamente. Estos valores son similares a los alcanzados cuando el aceite epoxidado proviene de la reacción del aceite vegetal con ácido peracético acuoso producido por acetilación del peróxido de hidrógeno.

Independientemente de la procedencia del ácido peracético, las reacciones (principal y colateral) de este con el aceite son las mismas. Por lo tanto, se plantea que la presencia de sustancias ácidas, fuertes o débiles, tiene una influencia importante en la reacción colateral de apertura de los epóxidos, y como consecuencia de ello su presencia debe ser controlada.

Por lo anterior se propone que para mejorar el desempeño de la epoxidación, las sustancias ácidas deben evitarse o utilizarse en las menores cantidades posibles.

**Palabras clave:** epoxidación de aceites, aceite epoxidado, ácido peracético, oxidación catalítica de acetaldehído.

## Abstract

The results of the epoxidation of some vegetable oils using non-aqueous peracetic acid as epoxidizing agent (obtained by catalytic oxidation of acetaldehyde in an organic solvent) are presented in this master's thesis.

In the case of soybean oil, the studies carried out show that under the epoxidation proposed here, values of 93,6%; 80,0% and 74,9% were reached in terms of conversion, selectivity and reaction yield respectively. These values are similar to those achieved when the epoxidized oil comes from the reaction of vegetable oil with aqueous peracetic acid produced by acetylation of hydrogen peroxide.

Regardless of the origin of the peracetic acid, its reactions (main and collateral) with the oil are the same. Therefore, it is suggested that the presence of acidic substances - strong or weak-, has an important influence on the collateral reaction of epoxide's opening, and for that reason, their presence must be controlled.

For that reason it is proposed that, in order to improve the performance of epoxidation, acidic substances should be avoided or used in the smallest possible quantities.

**Keywords:** oils epoxidation, epoxidized oil, peracetic acid, acetaldehyde catalytic oxidation.

# Contenido

	Pág.
<b>Resumen</b> .....	<b>IX</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>X</b>
<b>Lista de figuras</b> .....	<b>XIII</b>
<b>Lista de tablas</b> .....	<b>XVI</b>
<b>Lista de esquemas</b> .....	<b>XVIII</b>
<b>Lista de Símbolos y abreviaturas</b> .....	<b>XIX</b>
<b>Introducción</b> .....	<b>1</b>
<b>1. Capítulo 1: Revisión bibliográfica</b> .....	<b>3</b>
1.1 Aceite vegetal epoxidado: Usos y conceptos relacionados .....	3
1.1.1 Aceites vegetales .....	3
1.1.2 Aceite vegetal epoxidado .....	6
1.2 Epoxidación de aceites: revisión bibliográfica y limitaciones.....	9
1.2.1 Reacción de epoxidación .....	9
1.2.2 Limitaciones por reacciones colaterales .....	13
1.2.3 Limitaciones por transferencia de masa. ....	15
1.3 Ácido peracético obtenido por oxidación de acetaldehído.....	16
1.3.1 Condiciones generales reportadas .....	16
1.3.2 Serie de reacciones asociadas.....	18
<b>2. Capítulo 2: Materiales y métodos experimentales</b> .....	<b>23</b>
2.1 Reactivos.....	23
2.2 Equipos empleados en las caracterizaciones. ....	25
2.3 Soluciones .....	26
2.4 Montajes y procedimientos experimentales empleados .....	31
2.4.1 Oxidación de acetaldehído.....	31
2.4.2 Epoxidación de aceites .....	33
2.5 Métodos de cuantificación. ....	36
2.6 Cálculos asociados a los métodos de cuantificación.....	43
2.7 Conclusión parcial. ....	44
<b>3. Capítulo 3: Oxidación de acetaldehído</b> .....	<b>45</b>
3.1 Consideraciones conceptuales previas.....	45
3.1.1 Diseño factorial. ....	45

---

3.1.2	Mecanismo asociado y deducción de la ley de velocidad. ....	46
3.1.3	Ecuaciones empleadas.....	51
3.2	Estudio del efecto del solvente y el catalizador mediante la selección del mejor sistema homogéneo.....	52
3.3	Estudio del efecto de la presión y la temperatura mediante diseño factorial. ....	57
3.4	Estudio del efecto de la concentración de acetaldehído y de catalizador mediante la cinética de la oxidación del acetaldehído. ....	60
3.5	Conclusiones parciales.....	66
3.6	Perspectiva parcial. ....	66
<b>4.</b>	<b>Capítulo 4: Epoxidación de aceites vegetales .....</b>	<b>69</b>
4.1	Estudio de condiciones para la reacción de epoxidación de aceite de soya. ....	69
4.1.1	Efecto de la agitación.....	69
4.1.2	Efecto de la temperatura.....	71
4.1.3	Efecto del solvente. ....	73
4.1.4	Efecto de concentraciones y relación molar. ....	75
4.2	Contraste entre la epoxidación producida con ácido peracético proveniente de la oxidación catalítica del acetaldehído y la epoxidación tradicional de aceites vegetales. ....	78
4.2.1	Contraste entre metodologías de epoxidación. ....	78
4.2.2	Identificación de la reacción colateral que ocurre en la epoxidación producida con ácido peracético proveniente de la oxidación catalítica del acetaldehído. ....	80
4.2.3	Papel del agua en la reacción de epoxidación de aceites vegetales. ....	86
4.3	Comparación de la epoxidación producida con ácido peracético proveniente de la oxidación catalítica del acetaldehído para diferentes aceites vegetales. ....	90
4.4	Conclusiones parciales.....	91
4.5	Perspectivas parciales.....	92
<b>5.</b>	<b>Conclusiones y perspectivas .....</b>	<b>95</b>
5.1	Conclusiones.....	95
5.2	Perspectivas.....	95
<b>A.</b>	<b>Anexo: Caracterizaciones espectroscópicas.....</b>	<b>97</b>
	<b>Bibliografía .....</b>	<b>115</b>

## Lista de figuras

	Pág.
<b>Figura 1-1.</b> Producción mundial de grasas y de aceites vegetales.....	3
<b>Figura 1-2.</b> Estructura general de un triglicérido. ....	4
<b>Figura 1-3.</b> Ejemplo de triglicérido. ....	5
<b>Figura 1-4.</b> Centros reactivos de un triglicérido.....	6
<b>Figura 1-5.</b> Consumo global de plastificantes en 2014. ....	8
<b>Figura 1-6.</b> Relación experimental entre el índice de yodo y el contenido de oxígeno oxirano en función del tiempo. ....	14
<b>Figura 1-7.</b> Comportamientos esperados para el índice de yodo y el contenido de oxígeno oxirano en función del tiempo. ....	14
<b>Figura 1-8.</b> Consumo de oxígeno en función del tiempo empleando distintos catalizadores en la reacción de oxidación del acetaldehído.....	18
<b>Figura 1-9.</b> Composición de la mezcla de reacción de oxidación de acetaldehído en función del tiempo. ....	20
<b>Figura 2-1.</b> Reacción química asociada a la estandarización de hidróxido de sodio. ....	28
<b>Figura 2-2.</b> Reacción química asociada a la estandarización del ácido bromhídrico. ....	29
<b>Figura 2-3.</b> Reacciones químicas asociadas a la obtención de $\text{Fe}(\text{acac})_3$ .....	30
<b>Figura 2-4.</b> Montaje empleado para la reacción de oxidación del acetaldehído. ....	32
<b>Figura 2-5.</b> Montaje utilizado para la reacción de epoxidación de aceites vegetales.....	34
<b>Figura 2-6.</b> Curva de titulación experimental de una mezcla de ácidos acético y peracético.....	37
<b>Figura 2-7.</b> Reacción colateral entre el acetaldehído remanente y el ácido peracético formado.....	38
<b>Figura 2-8.</b> Reacción colateral de dismutación del ácido peracético. ....	38
<b>Figura 2-9.</b> Reacciones asociadas a la determinación del índice de yodo en un aceite vegetal. ....	40
<b>Figura 2-10.</b> Reacciones asociadas a la determinación del número de hidroxilo en un aceite vegetal. ....	41
<b>Figura 2-11.</b> Reacciones asociadas a la determinación del contenido de oxígeno oxirano en un aceite epoxidado. ....	42
<b>Figura 3-1.</b> Solubilidad de oxígeno en diferentes solventes orgánicos. ....	52
<b>Figura 3-2.</b> Distribución de productos para la reacción de oxidación de acetaldehído en metiletilcetona. ....	54
<b>Figura 3-3.</b> Distribución de productos para la reacción de oxidación de acetaldehído en acetona. ....	54

<b>Figura 3-4.</b> Resultados del diseño factorial completo del sistema acetona-cloruro de cobalto (II) hexahidratado.....	58
<b>Figura 3-5.</b> Influencia de los factores estudiados para el sistema catalítico acetona-cloruro de cobalto(II) en el rendimiento hacia ácido peracético de la reacción de oxidación del acetaldehído.....	59
<b>Figura 3-6.</b> Estimación de los porcentajes de contribución de los factores propios del diseño factorial completo del sistema catalítico acetona-cloruro de cobalto(II) en la obtención de ácido peracético.....	59
<b>Figura 3-7.</b> Concentración de ácido peracético obtenido en función del tiempo para soluciones con diferentes concentraciones iniciales de catalizador.....	61
<b>Figura 3-8.</b> Efecto de la concentración inicial del catalizador en la velocidad inicial de la reacción para el sistema catalítico acetona-cloruro de cobalto(II). ....	62
<b>Figura 3-9.</b> Concentración de ácido peracético obtenido en función del tiempo para soluciones con diferentes concentraciones iniciales de acetaldehído. ....	63
<b>Figura 3-10.</b> Efecto de la concentración inicial del acetaldehído en la velocidad inicial de la reacción para el sistema catalítico acetona-Cloruro de cobalto(II). ....	64
<b>Figura 4-1.</b> Efecto de la agitación en la reacción de epoxidación de aceite de soya.	
<b>Figura 4-2.</b> Efecto de la temperatura en la reacción de epoxidación de aceite de soya. .	71
<b>Figura 4-3.</b> Desempeño de la reacción de epoxidación de aceite a diferentes temperaturas.....	72
<b>Figura 4-4.</b> Desempeño de la reacción de epoxidación empleando diferentes solventes	74
<b>Figura 4-5.</b> Estimación del efecto de los factores propios del diseño factorial completo (definidos en la tabla 4-1) para la epoxidación de aceite de soya.....	76
<b>Figura 4-6.</b> Impacto de la concentración de ácido peracético y de adiciones sucesivas en la reacción de epoxidación de aceite de soya. ....	77
<b>Figura 4-7.</b> Contraste entre los mejores ensayos de epoxidación tradicional (reportados en la tabla 4-2) y el mejor ensayo de epoxidación alternativa propuesta en esta tesis (reportado en la figura 4-6).....	79
<b>Figura 4-8.</b> Adición de ácido sulfúrico (1,5 % p/p con respecto a la cantidad de aceite) en la reacción de epoxidación de aceite de soya. ....	87
<b>Figura 4-9.</b> Efecto de la adición de agua en la reacción de epoxidación de aceite de soya. ....	88
<b>Figura 4-10.</b> Comparación de la epoxidación producida con ácido peracético proveniente de la oxidación catalítica del acetaldehído para diferentes aceites vegetales.....	90



## Lista de tablas

	Pág.
<b>Tabla 1-1.</b> Usos industriales de algunos aceites vegetales.....	4
<b>Tabla 1-2.</b> Composición de diferentes grasas y aceites.....	6
<b>Tabla 1-3.</b> Revisión bibliográfica de la epoxidación de algunos aceites vegetales. ....	11
<b>Tabla 1-4.</b> Revisión bibliográfica para la oxidación del acetaldehído a ácido peracético en solución orgánica. ....	17
<b>Tabla 2-1.</b> Sustancias empleadas en la ejecución de la fase experimental del trabajo de investigación. ....	25
<b>Tabla 3-1.</b> Solubilidad experimental de O <sub>2</sub> en distintos solventes a 10 °C .....	53
<b>Tabla 3-2.</b> Solubilidad a 10 °C de varios compuestos comerciales a base de metales de transición en los solventes orgánicos reportados en la figura 3-1.....	53
<b>Tabla 3-3.</b> Potenciales de oxidación estándar en solución acuosa acidificada para algunos metales a 25 °C.....	55
<b>Tabla 3-4.</b> Matriz de experimentos para un diseño factorial completo 2 <sup>3</sup> aplicado a la reacción de oxidación del acetaldehído.....	57
<b>Tabla 3-5.</b> Conversión, selectividad y rendimiento obtenidos una vez transcurridos 25 minutos de reacción de oxidación de acetaldehído bajo las condiciones reportadas en la Figura 3-6. ....	61
<b>Tabla 3-6.</b> Conversión, selectividad y rendimiento obtenidos una vez transcurridos 30 minutos de reacción de oxidación de acetaldehído bajo las condiciones reportadas en la Figura 3-8. ....	63
<b>Tabla 3-7.</b> Comparación de los órdenes de reacción (respecto al acetaldehído y al catalizador) entre los valores reportados en literatura y los hallados experimentalmente. ....	65
<b>Tabla 4-1.</b> Matriz de experimentos para un diseño factorial completo 2 <sup>3</sup> aplicado a la reacción de epoxidación de aceite de soya y resultados obtenidos después de dos horas .....	75
<b>Tabla 4-2.</b> Condiciones experimentales para ensayos de epoxidación con los mejores resultados encontrados en literatura. ....	78
<b>Tabla 4-3.</b> Valores de índice de yodo y % de oxirano asociados a los resultados mostrados en la figura 4-7.....	79
<b>Tabla 4-4.</b> Ubicación de los espectros RMN <sup>13</sup> C, RMN <sup>1</sup> H y FT-IR para los diferentes aceites epoxidados y sin epoxidar.....	81



---

<b>Tabla 4-5.</b> Asignaciones de los desplazamientos químicos de $^{13}\text{C}$ - RMN para los espectros mostrados en las figuras A3 a A7.....	82
<b>Tabla 4-6.</b> Asignaciones de los desplazamientos químicos de $^1\text{H}$ - RMN para los espectros mostrados en las figuras A8 a A12.....	82
<b>Tabla 4-7.</b> Asignaciones de las vibraciones registradas en IR para los espectros mostrados en las figuras A13 a A17. ....	83
<b>Tabla 4-8.</b> Número de hidroxilo para los aceites epoxidados y sin epoxidar reportados en la tabla 4-4. ....	85
<b>Tabla 4-9.</b> Índice de yodo de partida y selectividad obtenida en la epoxidación de los diferentes aceites vegetales reportados en la figura 4-10.....	91

## Lista de esquemas

	Pág.
<b>Esquema 1-1.</b> Ejemplo de epoxidación de un triglicérido.....	7
<b>Esquema 1-2.</b> Síntesis de poliuretano preparado a partir de aceite epoxidado. ....	9
<b>Esquema 1-3.</b> Mecanismo de reacción de la epoxidación de un compuesto insaturado empleando un ácido percarboxílico.....	12
<b>Esquema 1-4.</b> Reacciones colaterales de degradación del anillo oxirano en el proceso convencional de epoxidación <i>in situ</i> (con $H_2O_2/H^+$ ) .....	13
<b>Esquema 1-5.</b> Ataque nucleofílico sobre un epóxido catalizado por un ácido. ....	15
<b>Esquema 1-6.</b> Reacciones y fases involucradas en la epoxidación del aceite empleando ácido peracético acuoso formado <i>in situ</i> .. ....	16
<b>Esquema 1-7.</b> Ácido peracético obtenido producto de la oxidación de acetaldehído. ....	16
<b>Esquema 1-8.</b> Serie de reacciones propuestas por Bawn et al para la formación del ácido peracético. ....	19
<b>Esquema 2-1.</b> Procedimiento para un ensayo de oxidación de acetaldehído. ....	33
<b>Esquema 2-2.</b> Procedimiento para un ensayo de epoxidación de un aceite vegetal. ....	35
<b>Esquema 3-1.</b> Mecanismo propuesto para la oxidación del acetaldehído con oxígeno molecular. ....	47
<b>Esquema 4-1.</b> Mecanismo propuesto por Kwart et al para la epoxidación de alquenos empleando especies 1,3-dipolares.....	73
<b>Esquema 4-2.</b> Rearreglo epóxido-cetona (Meinwald) catalizado por metales que actúan como ácidos de Lewis.....	84

# Lista de Símbolos y Abreviaturas

## Símbolos con letras griegas

Símbolo	Término
$\delta$	Desplazamiento químico
$\bar{\nu}$	Número de onda.

## Abreviaturas

Abreviatura	Término
[A]	Concentración de acetaldehído
AA	Ácido acético
AC	Concentración de aceite
AcH	Acetaldehido
APA	Ácido peracético
A-L	Ácido de Lewis
%C	Porcentaje de conversión
FT-IR	Infrarrojo con transformada de Fourier
I	Insoluble
I.Y	Índice de Yodo
L	Ligeramente soluble
LCH	Laboratorio de Catálisis Heterogénea
MPA	Monoperacetato de Acetaldehido
NR	No reporta

<b>Abreviatura</b>	<b>Término</b>
#OH	Número de hidroxilo
%O.O	Contenido de oxígeno oxirano
P	Presión
POT	Peróxidos orgánicos totales
PVC	Policloruro de vinilo
R	Relación molar ácido peracético:insaturaciones
RMN	Resonancia magnética nuclear
rpm	Revoluciones por minute
S	Soluble
%S	Porcentaje de selectividad
T	Temperatura

# Introducción

La epoxidación de los triglicéridos presentes en los aceites vegetales comerciales con ácido peracético es una reacción de importancia comercial, pues debido a las diferentes aplicaciones del aceite epoxidado obtenido, su producción mundial se estima en  $2 \times 10^5$  toneladas/año [1].

En la actualidad, la epoxidación de aceites vegetales se lleva a cabo con ácido peracético acuoso (obtenido por acetilación del peróxido de hidrógeno), lo cual limitaría la cinética de la reacción por transferencia de masa entre las dos fases inmiscibles más que por interacciones químicas (lo que influye en el tiempo de reacción). Además, en el proceso se favorecen reacciones de apertura del epóxido obtenido (lo que influye en el rendimiento).

En este trabajo se propone obtener aceite vegetal epoxidado empleando en el proceso uno o más peróxidos obtenidos de la oxidación catalítica del acetaldehído en solución orgánica, y determinar si los inconvenientes asociados a la obtención tradicional de aceites vegetales epoxidados se pueden disminuir.

Con tal fin, en el capítulo 1 se encuentra la revisión bibliográfica del tema la cual abarca algunos documentos de propiedad intelectual, artículos científicos, tesis de posgrado y libros publicados en el lapso de 1916 hasta el año 2018. La revisión resume tanto ventajas como desventajas de las diferentes tecnologías empleadas en la epoxidación de aceites vegetales y con base en esa información se propone una alternativa tecnológica que, desde el conocimiento del autor, no ha sido estudiada a profundidad.

En el capítulo 2 se busca establecer las metodologías de análisis de los materiales de partida y los productos tanto de la reacción de oxidación de acetaldehído como de la reacción de epoxidación de aceites.

En el capítulo 3 se muestra el estudio y la selección del solvente, catalizador, rango de temperatura, rango de presión y proporciones de reactivos que dan lugar a la oxidación del acetaldehído con alta selectividad hacia ácido peracético.

En el capítulo 4 se describe la evaluación y selección del rango de agitación, el rango de temperatura, y la proporción de reactivos que, empleando el ácido peracético obtenido por la oxidación catalítica del acetaldehído, dan lugar a la epoxidación de aceite de soya. Este capítulo también muestra la epoxidación de otros aceites vegetales comerciales. Adicionalmente se comparan, en cuanto a rendimiento y tiempo de reacción, la epoxidación tradicional de aceite de soya con la epoxidación propuesta en este trabajo.

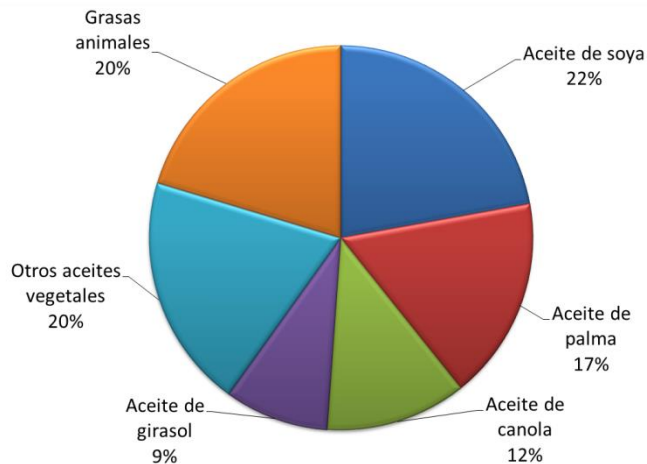
Finalmente, en el capítulo 5 se resaltan las conclusiones y perspectivas que ofrece el trabajo realizado.

# 1. Capítulo: Revisión bibliográfica

## 1.1 Aceite vegetal epoxidado: Usos y conceptos relacionados

### 1.1.1 Aceites vegetales

Los aceites vegetales son sustancias que provienen de fuentes renovables (plantas), siendo las cuatro de mayor producción la soya, la palma, la canola y el girasol en ese orden [1], tal y como se muestra en la figura 1-1.



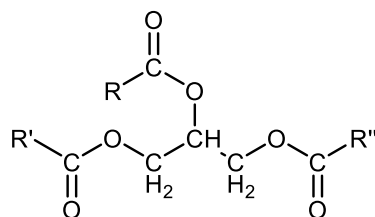
**Figura 1-1.** Producción mundial de grasas y de aceites vegetales. Adaptado de [2]

Si bien la industria alimentaria es la que más demanda aceites vegetales, año tras año el consumo proveniente de sectores que no están ligados a la nutrición ha presentado un crecimiento significativo llegando a ocupar un 24% de la demanda [3]. La industria química ha generado diversas aplicaciones dependiendo de la fuente del aceite, tal y como se muestra en la tabla 1-1.

MATERIA PRIMA	PRODUCTO	APLICACIÓN
Aceite de soya	Epóxidos	Estabilizantes y plastificantes
Aceite de canola	Ésteres y amidas de ácidos grasos	Lubricantes
Aceite de linaza	Aceite de linaza polimerizado	Polímeros sintéticos
Aceites de soya y de castor	Aceites polimerizados	Pinturas tipo esmalte
Aceites de soya, girasol, linaza y de castor	Ácidos dicarboxílicos y polioles	Poliamidas, poliésteres, resinas y poliuretanos

**Tabla 1-1.** Usos industriales de algunos aceites vegetales. Adaptado de [3].

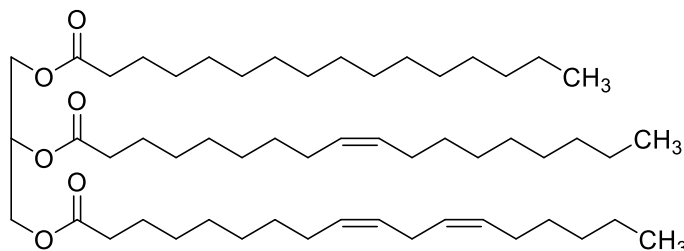
Desde el punto de vista químico, los aceites vegetales están constituidos principalmente por triglicéridos, que son el producto resultante de la esterificación del glicerol con tres ácidos grasos (Figura 1-2). Generalmente, estos ácidos grasos tienen longitud de cadena entre 12 y 18 átomos de carbono, siendo 16 y 18 los valores más comunes.



**Figura 1-2.** Estructura general de un triglicérido. Basado en [4]

Los ácidos grasos pueden ser esterificados en los tres grupos enzimáticamente no equivalentes del glicerol, esto da lugar a un gran número de combinaciones y permutaciones y por ello la estructura química de un triglicérido puede llegar a ser compleja. La figura 1-3 muestra un triglicérido constituido por ácido palmítico (16 carbonos, sin insaturaciones), ácido oleico (18 carbonos, una insaturación) y ácido linoleico (18 carbonos, dos insaturaciones)





**Figura 1-3.** Ejemplo de triglicérido. Adaptado de [3]

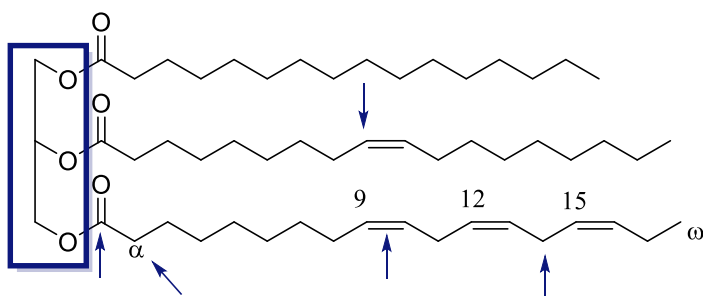
Como se muestra en la tabla 1-2, las fuentes animales producen mayoritariamente ácidos grasos saturados, mientras que las fuentes vegetales producen generalmente ácidos grasos insaturados. También es notorio que a mayor proporción de ácidos grasos insaturados, mayor es el índice de yodo (I.Y) por lo cual dicho valor es una medida del grado de insaturaciones presente en un aceite. Vale la pena resaltar que independientemente del número de insaturaciones presentes en un ácido graso de origen vegetal, la estereoquímica *cis* predomina[4].

Tipo de grasa/aceite	Composición de ácidos grasos en %p/p (X:Y, donde X es el número de átomos de carbono y Y es el número de dobles enlaces)					Índice de yodo (g I <sub>2</sub> /100 g)
	Palmítico (C16:0)	Esteárico (C18:0)	Oleico (C18:1)	Linoleico (C18:2)	Linolénico (C18:3)	
<b>Soya</b>	11,0	4,0	23,4	53,3	7,8	117-143
<b>Palma</b>	42,8	4,2	40,5	10,1	-	44-58
<b>Canola</b>	4,1	1,8	60,9	21,0	8,8	110-126
<b>Girasol</b>	5,2	2,7	37,2	53,8	1,0	110-143
<b>Cebo</b>	27,0	7,0	48,0	2,0	-	35-48
<b>Manteca</b>	26,0	11,0	44,0	11,0	-	45-75
<b>Mantequilla</b>	26,0	11,0	28,0	2,0	-	29-41
<b>Maní</b>	11,4	2,4	48,3	31,9	-	80-106
<b>Algodón</b>	21,6	2,6	18,6	54,4	0,7	90-119
<b>Coco</b>	9,8	3,0	6,9	2,2	-	6-11
<b>Palma (semilla)</b>	8,8	2,4	13,6	1,1	-	14-24
<b>Oliva</b>	13,7	2,5	71,1	10,0	0,6	75-94

<b>Maíz</b>	10,9	2,0	25,4	59,6	1,2	102-130
<b>Linaza</b>	5,5	3,5	19,1	15,3	56,6	168-204
<b>Sésamo</b>	9,0	6,0	41,0	43,0	1,0	103-116
<b>Castor</b>	1,5	0,5	5,0	4,0	0,5	82-88

**Tabla 1-2.** Composición de diferentes grasas y aceites. Adaptado de [5]

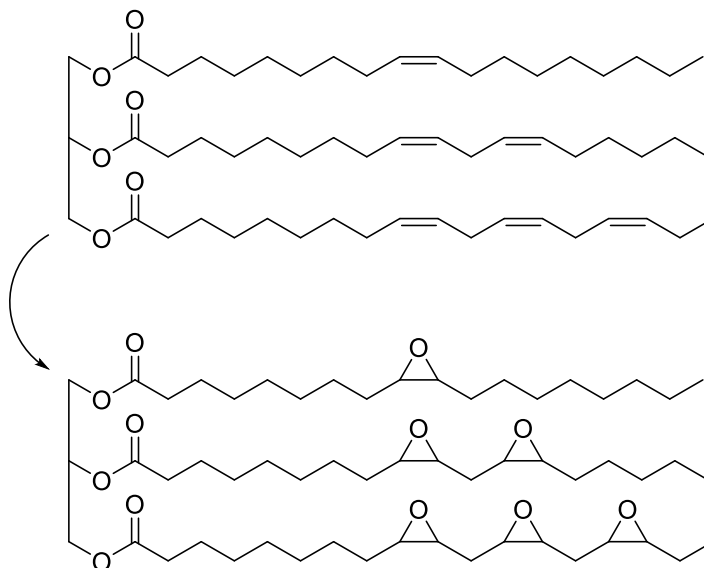
A pesar de la diversidad de puntos reactivos en un triglicérido (Figura 1-4), la mayoría de los productos comercialmente útiles desarrollados a base de aceites vegetales se basan en reacciones que involucran el grupo carboxilo (> 90%), mientras que las reacciones que involucran los dobles enlaces presentes en las cadenas de ácidos grasos representan menos del 10% [4]. Sin embargo, es la reactividad de los dobles enlaces en la cual se basa el trabajo de investigación presentado en esta tesis.



**Figura 1-4.** Centros reactivos de un triglicérido. Adaptada de [5].

### 1.1.2 Aceite vegetal epoxidado

En términos generales, la epoxidación es la formación de un grupo oxirano (éter cíclico de tres miembros), mediante la adición de un átomo de oxígeno a un doble enlace carbono-carbono como se muestra en el esquema 1-1 [3].



**Esquema 1-1.** Ejemplo de epoxidación de un triglicérido. Basado en [3].

La epoxidación de los triglicéridos de aceites vegetales es una reacción de importancia comercial, debido a que los epóxidos de cadena larga obtenidos tienen aplicaciones como estabilizantes de policloruro de vinilo (PVC) [6][7], como plastificantes de polímeros en general y como intermediarios en la síntesis de productos de mayor valor agregado [8].

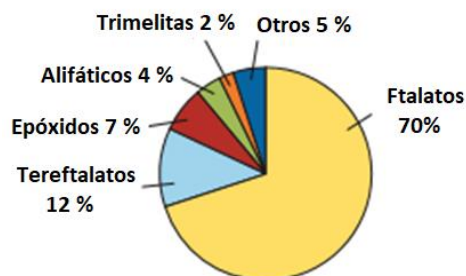
El aceite vegetal epoxidado es catalogado como estabilizante de PVC, pues los grupos epóxido que lo constituyen son muy reactivos y pueden neutralizar cuantitativamente el ácido clorhídrico generado en la descomposición térmica o fotoquímica del PVC, impartiendo a este polímero estabilidad frente al calor y la radiación UV [9] [10].

Por otro lado, el aceite epoxidado se clasifica como plastificante porque está constituido por moléculas de alto punto de ebullición, que cuando se añaden a un polímero presentan compatibilidad e interactúan mediante fuerzas intermoleculares. Lo anterior genera una mezcla homogénea en la que no hay separación de fases y una mejora en las propiedades físicas originales del polímero tales como resistencia, elasticidad y flexibilidad [9].

La eficiencia del aceite epoxidado depende de la cantidad de grupos oxirano presentes en la molécula, los cuales se pueden determinar por medio del contenido de oxígeno

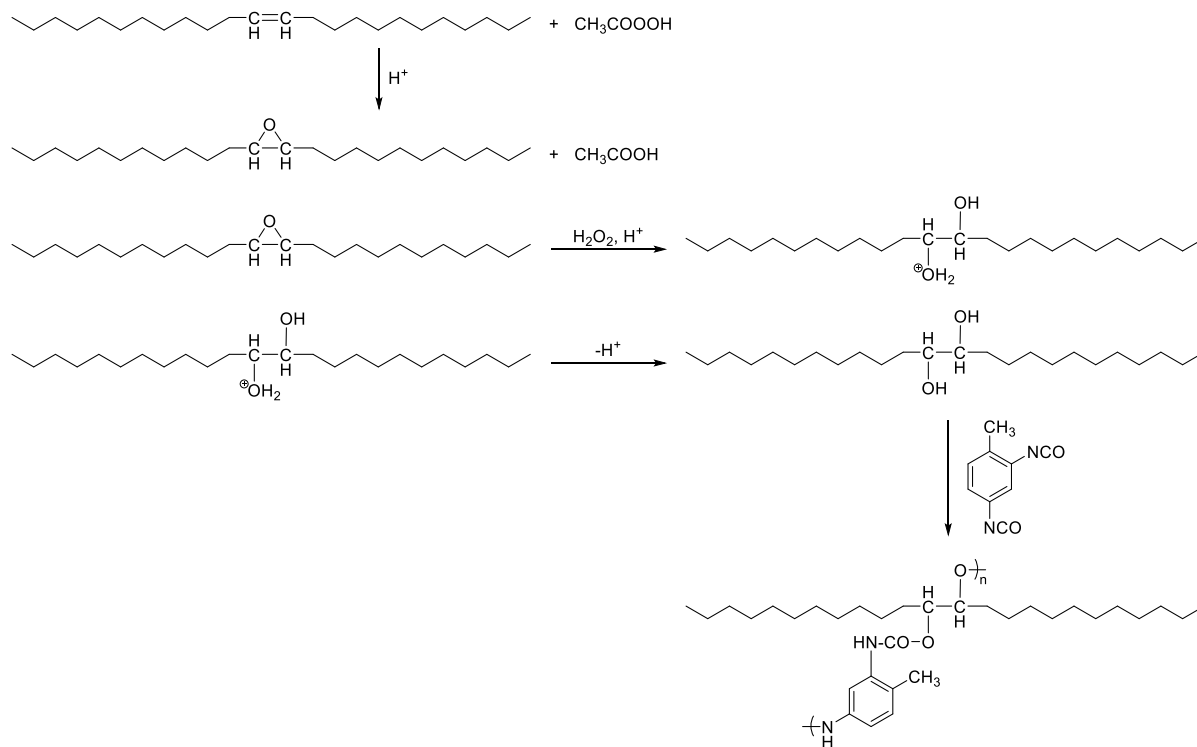
oxirano (%O.O), y cuyo valor máximo esperado se puede predecir desde el índice de yodo de partida [11]. Se sabe que el grado de compatibilidad, estabilidad y eficiencia de un aceite epoxidado aumenta si este posee una elevada pureza, un índice de yodo bajo y un contenido de oxígeno oxirano alto [9]. De manera más concreta, dentro de las especificaciones comerciales para un aceite vegetal epoxidado se encuentra que debe poseer un contenido de oxígeno oxirano de al menos 6,5 y un índice de yodo máximo de 2,5, por lo cual es importante encontrar las condiciones bajo las cuales esas propiedades se puedan lograr [10].

Las propiedades previamente mencionadas con respecto al aceite epoxidado lo hacen un candidato con posibilidad de reemplazar (aunque sea parcialmente) los ftalatos que, si bien son los plastificantes de mayor uso a nivel mundial (Figura 1-5) [12], generan preocupación por cuestiones ambientales (al provenir de una fuente no renovable). También suscitan preocupaciones en lo referente a la salud humana, pues se dice que causan daños al sistema endocrino [13], por lo cual ya han sido prohibidos en varios países europeos [6]. La demanda de plastificantes libres de ftalatos en contacto con comidas y bebidas está en aumento y el aceite epoxidado cumple con el requerimiento de tener una muy baja toxicidad [14].



**Figura 1-5.** Consumo global de plastificantes en 2014. Adaptado de [12]

De otro lado, debido a la reactividad del grupo oxirano (a causa de la tensión que el ciclo experimenta), los aceites epoxidados también son materias primas para producir gran variedad de sustancias, al poder introducir distintas funcionalidades químicas. La introducción de dichas funcionalidades ha permitido obtener espumas de poliuretano como se muestra en el esquema 1-2 [2][8][15].



**Esquema 1-2.** Síntesis de poliuretano preparado a partir de aceite epoxidado. Basado en [8]

## 1.2 Epoxidación de aceites: revisión bibliográfica y limitaciones.

### 1.2.1 Reacción de epoxidación

En la tabla 1-3 se reportan algunos trabajos sobresalientes respecto a las cuatro vías reportadas en literatura para epoxidar aceites vegetales: a) epoxidación con peróxido de hidrógeno catalizada por enzimas; b) epoxidación con peróxidos orgánicos e inorgánicos en presencia de resinas de intercambio ácidas; c) epoxidación con peróxido de hidrógeno catalizada por polioxometalatos y metales de transición; y d) epoxidación con ácidos percarboxílicos en presencia de ácidos fuertes (reacción de Prileschajew).

Sustrato	Oxidante	Catalizador	Condiciones	Solvente	Rendimiento a epóxido
<b>Sistemas catalíticos homogéneos (tecnología d)</b>					
Aceite de canola	CH <sub>3</sub> COOH + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Ácido sulfúrico	65 °C, 6 h	-	66 %
Aceite de semilla de uva	CH <sub>3</sub> COOH + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Ácido sulfúrico	60 °C, 6 h	-	69 %
<b>Lipasas (tecnología a)</b>					
Aceite de soya	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Novozym 435	50°C, 4 h	Tolueno	90 %
Aceite de nuez	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Novozym 435	50°C, 7 h	Tolueno	90 %
Aceite de karanja	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Novozym 435	40°C, 10 h	Tolueno	80 %
<b>Polioxometalatos (tecnología c)</b>					
Aceite de soya	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> ReO <sub>3</sub>	30 °C, 2h	Diclorometano	95 %
Aceite de soya	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	[PW <sub>4</sub> O <sub>24</sub> ] <sup>3-</sup>	80 °C, 2 h	-	80 %
Aceite de soya	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	[PW <sub>4</sub> O <sub>16</sub> ] <sup>3-</sup>	60 °C, 4 h	-	90 %
Aceite de soya	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	{PO <sub>4</sub> [WO(O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> } <sup>1-</sup>	40 °C, 3 h	-	99 %
Aceite de soya	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	{PO <sub>4</sub> [WO(O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> } <sup>1-</sup>	40 °C, 3 h	-	12 %
Aceite de soya	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	{PO <sub>4</sub> [WO(O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> } <sup>1-</sup>	50 °C, 2 h	-	79 %
<b>Sistemas catalíticos heterogéneos (tecnología b)</b>					
Aceite de algodón	CH <sub>3</sub> C(O)OOH	Amberlita IR-120	75 °C, 10 h	-	63 %
Aceite de castor	CH <sub>3</sub> C(O)OOH	Amberlita IR-120	50 °C, 10 h	Benceno	78 %
Aceite de soya	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	80 °C, 10 h	Acetato de etilo	48 %
Aceite de soya	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -SiO <sub>2</sub>	80 °C, 5 h	Acetato de etilo	10 %
Aceite de girasol	TBHP	CoCuAl	110 °C, 4 h	Tolueno	69 %
Aceite de soya	TBHP	MoO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	80 °C, 4 h	Tolueno	16 %

Aceite de soya	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Ti/ SiO <sub>2</sub> Amorfo	90 °C, 54 h	Terc-Butanol	87 %
Aceite de soya	TBHP	Meso-Ts-1	80 °C, 4 h	Tolueno	11 %
Aceite de soya	TBHP	Meso-Ti-MCM-41	60 °C, 24 h	Acetato de etilo	14 %
Aceite de soya	TBHP	Meso-Ti-HMS	60 °C, 24 h	Acetato de etilo	22 %

**Tabla 1-3.** Revisión bibliográfica de la epoxidación de algunos aceites vegetales. Basada en [5].

El uso de enzimas en la epoxidación de aceites (tecnología a) tiene como ventajas unas condiciones suaves de reacción (temperaturas moderadas, pH neutro), altas conversiones, reducción de las reacciones colaterales y por ende altas regio y estéreo selectividades. A pesar de la clara superioridad del método enzimático, este presenta como inconveniente la desactivación total del catalizador después de una corrida lo cual, considerando el alto costo de las enzimas, hace inviable su aplicación industrial [4].

