

SÍNTESIS DE DIETANOLAMIDA LAÚRICA MEDIANTE EL DESPLAZAMIENTO DEL EQUILIBRIO EMPLEANDO HIDROGELES DE POLIACRILAMIDA

Eduardo Mendizábal¹, José Luís Lara², Ofelia Guitrón¹, Gerardo Salazar², Issa Katime³

1) Universidad de Guadalajara, Guadalajara, Jalisco (México). Correo electrónico: lalomendizabal@hotmail.com

2) Compañía Quimikao S.A. de C.V.

3) Grupo de Nuevos Materiales y Espectroscopia Supramolecular. Universidad del País Vasco (UPV/EHU). Facultad de Ciencia y Tecnología. Campus de Lejona. Vizcaya (España). Correo electrónico: issa.katime@ehu.es

Recibido: Septiembre de 2006; Aceptado: Enero de 2007

RESUMEN

En este trabajo se presenta el uso de un hidrogel de poliacrilamida para incrementar el grado de conversión y la velocidad de la reacción de esterificación (ácido laúrico y dietanolamina). Primero se sintetizó el hidrogel de acrilamida y se determinó su capacidad de absorber agua con y sin la presencia de la dietanolamida. A continuación se llevó a cabo la síntesis del laureato de dietanolamina comparándose el rendimiento y la velocidad de reacción cuando no se utiliza hidrogel con la que obtiene en la presencia del hidrogel. Se encontró que la presencia de la dietanolamina disminuye la capacidad de absorción de agua del hidrogel. Cuando se agrega el hidrogel después de que se llega al equilibrio se puede incrementar el rendimiento de la reacción y cuando se agrega al inicio de la reacción ésta es más rápida y se obtiene una mayor conversión, inclusive mayor que cuando se agrega el hidrogel después de que se llega al equilibrio.

Palabras claves: Condensación, hidrogeles, esterificación, ácido laúrico, dietanolamina, poliacrilamida.

INTRODUCCIÓN

Los hidrogeles son materiales con una gran capacidad de absorción de agua, la cual se debe a la presencia de grupos hidrófilos como son -OH, -COOH, -CONH, -SO₃H, etc. [Kudela, 1987]. Los hidrogeles han encontrado aplicaciones en campos tan diversos como la biomedicina, la agricultura, en productos higiénicos, etc. [Pedley y col. 1980; Andrade, 1976; Peppas y col. 1980; Kudela, 1987, Buchholz y col., 1994]. Una aplicación de los hidrogeles, de la cual no se

encuentra información en la literatura, es en la síntesis orgánica, en donde su capacidad de absorción de agua puede ser utilizada para desplazar el equilibrio. En este caso la función del hidrogel es capturar el agua conforme se genere en la reacción, dando por consiguiente mayores rendimientos, menores tiempos de reacción o bien utilizar temperaturas de reacción menores.

Dentro del mecanismo de síntesis de algunos compuestos carbonílicos como los son los ésteres y las amidas a partir de ácidos carboxílicos, hay un paso en donde es necesario la eliminación del agua para desplazar el equilibrio. Generalmente la eliminación de agua se realiza por evaporación, por lo que se requieren altas temperaturas, la aplicación de vacío o ambas. Cuando las reacciones involucran compuestos con puntos de ebullición igual o menor que el agua, estos son arrastrados durante la extracción de agua, haciendo necesario utilizar grandes excesos de estos compuestos [Hass y col. 1994].

Los procesos industriales para la obtención de ésteres o amidas, requieren de temperaturas superiores a los 150°C para la eliminación de agua producida en la reacción; para ello es necesario contar con equipos especiales que soporten estas temperaturas, además de sistemas para condensar el agua. Generalmente los tiempos para llevar los reactivos a la temperatura de reacción son grandes. Por otra parte, los costos de fabricación para algunos de estos procesos son altos, debido a la pérdida de reactivos que son eliminados junto con el agua, además de que se requiere utilizar grandes excesos de uno de los reactivos [Scott, 1968].

Las dietanolamidas se preparan por la reacción entre el ácido graso y la dietanolamina con la formación de agua (Figura 1). Para tener buenos rendimientos, en esta reacción se requieren altas temperaturas, lo que causa que además se formen pequeñas cantidades de esteramina y diesteramina [Lennon y Rosenbaum, 1958]. La dietanolamida laúrica o de ácidos grasos de coco se emplea en formulaciones de champú, detergentes líquidos, etc., por sus propiedades de espesante y estabilizador de espuma [Lennon y Rosenbaum, 1958].

En este trabajo se presenta la síntesis de la dietanolamida del ácido laúrico en el cual se utilizó un hidrogel de acrilamida para secuestrar el agua y aumentar la eficiencia de la reacción. Debido a que la poliacrilamida es un compuesto poco nucleófilo, la posibilidad del ataque del $-\text{NH}_2$, del grupo $-\text{CONH}_2$ hacia el ácido carboxílico, para obtener la dietanolamida, es mucho menor que la del ataque del $-\text{NH}$ de la dietanolamina, que si es un compuesto bastante nucleófilo (Seyhan Ege). También existe la posibilidad de que se forme el mono y el diéster de la

dietanolamina aunque en una proporción menor debido a que el grupo $-\text{OH}$ es menos nucleófilo que el grupo $