Las resinas de intercambio empleadas como catalizadores heterogéneos (tecnología b) tienen como ventaja su fácil separación del medio de reacción y su recuperación, sin embargo, se desgastan mecánicamente, se hinchan o poseen puntos calientes [2]. Asimismo, esta tecnología implica el uso de solventes, altas temperaturas y tiempos prolongados de reacción como se puede apreciar en la tabla 1-3.

La epoxidación con polioxometalatos y/o con metales de transición (tecnología c) ofrece un amplio campo de búsqueda e investigación dado que esta tecnología ha permitido obtener los mejores rendimientos de reacción en los menores tiempos, en ausencia de solventes y a temperaturas moderadas. A pesar de estas ventajas, a nivel industrial la producción de epóxidos se realiza con ácido perfórmico o ácido peracético (APA) en presencia de ácido sulfúrico (tecnología d), debido a que la obtención de los catalizadores propios de la tecnología c usualmente implica bastantes etapas sintéticas, lo cual se traduce en tiempos prolongados y costos elevados.

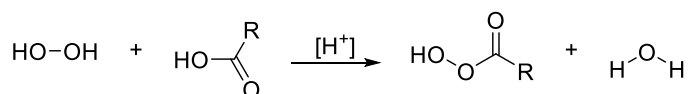
El primer reporte de la reacción de Prileschajew aplicada a aceites vegetales fue dado a conocer por Findley [16]. La epoxidación de aceites vegetales empleando la tecnología d a nivel industrial, implica la reacción de las insaturaciones del aceite con un ácido

percarboxílico (generalmente peracético) generado *in situ*. Esto se da debido a que la reacción de preformado del ácido percarboxílico de más amplio uso (ácido peracético) y posterior epoxidación toma en promedio 8 horas, mientras que la reacción *in situ* toma en promedio 4 horas [11].

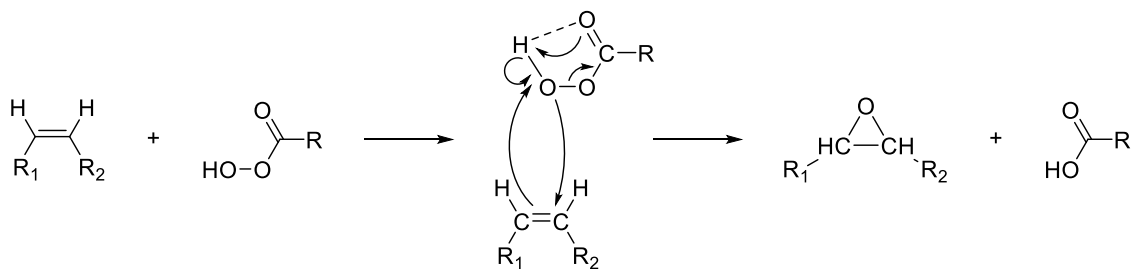
La formación *in situ* del perácido requiere de una temperatura isotérmica entre 50 °C y 100 °C, una agitación mecánica entre 70 rpm y 1800 rpm, así como la adición controlada de peróxido de hidrógeno [2]. Como solventes para la epoxidación se usan tolueno, acetato de etilo, benceno y diclorometano en ese orden. El aceite es la sustancia presente en mayor cantidad en el medio de reacción, seguida del solvente, el peróxido de hidrógeno, el ácido carboxílico y el catalizador [2][4][6]. Es común encontrar en diversos reportes de literatura una proporción ya definida de 2 moles de peróxido de hidrógeno y 0,5 moles de ácido acético por cada mol de insaturación y un 2 % en peso de ácido sulfúrico [11][17][34][35].

En la reacción *in situ*, el peróxido de hidrógeno reacciona con ácido acético (AA) o fórmico en presencia de un ácido mineral como catalizador (reacción (A) en el esquema 1-3) generando ácido peracético en la fase acuosa.

(A)



(B)



**Esquema 1-3.** Mecanismo de reacción de la epoxidación de un compuesto insaturado empleando un ácido percarboxílico. Adaptado de [13]

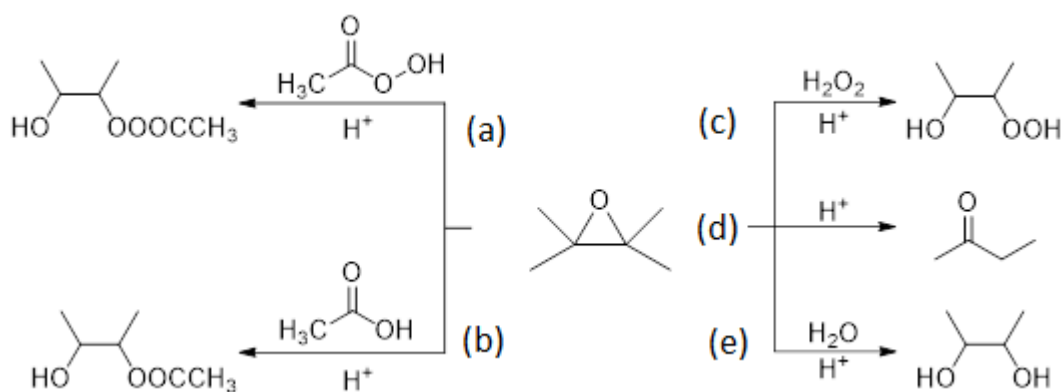
Posteriormente el ácido percarboxílico migra al aceite y reacciona con las insaturaciones (reacción (B) en el esquema 1-3) siguiendo un mecanismo concertado el cual muestra que la reacción es estequiométrica, no da cuenta del uso de catalizador alguno [4] y es altamente exotérmica (-55 kcal/mol de insaturación) [6]. Dado que se trata de una



reacción molecular que transcurre a través de un mecanismo concertado y que los dobles enlaces de aceites vegetales poseen estereoquímica *cis*, puede afirmarse que los epóxidos producidos tendrán, igualmente, una estereoquímica *cis* [5].

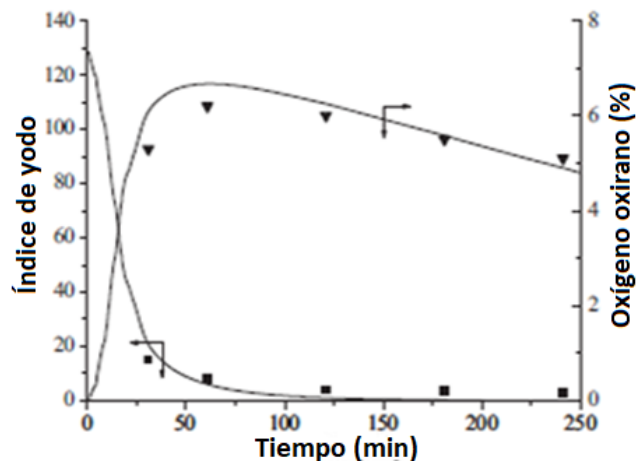
## 1.2.2 Limitaciones por reacciones colaterales

El uso de ácidos minerales fuertes como el sulfúrico presenta grandes desventajas como la corrosión del reactor o su separación del producto final [2], además de iniciar reacciones de apertura del anillo oxirano en presencia de los distintos reactivos y productos, como el ácido carboxílico precursor, o el agua (esquema 1-4) [5][6][11][13][14][15].

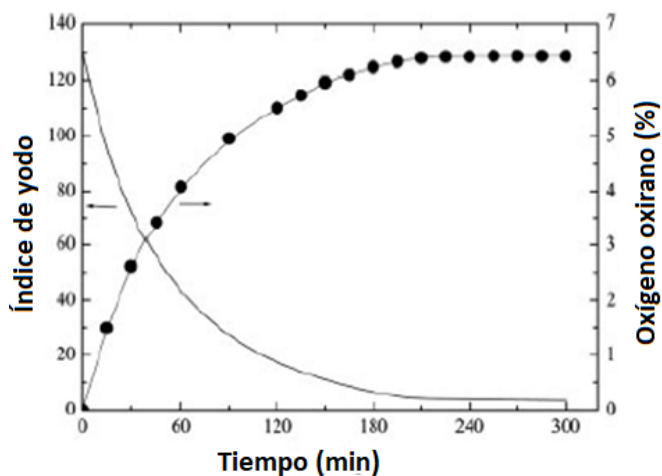


**Esquema 1-4.** Reacciones colaterales de degradación del anillo oxirano en el proceso convencional de epoxidación *in situ* (con  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}^+$ ). Adaptado de [5]

Dichas reacciones son indeseables pues disminuyen la selectividad de la reacción, lo cual permitiría explicar por qué, en general, los rendimientos obtenidos cuando se emplea ácido sulfúrico no son mayores al 70%, o por qué la reacción llega hasta un punto máximo de contenido de oxígeno oxirano y luego este disminuye en una reacción de degradación que consume el epóxido previamente formado (Figura 1-6). En ausencia de reacciones colaterales de apertura, se esperaría que el contenido de oxígeno oxirano se mantuviera en un punto de máximo rendimiento una vez el índice de yodo indique que se han consumido todos los dobles enlaces del aceite de partida (figura 1-7).

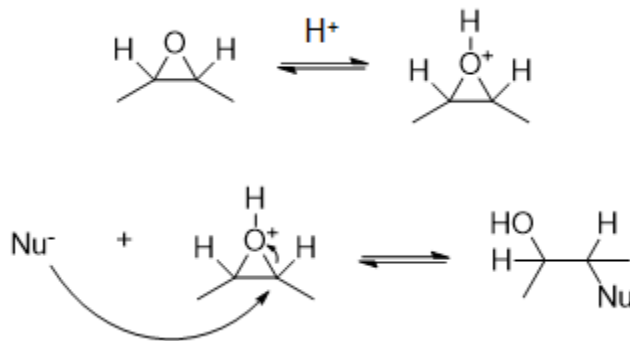


**Figura 1-6.** Relación experimental entre el índice de yodo y el contenido de oxígeno oxirano en función del tiempo. Adaptado de [6]



**Figura 1-7.** Comportamientos esperados para el índice de yodo y el contenido de oxígeno oxirano en función del tiempo. Adaptada de [11]

El mecanismo que pone en evidencia que la presencia de un ácido fuerte en el medio no es conveniente ya que favorece reacciones colaterales, se muestra en el esquema 1-5. De tal mecanismo puede entenderse por qué altas temperaturas o altas concentraciones de ácido son nocivas para la reacción [17].

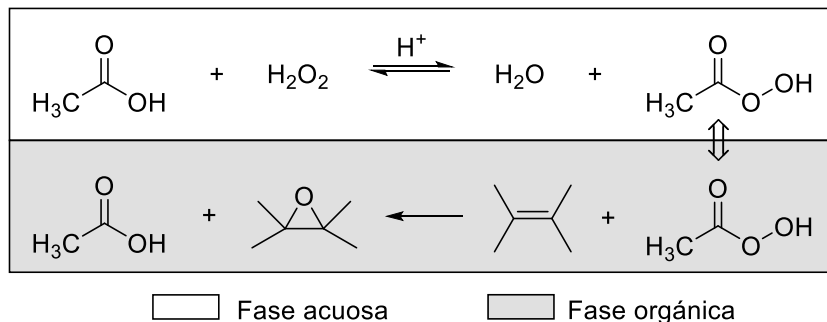


**Esquema 1-5.** Ataque nucleofílico sobre un epóxido promovido por un ácido. Basado en [4].

### 1.2.3 Limitaciones por transferencia de masa.

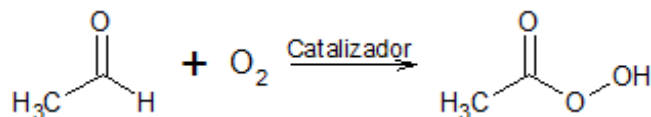
Otro inconveniente que presenta la tecnología d se da por los posibles efectos de la transferencia de masa. La mayoría de trabajos en literatura -que asumen un sistema pseudohomogéneo- informan que la formación del ácido percarboxílico es el paso determinante de la velocidad de epoxidación [15][18]; sin embargo, hay estudios que dicen que la epoxidación que ocurre en la fase orgánica puede llegar a ser 5 veces más lenta que la oxidación del ácido carboxílico al ácido percarboxílico [6]. En este punto se ha generado controversia, pues se dice que el paso limitante en la cinética de reacción es la formación del ácido percarboxílico, pero ello implicaría que la transferencia de masa no sería el aspecto determinante en la velocidad de reacción. Esto no es consistente con los estudios que sugieren emplear agitaciones bastante altas ( $> 1800$  rpm) con el fin de que la reacción esté en el régimen de control cinético y con ello la cantidad de oxígeno oxirano no se vea afectada en función del tiempo [17]. Se ha encontrado que los modelos cinéticos en dos fases (y que asumen la transferencia de masa como la limitante de la velocidad del proceso) presentan un buen grado de ajuste con respecto a los datos obtenidos en un ensayo de epoxidación [6].

Por lo anterior, es válido pensar que la formación del ácido percarboxílico podría ser el paso limitante de la reacción global si ésta se llevara a cabo en fase homogénea, pero en el caso de la epoxidación de un aceite vegetal en donde se forman dos fases inmiscibles, la transferencia de masa puede llegar a ser crucial y por ello no se puede hacer tal aseveración (ver esquema 1-6).



**Esquema 1-6.** Reacciones y fases involucradas en la epoxidación del aceite empleando ácido peracético acuoso formado *in situ*. Adaptado de [2].

Debido a esa última limitación que presenta la vía tradicional, se ve como una oportunidad el buscar la manera de obtener el ácido peracético en solución no acuosa, en un medio miscible con aceites vegetales. En literatura se ha encontrado que los procesos de síntesis de ácido peracético que ya han sido comercializados se pueden clasificar en dos tipos: la acetilación de peróxido de hidrógeno y el proceso de oxidación de acetaldehído (ACH). La acetilación produce ácido peracético acuoso y sólo el proceso de oxidación del acetaldehído en presencia de metales de transición produce ácido peracético en un solvente orgánico [19] (Esquema 1-7), evitando la presencia de ácidos minerales fuertes y obteniendo ácido peracético en un medio miscible con el aceite.



**Esquema 1-7.** Ácido peracético obtenido producto de la oxidación de acetaldehído.

## 1.3 Ácido peracético obtenido por oxidación de acetaldehído

### 1.3.1 Condiciones generales reportadas

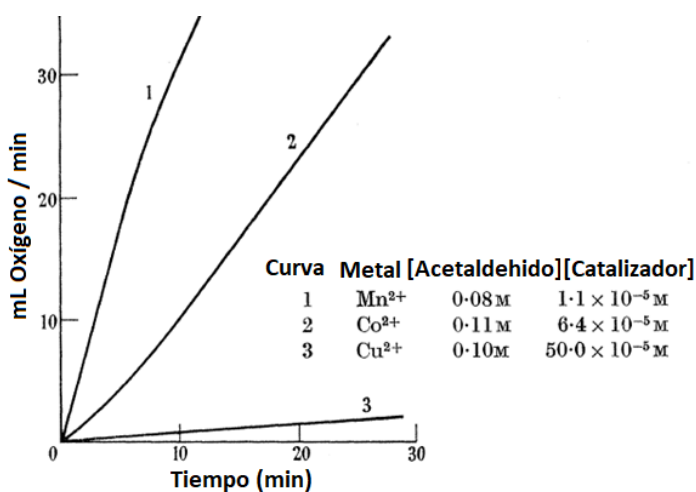
En la tabla 1-4 se muestran las condiciones de reacción de la oxidación del acetaldehído reportadas en documentos de propiedad intelectual consultados.

Ref	[A] <sup>1</sup> %p/p	Solvente	Catalizador / promotor	[Cat] <sup>2</sup>	T (°C) <sup>3</sup>	Tiempo	O <sub>2</sub>	%S <sup>4</sup>	%C <sup>5</sup>
[20]	100%	-	Acetato de Cobalto	0,5 %	-10 °C	-	Burbujeo	-	-
[21]	75%	Acetona	Luz ultravioleta	-	-4 °C	2 horas	Burbujeo	-	50%
	75%	Ácido acético	Luz ultravioleta	-	0 °C	170 min		-	60%
[22]	Puro / 4,4 M	- / Benceno	Lámpara incandescente / Piridina	- / -	-8 °C / 25 °C	110 min / 48 horas	Burbujeo / -	- / -	15% / -
[23]	25%	Acetato de etilo	Cloruro de cobalto(II) hexahidratado	3,4x10 <sup>-5</sup> M	5 °C	1 hora	Burbujeo a 16-24 mL/min	-	-
	10%	Acetato de etilo	Cloruro de cobalto(II) hexahidratado	1,0x10 <sup>-4</sup> M	20 °C	-		-	-
	50%	Acetato de etilo	Bromuro de cobre(II)	Saturado	10 °C	75min		-	-
	25%	Acetato de etilo	Cloruro de cobalto(II) hexahidratado	-	10 °C	90 min		-	-
[24]	10%	Acetato de etilo	Acetilacetato de hierro	2,3x10 <sup>-6</sup> M	30 °C a 35 °C	Pocos minutos	4 atm	71%	-
	15%	Acetona	Acetilacetato de hierro	3,4x10 <sup>-6</sup> M			4 atm	64%	23%
	25%	Acetato de butilo	Acetilacetato de hierro	5,7x10 <sup>-6</sup> M			2,5 atm	-	-
	10%	Acetato de etilo	Acetilacetato de hierro	2,3x10 <sup>-6</sup> M			4 atm	-	-
	15%	Acetona	Acetato de hierro(III)	2,3x10 <sup>-6</sup> M			4 atm	-	-
[25]	14%	Acetona	Cloruro de hierro(III)	2,8x10 <sup>-5</sup> M	38 °C	3 horas	1 atm	77,5%	-
	15%	Acetato de metilo	Acetato de hierro	1,5x10 <sup>-5</sup> M	40 °C	-	4 atm	75%	-
	14%	Acetona	Acetato de manganeso	4,0x10 <sup>-6</sup> M	-	-	8 atm	-	65%
[26]	9 %	Acetato de etilo	Acetato de Cobalto	7 ppm	35 °C	11 min	1 atm	95 %	48 %
	13,6 %	Acetato de etilo	Nitrato de Cobalto	8 ppm	30 °C	9 min	1 atm	88 %	51 %
	21 %	Acetona	Cloruro de Cobalto	20 ppm	30 °C	9 min	2 atm	86 %	43 %
[27]	10%	Acetato de etilo	Nitrato de Cobalto	30 ppm	35 °C	40 min	10 atm	-	-
	10%	Acetato de etilo	Sulfato Ferroso	0,1 % (p/p)	35 °C	40 min	10 atm	-	-
	15 %	Acetona	Sulfato Ferroso + oxido de aluminio	50 ppm + 0,2 % (p/p)	40 °C	20 min	5 atm	-	-
[28]	31%	Acetato de etilo	Acetato de cobalto	5,1x10 <sup>-5</sup> M	28 °C a 35 °C	-	Aire 22 m <sup>3</sup> /hora y 30 atm	97,4%	32,5%

**Tabla 1-4.** Revisión bibliográfica para la oxidación del acetaldehído a ácido peracético en solución orgánica. (-) No está reportada / no aplica; (<sup>1</sup>) Concentración de acetaldehído; (<sup>2</sup>) Concentración de catalizador; (<sup>3</sup>) Temperatura; (<sup>4</sup>) %S: % de selectividad; (<sup>5</sup>) %C: % de conversión.

Es posible ver que, a las condiciones de estudio reportadas, los valores altos de selectividad están acompañados de bajas conversiones. Dichas condiciones consisten en emplear el acetaldehído disuelto en solventes orgánicos tipo éster o tipo cetona en concentraciones generalmente menores al 50 % p/p. Si bien no se ve una tendencia clara respecto al tiempo, la reacción tiende a llevarse a cabo empleando presiones y temperaturas mayores a las ambientales y se han usado sales a base de metales de transición como catalizadores (especialmente cobalto).

Las sales de manganeso son catalizadores bastante activos sin embargo, su selectividad está dada hacia el ácido acético, mientras que las sales a base de cobre son catalizadores mucho menos activos tal y como se aprecia en la figura 1-8 [29][30].

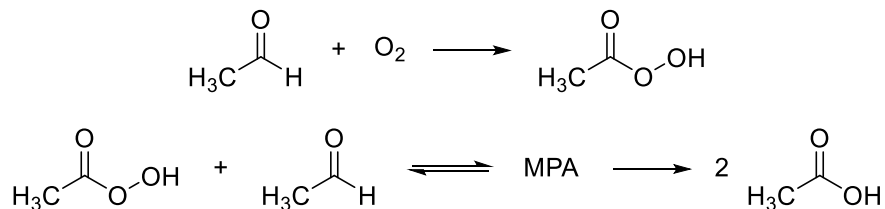


**Figura 1-8.** Consumo de oxígeno en función del tiempo empleando distintos catalizadores en la reacción de oxidación del acetaldehído. Adaptado de [29]

Dado lo anterior, el cobalto es aquel metal cuyas sales parecen ofrecer un mejor equilibrio entre actividad y selectividad hacia ácido peracético [29][31].

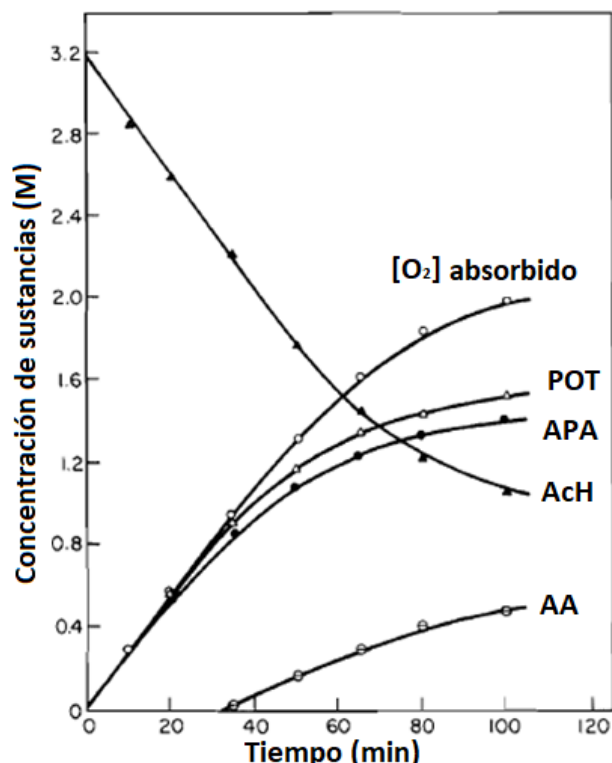
### 1.3.2 Serie de reacciones asociadas.

Debido a que se han identificado el ácido peracético y el ácido acético como productos de la reacción de oxidación del acetaldehído, se ha propuesto la serie de reacciones mostradas en el esquema 1-8.



**Esquema 1-8.** Serie de reacciones propuestas por Bawn et al [29] para la formación del ácido peracético.

Las reacciones propuestas parecen tener validez cuando se consideran los resultados obtenidos por Chou [32] los cuales se muestran en la figura 1-9. En ésta se observa que a medida que se absorbe oxígeno en el medio de reacción, la concentración de acetaldehído (AcH) disminuye e inicialmente se produce solo ácido peracético (APA). Después de 20 minutos de reacción los valores de los peróxidos orgánicos totales (POT) y el APA toman valores diferentes, lo cual indica que en ese momento se empieza a producir un peróxido orgánico diferente al APA. Dicho peróxido sería el monoperacetato de acetaldehído (MPA) y este sería el precursor del ácido acético (AA), pues la producción de este ácido solo inicia después de que el MPA ha empezado a formarse.



**Figura 1-9.** Composición de la mezcla de reacción de oxidación de acetaldehído en función del tiempo.  $[\text{Co}^{3+}] = 4 \times 10^{-4} \text{ M}$ , Flujo de  $\text{O}_2 = 100 \text{ mL/min}$ . Solvente: acetona. Temperatura =  $-10^\circ\text{C}$ . Adaptado de [32]

Otro hallazgo importante respecto a la secuencia de reacciones planteada es el estudio realizado por Allen [33], quien muestra que la velocidad de descomposición de APA aumenta proporcionalmente en función de la concentración de ácido peracético y de cobalto a  $30^\circ\text{C}$ , lo cual indica, además, que es necesario establecer la temperatura a la que se favorece la producción de ácido peracético sin favorecer otras reacciones colaterales.

Todo lo anterior muestra que vale la pena encontrar unas condiciones experimentales en las que la oxidación catalítica del acetaldehído sea tanto activa como selectiva con el fin de producir una solución de ácido peracético no acuosa que se pueda usar en la epoxidación de aceites. Esta reacción produciría aceites epoxidados y como subproducto ácido acético. Se plantea lo anterior con el fin de disminuir los inconvenientes de transferencia de masa y de reacciones colaterales respecto a la síntesis tradicional de aceite vegetal epoxidado, impactando directamente el tiempo y el rendimiento de reacción.







## 2. Capítulo: Materiales y métodos experimentales

En este capítulo, se hace una descripción detallada de todos los métodos experimentales, así como los insumos empleados en el desarrollo de esta tesis. En la sección 2.1 se describen los reactivos utilizados en la ejecución de los diferentes experimentos; en la sección 2.2 se especifican los equipos utilizados en las etapas de caracterización y seguidamente se precisa la preparación, estandarización o caracterización de las soluciones y los materiales de trabajo en la sección 2.3. En la sección 2.4 se dan a conocer de manera minuciosa los montajes y procedimientos experimentales empleados. Finalmente, en las secciones 2.5 y 2.6, se explican los métodos de cuantificación empleados, así como los cálculos asociados a estos respectivamente. La sección 2.7 contiene la conclusión de este capítulo.

### 2.1 Reactivos.

Los reactivos empleados en la ejecución del trabajo experimental se muestran en la tabla 2-1.

Sustancia	Marca/Casa comercial	Especificación (pureza o concentración)
Agua desionizada	*	Agua tipo II
Acetaldehído	Panreac ITW reagents	99%
Etanol absoluto	Panreac ITW reagents	99,5%
Etanol industrial	Ciacomeq	90-96%
Anhídrido acético	Merck	98,5%
Piridina	Merck	99,9%
Acetilacetona	Merck	99%
Metanol	Merck	99,8%
Acetato de etilo	J.T. Baker	99,5%
Acetato de isopropilo	**	-

---

Acetona	Panreac ITW reagents	99,5%
Metiletilcetona	Panreac ITW reagents	99,5%
Tolueno	Panreac ITW reagents	99,5%
Ciclohexano	Merck	99,0%
Pentano	Merck	95%
Cloroformo	Panreac ITW reagents	99%
Diclorometano	Panreac ITW reagents	99,8 % + 20 ppm amileno
Aceite de soya	Oliosoya ® (Team foods)	I.Y: 167,2
Aceite de linaza	Carulla	I.Y: 124,0
Aceite de oliva	Olivetto ® (Team foods)	I.Y: 84,0
Aceite de palma	Colmerk	I.Y: 52,3
Ácido acético glacial	Panreac ITW reagents	99,5%
Ácido bromhídrico	Panreac ITW reagents	47%
Ácido sulfúrico	Panreac ITW reagents	95-97%
Ácido fosfórico	Panreac ITW reagents	85%
Peróxido de hidrógeno	Chemi	50%
Yodo	Marff	NR
Dicromato de potasio	Panreac ITW reagents	99,9 %
Bicarbonato de potasio	Panreac ITW reagents	99,5%
Carbonato de potasio	Panreac ITW reagents	99,5%
Yoduro de potasio	Chemi	99,5%
Cristal violeta	Chemi	90,0%
Almidón	Ciacomeq	NR
Biftalato de potasio	Panreac ITW reagents	99,95%
Hidróxido de sodio	Panreac ITW reagents	98,0%
Acetato de sodio	**	NR
Fenolftaleína	Panreac ITW reagents	99,0%
Cloruro de hierro (III) hexahidratado	Honeywell Fluka	98 - 102%
Cloruro de hierro (II) tetrahidratado	Acros Organics	> 97%
Cloruro de cobalto (II) hexahidratado	Honeywell Fluka	> 97%
Cloruro de níquel (II) hexahidratado	Acros Organics	> 97,5%
Cloruro de manganeso (II) tetrahidratado	Honeywell Fluka	99%
Cloruro de cobre (II) dihidratado	Acros Organics	99%
Oxígeno	Linde Group	≥ 99,5%

---

**Tabla 2-1.** Sustancias empleadas en la ejecución de la fase experimental del trabajo de investigación. \*: Obtenida en el Laboratorio de Catálisis Heterogénea (LCH) con conductividad  $< 2\mu\text{S}/\text{cm}$ . \*\*: Existencias en laboratorio sin información de procedencia. NR: No reportada.

Las sustancias fueron manejadas en el estado en que se recibieron sin procesos de purificación o adecuación adicionales. Estas fueron empleadas en los procesos de preparación de soluciones (y su estandarización), en la ejecución de las reacciones y en la cuantificación de productos.

## 2.2 Equipos empleados en las caracterizaciones.

- **Puntos de fusión.**

Los puntos de fusión se determinaron en un fusiómetro Stuart SMP10 y se expresan sin corregir.

- **Espectros de Infrarrojo (FT-IR)**

La caracterización de las muestras mediante espectroscopia infrarroja (FT-IR) se realizó en un espectrofotómetro Thermo Fisher Scientific Nicolet iS10 en un rango entre  $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ . Las muestras fueron analizadas en pastillas de KBr al 1% de composición de la muestra, las absorciones se reportan como porcentaje de transmitancia en función del número de onda ( $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$ )

- **Espectros de Resonancia Magnética Nuclear (RMN)**

Los espectros de resonancia magnética nuclear se adquirieron en un espectrómetro Bruker Avance 400 con sonda directa (5 mm BBO BB-1H/2H) operado a 400,130 MHz para  $^1\text{H}$  y 100,634 MHz para  $^{13}\text{C}$ , empleando como solvente  $\text{CDCl}_3$  con grado de deuteración 99,5% adquirido de la casa comercial Merck. Las señales se reportan como desplazamiento químico ( $\delta/\text{ppm}$ ) usando como referencia tetrametilsilano (TMS,  $\delta\text{H } 0,0$  ppm) en  $^1\text{H}$  y la señal residual del disolvente utilizado ( $\delta\text{C } 77,0$  ppm) en  $^{13}\text{C}$ . Para conocer más acerca de las condiciones experimentales de la toma de espectros consultar la referencia 36 [36].

## 2.3 Soluciones

- **Yoduro de potasio al 10%**

### Preparación.

Disolver 50 g de yoduro de potasio en agua desionizada y posteriormente completar a un volumen de 500 mL. Almacenar en vidrio ámbar protegiendo de la luz.

- **Bicarbonato de sodio al 2 %**

### Preparación.

Disolver 20 g de bicarbonato de sodio en agua desionizada y posteriormente completar a un volumen de 1,0 L. Almacenar en recipiente de vidrio.

- **Ácido fosfórico al 2%**

### Preparación.

Disolver 23 g de ácido fosfórico al 85% en agua desionizada y posteriormente completar a un volumen de 1,0 L. Almacenar en recipiente de vidrio o plástico.

- **Cloruro de sodio al 2%**

### Preparación.

Disolver 20 g de cloruro de sodio en agua desionizada y posteriormente completar a un volumen de 1,0 L. Almacenar en recipiente de vidrio o plástico.

- **Almidón 1%**

### Preparación.

Macerar 1,0 g de almidón con agua fría destilada hasta formar una pasta suave. Colocar en 100 mL de agua desionizada hirviendo con agitación constante. Hervir por 1 minuto, dejar enfriar y almacenar [37].

- **Cristal violeta 0,5% en ácido acético.**

Preparación.

Disolver 0,5 g de cristal violeta (también conocido como violeta de genciana o violeta de metilo) en 100 mL de ácido acético glacial. Almacenar en recipiente de vidrio ámbar [38].

- **Fenolftaleína 1%**

Preparación.

Disolver 1,0 g de fenolftaleína sólida en 50 mL de etanol absoluto y completar con agua desionizada a 100 mL. Almacenar en recipiente de vidrio ámbar [37].

- **Yodo 0,1 M en etanol.**

Preparación.

Disolver 25,38 g de yodo metálico en etanol absoluto y completar a volumen de 1 L en un balón aforado. Almacenar la solución en refrigerador en un recipiente de vidrio ámbar [39].

- **Solución de anhídrido acético 1M en piridina [40].**

Preparación.

Disolver 11,2 mL de anhídrido acético en piridina y llevar a volumen (100 mL). Almacenar en recipiente de vidrio ámbar.

- **Hidróxido de sodio 0,1 M. Basado en [37].**

Preparación.

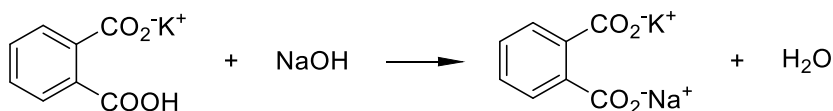
Disolver 40 gramos de hidróxido de sodio y completar a 1,0 L con agua recientemente destilada. Filtrar mediante el uso de vidrio sinterizado u otro medio apropiado en caso de no obtener una solución transparente.

Estandarización.

Secar biftalato de potasio durante 2 horas a 120 °C y permitir su enfriamiento en un desecador.

Pesar ( $0,45 \pm 0,05$ ) g de biftalato de potasio y transferir a un Erlenmeyer. Adicionar 50 mL de agua recientemente destilada, disolver y añadir 3 gotas de fenolftaleína al 1 % en alcohol. Finalmente, titular hasta viraje rosa pálido.

Reacción química asociada.



**Figura 2-1.** Reacción química asociada a la estandarización del hidróxido de sodio.

Cálculo de la concentración.

$$\text{Concentración NaOH}(M) = \frac{\text{Masa biftalato de potasio (g)}}{\text{Vol sln NaOH (mL)} \times 0,2042} \quad \text{Ec 2 - 1}$$

- **Tiosulfato de sodio 0,1 M.** Basado en [37]

Preparación.

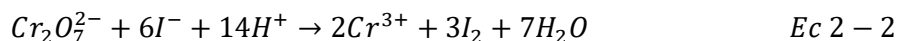
Disolver 25 g de tiosulfato de sodio pentahidratado, adicionar 0,11 g de carbonato de sodio y completar a 1 L con agua recientemente destilada. Dejar reposar por 24 horas.

Estandarización.

Secar dicromato de potasio durante 4 horas a 120 °C y permitir su enfriamiento en un desecador.

Pesar ( $0,11 \pm 0,01$ ) g de dicromato de potasio y transferir a un erlenmeyer. Adicionar 50 mL de agua desionizada. Disolver 2 g de yoduro de potasio y 1 g de bicarbonato de sodio. Adicionar 5 mL de ácido fosfórico concentrado (85%). Tapar y dejar en la oscuridad durante 10 minutos. Una vez transcurrido ese tiempo, titular con solución de tiosulfato de sodio hasta observar una coloración verde manzana, momento en el cual se deben adicionar 2 mL de almidón soluble al 1%. Continuar la titulación hasta viraje verde esmeralda.



Reacciones químicas asociadas.Cálculo de la concentración.

$$Concentración\ Na_2S_2O_3(M) = \frac{Masa\ K_2Cr_2O_7(g)}{Vol\ sln\ Na_2S_2O_3(mL) \times 0,04904} \quad Ec\ 2 - 4$$

- **Ácido bromhídrico 0,1 M en ácido acético.** Basado en [41]

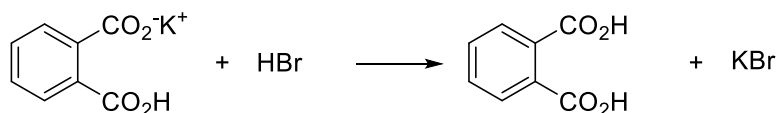
Preparación.

Mezclar 12 mL de ácido bromhídrico (47 % d = 1,50 g/mL) en ácido acético glacial y completar a 1 L. El método acá empleado permite obtener una solución al 0,61 % en contenido de agua. Dado que se ha reportado que el agua por debajo de un 1,5 % no representa interferencia [42] este método se consideró rápido, sencillo, y económico frente a los métodos de preparación reportados en la norma [41].

Estandarización.

Secar biftalato de potasio durante 2 horas a 120 °C y permitir su enfriamiento en un desecador.

Pesar (0,45 ± 0,05) g de biftalato de potasio y transferir a un Erlenmeyer. Adicionar 50 mL de ácido acético glacial y añadir 3 gotas de cristal violeta al 0,5 % en ácido acético y titular hasta viraje verde esmeralda. Si la disolución del patrón no se da inicialmente, se da en el transcurso de la titulación.

Reacción química asociada.

**Figura 2-2.** Reacción química asociada a la estandarización del ácido bromhídrico.

Cálculo de la concentración.

$$\text{Concentración HBr (M)} = \frac{\text{Masa biftalato de potasio (g)}}{\text{Vol sln HBr (mL)} \times 0,2042} \quad \text{Ec 2 - 5}$$

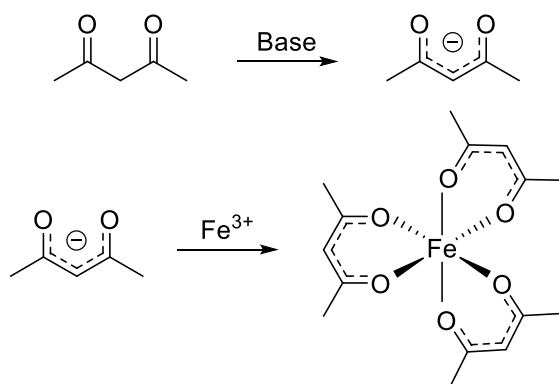
- **Acetilacetato de hierro(III) o Fe (acac)<sub>3</sub>**

Síntesis.

El acetilacetato de hierro(III) fue obtenido por el método de Glidewell [43] modificado. Brevemente, se disuelven 3,3 g de cloruro de hierro(III) en 25 mL de agua destilada. Durante un período de 15 minutos, con agitación, se añade una solución de 4 mL de acetilacetona en 10 mL de metanol. A la mezcla roja resultante, se agrega una solución de 5,1 g de acetato de sodio en 15 mL de agua desionizada.

Se calienta a 80 ° C durante 15 minutos y se permite el enfriamiento en un baño de hielo, tras lo cual se debe obtener un precipitado rojo. Se filtra el producto en un embudo Buchner, se lava con agua destilada fría y se seca.

Recristalizar en metanol caliente. Los cristales rojos resultantes deben filtrarse y enjuagarse con pequeñas porciones de metanol helado. Secar y almacenar en desecador.

Reacción química asociada.

**Figura 2-3.** Reacciones químicas asociadas a la obtención de Fe(acac)<sub>3</sub>.

### Caracterización.

El acetilacetonato de hierro(III) obtenido fue caracterizado por espectroscopía infrarroja y punto de fusión.

En la figura A1 (Anexos) se muestra el espectro IR para el compuesto obtenido, mientras que en la figura A2 se muestra el espectro IR del compuesto reportado en literatura. Al hacer la comparación de los dos espectros, puede apreciarse que las bandas guardan correspondencia sin corrimientos mayores al 5 %. Las diferencias presentadas son:

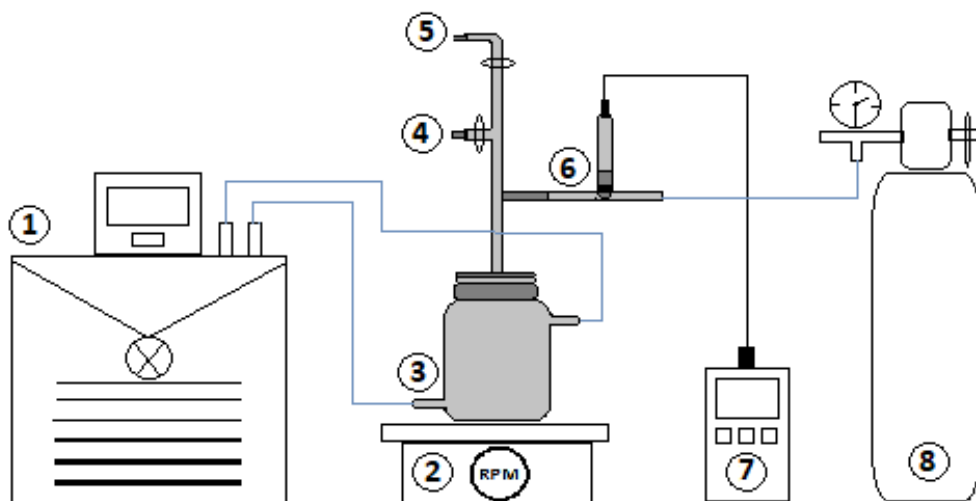
- Para el espectro de experimental no fue reportada la banda a  $1423\text{ cm}^{-1}$  sin embargo se observa que si está presente.
- En el espectro experimental se observa una banda ancha  $3434\text{ cm}^{-1}$  la cual correspondería a un estiramiento O-H propio de agua que se asume como humedad adherida al sólido. A pesar de que dicha banda tiene un número de onda asociado solo para el espectro experimental, también está presente en el espectro de literatura.
- En lugar de observarse dos bandas agudas a  $1392\text{ cm}^{-1}$  y  $1363\text{ cm}^{-1}$ , en el espectro experimental se observa una banda ancha a  $1357\text{ cm}^{-1}$  lo cual puede explicarse si se tiene en cuenta que las bandas reportadas para el espectro experimental son más intensas y más anchas que las del espectro de literatura, lo cual podría conducir a una pérdida de resolución.

El punto de fusión obtenido para el compuesto sintetizado fue de  $182\text{ }^{\circ}\text{C}$ , mientras que el valor reportado en literatura es de  $184\text{ }^{\circ}\text{C}$  [44]. Si bien se presentan algunas diferencias menores entre lo reportado en literatura y lo obtenido experimentalmente, puede afirmarse razonablemente que el acetilacetonato de hierro(III) fue obtenido.

## **2.4 Montajes y procedimientos experimentales empleados**

### **2.4.1 Oxidación de acetaldehído**

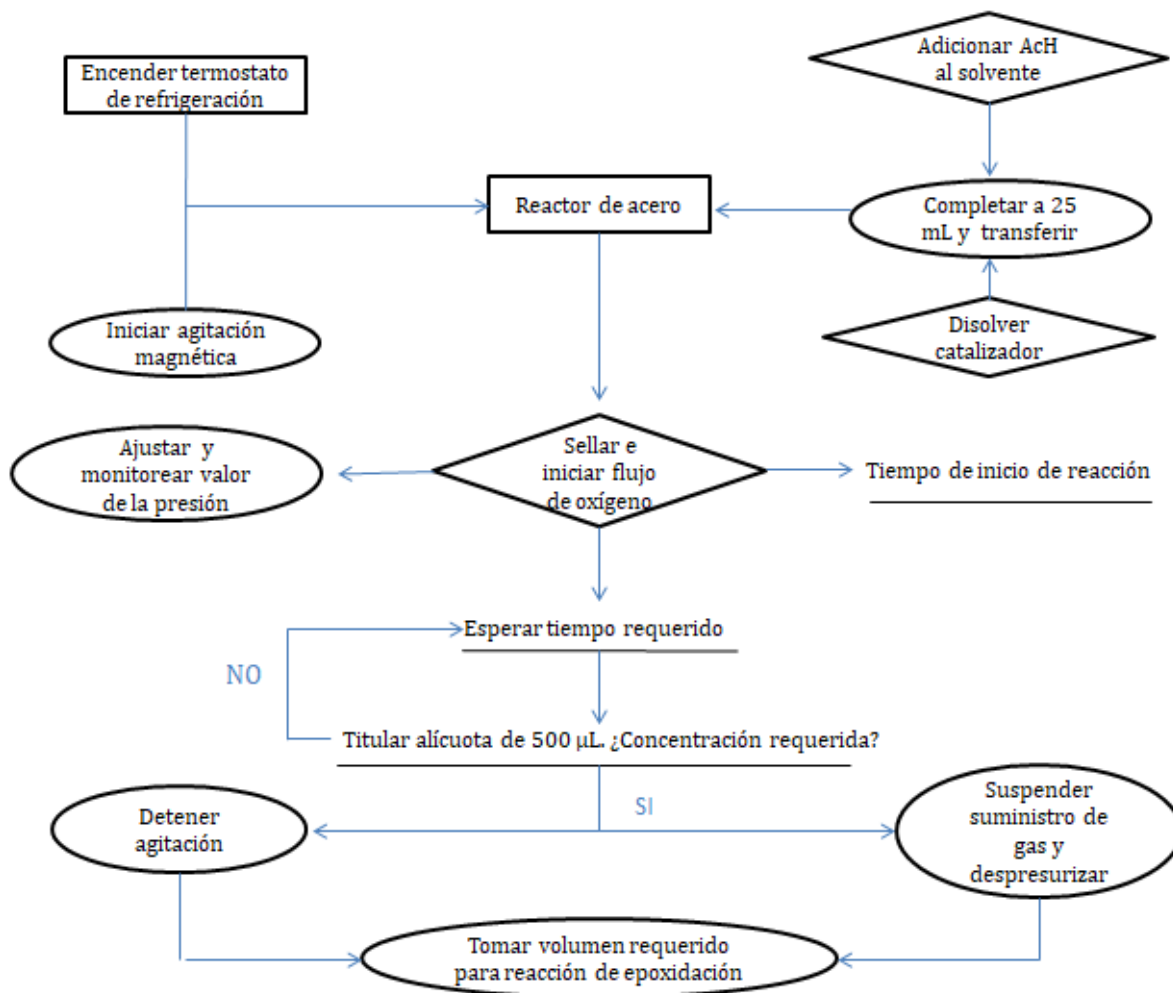
Todos los experimentos se efectuaron en un reactor enchaquetado de acero tipo semibatch acoplado a una bala de oxígeno para mantener la presión constante, siendo ésta monitoreada con un sensor de presión digital tal y como se muestra en la figura 2-4.



- 1: Termostato de refrigeración marca LAUDA, modelo Alpha RA 8 (refrigerante: etanol industrial).
- 2: Plancha de agitación.
- 3: Reactor tipo semibatch enchaquetado de acero (~250 mL).
- 4: Válvula de dos vías para permitir la despresurización del sistema.
- 5: Válvula de dos vías para la toma de muestras líquidas.
- 6: Sensor de presión digital (GMSD 35 BAE) Greisinger GHM.
- 7: Lector de presión.
- 8: Cilindro de oxígeno grado industrial. Línea azul: Línea de refrigeración.

**Figura 2-4.** Montaje empleado para la reacción de oxidación del acetaldehído.

El montaje descrito se empleó en los experimentos de oxidación de acetaldehído que se reportan en el capítulo 3. En el esquema 2-1 se presenta el protocolo de operación.



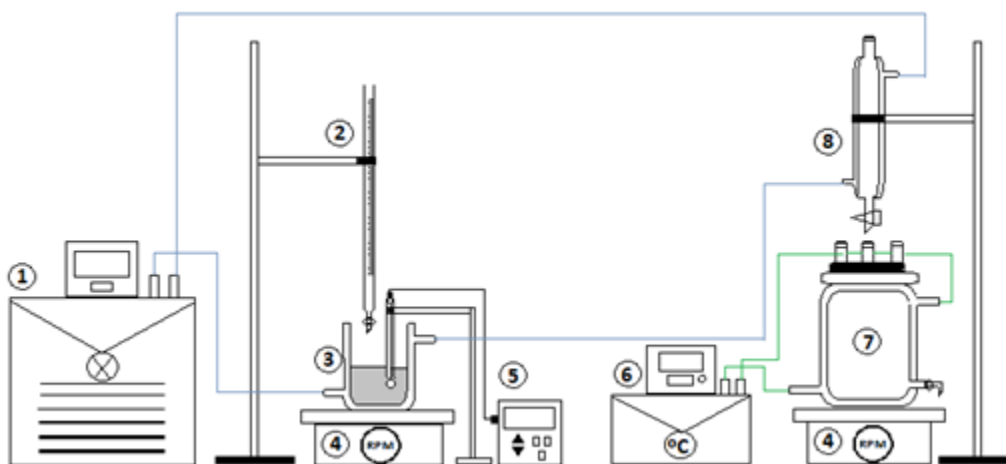
**Esquema 2-1.** Procedimiento para un ensayo de oxidación de acetaldehído.

El seguimiento de la reacción se realizó diluyendo la muestra en 50 mL de agua y procediendo a llevar a cabo la titulación ácido-base en frío detallada en la sección 2.5 de este mismo capítulo.

## 2.4.2 Epoxidación de aceites

Las reacciones de epoxidación reportadas en el capítulo 4 se realizaron a nivel de laboratorio en un reactor de vidrio enchaquetado de 300 mL con tapa de 3 bocas y salida para toma de muestras en la parte inferior. En la tapa se dispuso de un embudo de adición enchaquetado de vidrio de 25 mL el cual se mantuvo a 0 °C para el suministro continuo de soluciones de ácido peracético. Para efectuar la agitación de la mezcla en el interior del reactor, se utilizó una plancha de agitación magnética regulada entre 150 rpm

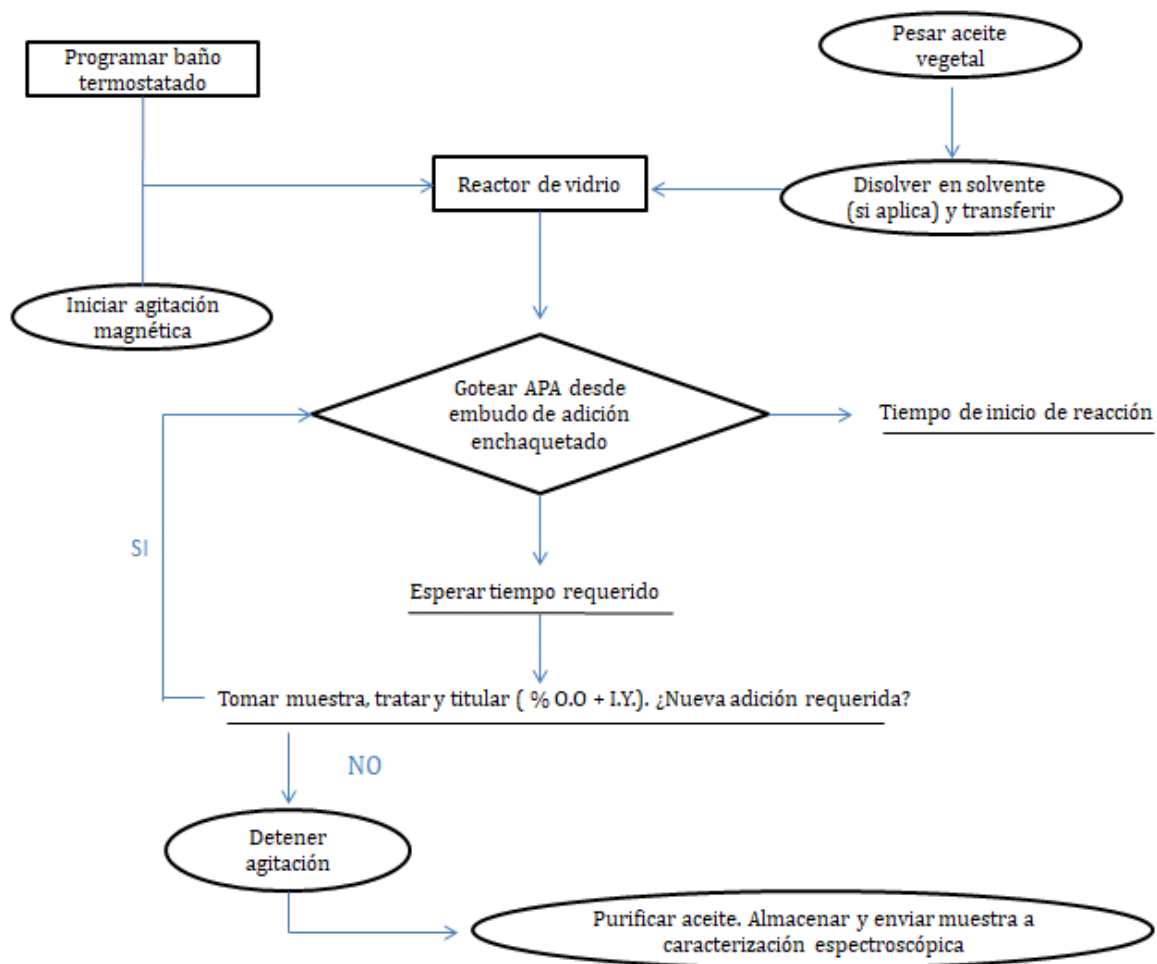
y 1400 rpm. La temperatura de la chaqueta del reactor se reguló con un baño termostático y el suministro de las soluciones de las soluciones de ácido peracético se realizó con el embudo de adición mencionado. El montaje completo se muestra en la figura 2.5.



- 1: Termostato de refrigeración marca LAUDA, modelo Alpha RA 24 (refrigerante: etanol industrial).
  - 2: Bureta de 25 mL.
  - 3: Vaso de vidrio enchaquetado (~150 mL).
  - 4: Plancha de agitación.
  - 5: pHmetro marca SI Analytics, modelo Lab 860; con electrodo interno de referencia de Ag/AgCl.
  - 6: Baño termostático marca Julabo, modelo HE-4, con calentamiento de 2000 W y velocidad de bombeo entre 22-26 L/min.
  - 7: Reactor enchaquetado de vidrio (~250 mL) con tres bocas esmeriladas 24/40 y salida inferior para la toma de muestras.
  - 8: Embudo de adición enchaquetado de 25 mL.
- Línea azul: Línea de refrigeración.  
Línea verde: Línea de calentamiento.

**Figura 2-5.** Montaje utilizado para la reacción de epoxidación de aceites vegetales.

En el montaje se incluyen las piezas para efectuar la titulación potenciométrica en frío de las muestras de ácido peracético (partes 2, 3, 4 y 5 de la figura 2-5). En el esquema 2-2 se presenta el protocolo de operación para la obtención de aceite epoxidado a partir de aceites vegetales bajo la metodología propuesta en este trabajo.



**Esquema 2-2.** Procedimiento para un ensayo de epoxidación de un aceite vegetal.

Existen procedimientos que indican que las muestras de reacción se deben tratar dos veces con agua fría [2]; con solución de bicarbonato de sodio y posteriormente con agua [11]; con solución de bicarbonato y solución salina [6] o con solución de bicarbonato, agua y solución salina [15]. Sin embargo, cualquiera de esos procedimientos conducen a la emulsificación de la muestra haciendo necesario el uso de calentamiento, ultrasonido o centrifugación lo cual afecta, por lo menos, el tiempo y la simplicidad del análisis desconociendo el efecto de dichos procesos sobre los epóxidos ya obtenidos.

Con el fin de evitar lo anterior, se encontró que un tratamiento más efectivo consiste en diluir las muestras en diclorometano, lavar con solución de bicarbonato de sodio al 2 %, solución de ácido fosfórico al 2 % y solución de cloruro de sodio al 2 % (tres veces) en ese orden y en relación de volúmenes 3:1 tras lo cual no se detecta olor a ácido acético y

el pH de la fase acuosa resulta ser neutro. Posteriormente se procedió a retirar el solvente por destilación de la muestra en un rotaevaporador [6][11][15].

El seguimiento de la reacción se realizó mediante la determinación del contenido de oxígeno oxirano (% O.O) y del índice de yodo (I.Y), así como del número de hidroxilo (#OH) en algunos casos. En la siguiente sección se detalla la ejecución de dichas técnicas.

## 2.5 Métodos de cuantificación.

- **Titulación ácido-base.**

### Procedimiento.

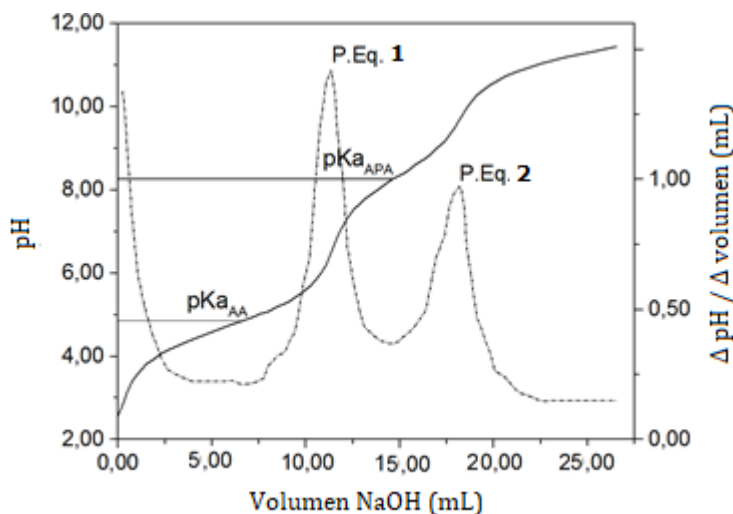
Tomar una alícuota de la disolución problema (500 µL - 1000 µL) y adicinarla en 50 mL de agua en un vaso de vidrio enchaquetado mantenido a baja temperatura (1 °C - 4 °C). Titular -empleando un potenciómetro- con solución estandarizada de hidróxido de sodio registrando, tanto el volumen adicionado, como el correspondiente valor de pH. Calcular la derivada de la curva de titulación, identificar los dos puntos de equivalencia (p.e1 y p.e2 en figura 2-6) y calcular las concentraciones de los dos ácidos empleando las ecuaciones 2-6 y 2-7:

$$\text{Concentración AA (M)} = \frac{\text{Concentración NaOH(M)} \times \text{Volumen NaOH p.e 1(L)}}{\text{Volumen alícuota titulada (L)}} \quad \text{Ec 2 - 6}$$

*Concentración APA (M)*

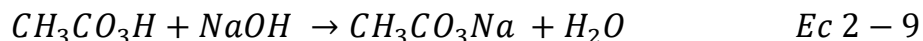
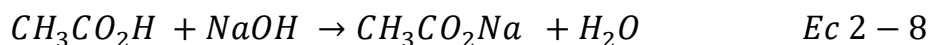
$$= \frac{\text{Concentración NaOH(M)} \times \text{Volumen NaOH (p.e.2 - p.e.1)(L)}}{\text{Volumen alícuota titulada (L)}} \quad \text{Ec 2 - 7}$$





**Figura 2-6.** Curva de titulación experimental de una mezcla de ácidos -acético y peracético- (línea continua) y su derivada (línea punteada).

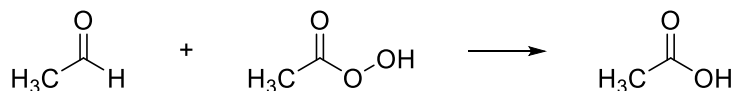
Reacciones químicas asociadas.



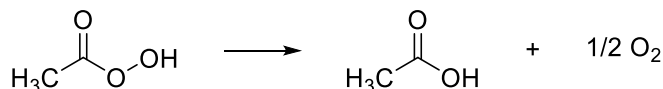
Comentarios adicionales.

Existen métodos útiles para determinar ácido peracético, siendo uno de los más recientes e interesantes aquel que propone la determinación directa de ácido peracético, peróxido de hidrógeno y ácido acético en soluciones desinfectantes por espectroscopia de absorción ultravioleta lejana [45]. Sin embargo, requiere diluir mucho la muestra y ensamblar un equipo, sin contar con el hecho de que el acetaldehído precursor presenta absorciones en el ultravioleta lejano.

Recientemente se propuso la cuantificación de ácido acético y ácido peracético por titulación ácido-base (ecuaciones 2-8 y 2-9) dada la amplia diferencia de valores de pKa entre los dos ácidos [46]. En el último año se encontró que al aplicar dicha metodología en medios con presencia de solventes orgánicos y metales de transición no se presentan interferencias [47]. Adicionalmente quedó en evidencia que la reacción colateral del ácido peracético con el acetaldehído (figura 2-7) y la dismutación de ácido peracético (rápida para soluciones concentradas [48], figura 2-8) disminuyen su velocidad significativamente a bajas temperaturas.



**Figura 2-7.** Reacción colateral entre el acetaldehído remanente y el ácido peracético formado.



**Figura 2-8.** Reacción colateral de dismutación del ácido peracético.

Dado que al efectuar la titulación ácido-base a baja temperatura se obtiene repetibilidad, precisión, selectividad y una respuesta lineal a la concentración de los dos ácidos, se seleccionó este método como el apropiado para cuantificar los dos ácidos producidos en la reacción de oxidación.

- **Peróxidos totales.** Basado en [49]

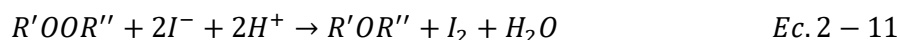
#### Procedimiento.

Transferir 1 mL de ácido fosfórico al 85 % a un Erlenmeyer y agregar 10 mL de yoduro de potasio al 10 % agitando bien. Posteriormente adicionar alícuota (1,000 mL - 2,000) mL de solución, tapar y llevar a oscuridad. Transcurridos 15 minutos, valorar con solución estandarizada de tiosulfato de sodio hasta obtener una coloración amarillo pálido, momento en el que se deben adicionar 2 mL de disolución de almidón (1%). Continuar la adición del agente titulante hasta que la solución pase de tener una coloración azul a ser translúcida. Registrar la cantidad del agente titulante y calcular la concentración de peróxidos con la ecuación 2-10:

*Concentración peróxidos (M)*

$$= \frac{(\text{Vol muestra} - \text{Vol blanco})(L) \times \text{Concentración sln } \text{N}_2\text{S}_2\text{O}_3(M)}{2 \times \text{Volumen alícuota (L)}} \quad \text{Ec. 2 - 10}$$

#### Reacciones químicas asociadas.



Comentarios adicionales.

Se decidió emplear el método anteriormente propuesto dado que el APA y el MPA son peróxidos que como tales poseen la capacidad de oxidar el ion yoduro a yodo, capacidad que no tienen las demás sustancias presentes en el medio de reacción.

Si bien la metodología se aplicó a todas las muestras de acetaldehído sometido a oxidación, las concentraciones de peróxidos totales en ningún caso fueron significativamente mayores que la concentración de ácido peracético (diferencias menores o iguales al 1%). Lo anterior permite asumir que bajo las condiciones de estudio el monoperacetato de acetaldehído (MPA) no se formó, o lo hizo en cantidades mínimas, y se consideran como productos significativos de la reacción el ácido acético y el ácido peracético.

- **Índice de yodo (I.Y)** [39].

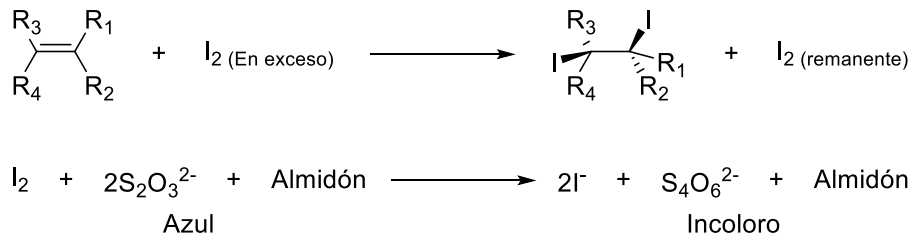
Procedimiento

Pesar 0,10 g - 0,15 g del aceite, adicionar 15 mL de etanol absoluto y agitar por 5 minutos. Adicionar 20 mL de la solución de yodo (~0,1 M) en etanol absoluto. Agitar por 10 minutos y adicionar 200 mL de agua fría permitiendo la agitación de la mezcla por otros 10 minutos.

Efectuar la titulación con una solución estandarizada de tiosulfato de sodio hasta conseguir una coloración amarillo pálido, momento en el que se deben adicionar 3 mL de solución de almidón (1%). Continuar la adición del agente titulante hasta que la solución pase de tener una coloración azul a tener color blanco. Registrar la cantidad de tiosulfato de sodio y calcular el índice de yodo usando la ecuación 2-13:

Índice de Yodo

$$= \frac{(\text{Vol blanco} - \text{Vol muestra})(\text{mL}) \times \text{Concentración sln Na}_2\text{S}_2\text{O}_3(\text{M}) \times 12.69}{\text{Masa muestra aceite (g)}} \quad \text{Ec. 2 - 13}$$

Reacción química asociada.

**Figura 2-9.** Reacciones asociadas a la determinación del índice de yodo en un aceite vegetal.

Comentarios adicionales.

Los métodos comunes para determinar el índice de yodo de sustancias insaturadas incluyen los reactivos de Hanus (IBr) o de Wijs (ICI), por lo cual la solución aquí propuesta de emplear yodo en etanol se constituye como una alternativa más simple, ambientalmente más amigable y más económica. Se ha demostrado que además de ser un método más rápido, maneja el mismo nivel de precisión que los métodos tradicionales (%C.V < 2,5%) [50].

- **Número de hidroxilo (# OH) [40]**

Procedimiento.

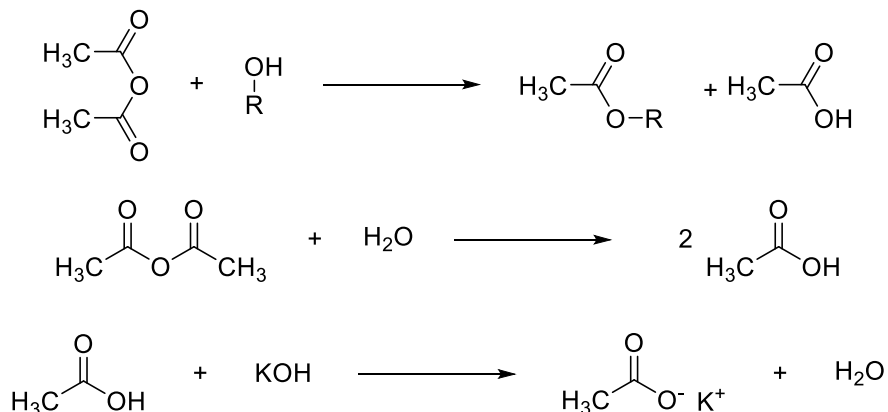
Pesar aproximadamente 0,2 g de muestra en cada frasco. Adicionar 2,5 mL de la solución 1,00 M piridina/anhídrido acético a cada frasco que contenga una muestra a analizar y a uno último que se encuentre vacío para la determinación del blanco. Cerrar a hermeticidad los frascos y sumergirlos en un baño termostataado a 98 °C durante 2 horas.

Finalizado el tiempo, retirar los frascos del baño y dejarlos enfriar hasta temperatura ambiente. Agregar hielo molido a cada frasco en suficiente cantidad y hacer la titulación potenciométrica empleando como agente titulante una solución estandarizada de hidróxido de sodio. Registrar la cantidad del agente titulante y calcular el número de hidroxilo con la ecuación 2-14:

Número hidroxilo (#OH)

$$= \frac{56,1 \times \text{Concentración sln NaOH}(M) \times (\text{Vol blanco} - \text{Vol muestra})(\text{mL})}{\text{Masa aceite}(g)} \quad \text{Ec. 2 - 14}$$

Reacciones químicas asociadas.



**Figura 2-10.** Reacciones asociadas a la determinación del número de hidroxilo en un aceite vegetal.

Comentarios adicionales.

La metodología descrita consiste en adicionar anhídrido acético en exceso. Las moléculas que no reaccionan para acetilar los grupos hidroxilo libres, se hidrolizan posteriormente y el ácido acético producido se cuantifica por titulación ácido-base. Este método se aplicó con el fin de determinar la cantidad de grupos epóxido que experimentan la reacción colateral de apertura. No se realizó la determinación del número de hidroxilo para el seguimiento de todos los ensayos debido a los tiempos de análisis y la cantidad limitada de anhídrido acético disponible, que por su control es un reactivo escaso y costoso en Colombia.

▪ **Contenido de oxígeno oxirano (%O.O) [41]**

Procedimiento

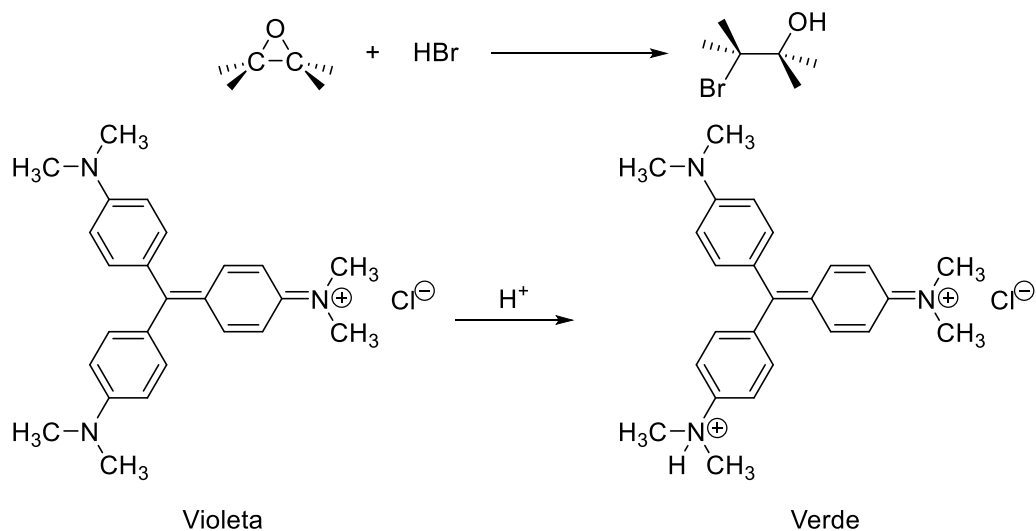
Pesar 0,3 g de la muestra de aceite, adicionar 10 mL de ácido acético glacial y agitar hasta disolver. Agregar tres gotas de disolución de cristal violeta en ácido acético (0,5%) y titular con la solución estandarizada de ácido bromhídrico en ácido acético hasta lograr

un color verde esmeralda cuya tonalidad no cambie en 2 minutos. Registrar la cantidad del agente titulante y calcular el contenido de oxígeno oxirano con la ecuación 2-15:

% Oxígeno Oxirano(%O.O)

$$= \frac{\text{Volumen sln HBr}(mL) \times \text{Concentración sln HBr}(M) \times 1.60}{\text{Masa muestra aceite (g)}} \quad \text{Ec. 2 - 15}$$

### Reacciones químicas asociadas.



**Figura 2-11.** Reacciones asociadas a la determinación del contenido de oxígeno oxirano en un aceite epoxidado [42].

### Comentarios adicionales.

El método de cuantificación se basa en la reacción de ácido bromhídrico con los grupos epóxido y se detecta el punto final como un cambio de coloración producto de la protonación del cristal violeta al haber un exceso de ácido bromhídrico una vez consumidos todos los grupos epóxido. Si bien es una técnica antigua, se sigue empleando [51] y las técnicas en desarrollo -como la cuantificación por RMN <sup>1</sup>H- soportan su confiabilidad al ser comparadas con el método volumétrico propuesto [52]. Por lo anterior se consideró como el método apto para seguir el avance de la reacción de epoxidación.

## 2.6 Cálculos asociados a los métodos de cuantificación.

Los resultados obtenidos por los métodos de cuantificación anteriormente descritos se procesaron de acuerdo a los cálculos mostrados a continuación:

- Conversión del acetaldehído a tiempo t:

$$\frac{\text{Moles consumidas AcH tiempo } t}{\text{Moles AcH iniciales}} = \frac{\text{Moles prod. AA tiempo } t + \text{moles prod. APA tiempo } t}{\text{Moles AcH iniciales}} \quad \text{Ec. 2 - 16}$$

- Selectividad hacia ácido peracético a tiempo t:

$$\frac{\text{Moles formadas APA tiempo } t}{\text{Moles consumidas AcH tiempo } t} = \frac{\text{Moles prod. APA tiempo } t}{\text{Moles prod. AA tiempo } t + \text{moles prod. APA tiempo } t} \quad \text{Ec. 2 - 17}$$

- Rendimiento de la reacción de oxidación de acetaldehído a tiempo t:

$$\text{Conversión} \times \text{Selectividad} = \frac{\text{Moles prod. APA tiempo } t}{\text{Moles AcH iniciales}} \quad \text{Ec. 2.18}$$

- Velocidad de la reacción de oxidación como la velocidad de consumo de acetaldehído:

$$V = \frac{[AcH]_0 - [AcH]_t}{\text{Tiempo (min)}} = \frac{[AcH]_0 - ([APA]_t + [AA]_t)}{\text{Tiempo (min)}} \quad \text{Ec. 2 - 19}$$

- Contenido de Oxígeno Oxirano (% O.O) máximo esperado para un aceite vegetal de acuerdo a su índice de yodo inicial:

$$\frac{x \text{ g } I_2}{100 \text{ g aceite}} \left( \frac{1 \text{ mol } I_2}{253,8 \text{ g } I_2} \right) \left( \frac{1 \text{ mol } C \equiv C}{1 \text{ mol } I_2} \right) \left( \frac{1 \text{ mol } O}{1 \text{ mol } C \equiv C} \right) \left( \frac{16 \text{ g } O}{1 \text{ mol } O} \right) = \frac{y \text{ g } O}{100 \text{ g aceite}} \quad \text{Ec. 2 - 20}$$

- Equivalencia estequiométrica % O.O - índice de yodo

$$\frac{x \text{ g O}}{100 \text{ g aceite}} \left( \frac{1 \text{ mol O}}{16 \text{ g O}} \right) \left( \frac{1 \text{ mol C} \equiv \text{C}}{1 \text{ mol O}} \right) \left( \frac{1 \text{ mol I}_2}{1 \text{ mol C} \equiv \text{C}} \right) \left( \frac{253,8 \text{ g I}_2}{1 \text{ mol I}_2} \right) = \frac{y \text{ g I}_2}{100 \text{ g aceite}}$$

Ec. 2 – 21

- Equivalencia estequiométrica #OH - índice de yodo

$$\frac{x \text{ g KOH}}{100 \text{ g aceite}} \left( \frac{1 \text{ mol KOH}}{56,1 \text{ g KOH}} \right) \left( \frac{1 \text{ mol AA}}{1 \text{ mol KOH}} \right) \left( \frac{1 \text{ mol anhídrido}}{2 \text{ mol AA}} \right) \left( \frac{1 \text{ mol OH}}{1 \text{ mol anhídrido}} \right) \left( \frac{1 \text{ mol epóxido}}{1 \text{ mol OH}} \right) \left( \frac{1 \text{ mol C} \equiv \text{C}}{1 \text{ mol epóxido}} \right) \left( \frac{1 \text{ mol I}_2}{1 \text{ mol C} \equiv \text{C}} \right) \left( \frac{253,8 \text{ g I}_2}{1 \text{ mol I}_2} \right) = \frac{y \text{ g I}_2}{100 \text{ g aceite}}$$

Ec. 2 – 22

- Conversión de las insaturaciones del aceite a tiempo t

$$\frac{\text{moles } C = C \text{ consumidas}}{\text{moles } (C = C)_0} = \frac{\text{Índice de yodo inicial} - \text{Índice de yodo a tiempo } t}{\text{Índice de yodo inicial}} \quad \text{Ec. 2 – 23}$$

- Selectividad hacia grupos epóxido a tiempo t:

$$\frac{\text{moles } C = C \text{ transformadas a epóxido}}{\text{moles } C = C \text{ consumidas}} = \frac{\% \text{O.O a tiempo } t \text{ transformado a índice de yodo}}{\text{Índice de yodo inicial} - \text{Índice de yodo a tiempo } t} \quad \text{Ec. 2 – 24}$$

- Rendimiento de la reacción de epoxidación a tiempo t:

$$\text{Conversión} \times \text{Selectividad} = \frac{\text{moles } C = C \text{ transformadas a epóxido}}{\text{moles } C = C_0} = \frac{\% \text{O.O a tiempo } t \text{ transformado a índice de yodo}}{\text{Índice de yodo inicial}} \times \frac{\% \text{O.O a tiempo } t}{\% \text{O.O máximo}} \quad \text{Ec. 2 – 25}$$

## 2.7 Conclusión parcial.

- El avance de las reacciones de oxidación de acetaldehído y epoxidación de aceites vegetales puede ser monitoreado empleando técnicas volumétricas.



## **3. Capítulo: Oxidación de acetaldehído**

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos para la oxidación del acetaldehído en lo que respecta al solvente, catalizador y el estudio de rangos de presión, temperatura, concentración de catalizador y concentración de acetaldehído. Las reacciones y las cuantificaciones se hicieron de acuerdo a lo presentado en las secciones 2.4 y 2.5 del capítulo 2.

Se aclara que los datos empleados en las secciones 3.3 y 3.4 del presente trabajo son datos compartidos con la estudiante Luisa Fernanda Dorado Robelto en el trabajo de maestría titulado “Obtención de ácido peracético en solución orgánica a partir de oxígeno molecular y acetaldehído” [47]. Los dos trabajos fueron desarrollados simultáneamente en el marco del proyecto “*Uso de la oxidación catalítica del acetaldehído para la epoxidación de aceites vegetales*” con código “36037” financiado por la División de Investigación (DIB) de la Universidad Nacional de Colombia.

### **3.1 Consideraciones conceptuales previas.**

#### **3.1.1 Diseño factorial.**

El diseño factorial es un método estadístico útil para determinar simultáneamente la contribución de varios factores (conocidos experimentalmente como variables) en una respuesta en lugar de estudiar cada factor aisladamente [53].

Un diseño factorial completo está compuesto por una serie de experimentos en los cuales los investigadores miden las respuestas para todas las combinaciones posibles de niveles de los factores, entendiendo por nivel un valor concreto de un factor [54]. Dado que los factores aportan un porcentaje de contribución, el cual describe la importancia del factor en la respuesta medida, se espera estudiar factores independientes y así conocer la influencia de cada uno sobre la respuesta.

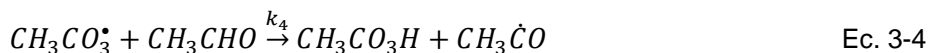
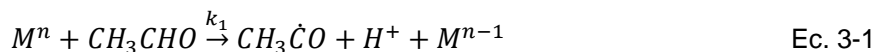
Al realizar experimentos en los que se varían los niveles de todos los factores al mismo tiempo en lugar de uno a la vez, es posible estudiar las interacciones entre los factores. Dicho de otra manera, si los efectos de un factor dependen de los diferentes niveles de un segundo factor, se habla de interacción, lo cual quiere decir que las variables están interrelacionadas, son interdependientes y su interpretación permite aumentar el entendimiento del fenómeno objeto de estudio, lo cual es un aspecto que los métodos clásicos o univariantes no ponen en evidencia, disminuyendo tanto el número de experimentos como el costo de la investigación.

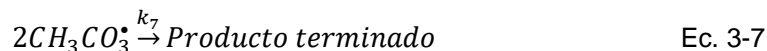
Una vez ejecutado el diseño factorial y entendida la influencia de cada factor individual (así como de las interacciones entre estos) en la respuesta, se busca llegar a un modelo estadístico capaz de predecir el comportamiento de la respuesta al modificar los factores y con ello plantear una combinación de niveles de los factores con la cual se pueda obtener un resultado deseado [55].

Es por esto que al ingresar los resultados obtenidos para las diferentes combinaciones que ofrece un diseño factorial en un software especializado, como es el caso del software R, es posible conocer cuantitativamente el efecto en la respuesta de cada factor así como de las interacciones entre estos.

### 3.1.2 Mecanismo asociado y deducción de la ley de velocidad.

El mecanismo más ampliamente aceptado y divulgado para la oxidación del acetaldehído (mostrado en el esquema 3-1) [56] fue propuesto en la revisión hecha por McNesby [57]; Bawn reforzó su validez [29], pero fue Chou quien lo comprobó al deducir mediante consideraciones teóricas leyes de velocidad que coinciden con las halladas experimentalmente [32]





**Esquema 3-1.** Mecanismo propuesto para la oxidación del acetaldehído con oxígeno molecular.

El mecanismo de reacción permite explicar varios aspectos de la reacción como lo son:

- El hecho de que la velocidad de la reacción aumente con la temperatura, la radiación UV, la presencia de peróxidos, la presencia de metales de transición o el ozono [21] [57] al actuar como iniciadores radicalarios que producen el radical acetilo ( $CH_3\dot{C}O$ ) en la ecuación 3-1.
- El papel del oxígeno en la reacción, al ser este la sustancia que debe disolverse en el medio (ecuación 3-2) para reaccionar con el radical acetilo en la ecuación 3-3 y dar lugar a la formación del radical peroxiacetilo ( $CH_3CO_3^{\bullet}$ ), el cuál es el precursor del ácido peracético (ecuación 3-4).
- La existencia de productos detectados como componentes minoritarios de la oxidación, como es el caso del peróxido de diacetilo ( $(CH_3CO_2)_2$ ) [58] el cual provendría de un paso de terminación en el que reaccionan los dos radicales producidos en el proceso (ecuación 3-6).
- La presencia de monoperacetato de acetaldehído (MPA) como producto de la reacción entre acetaldehído (ACh) y ácido peracético (APA) (ecuación 3-8), así como la producción de ácido acético (AA) como otro subproducto de reacción (ecuación 3-9).

Dado que el mecanismo planteado da cuenta de los productos detectados en el transcurso de la reacción, así como de varias observaciones experimentales, Chou [32] se dio a la tarea de plantear diferentes escenarios y deducir la ley de velocidad en cada uno de ellos. El trabajo, si bien es pionero, puede llegar a ser confuso en varias de las suposiciones que hacen en el proceso de deducción de la ley de velocidad, por lo cual se presentan a continuación aquellas suposiciones que permiten deducir una ley de

velocidad en diferentes escenarios posibles con el fin de hacer más claro el trabajo de literatura mencionado.

**Caso I: Alta reactividad de radical acetilo =  $CH_3CO_3^* \gg \gg CH_3\dot{C}O$**

Asumiendo que la presión de oxígeno es alta, se espera que el oxígeno tenga la capacidad de consumir los radicales acetilo (ecuación 3-3) y que aquellos que se acumulen sean los radicales peroxiacetilo. Lo anterior permitiría plantear que el paso de terminación principal será aquel que describe la ecuación 3-7, pues la concentración de radicales acetilo será mucho menor que la de radicales peroxiacetilo. Con lo anterior la velocidad en términos de los dos radicales formados puede escribirse como sigue:

$$\frac{d[CH_3\dot{C}O]}{dt} = k_1[M^n][CH_3CHO] - k_3[CH_3\dot{C}O][O_{2(dis)}] + k_4[CH_3CO_3^*][CH_3CHO] \quad \text{Ec. 3-10}$$

$$\frac{d[CH_3CO_3^*]}{dt} = k_3[CH_3\dot{C}O][O_{2(dis)}] - k_4[CH_3CO_3^*][CH_3CHO] - k_7[CH_3CO_3^*]^2 \quad \text{Ec. 3-11}$$

Suponiendo un pseudo estado estacionario, la concentración de las distintas especies no varía en función del tiempo por lo cual las dos expresiones se pueden igualar ya que cada una es igual a 0. De allí se podría despejar la concentración del radical peroxiacetilo como se aprecia en la ecuación 3-12:

$$[CH_3CO_3^*] = \left(\frac{k_1}{k_7}\right)^{\frac{1}{2}} [M^n]^{\frac{1}{2}} [CH_3CHO]^{\frac{1}{2}} \quad \text{Ec. 3-12}$$

Admitiendo que el paso lento está dado por la ecuación 3-4 debido a la acumulación de radicales peroxiacetilo, se tendría como ley de velocidad:

$$v = k_4[CH_3CO_3^*][CH_3CHO] \quad \text{Ec. 3-13}$$

Reemplazando la ecuación 3-12 en la ecuación 3-13 se tendría:

$$v = \left(\frac{k_1 k_4^2}{k_7}\right)^{1/2} [M^n]^{1/2} [CH_3CHO]^{3/2} \quad \text{Ec. 3-14}$$

Por lo cual la expresión final sería de la forma:

$$v = k[M^n]^{1/2}[CH_3CHO]^{3/2} \quad \text{Ec. 3-15}$$

Con lo cual se tiene que, a alta presión de oxígeno, no hay limitaciones por transferencia de masa y la reacción estaría gobernada por efectos cinéticos.

**Caso II: Alta reactividad de radical peroxiacetilo =  $CH_3\dot{C}O \gg \gg CH_3CO_3^*$**

En este caso, asumiendo que aquellos que se acumulan son los radicales acetilo, es posible plantear que el paso de terminación principal será aquel que describe la ecuación 3-5, pues la concentración de radicales acetilo será mucho mayor que la de radicales peroxiacetilo a cualquier momento. Con lo anterior, la velocidad en términos de los dos radicales puede escribirse como:

$$\frac{d[CH_3\dot{C}O]}{dt} = k_1[M^n][CH_3CHO] - k_3[CH_3\dot{C}O][O_{2(dis)}] + k_4[CH_3CO_3^*][CH_3CHO] - k_5[CH_3\dot{C}O]^2$$

Ec. 3-16

$$\frac{d[CH_3CO_3^*]}{dt} = k_3[CH_3\dot{C}O][O_{2(dis)}] - k_4[CH_3CO_3^*][CH_3CHO]$$

Ec. 3-17

Aceptando nuevamente la condición de pseudo estado estacionario, la concentración de radical acetilo se podría expresar como:

$$[CH_3\dot{C}O] = \left(\frac{k_1}{k_5}\right)^{1/2} [M^n]^{1/2} [CH_3CHO]^{1/2}$$

Ec. 3-18

Si se supone que el paso lento está dado por la ecuación 3-3 debido a la acumulación de radicales acetilo, se tendría como ley de velocidad:

$$v = k_3[CH_3\dot{C}O][O_{2(dis)}]$$

Ec. 3-19

Reemplazando la ecuación 3-18 en la ecuación 3-19 se obtiene la ecuación 3-20:

$$v = \left(\frac{k_1 k_3^2}{k_5}\right)^{1/2} [M^n]^{1/2} [CH_3CHO]^{1/2} [O_{2(dis)}]$$

Ec. 3-20

Teniendo en cuenta la ley de Henry que relaciona la presión de un gas y su concentración en solución, para el caso del oxígeno se tendría:

$$[O_{2(dis)}] = k p O_2$$

Ec. 3-21

Sustituyendo la ecuación 3-21 en la ecuación 3-20 se tendría:

$$v = \left( \frac{k_1 k_3^2 k_2}{k_5} \right)^{1/2} [M^n]^{1/2} [CH_3CHO]^{1/2} pO_2 \quad \text{Ec. 3-22}$$

Y con ello la expresión final sería de la forma:

$$v = K [M^n]^{1/2} [CH_3CHO]^{1/2} pO_2 \quad \text{Ec. 3-22}$$

Con lo cual la velocidad de la reacción tendría aportes cinéticos y también aportes propios de la transferencia de masa.

**Caso III: Presión relativa de oxígeno baja** = Gobierno de procesos difusivos.

En este caso la velocidad de la reacción estaría gobernada por la ecuación 3-2 con lo cual se tendría como ley:

$$v = k_2 pO_2 \quad \text{Ec. 3-23}$$

Los tres casos descritos evidencian que la reacción de formación del ácido peracético puede estar gobernada por tres tipos de ecuaciones de velocidad dependiendo de las condiciones de reacción, específicamente la concentración de catalizador, la concentración de acetaldehído y la presión relativa de oxígeno.

Dicho hallazgo es de esperarse, pues debe existir una región controlada por transferencia de masa que se da cuando la presión de oxígeno es baja, mientras que debe existir otra región controlada por efectos cinéticos netos, que se da cuando la presión de oxígeno es alta. Por lo anterior variables como la temperatura, la presión, o la solubilidad en el solvente, deberían ser claves para la reacción.

Dependiendo de las condiciones experimentales, será la transferencia de masa o la interacción de especies radicalarias la que gobierne la cinética global del proceso de oxidación del acetaldehído en solución.

### 3.1.3 Ecuaciones empleadas.

Dado que es importante considerar la solubilidad del oxígeno en diferentes solventes orgánicos con el fin de conocer cuál o cuáles ofrecen un sistema con alta disponibilidad de oxígeno a las condiciones de estudio, se empleó la ecuación 3-24:

$$\frac{\Delta n}{L} = \frac{\Delta P \times V}{R \times T}$$

Ec. 3-24

$\Delta n$  = Moles de oxígeno disueltas

$\Delta P$  = Caída de presión (atm)

$V$  = Volumen del reactor (0,210 L)

$R$  = Constante de los gases ideales (0,08206 atm\*L /mol\*K)

$T$  = Temperatura de trabajo (283 K)

$L$  = Litros de solvente (0,025 L)

Las fórmulas empleadas con el fin de obtener los datos de conversión, selectividad, rendimiento y cálculo de la velocidad son las ecuaciones 2-16 a 2-19.

Con respecto a velocidad, se tiene que la ley de velocidad para una reacción con reactivos A y B puede escribirse como:

$$V = k[A]^x[B]^y$$

Ec. 3-25

Si la concentración de la especie B se mantiene constante, se registra la variación de la velocidad inicial cuando cambia la concentración de la especie A y se aplican logaritmos a ambos lados de la ecuación 3-25 puede obtenerse:

$$\ln V_0 = \ln k + x \ln [A]$$

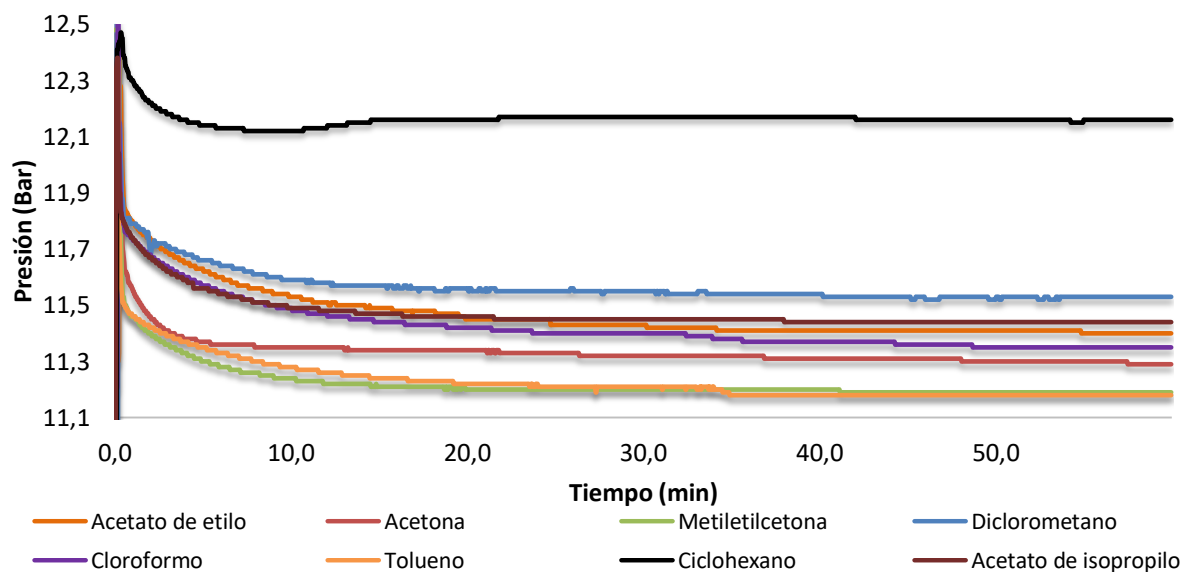
Ec. 3-26

Con lo cual al linealizar, con el valor de la pendiente podría obtenerse "x", siendo este el orden de reacción respecto a la sustancia A. De esta manera al aplicar las ecuaciones 2-19 y 3-26 puede hacerse el estudio cinético de la reacción que permita obtener los órdenes de reacción con respecto a los reactivos.

### 3.2 Estudio del efecto del solvente y el catalizador mediante la selección del mejor sistema homogéneo.

Con el fin de trabajar con un sistema lo más homogéneo posible, se buscó seleccionar un solvente capaz de disolver en buena medida tanto el oxígeno, como distintos compuestos a base de metales de transición candidatos a ser evaluados como catalizadores.

En la figura 3-1 se muestra la disminución de la presión de oxígeno en función del tiempo para diversos solventes orgánicos tipo hidrocarburo, éster, cetona y haluro de alquilo. La disminución de la presión que se observa en esta figura se debe a la disolución de las partículas gaseosas de oxígeno en la fase líquida lo cual explica la caída de presión, donde a mayor caída de presión, una mayor cantidad del gas se disuelve en determinado solvente.



**Figura 3-1.** Solubilidad de oxígeno en diferentes solventes orgánicos. Volumen de solvente: 25 mL. Presión inicial: 12,8 Bar. Agitación: 200 rpm. Temperatura: 10 °C

Con base en lo anterior es de esperar que el tolueno, la acetona y la metilcetona sean los tres solventes con la mayor capacidad para absorber y contener oxígeno molecular en solución, lo cual se comprueba en la tabla 3-1.



Solvente	Solubilidad (mol O <sub>2</sub> / L solvente)
Ciclohexano	0,110
Diclorometano	0,220
Acetato de isopropilo	0,320
Acetato de etilo	0,340
Cloroformo	0,412
Acetona	0,423
Metiletilcetona	0,460
Tolueno	0,467

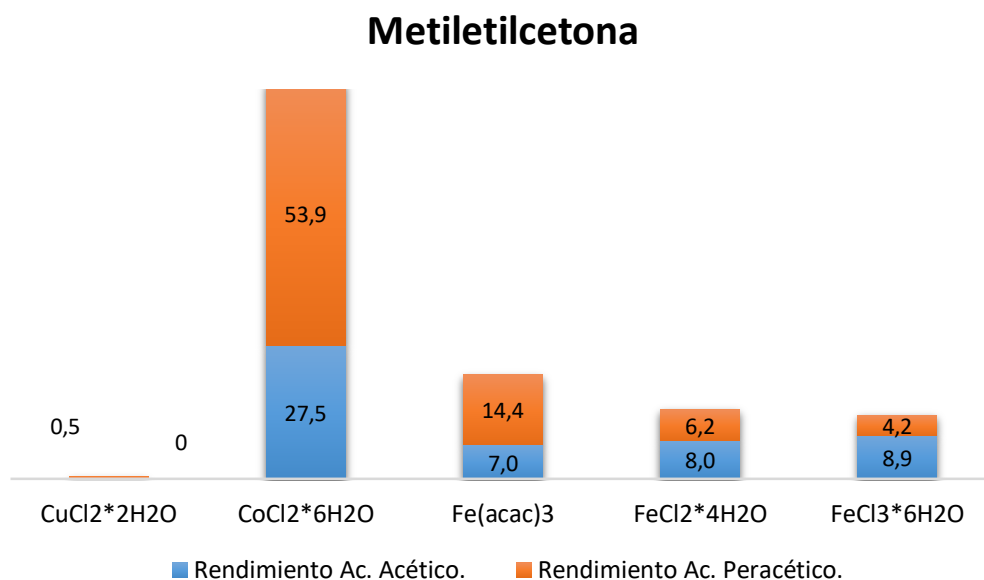
**Tabla 3-1.** Solubilidad experimental de O<sub>2</sub> en distintos solventes a 10 °C. Resultados provenientes de la figura 3-1.

Aunque el tolueno presentó la mayor solubilidad de O<sub>2</sub>, este se descartó para las pruebas iniciales de reacción, pues las cetonas fueron mejores solventes para los compuestos a base de metales de transición. Esto se puede apreciar en la tabla 3-2.

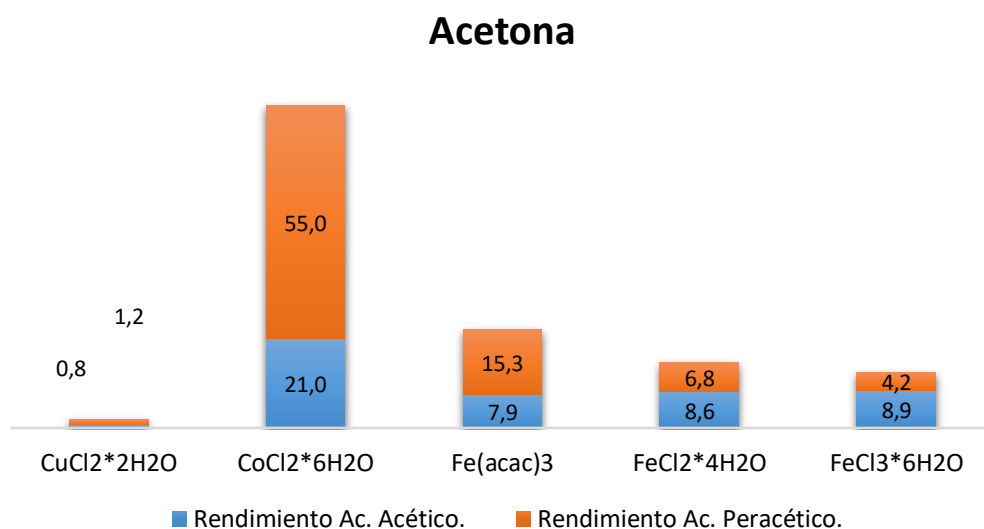
Solvente	Catalizador						
	FeCl <sub>3</sub> *6H <sub>2</sub> O	FeCl <sub>2</sub> *4H <sub>2</sub> O	Fe(acac) <sub>3</sub>	CoCl <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O	NiCl <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O	CuCl <sub>2</sub> *2H <sub>2</sub> O	MnCl <sub>2</sub> *4H <sub>2</sub> O
Diclorometano	I	I	S	I	I	I	I
Cloroformo	L	I	S	I	I	I	I
Acetona	S	S	S	S	I	S	I
Metiletilcetona	S	S	S	S	I	S	I
Ciclohexano	I	I	S	I	I	I	I
Tolueno	I	I	L	I	I	I	I
Acetato de etilo	S	L	S	L	I	L	I
Acetato de isopropilo	S	L	S	L	I	L	I

**Tabla 3-2.** Solubilidad a 10 °C de varios compuestos comerciales a base de metales de transición en los solventes orgánicos reportados en la figura 3-1. Convenciones: (S) Soluble (L) Ligeramente soluble (I) Insoluble.

De las combinaciones de solvente y catalizador que ofrecieron sistemas homogéneos - rotulados como S en la Tabla 3-2- fueron seleccionados para el estudio inicial de la reacción de oxidación del acetaldehído aquellos en las que las cetonas fueron el solvente, pues en ellas el oxígeno tuvo alta solubilidad. Los resultados del estudio inicial se observan en las figuras 3-2 y 3-3.



**Figura 3-2.** Distribución de productos para la reacción de oxidación de acetaldehído en metiletilcetona. Temperatura: 10°C. Presión inicial: 12,8 Bar. [Acetaldehído] = 1 M. [Catalizador] = 5 mM. Tiempo de reacción: 30 min. Agitación: 200 rpm. Solvente: Metiletilcetona.



**Figura 3-3.** Distribución de productos para la reacción de oxidación de acetaldehído en acetona. Temperatura: 10°C. Presión inicial: 12,8 Bar. [Acetaldehído] = 1 M. [Catalizador] = 5 mM. Tiempo de reacción: 30 min. Agitación: 200 rpm. Solvente: Acetona.

Si bien en la figura 3-2 se aprecia que el cloruro de cobre(II) dihidratado disuelto en metiletilcetona es el sistema más selectivo al permitir obtener exclusivamente ácido peracético, también es notorio que es el sistema menos activo, por lo cual no ofrece el

balance actividad-selectividad que se busca. Encontrar un sistema catalítico que ofrezca un adecuado balance entre actividad y selectividad constituye uno de los retos de esta investigación y por ello se tuvo en cuenta el reporte más reciente de literatura con base en el cual los mejores compuestos a emplear son sales de hierro como el acetilacetonato de hierro(III), pues allí se expone que el hierro en solución no descompone el ácido peracético de la misma manera que lo hacen otros metales [19].

Sin embargo, y en consistencia con la revisión bibliográfica mostrada en la tabla 1-4, resulta ser el cloruro de cobalto(II) hexahidratado aquella sustancia que ofrece el balance deseado, pues de acuerdo a las figuras 3-2 y 3-3, el emplearlo permite obtener más ácido peracético que ácido acético -lo que le confiere selectividad-. También es el único compuesto con el cual la conversión del acetaldehído es mayor al 75% y es evidente que es aquel con el que se alcanzan los mayores rendimientos hacia ácido peracético comparado con los otros compuestos evaluados. El mecanismo de reacción más ampliamente aceptado (esquema 3-1) no permite explicar por qué el cobalto podría tener un desempeño tan diferente a las otros metales de transición y, si bien el desempeño encontrado guarda una relación con los potenciales de reducción reportados en la tabla 3-3, hay que tener en cuenta que dichos potenciales se reportan en medio acuoso y no en medios orgánicos, por lo cual, a pesar de que existe un indicio, no se puede afirmar con contundencia que el desempeño catalítico esté basado en el potencial rédox de la especie metálica presente en el catalizador.

Reacción	E° (V)
$Co_{(ac)}^{3+} + e^{-} \rightarrow Co_{(ac)}^{2+}$	+1.82
$Fe_{(ac)}^{3+} + e^{-} \rightarrow Fe_{(ac)}^{2+}$	+0.771
$Cu_{(ac)}^{2+} + e^{-} \rightarrow Cu_{(ac)}^{+}$	+0.153

**Tabla 3-3.** Potenciales de oxidación estándar en solución acuosa acidificada para algunos metales a 25 °C. Basado en [59].

Al comparar las figuras 3-2 y 3-3 también se puede apreciar que el desempeño catalítico de un determinado compuesto no varía drásticamente si este se encuentra disuelto en acetona o en metiletilcetona, sin embargo, al emplear cloruro de cobalto(II) hexahidratado en acetona se obtiene un rendimiento levemente mayor hacia ácido peracético y un rendimiento menor hacia ácido acético con respecto a la reacción llevada a cabo en metiletilcetona. Debido a lo anterior y al hecho de que al llevar a cabo este trabajo de

investigación adquirir metiletilcetona fue más costoso, se seleccionó la acetona como solvente de reacción.

Vale la pena señalar que el escoger el sistema acetona- $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  como solvente y catalizador respectivamente para la reacción de oxidación del acetaldehído, guarda relación con estudios previos de literatura [30] en los que se califican a la acetona, el acetato de etilo y la metiletilcetona como mejores solventes en ese orden, y es la acetona el solvente en el que la velocidad de absorción de oxígeno y el rendimiento a ácido peracético son mucho mayores. En el mismo estudio se muestra también como a las condiciones allí empleadas (10% p/p acetaldehído; 20 °C; 1 bar), el cloruro de cobalto(II) es la sustancia que permite la mayor selectividad a ácido peracético (96%) de todas las que se sometieron a prueba, entre las que se encuentran compuestos de manganeso, hierro y cobalto [30]

Al emplear los compuestos de hierro, se aprecia que la reactividad no varía de manera significativa cuando se emplea  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  o  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , los cuales difieren en el estado de oxidación inicial del hierro. Esto es un resultado esperado desde el mecanismo presentado en el esquema 3-1 en donde se observa un par de estados de oxidación (par rédox) involucrado en el paso de iniciación (ecuación 1). Dado que el metal se reduce y posteriormente se oxida para dar lugar a un ciclo catalítico, es de esperar que estén presentes los dos estados involucrados en el par rédox.

También es notorio que al cambiar el contraión que acompaña al metal, el desempeño catalítico cambia apreciablemente ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  V.S  $\text{Fe}(\text{acac})_3$ ). Ni el mecanismo de reacción más ampliamente aceptado ni otras evidencias experimentales permiten dar una explicación robusta a dicho fenómeno. No obstante, dado que el cloruro de hierro(III) hexahidratado es menos activo y selectivo que el acetilacetato de hierro(III), podría pensarse en la opción de trabajar con acetilacetato de cobalto(II) en lugar de cloruro de cobalto(II) hexahidratado con el fin de lograr un desempeño aún mayor.

Dicha opción no fue sometida a prueba, ya que debido a que se busca aplicar directamente la solución de ácido peracético obtenida por oxidación del acetaldehído a una muestra de aceite, se piensa que el retirar una sustancia como el acetilacetato de cobalto(II) por medio de extracciones ácido-base no sería tan efectivo como retirar el cloruro de cobalto(II) por el mismo método, pues es de esperar que la afinidad de un

acetilacetato por fases orgánicas sea mucho mayor que la afinidad de un cloruro en general (ver tabla 3-2), por lo cual se seleccionó el par acetona- $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  como sistema definitivo de trabajo.

### 3.3 Estudio del efecto de la presión y la temperatura mediante un diseño factorial.

Después de seleccionar tanto el solvente como el catalizador apropiados y con el fin de conocer la importancia de la presión, la temperatura y la concentración del acetaldehído en la reacción, se procedió a hacer un diseño factorial completo involucrando estos tres factores con sus respectivos niveles como se muestra en la tabla 3-5.

Experimento	T: Temperatura (°C)	A: Concentración de acetaldehído (%v:v)	P: Presión (Bar)
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	-
5	-	-	+
6	+	-	+
7	-	+	+
8	+	+	+

**Tabla 3-4.** Matriz de experimentos para un diseño factorial completo  $2^3$  aplicado a la reacción de oxidación del acetaldehído. ( $T^- = -2^\circ\text{C}$  /  $T^+ = 8^\circ\text{C}$ ) ( $A^- = 5\%$  v:v /  $A^+ = 20\%$  v:v) ( $P^- = 3$  Bar /  $P^+ = 8$  Bar)

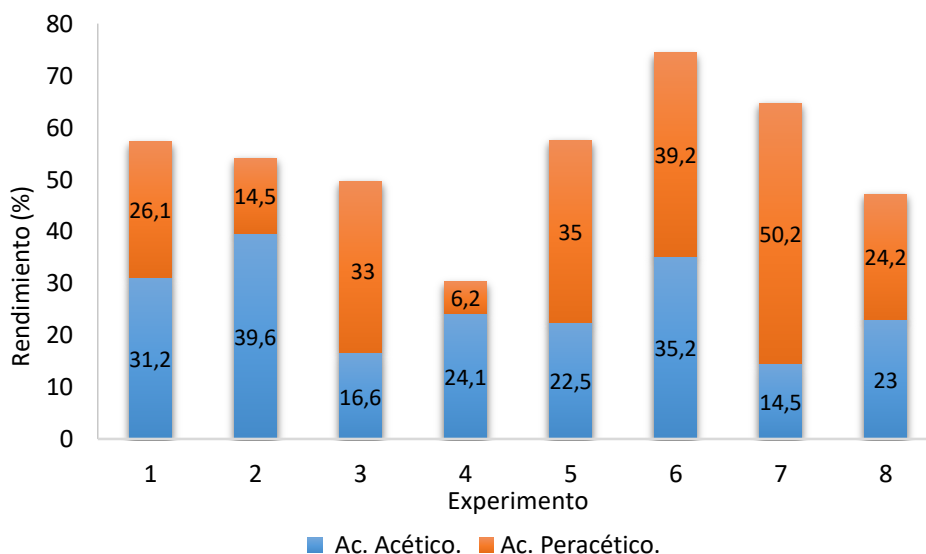
Debido a que se ha reportado que la producción de ácido peracético tiene un buen desempeño a  $0^\circ\text{C}$  y su descomposición se favorece por encima de los  $10^\circ\text{C}$  [31] se decidió trabajar a  $-2^\circ\text{C}$  como nivel bajo para el factor temperatura y  $8^\circ\text{C}$  como nivel alto con el fin de evaluar la validez de dicho hallazgo en un rango cercano.

Respecto a la presión se seleccionaron 3 y 8 atmósferas como niveles bajo y alto respectivamente, dado que existe discrepancia en el papel de dicho factor, pues si bien se encuentra en literatura que el desempeño de la reacción es invariante respecto a la presión cuando esta es mayor a 3 atmósferas [19], existen documentos de propiedad intelectual en base a los cuales los mejores resultados se obtienen trabajando con valores entre 5 y 10 atmósferas [27].

Los niveles seleccionados para el factor concentración de acetaldehído fueron escogidos de manera aleatoria con el único criterio de que fueran valores notoriamente diferentes

con el fin de tener la mayor claridad posible acerca del efecto de dicho factor en la respuesta.

Como respuesta se seleccionó el rendimiento de la reacción hacia ácido peracético después de 120 minutos de reacción, pues un alto rendimiento hacia ácido peracético es lo que permitiría emplear la solución obtenida en la reacción de epoxidación (tema del siguiente capítulo). Los resultados obtenidos se muestran en la figura 3-4.

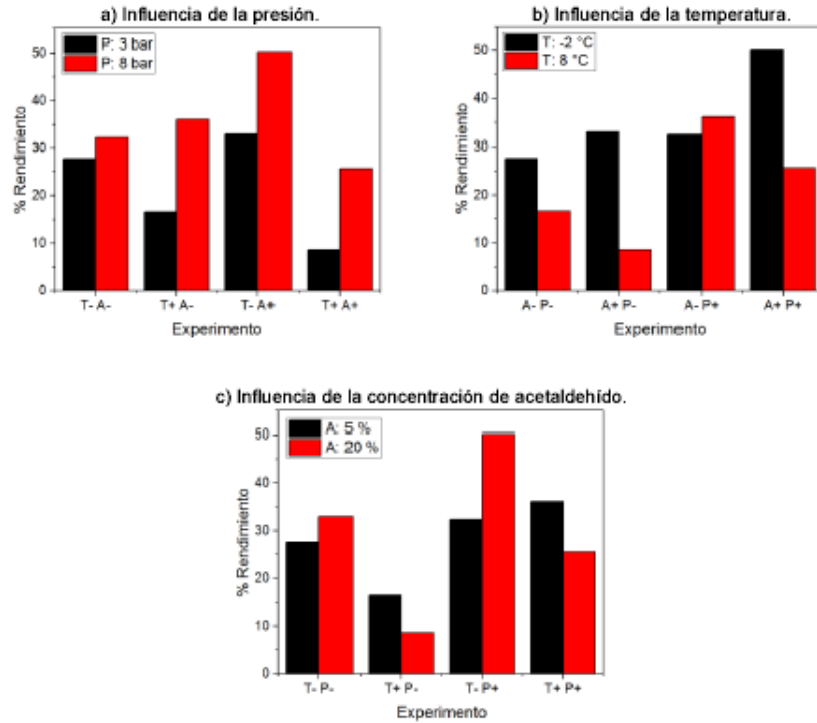


**Figura 3-4.** Resultados del diseño factorial completo del sistema acetona-cloruro de cobalto (II) hexahidratado. Condiciones generales: Concentración de catalizador:  $3,5 \times 10^{-3}$  M. Agitación: 200 rpm. Tiempo de reacción: 2 h. Condiciones específicas: ver Tabla 3-5

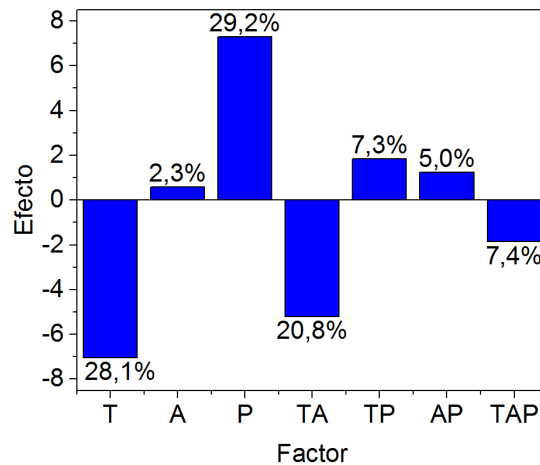
Los experimentos 2 y 4 tienen en común el hecho de que en ellos se emplearon el nivel alto de temperatura y el nivel bajo de presión, y en ambos casos se obtuvo que el rendimiento hacia ácido acético fue mucho mayor que el rendimiento hacia ácido peracético. Por otro lado, los experimentos 3, 5 y 7 fueron ejecutados a baja temperatura y en ellos se registraron las mayores selectividades y rendimientos hacia ácido peracético.

Lo anterior constituye un primer indicio acerca del papel de la presión y de la temperatura como factores altamente contribuyentes a la obtención de ácido peracético. No obstante, es la figura 3-5 aquella que permite corroborar que el rendimiento de la reacción hacia ácido peracético se favorece a un nivel alto de presión, a un nivel bajo de temperatura y muestra de una manera más clara que un nivel alto en la concentración de acetaldehído (si la temperatura es baja) también favorece la obtención de ácido peracético. El que la

influencia de la concentración de acetaldehído depende de la temperatura da lugar al fenómeno conocido como interacción de factores y es claramente apreciable en la figura 3-6.



**Figura 3-5.** Influencia de los factores estudiados para el sistema catalítico acetona-cloruro de cobalto(II) en el rendimiento hacia ácido peracético de la reacción de oxidación del acetaldehído.



**Figura 3-6.** Estimación de los porcentajes de contribución de los factores propios del diseño factorial completo del sistema catalítico acetona-cloruro de cobalto(II) en la obtención de ácido peracético.

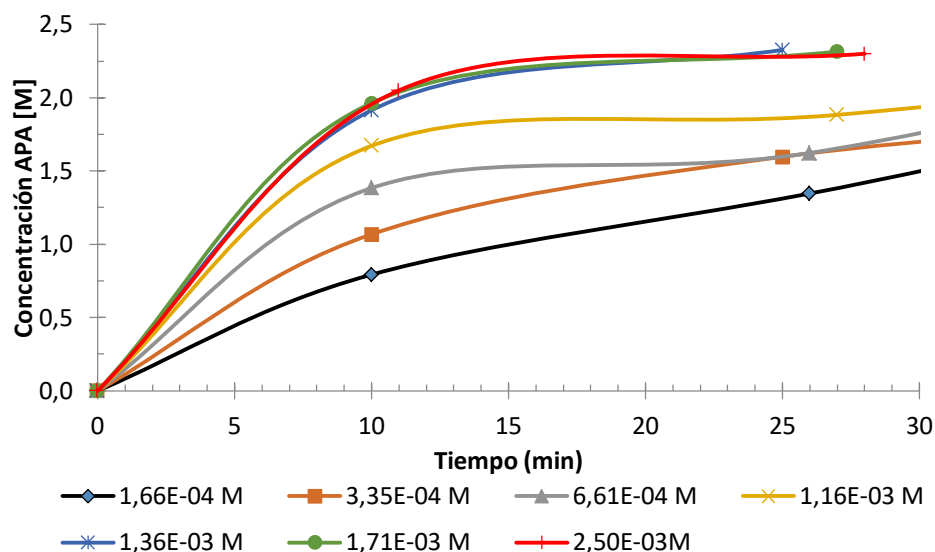
Los intentos de replicar el trabajo de literatura que sostiene que es posible alcanzar altas conversiones (82%), altas selectividades (92%) y altos rendimientos (> 70%) a baja presión, alta temperatura, empleando un catalizador de hierro y en corto tiempo (1,4 atm, 55 °C, 5 minutos)[19] fueron infructuosos -pues la reacción no sucedió-. Con base en la figura 3-6 que es posible dar una explicación desde un punto de vista químico: una alta presión y una baja temperatura deben favorecer la solubilidad del oxígeno en la acetona y adicionalmente se esperaría que las reacciones colaterales que consumen el ácido peracético disminuyan a una baja temperatura de reacción, por lo cual tiene sentido que las condiciones encontradas sean las que conducen a la oxidación efectiva y selectiva del acetaldehído.

Teniendo en cuenta que una alta presión y una baja temperatura son las condiciones que tienen un mayor porcentaje de contribución para oxidar selectivamente el acetaldehído, se decidió continuar el estudio a -2 °C y 12,8 Bar las cuales fueron la temperatura mínima y la presión máxima accesibles a las condiciones bajo las cuales fue desarrollada la investigación. Dado que la concentración de acetaldehído presenta una contribución alta solo si la temperatura es baja, estudiar el efecto de las concentraciones de acetaldehído y también de catalizador es el propósito de la siguiente sección.

### **3.4 Estudio del efecto de la concentración de acetaldehído y de catalizador mediante la cinética de la oxidación del acetaldehído.**

Con respecto a la concentración de catalizador (Figura 3-7), se nota que a medida que dicho valor aumenta, la concentración obtenida de ácido peracético aumenta en función del tiempo hasta un valor límite ( $1,36 \times 10^{-3}$  M) después del cual no se obtiene un rendimiento mayor. Dicho de otra manera, los efectos de la carga del catalizador se vuelven insignificantes cuando la concentración de catalizador excede dicho valor límite a las condiciones de estudio.





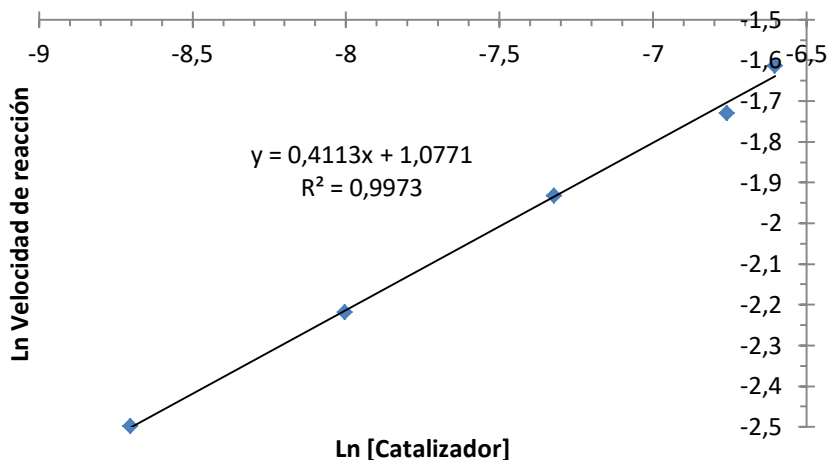
**Figura 3-7.** Concentración de ácido peracético obtenido en función del tiempo para soluciones con diferentes concentraciones iniciales de catalizador. Solvente: Acetona. Catalizador:  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Temperatura:  $-2\text{ }^\circ\text{C}$ . Presión: 12,8 Bar. Concentración Acetaldehído: 3,29 M

De acuerdo con los resultados que se encuentran en la tabla 3-6, al trabajar el sistema acetona- cloruro de cobalto(II) hexahidratado a  $-2^\circ\text{C}$  y 12,8 Bar de presión, la selectividad es un valor que se mantiene prácticamente constante (alrededor de un 90%). El aumento del rendimiento de reacción en función de la concentración de catalizador ocurre debido a que esta tiene una incidencia mucho más marcada en el aumento de la conversión (la cual varía en un 35% en la serie de experimentos mostrada).

Concentración inicial de catalizador (M)	%Conversión	%Selectividad APA	%Rendimiento APA
$1,66 \times 10^{-4}$	44,7	91,6	40,9
$3,35 \times 10^{-4}$	51,7	93,8	48,5
$6,61 \times 10^{-4}$	56,6	87,3	49,3
$1,16 \times 10^{-3}$	66,8	85,6	57,2
$1,36 \times 10^{-3}$	74,1	95,4	70,1
$1,71 \times 10^{-3}$	75,8	92,3	70,4
$2,50 \times 10^{-3}$	79,9	87,5	69,9

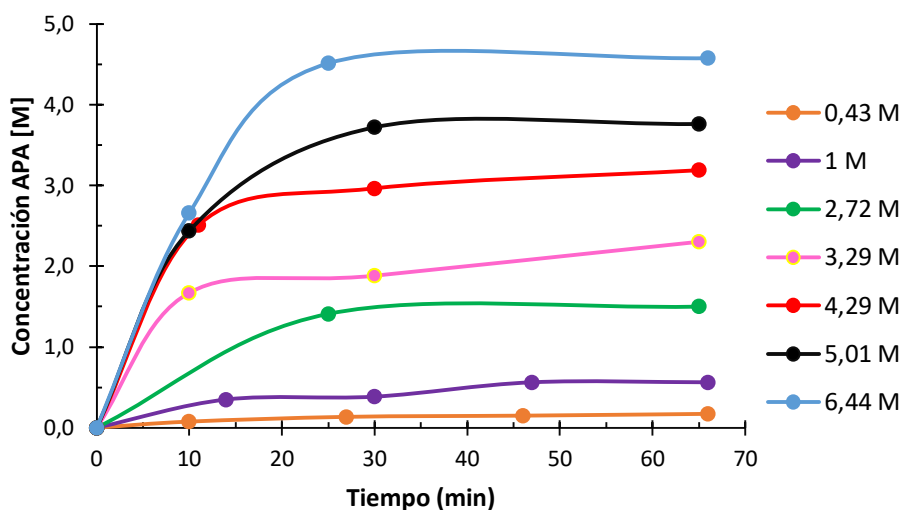
**Tabla 3-5.** Conversión, selectividad y rendimiento obtenidos una vez transcurridos 25 minutos de reacción de oxidación de acetaldehído bajo las condiciones reportadas en la Figura 3-6.

Calculando el consumo de acetaldehído a los 10 minutos de reacción y empleando las ecuaciones 2-19 y 3-26 fue posible construir la figura 3-8, de la cual se obtiene que el orden de reacción con respecto al catalizador es 0,4 a las condiciones reportadas.



**Figura 3-8.** Efecto de la concentración inicial del catalizador en la velocidad inicial de la reacción para el sistema catalítico acetona-cloruro de cobalto(II). Solvente: Acetona. Catalizador:  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Temperatura:  $-2\text{ }^\circ\text{C}$ . Presión: 12,8 Bar. Concentración acetaldehído: 3,29 M

Como otro resultado, se tiene que a medida que aumenta la concentración inicial del acetaldehído es posible obtener soluciones más concentradas de ácido peracético (Figura 3-9), pues al igual que en el caso de la concentración del catalizador, la concentración de acetaldehído contribuye a aumentar la conversión sin modificar sustancialmente la selectividad de la reacción (tabla 3-6).



**Figura 3-9.** Concentración de ácido peracético obtenido en función del tiempo para soluciones con diferentes concentraciones iniciales de acetaldehído. Solvente: Acetona. Catalizador:  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Temperatura:  $-2\text{ }^\circ\text{C}$ . Presión: 12,8 Bar. Concentración Catalizador:  $1,1 \times 10^{-3}\text{ M}$

Concentración inicial de acetaldehído (M)	% Conversión	% Selectividad APA	% Rendimiento APA
0,43	36,7	88,7	31,2
1,00	47,0	85,6	38,5
2,72	49,1	90,6	43,8
3,29	66,8	85,6	57,2
4,29	77,0	89,8	69,1
5,01	79,3	93,4	74,3
6,44	74,4	94,2	70,5

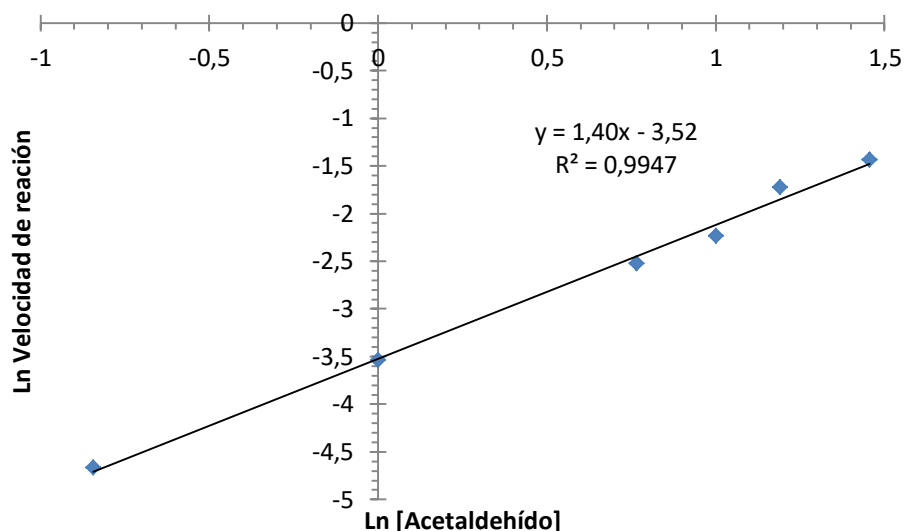
**Tabla 3-6.** Conversión, selectividad y rendimiento obtenidos una vez transcurridos 30 minutos de reacción de oxidación de acetaldehído bajo las condiciones reportadas en la Figura 3-9.

Haciendo un análisis más profundo de la reacción (tabla 3-6), es posible evidenciar que al trabajar a las condiciones reportadas, el comportamiento de la reacción se estabiliza una vez transcurridos 30 minutos lo cual constituye por un lado una reducción considerable en el tiempo de reacción; y por otro lado un aumento significativo en el rendimiento de reacción respecto a los valores que se habían alcanzado en la sección anterior, pues en el experimento 7 de la figura 3-4 después de 120 minutos se había alcanzado un rendimiento del 50,2%.

Independientemente de la concentración de acetaldehído, la selectividad de la reacción se encuentra alrededor del 90%, la cual es superior a valores provenientes de la literatura

química (80%), resultado al que se llegó después de 30 minutos de reacción empleando un catalizador no comercial y de difícil obtención a base de porfirinas y cobalto(II) [60]. No solo la selectividad es comparable con respecto a los mejores reportes de literatura, también lo es el rendimiento pues el mejor valor encontrado da cuenta de un 74%, sin embargo, se obtiene a condiciones diferentes (mayor temperatura, menor presión) [30,31] las cuales como se ha discutido anteriormente, no deberían favorecer el desempeño de la reacción. Por lo anterior, los resultados obtenidos constituyen un aporte valioso que se hace al tema al permitir obtener en un tiempo corto el mejor balance actividad-selectividad empleando un catalizador mucho más accesible que los generalmente usados.

Continuando con el examen de los resultados obtenidos, los datos de la figura 3-9 fueron útiles también para obtener información cinética, dado que la concentración de ácido peracético (obtenida en conjunto con la concentración de ácido acético) y la concentración inicial de acetaldehído, permiten calcular la concentración de acetaldehído remanente a diferentes tiempos de reacción (Ecuación 3-30). Con base en ello, se calculó el consumo de acetaldehído transcurridos diez minutos de reacción y fue posible obtener la figura 3-10.



**Figura 3-10.** Efecto de la concentración inicial del acetaldehído en la velocidad inicial de la reacción para el sistema catalítico acetona-Cloruro de cobalto(II). Solvente: Acetona. Catalizador:  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Temperatura:  $-1\text{ }^\circ\text{C}$ . Presión: 12,8 Bar. Concentración Catalizador:  $1,1 \times 10^{-3}\text{ M}$

Con los valores presentados en las figuras 3-8 y 3-10 fue posible encontrar que los órdenes de reacción respecto al catalizador y el acetaldehído son 0,4 y 1,4 respectivamente. Estos valores son bastante cercanos a los reportados en literatura [29,32] (tabla 3-7) y los deducidos en la sección 3.1.2 tomando como base el mecanismo más ampliamente aceptado.

Sustancia	Reportados		Deducido desde el mecanismo	Experimental
	Bawn [29]	Chou [32]		
Acetaldehído	1,5	1,4	1,5	1,4
Catalizador	0,5	0,5	0,5	0,4

**Tabla 3-7.** Comparación de los órdenes de reacción (respecto al acetaldehído y al catalizador) entre los valores reportados en literatura y los hallados experimentalmente.

Por lo anterior puede afirmarse que, a las condiciones de trabajo, la velocidad neta de reacción se encuentra gobernada por fenómenos cinéticos, lo cual tiene consistencia con el hecho de que la presión de oxígeno de trabajo (12,8 Bar) es más alta que aquellos valores que se encuentran comúnmente en literatura, por lo cual su disolución y/o difusión no deberían ser procesos limitantes.

La diferencia que presentan los órdenes de reacción respecto a lo esperado se explicaría por el hecho de que en el cambio en la concentración de acetaldehído deben tenerse en cuenta- además de las concentraciones de los ácidos acético y peracético- los valores de concentración inicial de acetaldehído y de monoperacetato de acetaldehído. El primero no se determinó experimentalmente y el segundo se despreció (debido a los resultados provenientes de peróxidos totales). Teniendo dichos valores en cuenta se esperaría tener datos de velocidad más exactos que conduzcan a obtener los órdenes de reacción esperados.

Un aspecto final a discutir en este capítulo con base a los resultados obtenidos, es el hecho de que la mayoría de trabajos que se encuentran reportados sugieren la necesidad de emplear reactores continuos con el fin de evitar el fenómeno conocido como retromezcla, en el que el ácido peracético producido reacciona con acetaldehído aún sin reaccionar (figura 2-7) dando lugar a una reacción colateral que conlleva a la producción de ácido acético [19,21,32-32,60].

A la luz de la afirmación anterior, se esperaría que al trabajar con un reactor tipo semibatch -como el empleado en esta investigación- tanto el rendimiento como la

selectividad del proceso fueran bajos, no obstante, son más altos que en todos los estudios mencionados, lo cual indica que el hecho de que el ácido peracético y el acetaldehído estén en contacto no es requisito suficiente para que se favorezcan reacciones colaterales y es posible trabajar con un reactor más sencillo siempre y cuando las condiciones como el catalizador, la temperatura y la presión sean las adecuadas.

### 3.5 Conclusiones parciales.

- La reacción de oxidación de acetaldehído transcurre con una excelente selectividad hacia ácido peracético (~ 90%), empleando acetona como solvente, cloruro de cobalto hexahidratado ( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) como catalizador comercialmente disponible a 12,8 Bar de presión  $\text{O}_2$  y  $-2^\circ\text{C}$  de temperatura.
- A las condiciones anteriormente mencionadas, concentraciones de acetaldehído mayores a 3,29 M, así como concentraciones de catalizador mayores a  $1,1 \times 10^{-3}$  M permiten obtener un buen balance conversión-selectividad con lo que se obtienen rendimientos del orden del 70% en 30 minutos de reacción.
- Los órdenes de reacción hallados experimentalmente de 0,4 respecto a la concentración de cobalto y de 1,4 respecto a la concentración de acetaldehído permiten afirmar que a las condiciones de estudio (alta presión, baja temperatura, acetona como solvente) la reacción se encuentra controlada por efectos cinéticos y no por transferencia de masa.
- A las condiciones de estudio, el fenómeno conocido como retromezcla no fue determinante en favorecer reacciones colaterales, por lo cual fue posible emplear un reactor tipo semibatch y con ello es posible simplificar, en términos experimentales, el proceso de oxidación selectiva de acetaldehído hacia ácido peracético frente a los trabajos reportados.

### 3.6 Perspectiva parcial.

- Es necesario efectuar más estudios con el fin de entender mejor, por un lado, por qué el catalizador a base de cobalto ofrece el mejor desempeño, y por otro lado el efecto que tiene el contraión que acompaña al metal de transición en el desempeño de la reacción de oxidación.







## **4. Capítulo: Epoxidación de aceites vegetales**

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos para la epoxidación de aceite de soya empleando ácido peracético obtenido como fue descrito en el capítulo anterior. Se estudió el efecto de variables tales como la agitación, la presencia de un solvente (y su concentración), la temperatura, la concentración de ácido peracético y la proporción molar entre reactivos. Las reacciones y las cuantificaciones se hicieron de acuerdo a lo presentado en las secciones 2.4 y 2.5 del capítulo 2.

Una vez obtenidas las mejores condiciones para la reacción de interés, se procedió a comparar la epoxidación propuesta con la epoxidación bajo las condiciones empleadas tradicionalmente y finalmente se realizó la comparación del desempeño de la reacción para diferentes aceites vegetales.

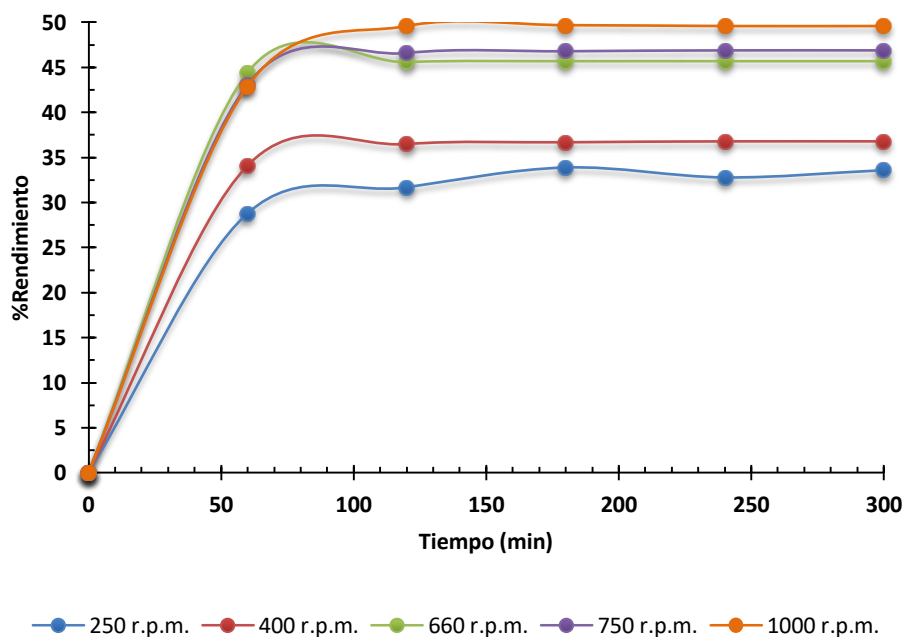
### **4.1 Estudio de condiciones para la reacción de epoxidación de aceite de soya.**

#### **4.1.1 Efecto de la agitación.**

Una vez halladas unas condiciones tales que permiten oxidar el acetaldehído en acetona para obtener ácido peracético en 30 minutos con una alta selectividad como se describió en el capítulo anterior, se procedió a estudiar la reacción de epoxidación de aceite de soya. Con el fin de evitar el pardeamiento del aceite, el ácido peracético producido se adicionó gota a gota desde un embudo de adición enchaquetado (mantenido a 0°C) al aceite vegetal el cual se encontraba contenido en un reactor de vidrio enchaquetado, de tal manera que la mezcla se sometió a reacción manteniendo agitación y temperatura constantes como se reportó en el capítulo 2. Las demás condiciones iniciales de reacción se plantearon siguiendo como base el trabajo que reporta la epoxidación más eficiente de aceite de soya en función del tiempo [7].

En primera instancia, se verificó el papel de la agitación en el desempeño de la reacción con el fin de explorar el efecto de la transferencia de masa -homogenización-. Se encontró que el rendimiento de la epoxidación aumenta con el aumento de la velocidad de agitación, sin embargo, el incremento no es tan marcado después de 660 rpm (figura 4-1) lo cual indica que el aumento del contacto entre los reactivos es un aspecto que favorece la reacción, como es de esperarse.

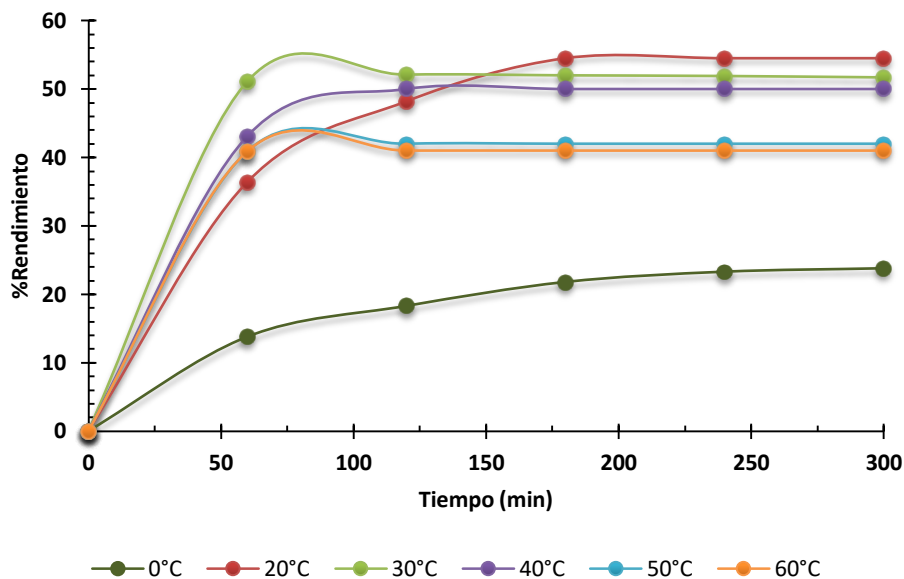
Sin embargo, el hecho de que el rendimiento de la reacción varíe en función de los niveles de agitación estudiados, indica que la homogenización requiere un valor mínimo, relativamente alto. Lo anterior tiene sentido si se considera que el trabajo se realizó en un medio viscoso proporcionado por la ausencia de solvente y la temperatura de trabajo (30 °C), por lo cual la reacción a esas condiciones no estaría exenta de limitaciones por transferencia de masa [2].



**Figura 4-1.** Efecto de la agitación en la reacción de epoxidación de aceite de soja. Tiempo de adición ácido peracético: 30 min. Concentración de peracético añadido: 1,9 M. Relación molar ácido peracético/insaturaciones: 1,6. Temperatura: 30 °C. Sin solvente.

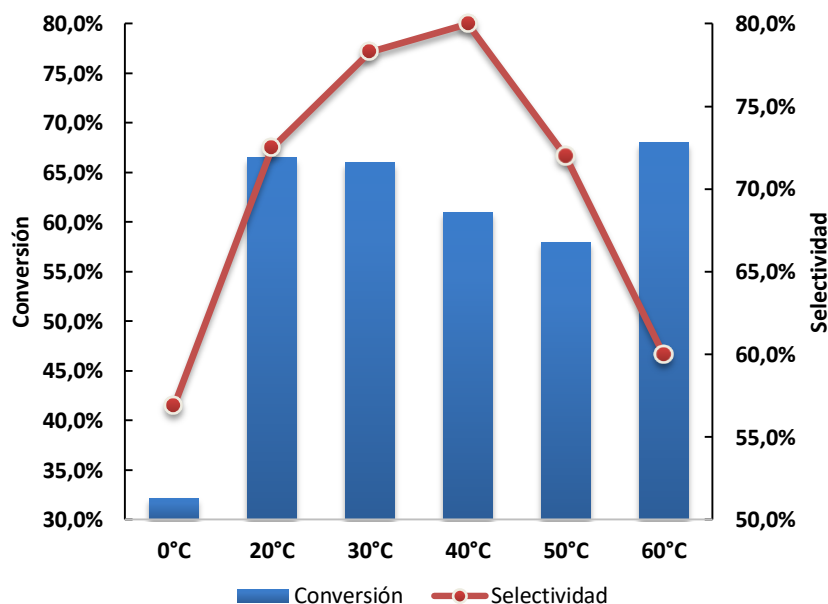
### 4.1.2 Efecto de la temperatura.

Con respecto a la temperatura, saltan a la vista dos aspectos importantes. En primera instancia se observa que el rendimiento en función de la temperatura, inicialmente aumenta y posteriormente disminuye, dejando como rango de mejor desempeño 20°C a 40°C (Figura 4-2).



**Figura 4-2.** Efecto de la temperatura en la reacción de epoxidación de aceite de soya. Tiempo de adición: 40 min. Concentración de peracético añadido: 2,0 M. Relación molar ácido peracético/insaturaciones: 1,6. Agitación: 660 rpm. Sin solvente.

Independientemente de la temperatura, después de 120 minutos el rendimiento de reacción se mantiene prácticamente constante, lo cual es un indicador de que la reacción es rápida, como también lo es la reacción colateral que sucede (cuya identidad se indicará más adelante en este mismo capítulo), pues a dicho tiempo, en ningún caso hay una selectividad del 100% (Figura 4-3) indicando que otra reacción también sucede.



**Figura 4-3.** Desempeño de la reacción de epoxidación de aceite a diferentes temperaturas. Tiempo de reacción: 120 minutos. Concentración de peracético añadido: 2,0 M. Relación molar ácido peracético/insaturaciones: 1,6. Agitación: 660 rpm. Sin solvente.

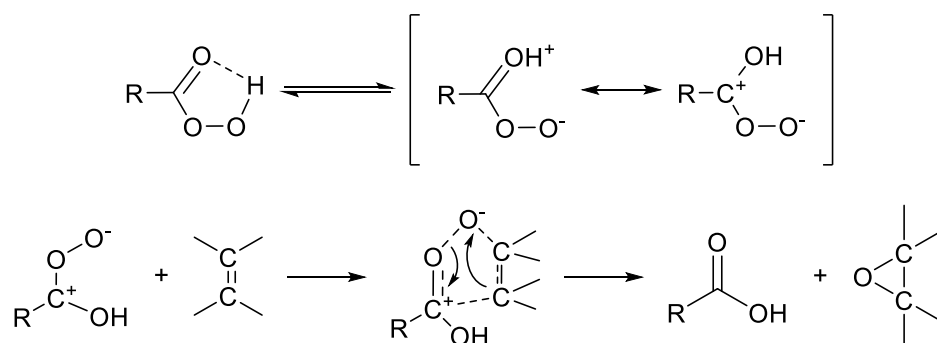
De acuerdo a los resultados obtenidos en la figura 4-3, puede afirmarse que existen tres reacciones químicas que están en competencia y son afectadas por la temperatura: la reacción de epoxidación, una reacción colateral y la reacción de dismutación del ácido peracético (Figura 2-8) la cual no fue inhibida al no emplear bajas temperaturas en los ensayos de epoxidación. Lo anterior permite comprender que el comportamiento registrado para la selectividad de la reacción es razonable, pues es de esperar que a medida que aumenta la temperatura, aumente la velocidad de la reacción de epoxidación, pero así mismo se espera que aumente la velocidad de la reacción colateral que no permite alcanzar un 100% de selectividad, fenómeno que es más notorio después de los 40 °C.

La conversión inicialmente presenta un aumento en función de la temperatura, lo cual puede ser explicado por el hecho de que, a baja temperatura, la velocidad de las reacciones químicas implicadas en este proceso sea más lenta y el medio es más viscoso (lo cual dificulta la homogenización). Posteriormente, la conversión disminuye al aumentar la temperatura, fenómeno que puede ser explicado por el hecho de que, a

mayor temperatura, aumenta rápidamente la dismutación del ácido peracético, por lo cual habrán menos moles disponibles del agente epoxidante para reaccionar con las insaturaciones del aceite, lo cual se traduce en el comportamiento observado en la figura 4-3.

### 4.1.3 Efecto del solvente.

En la epoxidación de ciclohexeno empleando ácido perbenzoico, Lynch y Pauschers informaron de un aumento en la velocidad de reacción de aproximadamente 30 veces para la reacción en la que se empleó un hidrocarburo aromático como solvente comparada con aquella en la que un éter fue el solvente [61]. El efecto marcado de la polaridad del solvente en el desempeño de la reacción fue explicado con base en el mecanismo mostrado en el esquema 4-1, en el cual se muestra como el ácido percarboxílico se transformaría en un compuesto 1,3-dipolar y esta sería la especie reactiva.

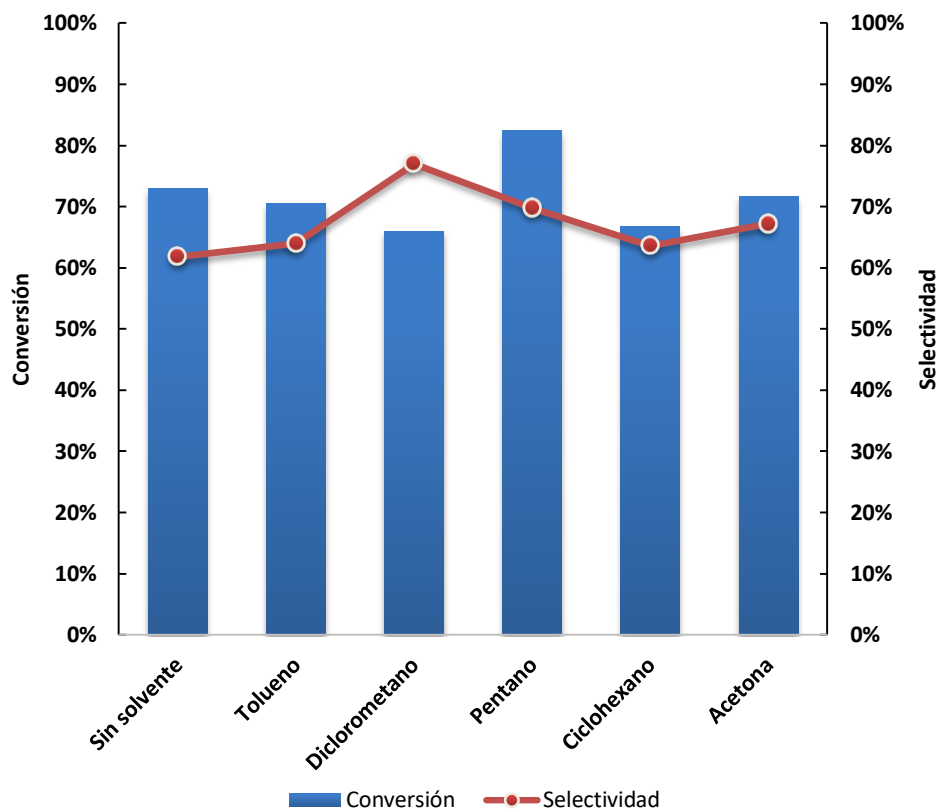


**Esquema 4-1.** Mecanismo propuesto por Kwart et al para la epoxidación de alquenos empleando especies 1,3-dipolares. Adaptado de [61]

En el hidrocarburo, el enlace de hidrógeno intramolecular del ácido percarboxílico no se vería afectado y en consecuencia se tendría a una mayor concentración en equilibrio de la especie 1,3-dipolar. En el éter, el enlace de hidrógeno intramolecular competiría con el enlace intermolecular con el oxígeno del solvente y de este modo se disminuiría la reactividad.

Sin embargo, los resultados reportados en la figura 4-4 no dan cuenta de cómo la polaridad del solvente influye en la reacción de epoxidación, pues se ve que en general ni la conversión ni la selectividad se ven afectadas de manera notoria por la presencia de

diferentes tipos de solventes orgánicos (existiendo ligeras diferencias para los casos del pentano y el diclorometano respectivamente).



**Figura 4-4.** Desempeño de la reacción de epoxidación empleando diferentes solventes. Tiempo de reacción: 120 minutos. Concentración de peracético añadido: 2,0 M. Relación molar ácido peracético/insaturaciones: 1,6. Concentración del aceite: 30% p/p. Agitación: 660 rpm.

El resultado encontrado es interesante, pues refuerza la validez del mecanismo concertado más ampliamente difundido y aceptado el cual se muestra en el esquema 1-3. Además, invita a pensar que es posible llevar a cabo la reacción en ausencia de un solvente. Considerando lo anterior, se procedió a ejecutar un diseño factorial teniendo en cuenta, además de la concentración del aceite en diclorometano (por ser aquel solvente con el cual se obtuvo una selectividad ligeramente mayor), la concentración de ácido peracético y la relación molar ácido peracético:insaturaciones, cuyos resultados se muestran en la tabla 4-1.

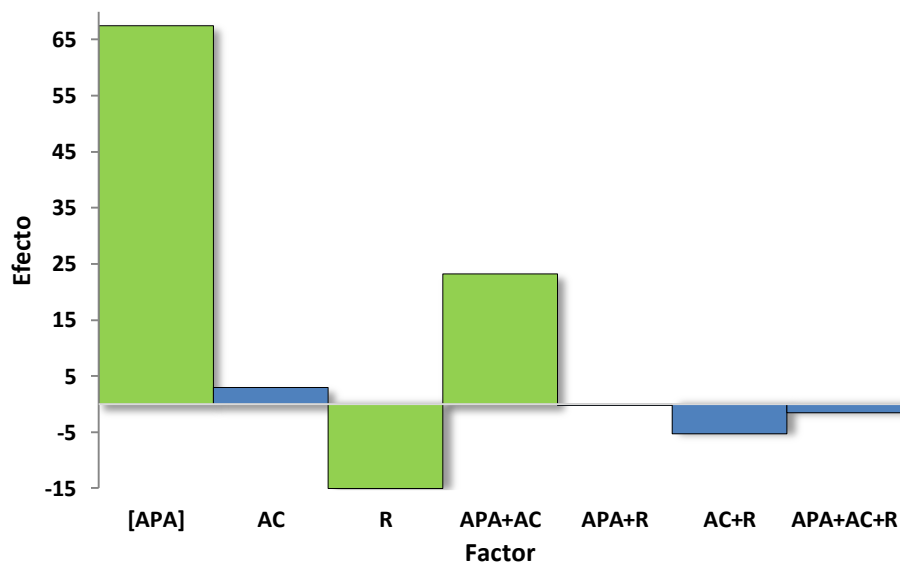
#### 4.1.4 Efecto de concentraciones y relación molar.

Experimento	[APA]	AC: Concentración del aceite (%p/p)	R: Relación molar ácido peracético:insaturaciones	%Rendimiento
1	-	-	-	23,4
2	+	-	-	34,4
3	-	+	-	19,2
4	+	+	-	42,8
5	-	-	+	20,6
6	+	-	+	32,2
7	-	+	+	14,4
8	+	+	+	37,2

**Tabla 4-1.** Matriz de experimentos para un diseño factorial completo  $2^3$  aplicado a la reacción de epoxidación de aceite de soja y resultados obtenidos después de dos horas. Agitación: 660 rpm. Temperatura: 30°C. Solvente: Diclorometano. (APA<sup>-</sup> = 0,8M / APA<sup>+</sup> = 2,0 M) (AC<sup>-</sup> = 20% p/v / AC<sup>+</sup> = 40% p:v) (R<sup>-</sup> = 0,8 : 1 / R<sup>+</sup> = 2,0 : 1)

En la tabla anterior pueden observarse dos series de resultados: aquellos en los que se obtuvo un rendimiento mayor al 30% y aquellos donde se obtuvo un rendimiento menor al 30%. El factor determinante en el rendimiento fue la concentración de APA, pues en todos los casos en los que se empleó una alta concentración de ácido peracético, se obtuvo un rendimiento mayor al 30% (experimentos rotulados como pares). Los experimentos 2 y 4 o los experimentos 6 y 8 solo difieren en la concentración del aceite y en ambos casos es posible verificar que cuando la concentración de aceite fue alta, el rendimiento fue mayor. Finalmente, al comparar los experimentos 4 y 8, se puede afirmar que un valor bajo de R favorece la reacción de epoxidación.

Todo lo anterior puede verificarse al examinar la figura 4-5 en la cual se observa que una alta concentración de ácido peracético, una baja relación molar y una alta concentración de aceite -cuando la concentración de APA es alta-, son las condiciones que tienen un mayor efecto en el rendimiento de la reacción.

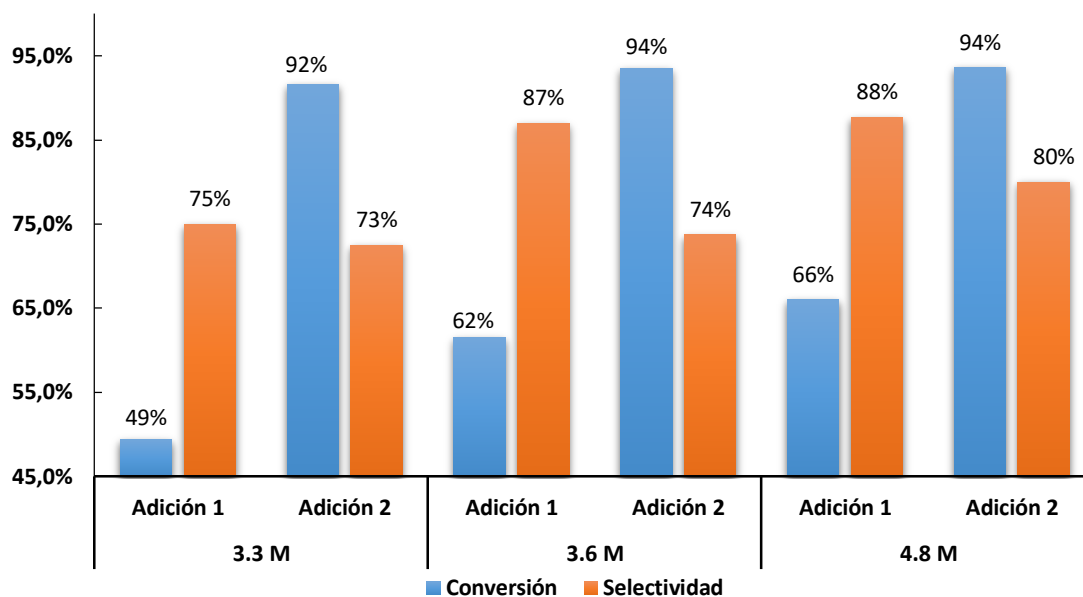


**Figura 4-5.** Estimación del efecto de los factores propios del diseño factorial completo (definidos en la tabla 4-1) para la epoxidación de aceite de soja.

Dado que la concentración de aceite denominada como alta fue del 40%, pensar en una concentración aún mayor pone en entredicho que el aceite siga siendo teniendo el papel de soluto. Esto sumado al hecho de que ningún solvente tuvo un efecto significativamente favorable, son razones suficientes para confirmar que la reacción de epoxidación del aceite de soja puede proceder en ausencia de solvente.

Debido a lo anterior, se procedió a definir el efecto que tienen adiciones sucesivas (cada hora) de soluciones de diferentes concentraciones de APA manteniendo en cada adición un bajo valor de R. Lo obtenido se muestra en la figura 4-6.





**Figura 4-6.** Impacto de la concentración de ácido peracético y de adiciones sucesivas en la reacción de epoxidación de aceite de soja. Tiempo de reacción: 120 minutos. Relación molar ácido peracético/insaturaciones por cada adición: 1,0. Agitación: 1000 rpm. Temperatura: 30 °C. Sin solvente.

La figura 4-6 muestra que aumentar la concentración de la solución de APA conlleva a un aumento tanto de la conversión como de la selectividad. También se observa como las adiciones aumentan la conversión y disminuyen la selectividad, sin embargo, el efecto neto es en beneficio del rendimiento. El que la selectividad disminuya cuando se da una nueva adición de ácido peracético indicaría que alguna sustancia presente en la solución orgánica afecta la estabilidad de los grupos epóxido obtenidos.

Las condiciones que permiten obtener los mejores resultados en la epoxidación propuesta en esta tesis son: llevar a cabo la reacción durante dos horas, empleando dos adiciones de solución de ácido peracético 4,8 M manteniendo en cada adición una relación molar ácido peracético/insaturaciones de 1,0 (teniendo en cuenta que en la segunda adición han disminuido las insaturaciones presentes), una agitación de 1.000 rpm y una temperatura de 30 °C. Con base en dichos resultados se hace la comparación con respecto a la reacción de epoxidación tradicional como se muestra en la siguiente sección.

## 4.2 Contraste entre la epoxidación producida con ácido peracético proveniente de la oxidación catalítica del acetaldehído y la epoxidación tradicional de aceites vegetales.

### 4.2.1 Contraste entre metodologías de epoxidación.

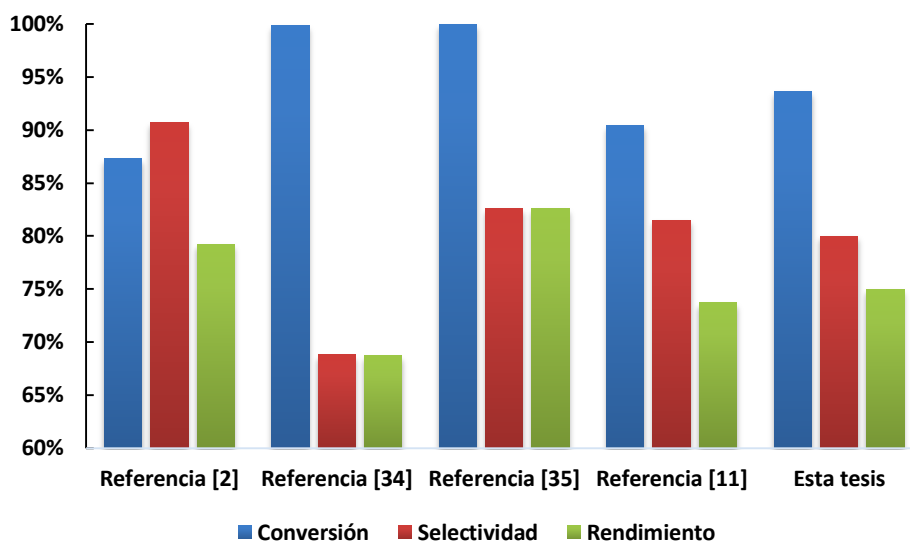
A pesar de las dos limitantes mencionadas en literatura para la reacción de epoxidación (reacciones colaterales y transferencia de masa), dentro de los mejores resultados reportados en la literatura consultada se resalta la obtención de un 78% de rendimiento en la epoxidación de aceite de soya en 2,3 horas a 80 °C, empleando ácido sulfúrico como catalizador [2] ; un 70,9% de rendimiento en la epoxidación de aceite de semilla de uva en 1 hora a 90 °C [34]; un 92,1% de rendimiento en la epoxidación de aceite de canola en 5 horas a 75 °C empleando como catalizador resina Dowex 50 WX2 [35]; o un 83% de rendimiento en la epoxidación de aceite de girasol en un lapso de 4 horas a 55 °C – 60 °C empleando resina de intercambio iónico como catalizador, así como tolueno como solvente [11].

Con el fin de contrastar los resultados obtenidos con respecto a los mejores ensayos de epoxidación reportados en literatura encontrados, se efectuaron los experimentos presentados en la tabla 4-2.

Experimento	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /C=C (mol)	Catalizador	CH <sub>3</sub> COOH/C=C (mol)	Tolueno	Temperatura (°C)	Agitación (rpm)	Rendimiento
Referencia [2] <sup>A</sup>	1,25	2% p/p <sup>C</sup>	0,16	-	80	150	79,2%
Referencia [34] <sup>A</sup>	2,0	2% p/p <sup>D</sup>	0,5	-	90	900	68,7%
Referencia [35] <sup>B</sup>	1,5	20% p/p <sup>C</sup>	0,5	-	75	1400	82,7%
Referencia [11] <sup>B</sup>	1,5	25% p/p <sup>D</sup>	0,5	50% p/p <sup>D</sup>	55	750	73,7%

**Tabla 4-2.** Condiciones experimentales para ensayos de epoxidación con los mejores resultados encontrados en literatura. (A): Catalizador: ácido sulfúrico; (B): Catalizador: resina ácida de intercambio iónico Dowex® 50WX2; (C): Respecto al aceite; (D): Respecto a fase acuosa.

Los resultados para los experimentos en cuestión se presentan en la figura 4-7 (en términos de conversión, selectividad y rendimiento) y en la tabla 4-3 (en términos de índice de yodo y contenido de oxígeno oxirano).



**Figura 4-7.** Contraste entre los mejores ensayos de epoxidación tradicional (reportados en la tabla 4-2) y el mejor ensayo de epoxidación alternativa propuesta en esta tesis (reportado en la figura 4-6). Tiempo de muestreo: 2,25 horas.

Experimento	Referencia [2]	Referencia [34]	Referencia [35]	Referencia [11]	Esta tesis
<b>Índice de Yodo remanente (g I<sub>2</sub>/ 100 g aceite)</b>	15,8	0,1	0,0	11,9	8,0
<b>Oxígeno oxirano (%)</b>	6,10	5,33	6,39	5,71	5,80

**Tabla 4-3.** Valores de índice de yodo y % de oxirano asociados a los resultados mostrados en la figura 4-7. Índice de yodo inicial: 124,0 (tabla 2-1). Máximo% de Oxirano posible a ser obtenido: 7,82%.

Al empezar a examinar los resultados obtenidos en la figura 4-7 y correlacionarlos con la información registrada en la tabla 4-2 es notorio que los procesos tradicionales que emplean catalizador heterogéneo requieren de temperaturas menores que aquellos que emplean catalizador homogéneo. Cuando se comparan los resultados obtenidos para los dos procesos que emplean resina de intercambio (referencias [35] y [11]), se aprecia como el uso de un solvente y el aumento en la carga del catalizador no implican un mejor desempeño de la reacción.

La mayor cantidad de información valiosa proviene del ejercicio de comparar los resultados obtenidos para los dos procesos que emplean catalizador homogéneo (ácido sulfúrico), pues los experimentos de las referencias [2] y [34] se realizaron a alta temperatura ( $\geq 80^{\circ}\text{C}$ ), no obstante, en el primero se espera que la cantidad de ácido

peracético en función del tiempo haya sido más limitada que en el segundo dadas las pequeñas proporciones empleadas tanto de peróxido de hidrógeno como de ácido acético (ver tabla 4-2), mientras que el segundo -el cual manejó los mayores excesos estequiométricos- es el de menor selectividad y también menor rendimiento.

Al replicar el experimento de la referencia 2 se obtuvo un valor del 79% de rendimiento (valor reportado: 78%) y, sin bien es aquel en el que se obtuvo la menor conversión, fue el que permitió obtener la mayor selectividad. Lo anterior es curioso teniendo en cuenta que dicho experimento maneja una alta temperatura de reacción (80 °C) y por tanto puede pensarse que el proceder de la epoxidación es aún más sensible a la cantidad de ácidos en el medio de reacción (dado por las proporciones de reactivos empleadas en el proceso) que a la temperatura. Es claro que, a menor cantidad de peróxido de hidrógeno con respecto a las insaturaciones, mayor es la selectividad obtenida en la reacción, observación que daría soporte a lo anteriormente planteado al ser esta una condición que deriva en la obtención de una cantidad menor de ácido peracético.

Al comparar los resultados obtenidos por la metodología de la que trata el presente trabajo y las metodologías reportadas en literatura se origina un interrogante: ¿Cuál es la reacción colateral que sucede en el proceso de epoxidación?

Dado que la selectividad de la reacción propuesta es de la misma dimensión que la selectividad alcanzada al emplear las metodologías tradicionales (~80%), de manera más concreta la pregunta que surge es: ¿La reacción colateral que sucede es la misma del proceso tradicional (apertura del epóxido)? En la sección que se presenta a continuación se pretende dar respuesta a esa pregunta.

#### **4.2.2 Identificación de la reacción colateral que ocurre en la epoxidación producida con ácido peracético proveniente de la oxidación catalítica del acetaldehído.**

Al notar que había una reacción colateral, se procedió a descartar que esta fuera dada por una reacción entre el aceite y el acetaldehído o el catalizador remanente en el medio.

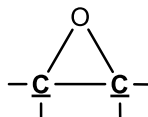
Se procedió a comparar los espectros RMN <sup>13</sup>C, RMN <sup>1</sup>H y FT-IR para el aceite de partida (rotulado como aceite 1) y el aceite en contacto con cloruro de cobalto(II) hexahidratado, acetaldehído y acetona a condiciones normales de epoxidación en

ausencia de ácido peracético (rotulado como aceite 2 o blanco de epoxidación). De acuerdo a los espectros relacionados para los dos aceites en la tabla 4-4 y las respectivas asignaciones espectroscópicas registradas en las tablas 4-5, 4-6 y 4-7 puede afirmarse que la reacción colateral no es producto de una interacción del aceite con el catalizador o el acetaldehído, pues en las tres técnicas espectroscópicas empleadas no hay aparición, desaparición o corrimiento significativo de señales para las muestras del aceite 1 y el aceite 2. Poseen las mismas señales las cuales dan cuenta de la presencia de los mismos grupos funcionales.

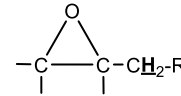
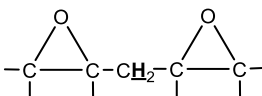
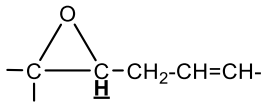
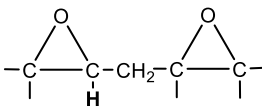
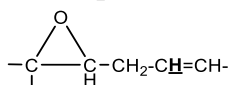
Muestra	RMN <sup>13</sup> C asociado	RMN <sup>1</sup> H asociado	FT-IR asociado
<b>Aceite 1:</b> Aceite de soya de partida	Figura A3	Figura A8	Figura A13
<b>Aceite 2:</b> Aceite sometido a blanco de reacción de epoxidación *	Figura A4	Figura A9	Figura A14
<b>Aceite 3:</b> Aceite epoxidado con ácido peracético proveniente de la oxidación catalítica del acetaldehído.	Figura A5	Figura A10	Figura A15
<b>Aceite 4:</b> Aceite epoxidado según referencia [35]	Figura A6	Figura A11	Figura A16
<b>Aceite 5:</b> Aceite epoxidado comercial Vikoflex® 7170 **	Figura A7	Figura A12	Figura A17

\*El blanco de reacción de epoxidación consistió en hacer dos adiciones de una solución 6,44 M en acetaldehído y  $1,1 \times 10^{-3}$  M en  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  disueltos en acetona a 1000 rpm y 30 °C durante 2,25 horas. \*\* Aceite comercial suministrado por la empresa Filmtex S.A.S

**Tabla 4-4.** Ubicación de los espectros RMN <sup>13</sup>C, RMN <sup>1</sup>H y FT-IR para los diferentes aceites epoxidados y sin epoxidar (Ver anexos).

Desplazamiento químico (ppm)	Asignación	Carbono	1	2	3	4	5
13,6-14,1	Grupo metilo	$\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$	✓	✓	✓	✓	✓
22,2-31,6	CH <sub>2</sub> carbono secundario	$\text{R-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-R}$	✓	✓	✓	✓	✓
33,6-34,0	Metileno alfa a un grupo acilo	$\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CO-O-}$	✓	✓	✓	✓	✓
53,8-56,8	Grupos epóxido		x	x	✓	✓	✓
61,7-68,9	Glicerol CH <sub>2</sub> OCO	$\text{-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-O-CO-}$	✓	✓	✓	✓	✓
127,5-130,2	Grupo olefínico	$\begin{array}{c} \text{R} \\   \\ \underline{\text{C}}\text{H}=\underline{\text{C}}\text{H} \\   \\ \text{R} \end{array}$	✓	✓	x	x	x
172,4-173,3	C=O éster alifático	$\text{-R-}\underline{\text{C}}\text{O-O-R-}$	✓	✓	✓	✓	✓

**Tabla 4-5.** Asignaciones de los desplazamientos químicos de <sup>13</sup>C - RMN para los espectros mostrados en las figuras A3 a A7. Asignaciones basadas en [4] y [7]

Desplazamiento químico (ppm)	Asignación	Hidrógeno	1	2	3	4	5
0,86-0,90	Grupo metilo	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$	✓	✓	✓	✓	✓
1,24-1,60	Metileno beta a un grupo acilo	$\text{-R-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO-O-R-}$	✓	✓	✓	✓	✓
1,45-1,62	Metileno alfa a un epóxido		x	x	✓	✓	✓
1,65-1,85	Metileno entre dos epóxidos		x	x	✓	✓	✓
2,00-2,05	Grupo metileno alílico	$\text{-R-CH}_2\text{-CH=CH-}$	✓	✓	x	x	x
2,27-2,33	Metileno alfa a un grupo acilo	$\text{-R-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO-O-R-}$	✓	✓	✓	✓	✓
2,74-2,75	Metileno dialílico	$\text{-C=C-CH}_2\text{-CH=CH-}$	✓	✓	x	x	x
2,90-2,98	Epóxido beta a una olefina		x	x	✓	✓	✓
3,07-3,14	Grupos epóxido separados por un metileno		x	x	✓	✓	✓
4,10-4,30	Glicerol CH <sub>2</sub> OCO	$\text{-CH}_2\text{-O-CO-}$	✓	✓	✓	✓	✓
5,22-5,30	Grupo olefínico beta a epoxi		x	x	✓	✓	✓
5,32-5,40	Grupo olefínico	$\text{R-CH=CH-R}$	✓	✓	x	x	x

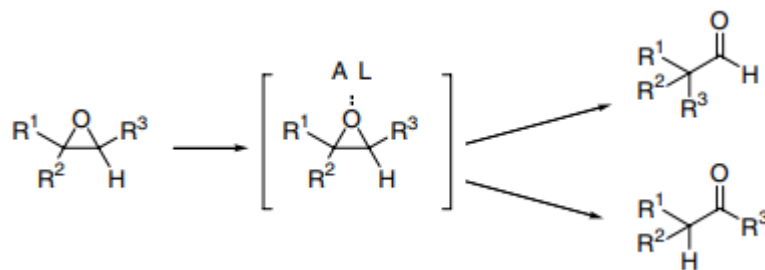
**Tabla 4-6.** Asignaciones de los desplazamientos químicos de <sup>1</sup>H - RMN para los espectros mostrados en las figuras A8 a A12. Asignaciones basadas en [36]

Valor (cm <sup>-1</sup> )	Asignación	Estiramiento o flexión	1	2	3	4	5
464-466 <sup>I</sup>	Deformación de anillo		x	x	✓	✓	✓
723-736 <sup>II III IV</sup>	R-(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> -R en ácido graso	-R-CH <sub>2</sub> -R-	✓	✓	✓	✓	✓
823-825 <sup>II V VI</sup>	Epóxido		x	x	✓	✓	✓
1014;1100-1109 <sup>II</sup>	C-O-C éster		✓	x	✓	✓	✓
1163-1173; 1236-1242 <sup>II</sup>	O-C-O éster		✓	✓	✓	✓	✓
1377-1386, 1463-1474 <sup>II</sup>	CH <sub>3</sub> terminal		✓	✓	✓	✓	✓
1743-1748 <sup>II</sup>	C=O éster alifático		✓	✓	✓	✓	✓
2026-2031	Contaminación	--	x	x	x	x	✓
2688	Contaminación	--	x	x	x	x	✓
2926-2969 <sup>IV</sup>	C-H de metilo		✓	✓	✓	✓	✓
2850- 2925 <sup>IV</sup>	C-H de metileno		✓	✓	✓	✓	✓
3008 <sup>II IV</sup>	=C-H en alqueno		✓	✓	x	x	x
3469-3470 <sup>IV</sup>	OH-alcohol		x	x	✓	✓	✓

**Tabla 4-7.** Asignaciones de las vibraciones registradas en IR para los espectros mostrados en las figuras A13 a A17. <sup>I</sup>[62]; <sup>II</sup>[11]; <sup>III</sup>[2]; <sup>IV</sup>[8]; <sup>V</sup>[7]; <sup>VI</sup>[14]

Para las muestras de aceite de soya epoxidado mediante la metodología propuesta en esta tesis (aceite 3), mediante la metodología tradicional (aceite 4), y una muestra comercial de aceite de soya epoxidado (aceite 5) se observan las mismas señales, salvo la señal de una impureza detectada por FT-IR para la muestra comercial.

Para las tres muestras mencionadas, por  $^{13}\text{C}$  - RMN la cantidad de dobles enlaces no es detectable y hay presencia de grupos epóxido como es de esperarse para una reacción de epoxidación efectiva. Al emplear ácido peracético proveniente de la oxidación catalítica del acetaldehído no se observa ninguna señal adicional para grupos carbonilo frente a las que presentan los otros aceites estudiados, por lo cual puede afirmarse que el cobalto(II) remanente en la solución bajo las condiciones de estudio no favoreció el rearrreglo de Meinwald, reacción en la que un metal -actuando como ácido de Lewis (A L)-, produce un rearrreglo epóxido-cetona, como se muestra en el esquema 4-2 [63].



**Esquema 4-2.** Rearreglo epóxido-cetona (Meinwald) catalizado por metales que actúan como ácidos de Lewis.

Mediante espectroscopía  $^1\text{H}$  RMN es posible apreciar que antes y después de la reacción de epoxidación las señales propias de grupo metilo, metileno beta a grupo acilo, metileno alfa a grupo acilo y aquellas propias del fragmento asociado al glicerol permanecen inalteradas, lo cual garantiza que la estructura de los triglicéridos se mantuvo y no hubo hidrólisis significativa. Las tres muestras de aceites epoxidados tienen las señales asociadas a grupos epóxido y las señales correspondientes a dobles enlaces tuvieron una drástica disminución en intensidad y un corrimiento a campo alto con respecto a los aceites sin epoxidar, lo cual indica que los dobles enlaces fueron consumidos en su mayoría y aquellos remanentes se encuentran cerca a grupos epóxido con cuya densidad electrónica se enriquecen.

Al examinar los resultados obtenidos por FT-IR se observa la desaparición de las insaturaciones para dar lugar a la aparición de las dos bandas propias del grupo epóxido, sin embargo, en todos los casos en los que hay bandas de epóxido también se da la aparición de la banda propia de grupos O-H, cuya presencia puede ser explicada teniendo en cuenta que las reacciones colaterales de apertura del anillo conducen a la formación de al menos un grupo hidroxilo como se muestra en el esquema 1-4. La



presencia de dicha banda en el aceite 3, indicaría que hay apertura de grupos epóxido formados en el transcurso de la reacción.

Con el fin de conocer la magnitud de la apertura se procedió a cuantificar la cantidad de grupos OH libres (de acuerdo a lo descrito en la sección 2.5) bajo el valor conocido como el número de hidroxilo para polioles cuyos resultados se muestran en la tabla 4-8.

Muestra	Número de hidroxilo (mg KOH / g aceite)
Aceite 1	0
Aceite 2	0
Aceite 3	102
Aceite 4	171
Aceite 5	202

**Tabla 4-8.** Número de hidroxilo para los aceites epoxidados y sin epoxidar reportados en la tabla 4-4.

El aceite 3, es aquel referenciado como “Esta tesis” en las figuras 4-7 y la tabla 4-3. Antes de efectuar la reacción dicho aceite poseía un índice de yodo de 124,0 y una vez finalizada esta el aceite resultante tuvo un índice de yodo de 8,0 así como un contenido de oxígeno oxirano de 5,80% que al ser expresado en términos de índice de yodo tiene un valor equivalente de 92,0, de acuerdo a la aplicación de la ecuación 2-21.

Al emplear en la epoxidación ácido peracético obtenido de la oxidación catalítica del acetaldehído no hay presencia de agua o de peróxido de hidrógeno, por lo cual las reacciones (c) y (e) mostradas en el esquema 1-3 no tendrían lugar y se puede afirmar que cada grupo epóxido que experimenta apertura genera un grupo OH. Siendo la anterior suposición válida, se establece que un número de hidroxilo alternativo de 10,2 equivale a un valor de 23,1 en términos de índice de yodo de acuerdo a las relaciones estequiométricas expresadas en la ecuación 2-22.

El balance resultante de adicionar el índice de yodo final, el índice de yodo (proveniente del contenido de oxígeno oxirano) y el índice de yodo en términos del número de hidroxilo arroja un valor de 123,1 el cual presenta una diferencia porcentual de 0,7% con respecto a 124,0 el cual fue el índice de yodo de partida.

El balance mostrado anteriormente junto a la información espectroscópica suministrada comprueban que en la reacción de epoxidación empleando ácido peracético obtenido por oxidación selectiva de acetaldehído, las insaturaciones que se consumen dan lugar

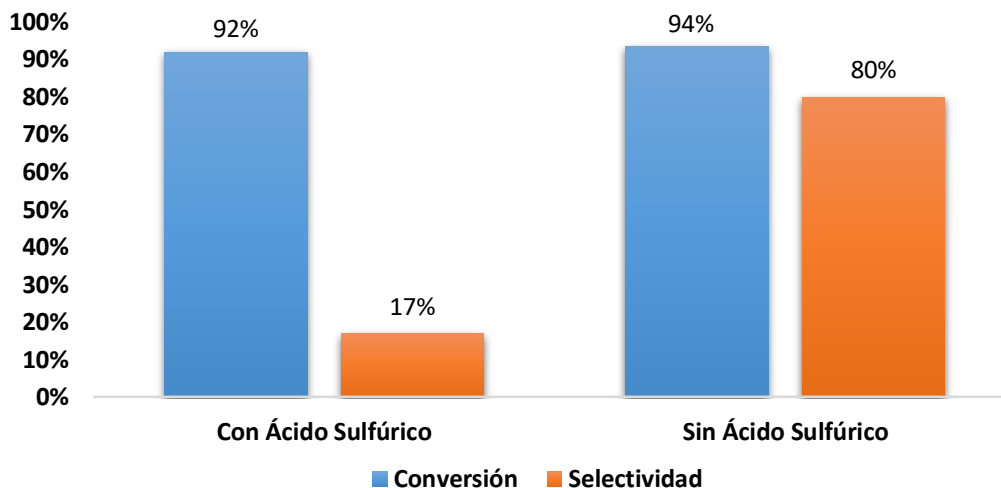
preferencialmente a la formación de grupos epóxido; y adicionalmente la reacción colateral que no permite alcanzar un 100% de selectividad es la apertura de los que serían los grupos epóxido más reactivos.

Sin duda, resulta extraño que a condiciones tan diferentes (sin agua, sin ácidos fuertes y a menor temperatura), la reacción de apertura del epóxido se siga presentando en una proporción comparable a como se da en el proceso de epoxidación tradicional. En el apartado que se presenta a continuación se muestran los resultados producto de indagar en dicho fenómeno.

### **4.2.3 Papel del agua en la reacción de epoxidación de aceites vegetales.**

Se conoce de literatura que la reacción de apertura de los grupos epóxido es el factor limitante del rendimiento de la reacción de epoxidación, particularmente en presencia de ácidos [14]. La reacción de degradación de los grupos epóxido con ácido acético solvatado (en la fase orgánica) usando ácido sulfúrico como catalizador homogéneo es de primer orden respecto a la concentración del epóxido y a la concentración de protones provenientes del ácido sulfúrico; de segundo orden respecto a la del ácido carboxílico y se ha encontrado que el ataque específico sobre el anillo por parte del ácido peracético es 10 veces más fuerte que el presentado por el ácido acético [2]. Lo anterior indica que todas las sustancias ácidas independientemente de su naturaleza influyen de diferentes maneras en la apertura de los grupos epóxido.

Experimentalmente se encontró que al tomar una solución de ácido peracético proveniente de la reacción de oxidación de acetaldehído, añadirle ácido sulfúrico (de tal manera que la cantidad suministrada quedara al 1,5% p/p con respecto a la cantidad de aceite) y emplear dicha solución para epoxidar aceite de soya, después de 2 horas la conversión fue del 92% y la selectividad del 17% como se observa en la figura 4-8.



**Figura 4-8.** Adición de ácido sulfúrico (1,5% p/p con respecto a la cantidad de aceite) en la reacción de epoxidación de aceite de soya. Tiempo de reacción: 120 minutos. Concentración APA: 4,8 M. Relación molar ácido peracético/insaturaciones por cada adición: 1,0. Total adiciones: 2 Agitación: 1000 rpm. Temperatura: 30 °C. Sin solvente.

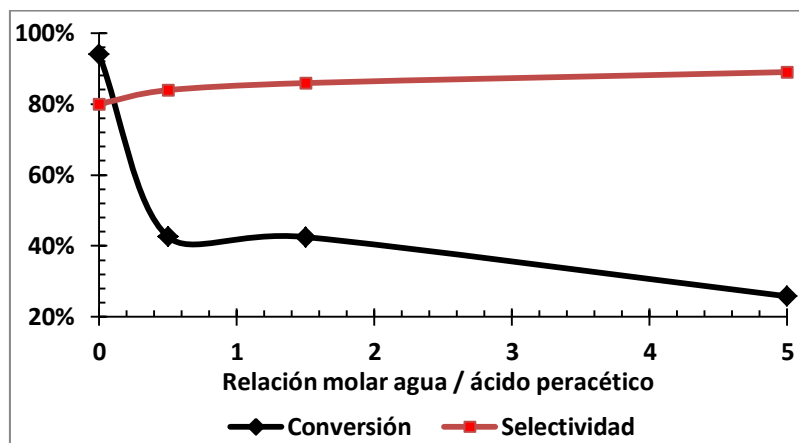
Exactamente el mismo experimento sin el ácido sulfúrico arrojó un 94% de conversión y una selectividad del 80%. El experimento de epoxidación tradicional basado en la referencia [34] en el que hay epoxidación *in-situ* empleando ácido sulfúrico, en presencia de agua y a 90 °C conduce a un 100% de conversión y 69% de selectividad al mismo tiempo de reacción.

Con base en estos resultados se hacen claramente evidentes dos aspectos:

- El ácido sulfúrico en medio anhidro y a una temperatura considerablemente menor (al menos 60°C de diferencia) hace un ataque mucho más agresivo que cuando está presente en medio acuoso y a mayor temperatura.
- En medio anhidro los ácidos peracético y acético -que son ácidos relativamente débiles en agua- hacen que la apertura del epóxido se dé a unas condiciones de reacción bastante suaves. El ácido sulfúrico que es un ácido fuerte en agua hace que, a las mismas condiciones de reacción, la degradación del epóxido sea la reacción predominante disminuyendo drásticamente la selectividad.

Dado lo anterior se observa un fenómeno en el cual en medio anhidro pareciera aumentar la reactividad del epóxido o la fuerza del ataque de los ácidos. O dicho de otra manera, es como si en medio acuoso disminuyera la reactividad del epóxido o la fuerza del ataque los ácidos. Es por esto que se planteó el repetir la epoxidación bajo las

mejores condiciones propuestas en este trabajo añadiendo cantidades crecientes de agua. Los resultados se encuentran en la figura 4-9.



**Figura 4-9.** Efecto de la adición de agua en la reacción de epoxidación de aceite de soya. Tiempo de reacción: 120 minutos. Concentración APA: 4,8 M. Relación molar ácido peracético/insaturaciones por cada adición: 1,0. Total adiciones: 2. Agitación: 1000 rpm. Temperatura: 30 °C. Sin solvente.

En la gráfica se aprecia como la apertura del epóxido disminuye, razón por la cual la selectividad tiene un aumento moderado. Así mismo, es notorio como la conversión disminuye drásticamente, lo cual es un indicador de que la reacción de epoxidación se ve atenuada. El que tanto la epoxidación como la apertura de los grupos epóxido se den en un menor grado es una evidencia robusta de que el agua disminuye la reactividad de los ácidos.

Con base en lo anterior se explica el porqué la epoxidación en medio anhidro, en ausencia de ácidos fuertes y a temperatura baja tiene un desempeño similar que la reacción de epoxidación tradicional: en condiciones anhidras los ácidos están concentrados en la fase orgánica, aumentando la protonación de los epóxidos más reactivos, lo cual los hace susceptibles hacia ataques nucleofílicos que conducen a su apertura. Mientras que en presencia de agua los ácidos están solvatados por ella, pues son más afines por esta de acuerdo a los coeficientes de reparto agua-aceite de soya reportados para el ácido acético ( $C_{AA} < 0,1$  aceite/agua a 40 °C) [18]. Si el agua solvata mejor los ácidos, se disminuye su disponibilidad en la fase orgánica, la protonación que producen y con ello se modera el ataque sobre los grupos epóxido reactivos.

Adicionalmente hay que tener en cuenta que el ácido peracético al entrar en contacto con agua reacciona con esta para producir ácido acético y peróxido de hidrógeno manteniendo un equilibrio químico regido por una constante de 2,91 (20°C) para la reacción inversa [64]. Es decir que, al haber agua en el medio de reacción, la concentración máxima de ácido peracético en fase acuosa estaría regida por la constante de equilibrio y las cantidades iniciales de reactivos, y la concentración máxima de ácido peracético en el aceite estaría determinada por la cantidad de este en fase acuosa y por el coeficiente de reparto.

De acuerdo a esto, si se busca un buen desempeño de la reacción de epoxidación, la concentración de ácido peracético en el aceite debe ser pequeña, lo cual puede lograrse empleando agua en el medio y procurando emplear los menores excesos estequiométricos de los reactivos. Es bajo este raciocinio que se puede explicar el por qué el experimento basado en la referencia [2] (ver figura 4.7) ofrece la mayor selectividad alcanzada en este trabajo de investigación, lo cual indica que el papel del agua es menos nocivo que lo que se suele indicar en la literatura y la presencia de cualquier sustancia ácida es más relevante que lo que se suele discutir.

Los estudios previos reportados en literatura proponen que para evitar la reacción colateral en la epoxidación de aceites vegetales con ácidos percarboxílicos se debe reducir al máximo el contacto del epóxido con sustancias fuertemente ácidas. Esto se logra empleando resinas de intercambio iónico con carácter ácido, con un alto grado de entrecruzamiento y con baja área superficial externa como catalizador heterogéneo, con lo cual las moléculas del triglicérido epoxidado no pueden entrar al sitio activo, protegiendo al epóxido que ya haya sido formado [4].

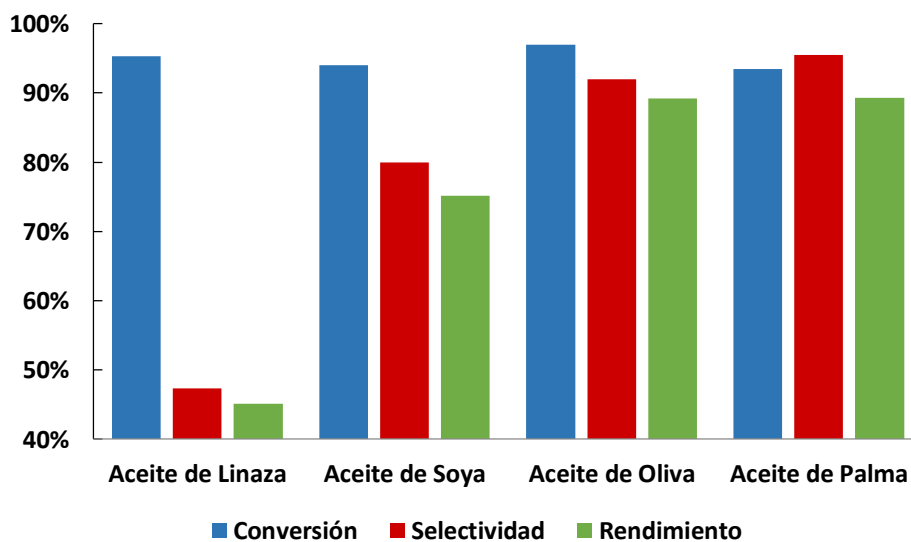
De acuerdo a los resultados de esta tesis lo anterior no es el único criterio suficiente con el fin de mejorar la selectividad de la reacción. Es crucial controlar en el medio la concentración de toda sustancia con carácter ácido, lo cual puede lograrse empleando proporciones bajas de los reactivos que dan lugar a la formación de ácido peracético. De acuerdo con los resultados de este trabajo el papel de la concentración de sustancias ácidas es tan crítico que el efecto de la temperatura es decisivo en el proceso de degradación solo si la concentración de dichas sustancias es alta. El aumento de la temperatura estaría más asociado a aumentar la velocidad en el proceso de formación de ácido peracético en el proceso *in situ*, pues con ácido peracético acuoso preformado se

ha obtenido un 91% de conversión y 83% de selectividad a 35 °C después de 6 horas [7][9].

Gracias al mayor entendimiento del impacto de las variables en la reacción de epoxidación empleando ácidos percarboxílicos, se ve la conveniencia de potencializar el estudio de las rutas de epoxidación en las que no se incluyan sustancias con hidrógenos ácidos como los hidroperóxidos o los peróxidos inorgánicos por ejemplo. No en vano la epoxidación de aceite de soya con mayor rendimiento reportada en literatura se da con un 100% de conversión y 95% de selectividad a 2 horas y 30 °C empleando un catalizador a base de Renio y peróxido de hidrógeno como agente epoxidante que genera agua como único subproducto [7].

### 4.3 Comparación de la epoxidación producida con ácido peracético proveniente de la oxidación catalítica del acetaldehído para diferentes aceites vegetales.

Finalmente, en la figura 4-10 se muestra la evaluación de la epoxidación propuesta en medio anhidro sobre diferentes aceites vegetales.



**Figura 4-10.** Comparación de la epoxidación producida con ácido peracético proveniente de la oxidación catalítica del acetaldehído para diferentes aceites vegetales. Tiempo de reacción: 120 minutos. Concentración APA: 4,8 M. Relación molar ácido peracético/insaturaciones por cada adición: 1,0. Total adiciones: 2 Agitación: 1000 rpm. Temperatura: 30 °C. Sin solvente.

En la tabla 4-9 se muestra la relación entre el índice de yodo y la selectividad obtenida en la epoxidación de los diferentes aceites vegetales.

Fuente del aceite vegetal	Índice de Yodo inicial (g I <sub>2</sub> / 100 g aceite)	Selectividad reportada en figura 4-10 (%)
Linaza	167,2	47,3
Soya	124,0	80,0
Oliva	84,0	92,0
Palma	52,3	95,5

**Tabla 4-9.** Índice de yodo de partida y selectividad obtenida en la epoxidación de los diferentes aceites vegetales reportados en la figura 4-10.

Es notorio que a mayor índice de yodo menor es la selectividad del proceso de epoxidación. Lo anterior tiene sentido si se tiene en cuenta que a mayor índice de yodo puede esperarse un mayor contenido de ácidos grasos polinsaturados (tabla 1-2) y a mayor instauración de un ácido graso, más reactivo es este, por lo cual más fácilmente se da su reacción colateral de apertura, con lo cual a disminuiría la selectividad [65].

Con lo anterior se da soporte a lo expresado en literatura en donde se ha dicho que para lograr la apertura de aquellos epóxidos muy reactivos la acidez del ácido acético o del ácido peracético son suficientes [2].

#### 4.4 Conclusiones parciales.

- Las condiciones encontradas en este trabajo que permiten obtener aceite epoxidado de soya con un rendimiento del 75 % son: emplear aceite de soya en ausencia de solvente durante dos horas de reacción empleando dos adiciones de solución de ácido peracético 4,8 M (en acetona) manteniendo en cada adición una relación molar ácido peracético/insaturaciones de 1,0, manejando un rango de agitación entre 660 a 1.000 rpm y un rango de temperatura entre 20 °C y 40 °C.
- A pesar de que la epoxidación con ácido peracético anhidro proceda en ausencia de ácidos fuertes, y a menor temperatura respecto a los valores comúnmente empleados, la acidez del ácido acético o del ácido peracético son suficientes para que los epóxidos más reactivos en el aceite experimenten la reacción colateral de apertura en la misma proporción a como se da en las metodologías tradicionales.

- El papel del agua es menos nocivo que lo que se suele indicar en literatura, pues esta sustancia puede contribuir a disminuir la fuerza del ataque los ácidos sobre los grupos epóxido más reactivos.
- La presencia de sustancias ácidas independientemente de su naturaleza influye de manera importante en la reacción colateral de apertura de los grupos epóxido en el aceite.
- En el proceso tradicional de epoxidación, es necesario emplear proporciones bajas de los reactivos que dan lugar a la formación de ácido peracético (ácido acético y peróxido de hidrógeno) si lo que se busca es un alto rendimiento de reacción.
- A alta concentración de sustancias ácidas el efecto de la temperatura es determinante en la degradación de los epóxidos. A baja concentración de estas, se presume que el efecto del aumento de la temperatura en el proceso *in situ* es más significativo para la formación de ácido peracético que para la degradación de los grupos epóxido.
- Bajo las condiciones estudiadas para la reacción de epoxidación en medio anhidro existen tres reacciones químicas que están en competencia y son afectadas de manera importante por la temperatura: la reacción de epoxidación, la reacción colateral de apertura de los grupos epóxido más reactivos y la reacción de dismutación del ácido peracético.
- A mayor índice de yodo de un aceite vegetal, menor es la selectividad de la reacción de epoxidación de sus insaturaciones en medio anhidro. Esto quiere decir que grupos epóxido contiguos se abren más fácilmente en presencia de ácidos que los grupos epóxido aislados.

## 4.5 Perspectivas parciales.

- Buscando mejorar el desempeño de la reacción de epoxidación, bajo la metodología tradicional, las variables claves en un estudio de optimización serían



las concentraciones de ácido sulfúrico, ácido acético y peróxido de hidrógeno. La temperatura y la agitación serían variables a ser ajustadas una vez ajustadas las concentraciones de las sustancias ácidas.

- Es conveniente potencializar el estudio de rutas de epoxidación que tengan factibilidad económica en las que no haya reactivos ni subproductos con hidrógenos ácidos.



## 5. Conclusiones y perspectivas

### 5.1 Conclusiones

Empleando técnicas volumétricas fue posible seguir y evaluar el avance de las reacciones de oxidación de acetaldehído y de epoxidación de aceites vegetales.

La mejor combinación solvente-catalizador para la oxidación selectiva de acetaldehído a ácido peracético son la acetona y el cloruro de cobalto hexahidratado ( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ).

Las condiciones de reacción que permitieron obtener el mejor balance conversión-selectividad (traducido en rendimientos del 70% hacia ácido peracético) en 30 minutos son: concentración de acetaldehído mayor a 3,29 M; concentración de catalizador mayor a  $1,1 \times 10^{-3}$  M; presión de  $\text{O}_2$  de 12,8 Bar y temperatura de  $-2^\circ\text{C}$ .

Se obtuvo con éxito aceite epoxidado con un rendimiento del 75 % al mezclar aceite de soya sin diluir con solución de ácido peracético 4,8 M en acetona (haciendo dos adiciones de solución manteniendo en cada una, una relación molar ácido peracético/insaturaciones de 1,0) entre  $20^\circ\text{C}$  y  $40^\circ\text{C}$  y con agitación entre 660 rpm y 1.000 rpm. La aplicación de las mismas condiciones a aceites con menor índice de yodo condujo a mayor selectividad.

Cuando la epoxidación en condiciones anhidras procede en ausencia de ácidos fuertes, se observa la apertura de los epóxidos en la misma proporción que en las metodologías tradicionales

Los ácidos acético y peracético en la fase orgánica facilitan también la apertura de los grupos epóxido más reactivos.

La concentración de sustancias ácidas en el medio orgánico es crucial y debe ser controlada para evitar la apertura de los grupos epóxidos formados.

El agua no tiene un papel tan desfavorable como se suele resaltar en la literatura, pues al comparar la epoxidación en medio anhidro con la epoxidación tradicional, queda en evidencia que el agua contribuye al control de las sustancias ácidas presentes en el medio y la intensidad del ataque al epóxido disminuye.

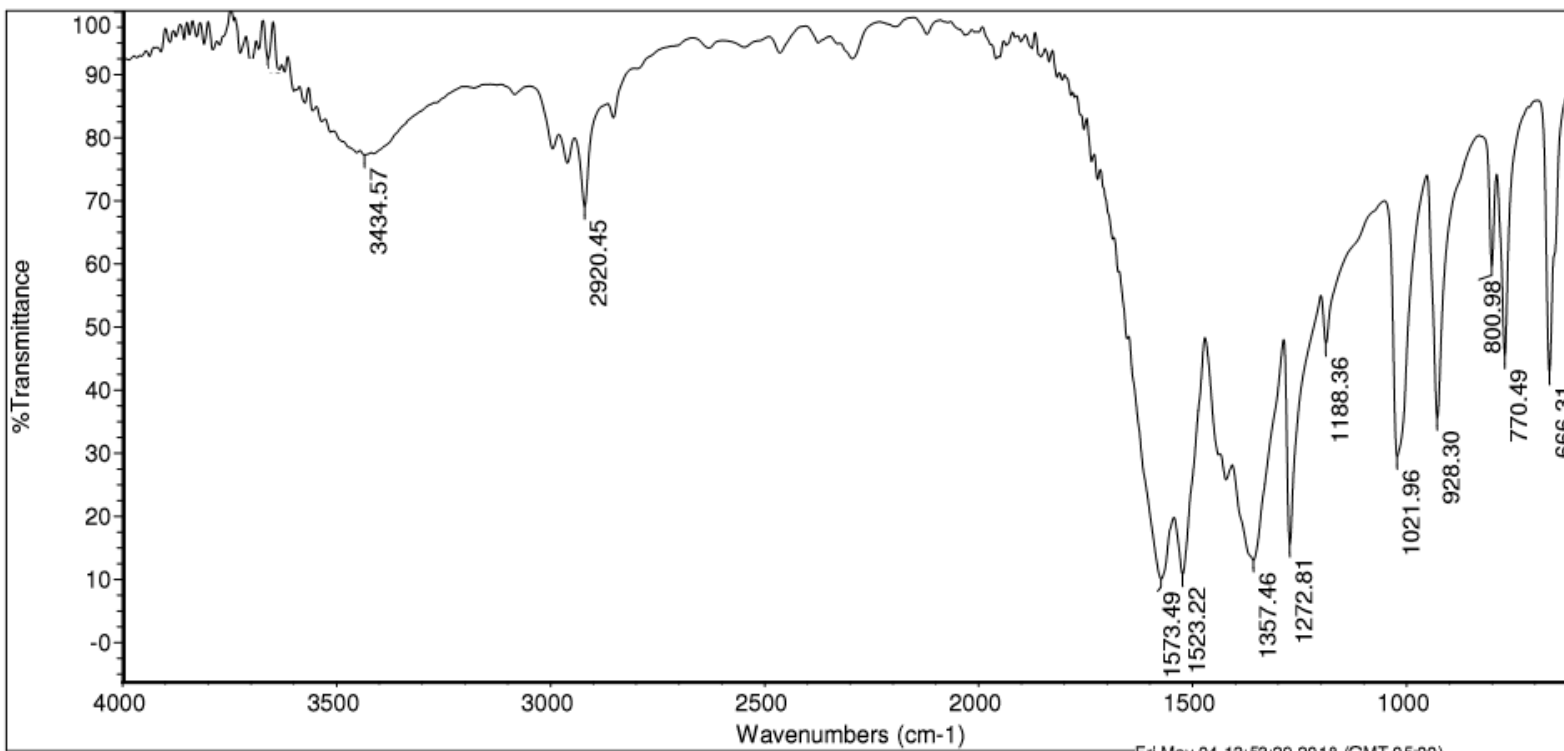
En la epoxidación tradicional se logra un alto rendimiento cuando se emplean proporciones bajas de las sustancias ácidas como el ácido sulfúrico o el ácido acético y el peróxido de hidrógeno (que son los precursores del ácido peracético). Bajo esa condición es posible emplear temperaturas razonablemente elevadas sin que se favorezca en gran medida degradación de los grupos epóxido.

## 5.2 Perspectivas

Como en todo trabajo, quedan dudas por resolver y por ello el entendimiento químico del por qué el cobalto es el metal que ofrece el mejor desempeño en la oxidación del acetaldehído y cuál es el efecto que tiene el contraión que acompaña al metal de transición están fuera del alcance de esta tesis. Esos interrogantes requieren de un estudio posterior con base al cual se podrían proponer compuestos con posibilidad de aumentar aún más la eficiencia de la transformación del acetaldehído a ácido peracético.

De otro lado, buscando mejorar los resultados de la reacción de epoxidación se propone realizar un estudio de optimización de las concentraciones de ácido sulfúrico, ácido acético y peróxido de hidrógeno y posteriormente ajustar tanto la temperatura como la agitación en la metodología tradicional. Buscando el mismo objetivo, también sería conveniente estudiar rutas de epoxidación que tengan factibilidad económica en las que no haya reactivos ni subproductos con hidrógenos ácidos.

## **A. Anexo: Caracterizaciones espectroscópicas.**



Fri May 04 13:53:29 2018 (GMT-05:00)

OBSERVACIONES:

Método de análisis: ATR  
Nicolet IS10 Spectrometer  
Thermo Fisher Scientific

**Figura A1:** Espectro FT-IR (ATR) del Fe(acac)<sub>3</sub> obtenido

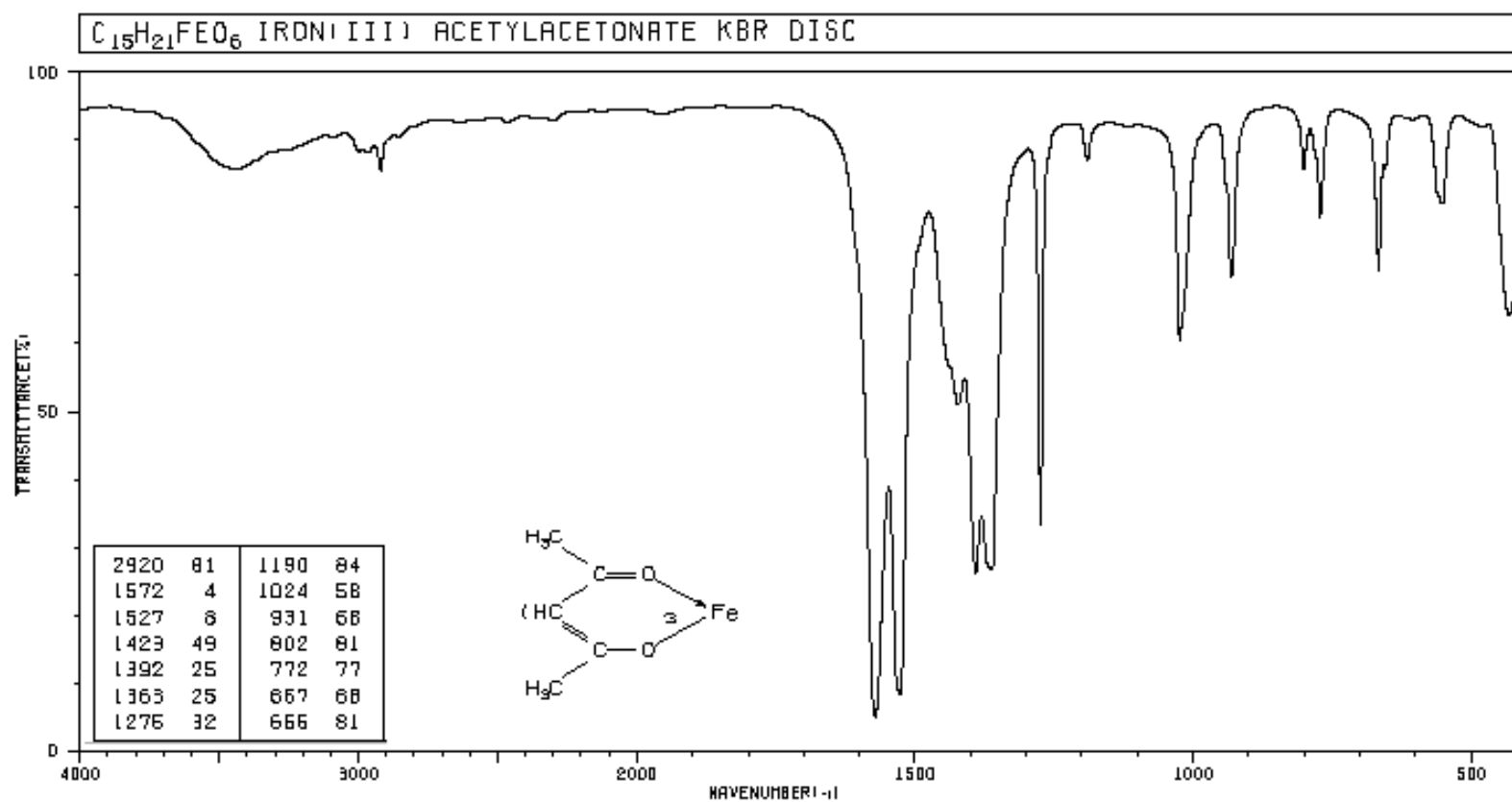


Figura A2: Espectro FT-IR (pastilla de KBr) del Fe(acac)<sub>3</sub> reportado en literatura [66]

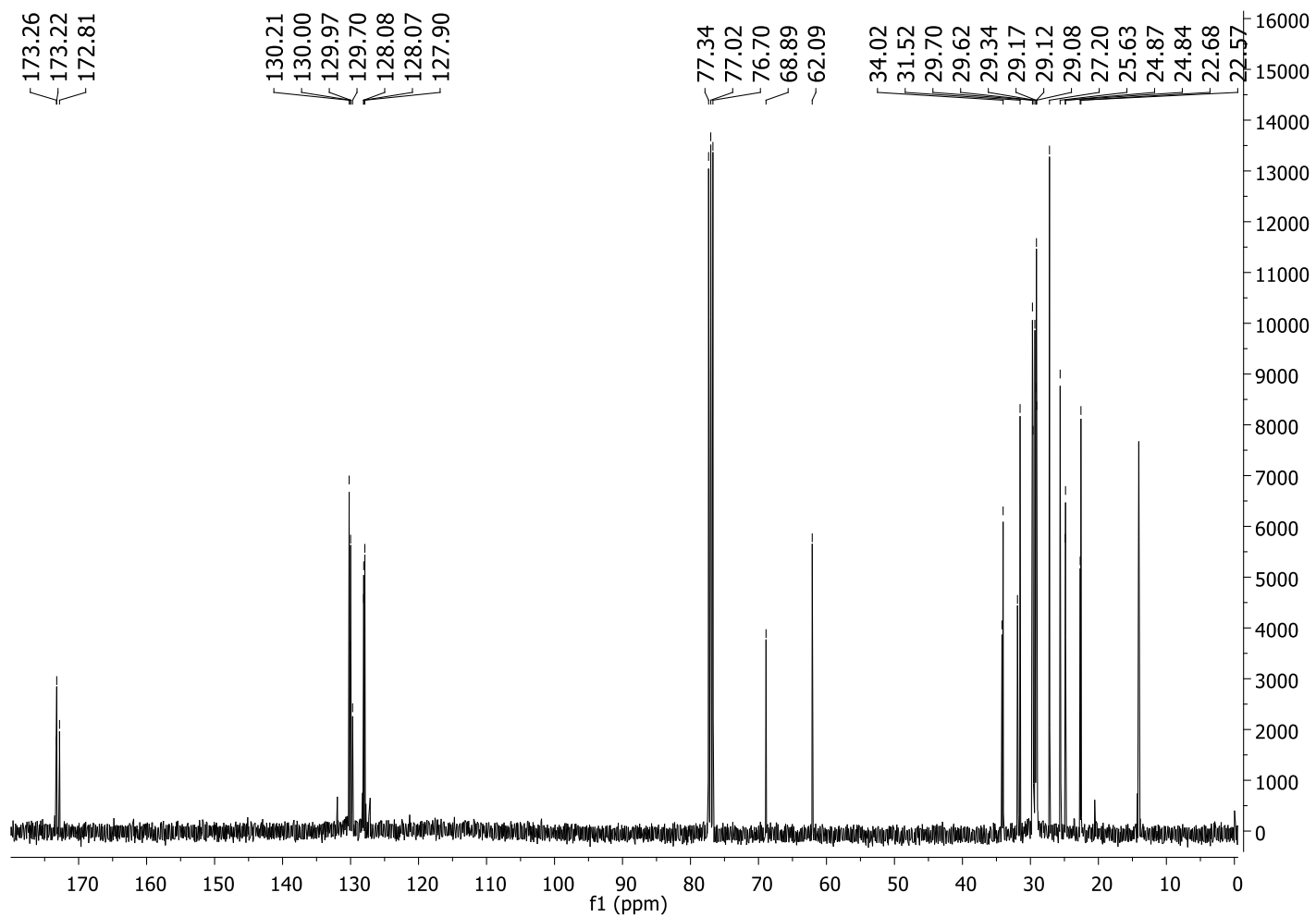


Figura A3: Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  en  $\text{CDCl}_3$  de aceite 1 (aceite de soya de partida).



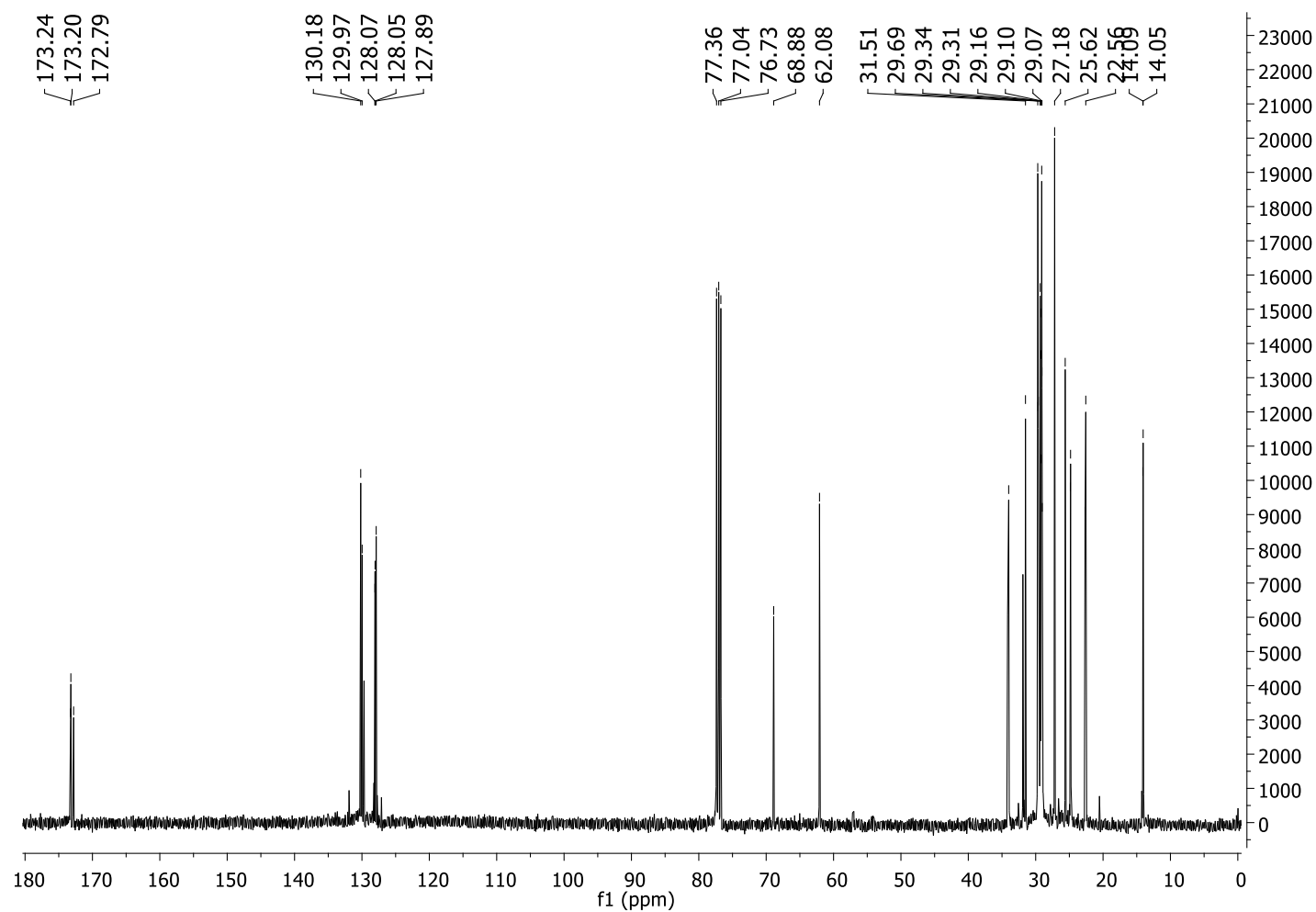
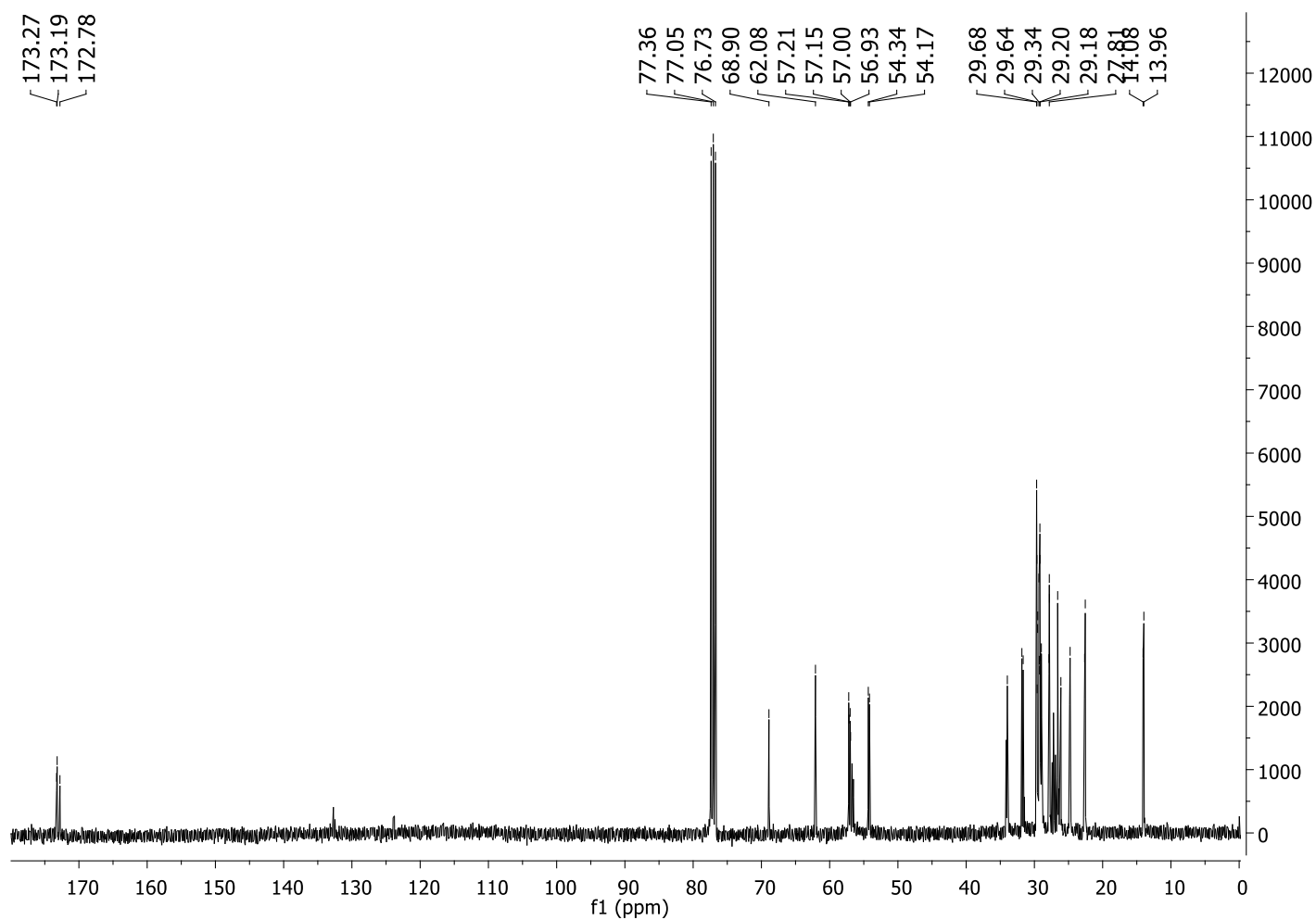


Figura A4: Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  en  $\text{CDCl}_3$  de aceite 2 (blanco de epoxidación).



**Figura A5:** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  en  $\text{CDCl}_3$  de aceite 3 (aceite epoxidado con ácido peracético proveniente de la oxidación catalítica del acetaldehído).

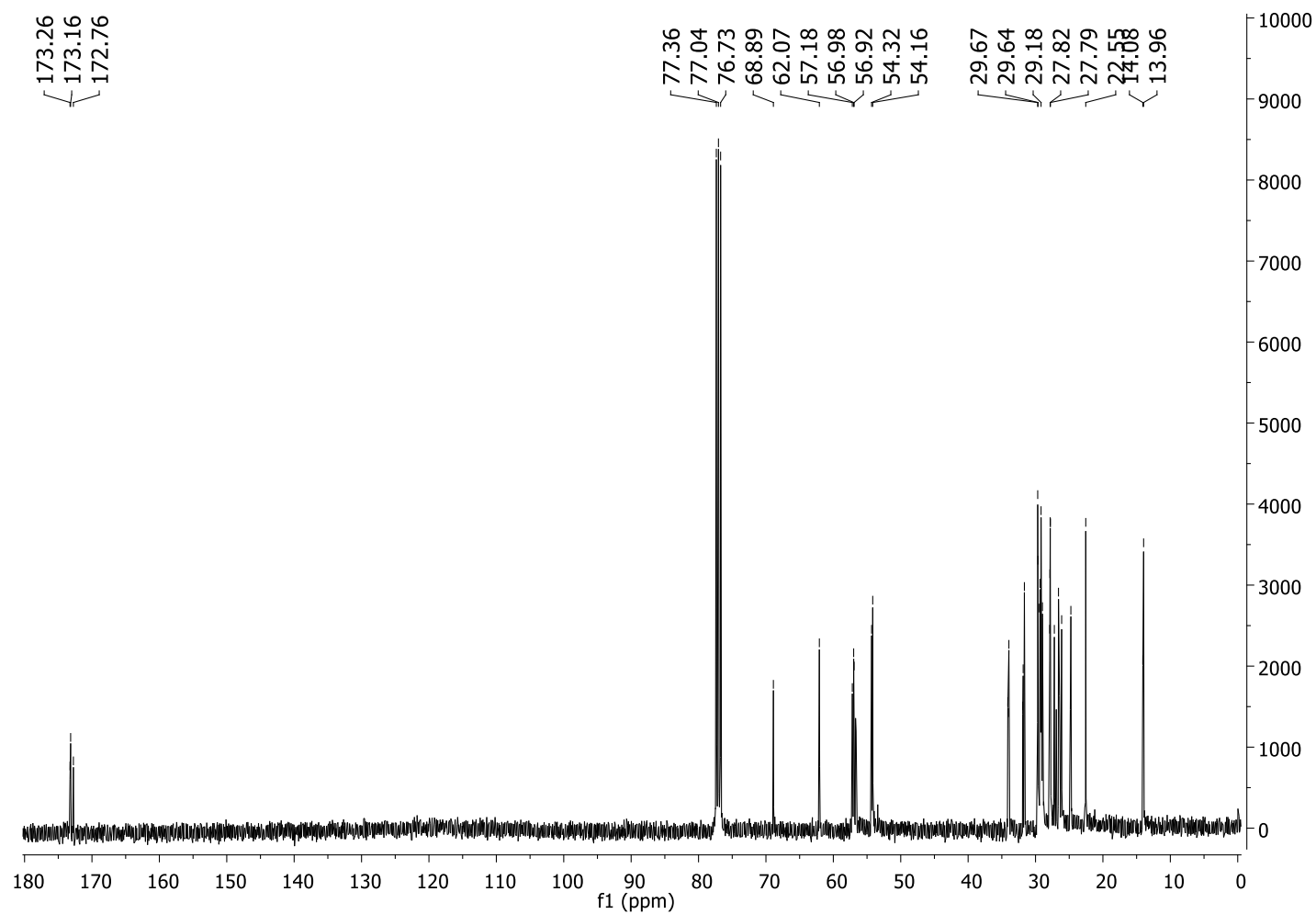


Figura A6: Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  en  $\text{CDCl}_3$  de aceite 4 (aceite epoxidado según referencia [35]).

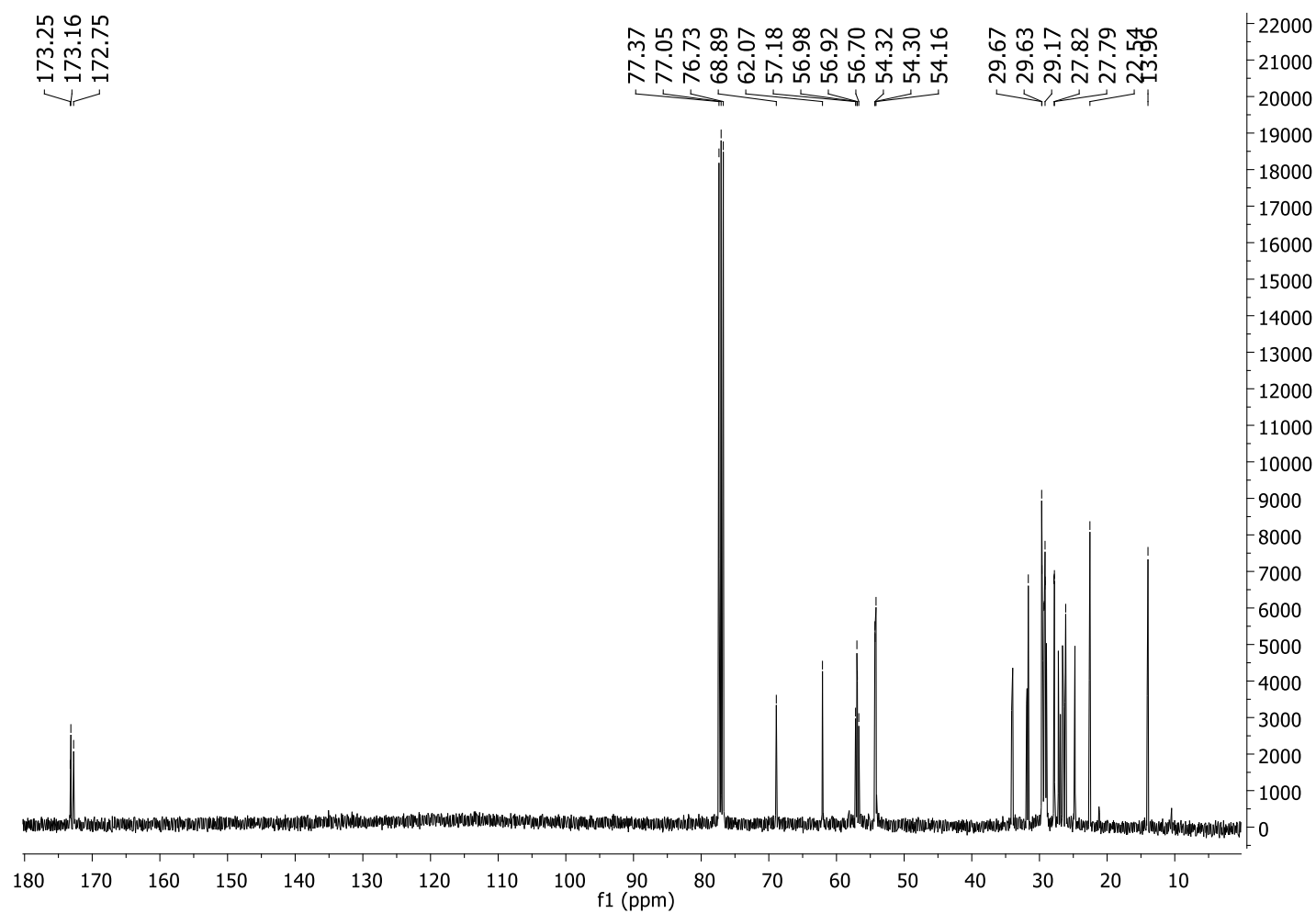
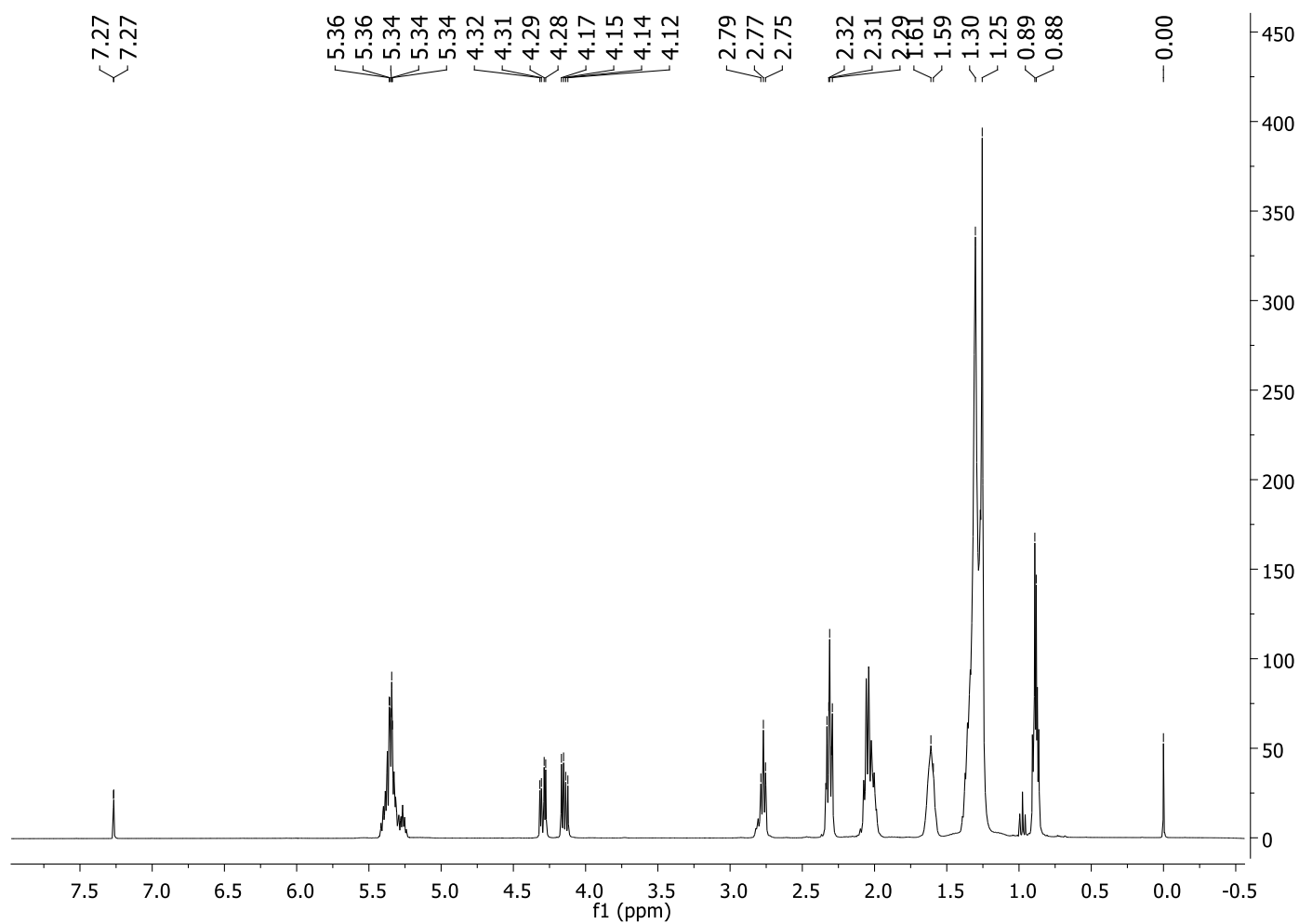
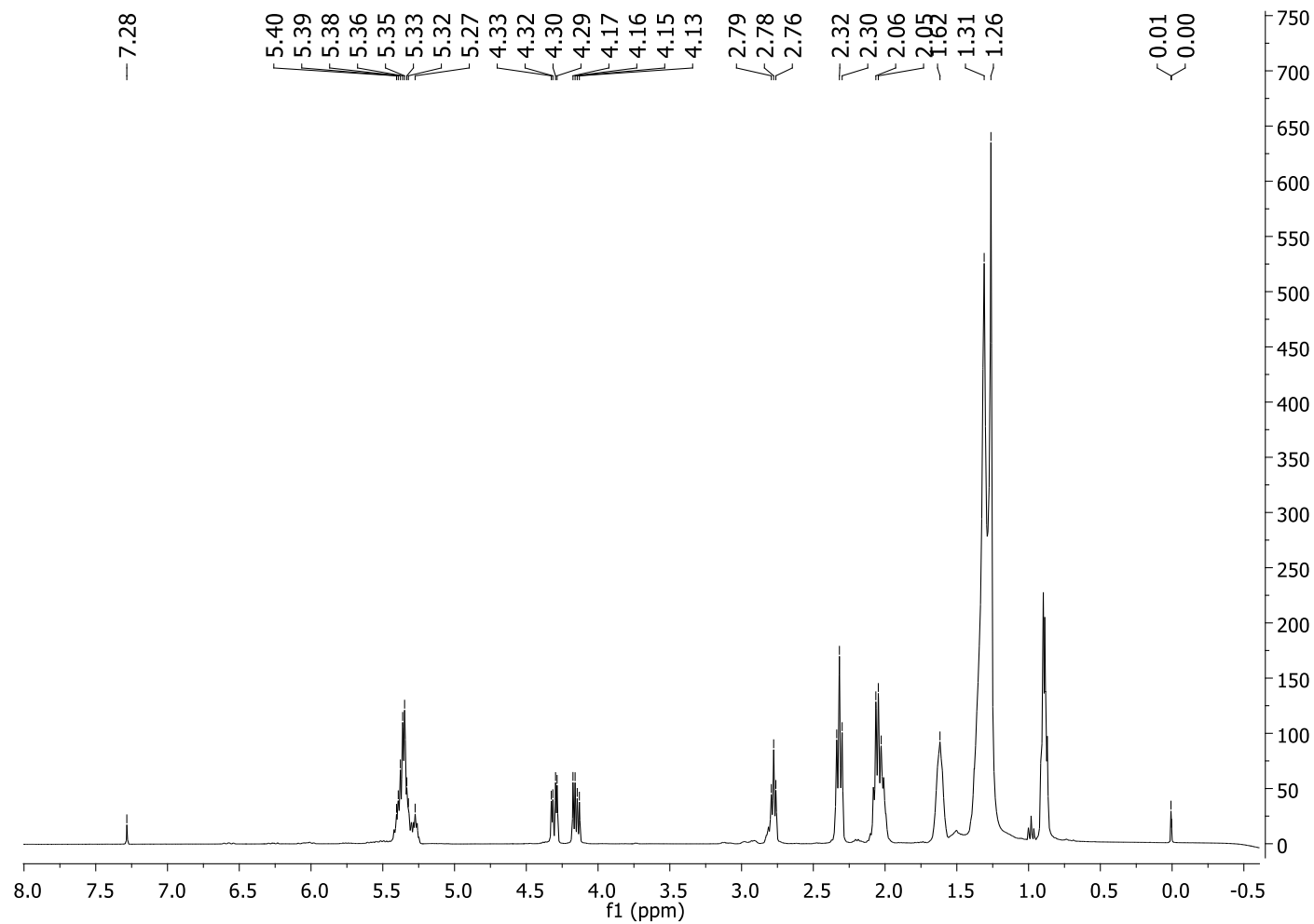


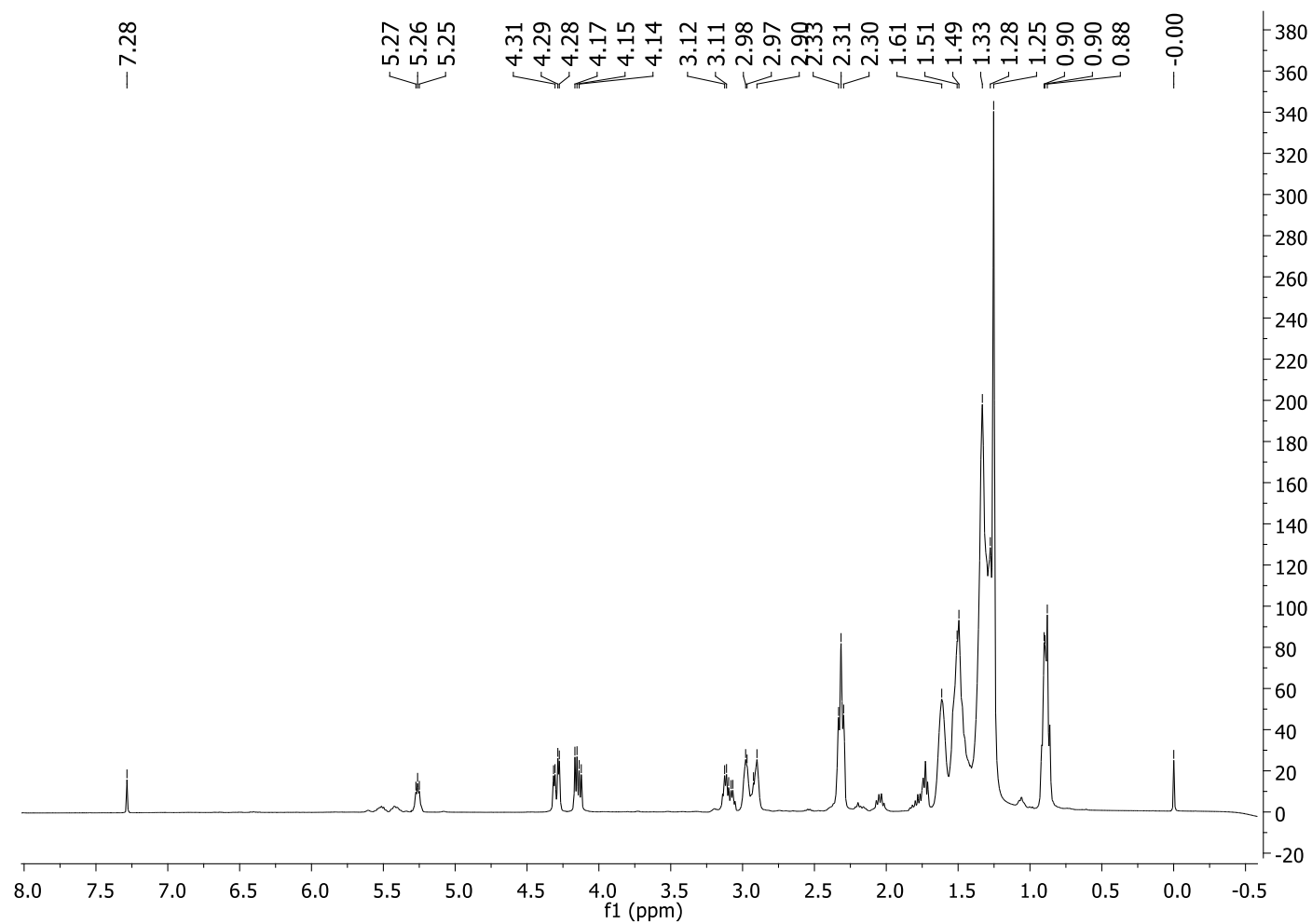
Figura A7: Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  en  $\text{CDCl}_3$  de aceite 5 (Aceite epoxidado comercial Vikoflex® 7170).



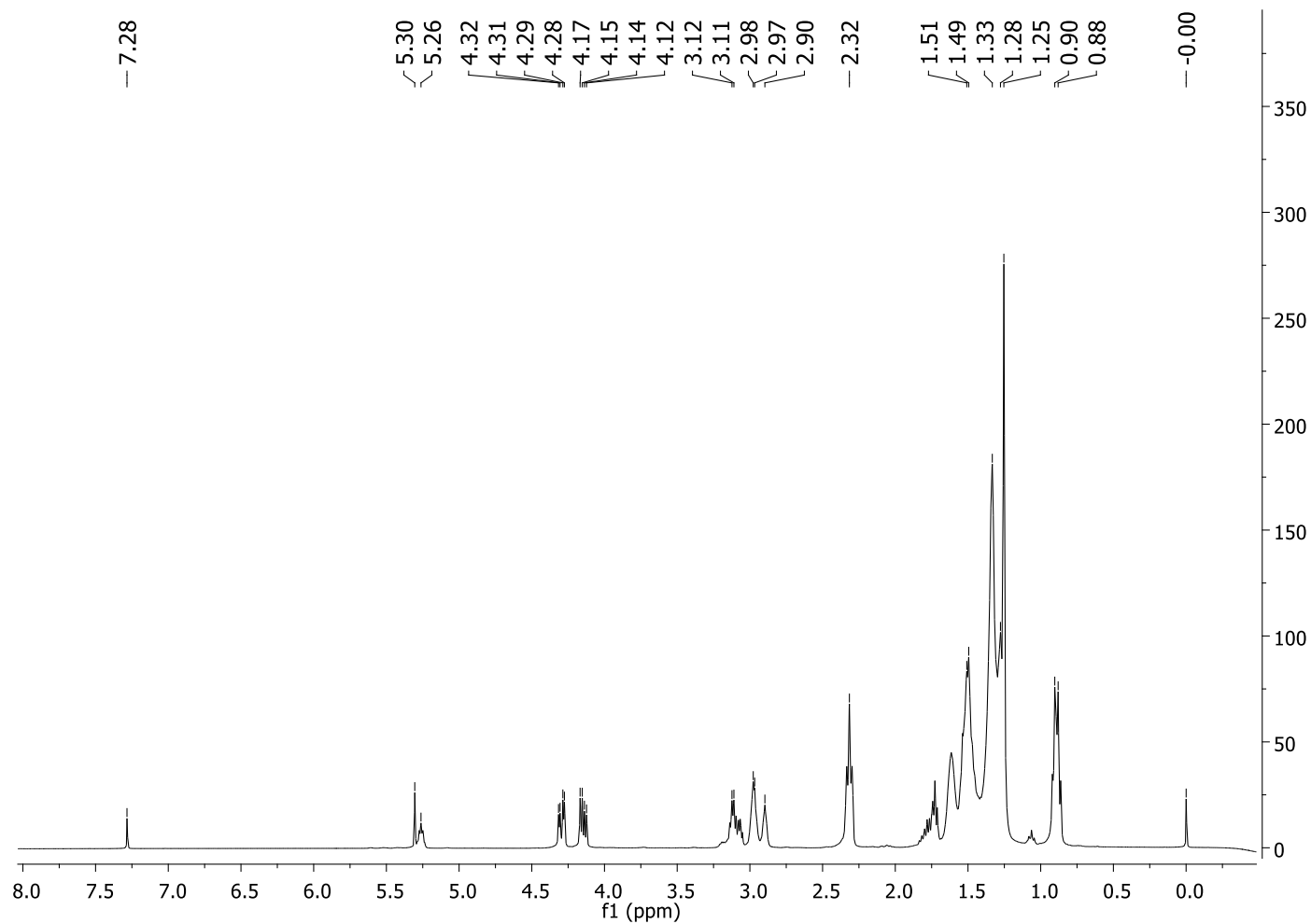
**Figura A8:** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  en  $\text{CDCl}_3$  de aceite 1 (aceite de soya de partida).



**Figura A9:** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  en  $\text{CDCl}_3$  de aceite 2 (blanco de epoxidación).

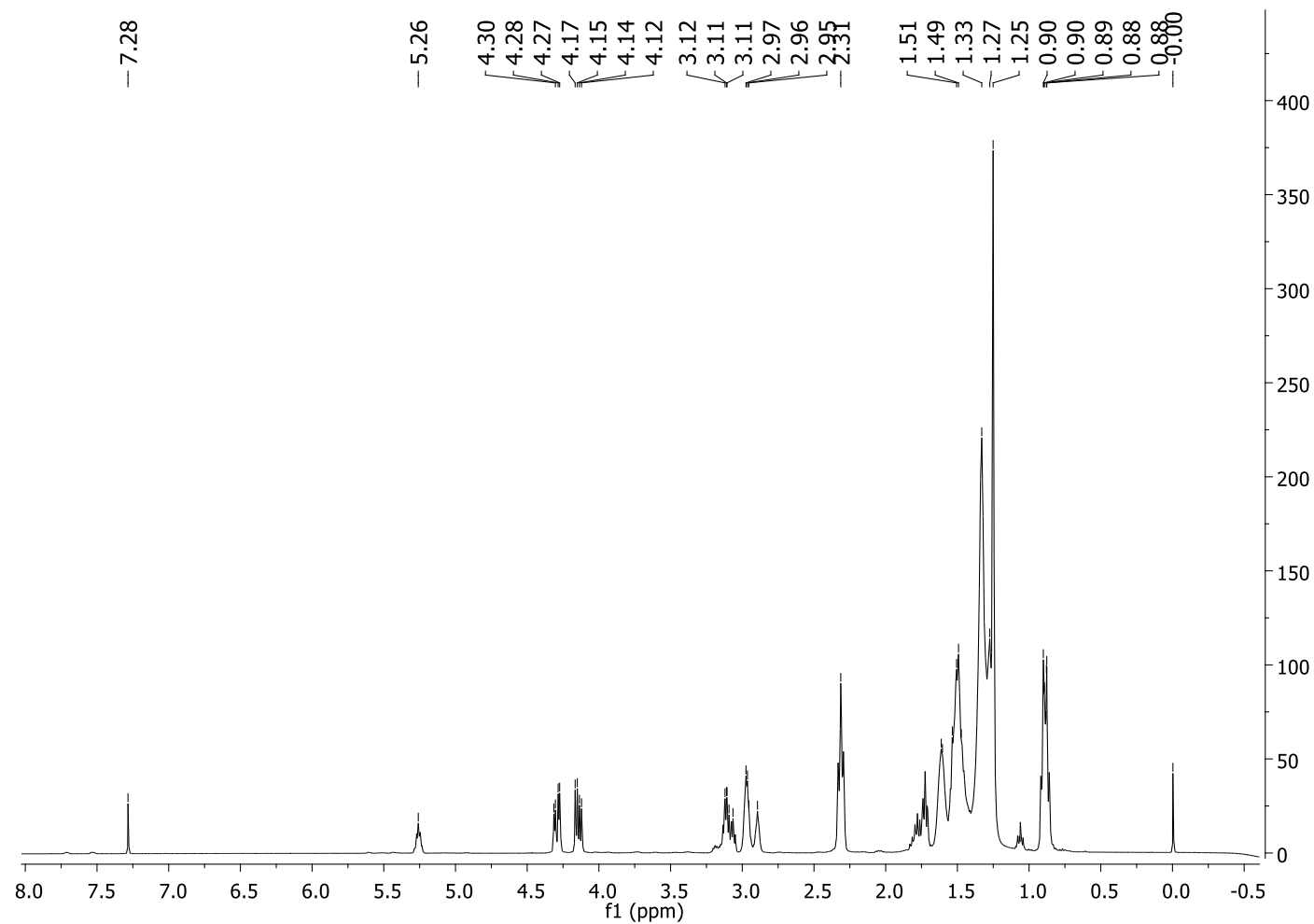


**Figura A10:** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  en  $\text{CDCl}_3$  de aceite 3 (aceite epoxidado con ácido peracético proveniente de la oxidación catalítica del acetaldehído).

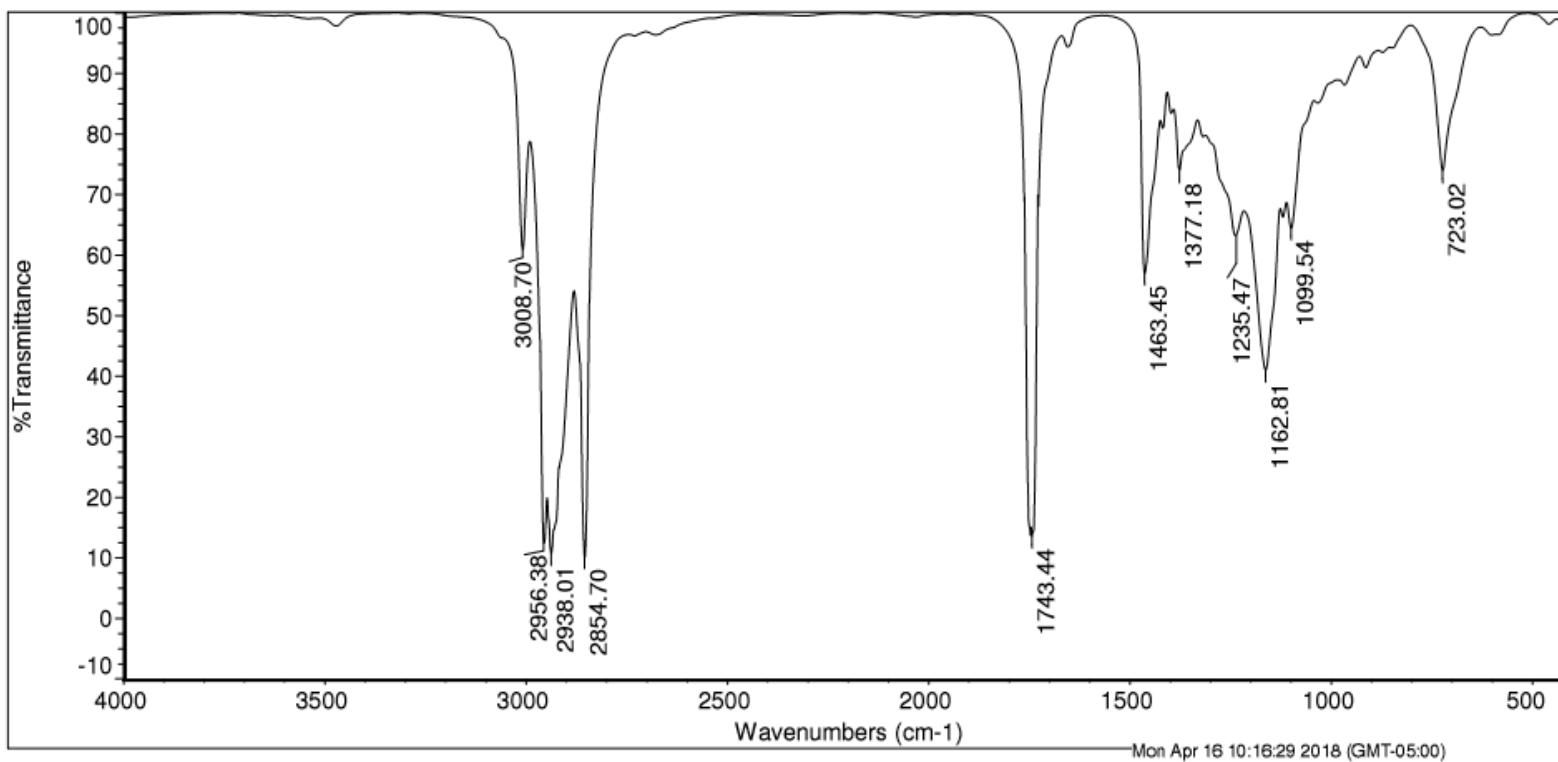


**Figura A11:** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  en  $\text{CDCl}_3$  de aceite 4 (aceite epoxidado según referencia [35]).





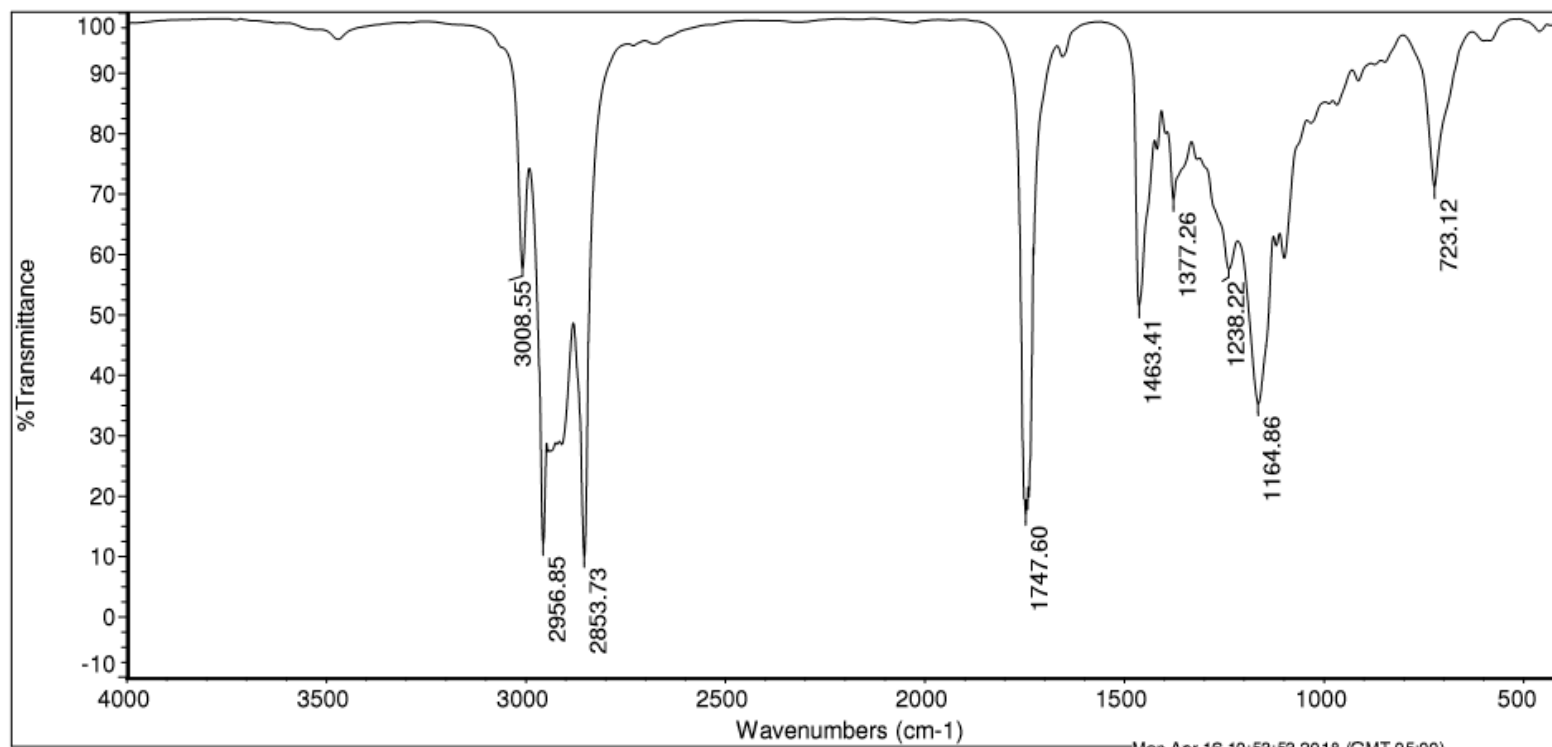
**Figura A12:** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  en  $\text{CDCl}_3$  de aceite 5 (Aceite epoxidado comercial Vikoflex® 7170).



OBSERVACIONES:

Método de análisis: Pastilla KBr  
Nicolet IS10 Spectrometer  
Thermo Fisher Scientific

**Figura A13:** Espectro FT-IR de aceite 1 (Aceite de soya de partida) en pastilla de KBr.

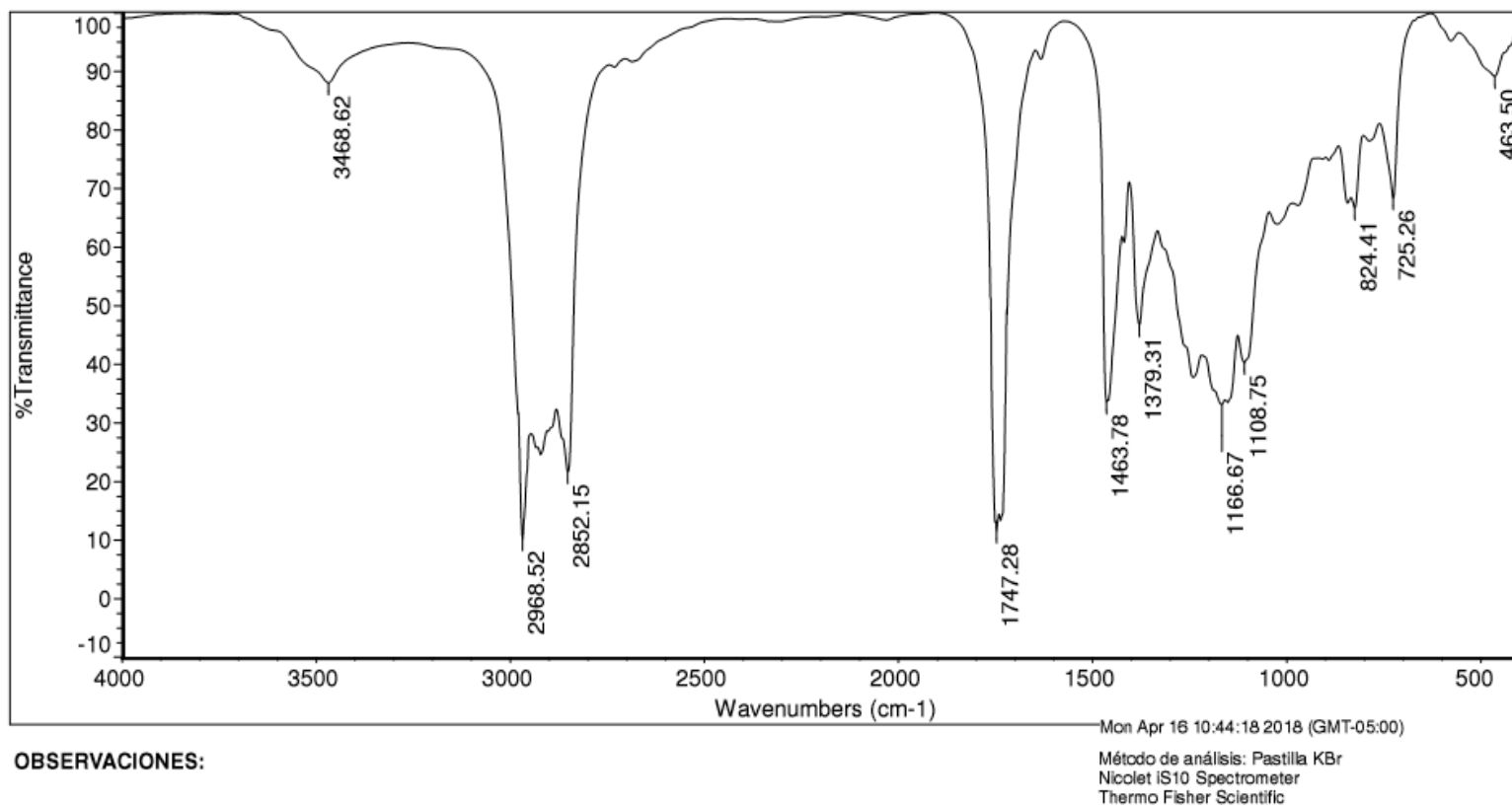


OBSERVACIONES:

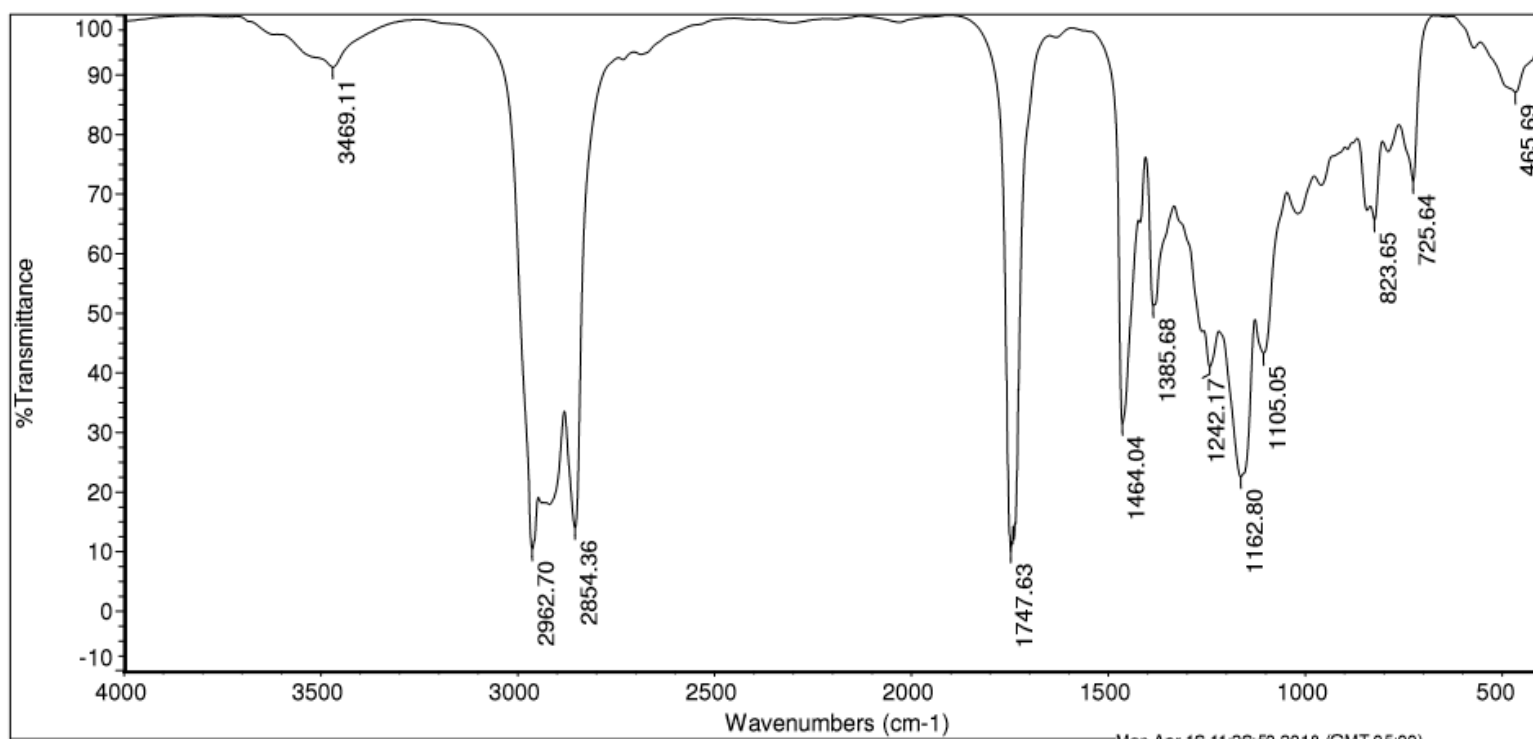
Mon Apr 16 10:53:53 2018 (GMT-05:00)

Método de análisis: Pastilla KBr  
Nicolet IS10 Spectrometer  
Thermo Fisher Scientific

**Figura A14:** Espectro FT-IR de aceite 2 (blanco de epoxidación) en pastilla de KBr.



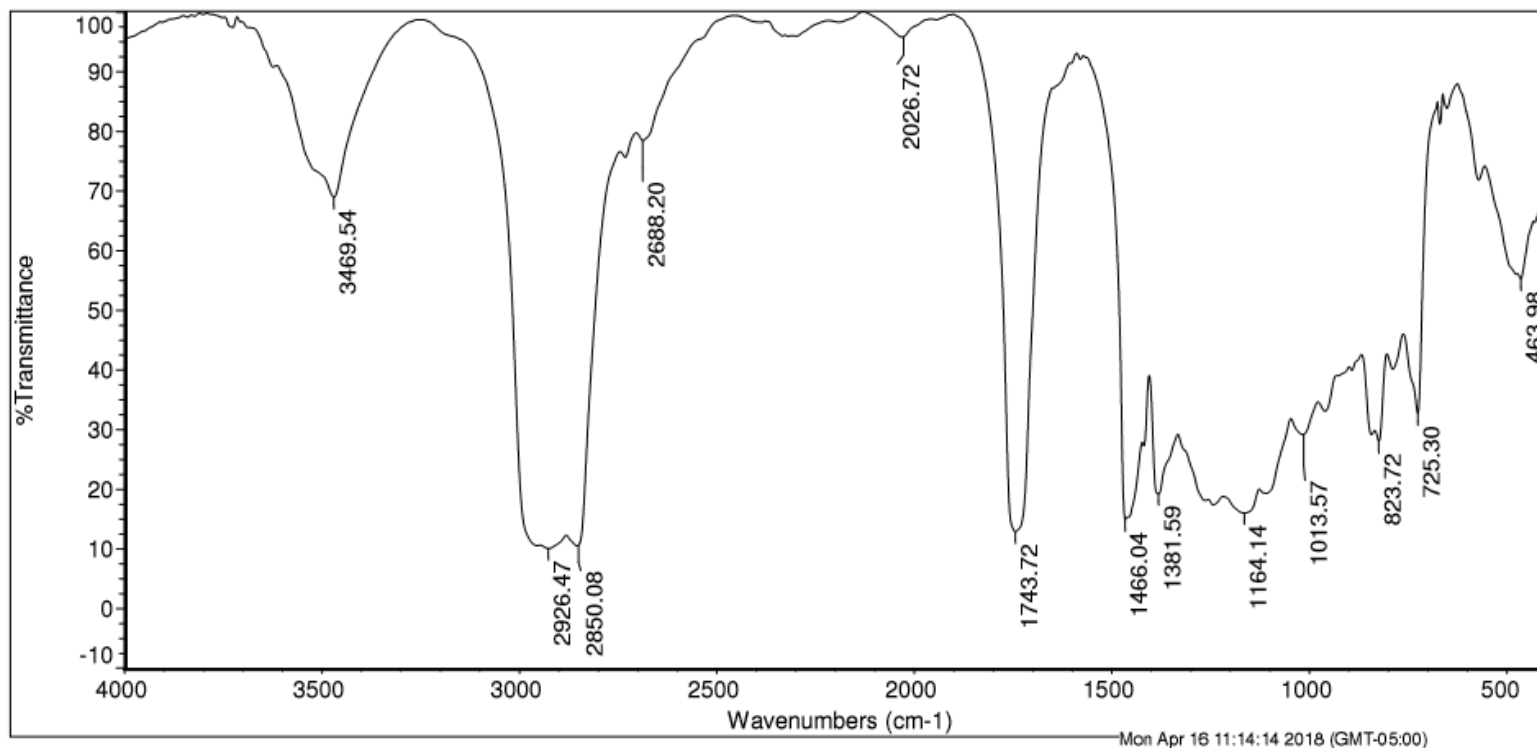
**Figura A15:** Espectro FT-IR de aceite 3 (Aceite epoxidado con ácido peracético proveniente de la oxidación catalítica del acetaldehído) en pastilla de KBr.



OBSERVACIONES:

Método de análisis: Pastilla KBr  
Nicolet IS10 Spectrometer  
Thermo Fisher Scientific

**Figura A16:** Espectro FT-IR de aceite 4 (Aceite epoxidado según referencia [35]) en pastilla de KBr.



OBSERVACIONES:

Método de análisis: Pastilla KBr  
Nicolet IS10 Spectrometer  
Thermo Fisher Scientific

**Figura A17:** Espectro FT-IR de aceite 5 (Aceite epoxidado comercial Vikoflex® 7170 en pastilla de KBr).

## Bibliografía

[1] Biermann, U.; Bornscheuer, U.; Meier, M. A. R.; Metzger, J. O.; Schafer, H. J.; "Oils and Fats as Renewable Raw Materials in Chemistry" *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2011**, *50*, 3854–3871.

[2] Beltrán, A.; "Producción de espumas de poliuretano a partir de aceite de soya" Tesis de Maestría., **2008**, Universidad Nacional de Colombia. Colombia.

[3] Kerenkan, A.E.; Beland, F.; Do, T-O-; "Chemically catalyzed oxidative cleavage of unsaturated fatty acids and their derivatives into valuable products for industrial applications: a review and perspective" *Catal. Sci. Technol.*, **2016**, *6*, 971-987

[4] Rios, L.A; "Heterogeneously catalyzed reactions with vegetable oils: epoxidation and nucleophilic epoxide ring –opening with alcohols", Doctoral Thesis., **2003**, University of Technology RWTH-Aachen, Germany.

[5] Danov, S.M.; Kazantsev, O.A.; Esipovich, A.L.; Belousov, A.S.; Rogozhina A.E.; Kanakova E.A.; "Recent advances in the field of selective epoxidation of vegetable oils and their derivatives: a review and perspective" *Catal. Sci. Technol.*, **2017**, *7*, 3659-3675

[6] Santacesaria, E.; Tesser, R.; Di Serio, M.; Turco, R.; Verde, D.;, "A biphasic model describing soybean oil epoxidation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in a fed-batch reactor" *Chem. Eng. J.* **2011**, *173*, 198-209

[7] Gerbase, A.E.; Gregório, J.R.; Martinelli M.; "Epoxidation of soybean oil by the methyltrioxorhenium-CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> catalytic biphasic system". *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **2002**, *79*, 179-181

[8] Gûner, F. S.; Yagci, Y.; Erciyas, A.T.; "Polymers from triglyceride oils" *Prog. Polym. Sci.* **2006**, *31*, 633-670

- [9] Wisniak, J; Navarrete, E.; "Epoxidation of fish oil"., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.* **1970**, *9*, 33-41
- [10] Chou, T-S.; Kuo, M-C.; "Kinetics and Mechanism of the Catalyzed Epoxidation of Oleic Acid with Oxygen in the Presence of Benzaldehyde", *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **1987**, *26*, 277-284
- [11] Benaniba, M. T.; Belhaneche-Bensemra, N.; Gelbard, G.; "Kinetics of tungsten-catalyzed sunflower oil epoxidation studied by <sup>1</sup>H NMR", *Eur .J .Lipid Sci. Technol.*, **2007**, *109*, 1186-1193
- [12] Tullo, A.H.; "Hard choices for soft vinyl"; *Chem. Eng. News*, **2015**, *93*, 16–18
- [13] Chua, S-S.; Xu, X.; Guo Z., "Emerging sustainable technology for epoxidation directed toward plant oil-based plasticizers" *Process Biochem.* **2012**, *47*, 1439-1451.
- [14] Barcena, H.; Tuachi, A.; Zhang Y.; "Teaching Green Chemistry with Epoxidized Soybean Oil" *J. Chem. Educ.*, **2017**, *9* , 1314–1318
- [15] Campanella, A.; Fontanini C.; Baltanás, M.A.; "High yield epoxidation of fatty acid methyl esters with performic acid generated in situ", *Chem. Eng. J.* **2008**, *144*, 466-475
- [16] Findley, T.W.; Swern, D.; Scanlan, J.T.; "Epoxidation of Unsaturated Fatty Materials with Peracetic Acid in Glacial Acetic Acid Solution" *J. Am. Chem. Soc.*, **1945**, *67*, 412–414
- [17] Abdullah, B.M.; Salimon, J.; "Epoxidation of Vegetable Oils and Fatty Acids: Catalysts, Methods and Advantages" *J. Appl. Sci.*, **2010**, *10*, 1545-1553
- [18] Rangarajan B., Havey A.; Grulke E.A.; Culnan P.D.; "Kinetic parameters of a two-phase model for in situ epoxidation of soybean oil". *J. Am. Oil Chem.' Soc*, **1995**, *2*, 1161-1169
- [19] Tengyun, Z.; Jingli, L.; Chuang, K.; Li, Z.; "Peracetic acid synthesis by acetaldehyde liquid phase oxidation in trickle bed reactor", *Chin. L .Chem. Eng.*, **2007**, *15*, 320-325.
- [20] E. Galitzenstein and M. Mugdan, U.S. Patent No.1179421.



- [21] Phillips, B.; Frostick, F.; and Starcher, P.; (1957) U.S. Patent No.2804473. U.S. Patent and Trademark Office.
- [22] Golding, D.; (1958) U.S. Patent No.2833814. U.S. Patent and Trademark Office.
- [23] Stevens, H.; (1961) U.S. Patent No.2830080. U.S. Patent and Trademark Office.
- [24] Sennewald, K.; Born, K.; Rehberg, H.; (1966) U.S. Patent No.3228977. U.S. Patent and Trademark Office.
- [25] Hedwig, F.; (1966) U.S. Patent No.3236883. U.S. Patent and Trademark Office.
- [26] Sixt, J.; Lohringer, W.; (1966) U.S. Patent No.3228978. U.S. Patent and Trademark Office.
- [27] Goro, I.; Takashi, K.; Kyugo, T.; (1970) U.S. Patent No.3502715. U.S. Patent and Trademark Office.
- [28] Ishi, T.; Asahi, A.; Fujita, H.; Sato, T.; Urabe N.; (1976) U.S. Patent No.3963773. U.S. Patent and Trademark Office.
- [29] Bawn, C. E. H.; Hobin T. P.; Raphael.; "The metal-salt-catalyzed oxidation of acetaldehyde" L. Proc. R. Soc. Lond. A, **1956**, 237, 313-324.
- [30] Matsuzaki, T.; Imamura J.; "Effects of Reaction Conditions on the Production of Peracetic Acid by Liquid Phase Oxidation of Acetaldehyde" *J.Chem.Soc.Jpn.* **1975**, 8, 1377-1382
- [31] Phillips, B.; Frostick, F.C.J.; Starcher, P.S.; A new synthesis of peracetic acid", *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 5982-2986.
- [32] Chou, T-C.; Lin, F-S.; "Effect of interface mass transfer on the liquid-phase oxidation of acetaldehyde", *Can.J.Chem.* **1983**, 61, 1295-3000.
- [33] Allen, G.C.; Aguiló, A.; "Metal-Ion catalyzed oxidation of acetaldehyde", Chapter 53, *Oxidation of organic compounds*, Vol 76, American Chemical Society **1968**, 363-381

- [34] De Haro, J.C.; Izarra, I.; Rodríguez J.F.; Pérez A.; Carmona M.; "Modelling the epoxidation reaction of grape seed oil by peracetic acid" *J. Clean. Prod.*, **2016**, *138*, 70-76
- [35] Malarczyk, K.; Milchert, E.; "Epoxidation of rapeseed oil in the presence of acidic ion exchange resin Dowex 50WX2" *Oxid. Commun.*, **2017**, *40*, 42-50
- [36] Xia, W.; Budge, S.; Lumsden, M.D.; "<sup>1</sup>H-NMR Characterization of Epoxides Derived from Polyunsaturated Fatty Acids" *J. Am. Oil. Chem. Soc.* **2016**, *93*, 467-478.
- [37] ASTM E200-16, Standard Practice for Preparation, Standardization, and Storage of Standard and Reagent Solutions for Chemical Analysis, ASTM International, West Conshohocken, PA, **2016**, [www.astm.org](http://www.astm.org)
- [38] Panreac Catálogo General. Reactivos para Análisis y Productos para Química Fina 2011 / 2013 (2018, Junio 20). Recuperado de <http://www.ictsl.net/downloads/catpanreac2012.pdf>
- [39] Shimamoto, G.G.; Tubino, M.; Aricetti J.A.; "A Simple, Fast, and Green Titrimetric Method for the Determination of the Iodine Value of Vegetable Oils Without Wijs Solution" *Food. Anal. Methods.* **2016**, *9*, 2479-2483.
- [40] ASTM D4274-16, Standard Test Methods for Testing Polyurethane Raw Materials: Determination of Hydroxyl Numbers of Polyols, ASTM International, West Conshohocken, PA, **2016**, [www.astm.org](http://www.astm.org)
- [41] Official Methods and Recommended Practices, 4<sup>th</sup> edn., edited by D. Firestone, AOCS Press, Champaign, **1993**, Method Cd 9-57: Oxirane Oxygen.
- [42] Durbetaki, A. J.; "Direct Titration of Oxirane Oxygen with Hydrogen Bromide in Acetic Acid" *Anal. Chem.*, **1956**, *28*, 2000–2001
- [43] Glidewell, C. Metal Acetylacetonate Complexes: Preparation and Characterization. In *Inorganic Experiments*, Third Edition; Woolins, D., Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, **2010**; 109-119.

- [44] V-H, J., Charles, R.G., Hickam, W.M.,. "Thermal Decomposition of Metal Acetylacetonates: Mass Spectrometer Studies" *J. Phys. Chem.*, **1958**, 62 (9), 1098–1101
- [45] Higashi, N.; Yokota, Hiraki .; Ozaki Y.; "Direct determination of peracetic acid, hydrogen peroxide, and acetic acid in disinfectant solutions by far-ultraviolet absorption spectroscopy" *Anal. Chem.*, **2005**, 77, 2272-2277
- [46] Sode, F.; "Simultaneous determination of peracetic acid and acetic acid by titration with NaOH", *Anal. Methods*. **2014**, 6, 2406-2409.
- [47] Dorado, L.F.; ""Obtención de ácido peracético en solución orgánica a partir de oxígeno molecular y acetaldehído"., **2018**, Universidad Nacional de Colombia. Colombia
- [48] Chou, T-S.; Lee C-C.; "Heterogenizing Homogeneous Catalyst. 1. Oxidation of Acetaldehyde", *Ind. Eng. Chem. Fundam*, **1985**, 24, 32-39.
- [49] Copper, C.L., Koubek, E., "A Kinetics Experiment to Demonstrate the Role of a Catalyst in a Chemical Reaction: A Versatile Exercise for General or Physical Chemistry Students" *J. Chem. Educ.*, **1998**, 75 (1), pp 872-89
- [50] Tubino, M.; Aricetti , J.A.; "A green potentiometric method for the determination of the iodine number of biodiesel". *Fuel*, **2013**, 103, 1158–1163.
- [51] Poli, E., Clacens, J.M., Barrault, J., Pouilloux, Y. , "Solvent-free selective epoxidation of fatty esters over a tungsten-based catalyst" *Catal. Today*, **2009**, 140, 19–22.
- [52] Xia, W.; Budge S.; Lumsden, M.D.;" New <sup>1</sup>H NMR-Based Technique To Determine Epoxide Concentrations in Oxidized Oil" *J. Agric. Food Chem.*, **2015**, 63, 5780–5786
- [53] Velosa , G. J. D. E.; "Aproximación de modelo metodológico sobre capacidad tecnológica para las pymes del sector metalmecánico colombiano"., **2011**, Universidad Nacional de Colombia. Colombia.
- [54] Ferré, J.; "El diseño factorial completo 2<sup>k</sup>" *Técnicas de laboratorio.*, **2004**, 292, 430-434
- [55] Kuehl, R.O., Diseño de experimentos: principios estadísticos para el diseño y análisis de investigaciones. 2<sup>nd</sup> ed. Thomson Learning, México. **2001**. 680

- [56] Le Berre, C., *et al.*, "Acetic acid", Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6<sup>th</sup> ed., Wiley-VCH, Weinheim **2013**, 1-33.
- [57] McNesby, J.R.; Heller, C.A. Jr.; "Oxidation of liquid aldehydes by molecular oxygen" *Chem. Rev.* **1954**, *54*, 325–346.
- [58] Carpenter, B. H.; "Oxidation of acetaldehyde to acetic anhydride," *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **1965**, *4*, 105–111
- [59] Bard, A. J., Parsons, R., and Jordan, J. Standard Potentials in Aqueous Solutions, 1<sup>st</sup> ed., IUPAC-Marcel Dekker Inc, New York, **1985**.
- [60] Ohkatsu, Y.; Sekiguchi, O.; Osa, T.; Tezuka, M.; "The liquid-phase oxidation of aldehydes with metal tetra(p-tolyl) porphyrins" *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1977**, *50*, 2945-2949.
- [61] H.; Hoffman, D.M.; "Observations Regarding the Mechanism of Olefin Epoxidation with Per Acids" *J. Org. Chem.*, **1966**, *31*, 419–425.
- [62] Socrates, G.; "Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies", 3<sup>rd</sup> ed., John Wiley & Sons, Chichester, **2004**, 103
- [63] Meinwald, J.; Labana, S.S.; Chadha, M.S.; "Peracid Reactions. III .1 The Oxidation of Bicyclo [2.2.1] heptadiene". *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, *85*, 582–585
- [64] Zhao, X.; Zhang, T.; Zhou, Y.; Liu, D.; "Preparation of Peracetic Acid from Acetic Acid and Hydrogen Peroxide: Experimentation and Modeling" *Chin. J. Proc. Eng.*, **2008**, *8*, 35-41
- [65] La Scala, J.; Wool, R.P.; "Effect of FA composition on epoxidation kinetics of TAG" *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, **2002**, *79*, 373–378.
- [66] *Spectral Database for Organic Compounds (SDBS)*; Espectro IR; SDBS N° 4155; CAS 14024-18-1; <http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/> (Noviembre 26, 2018).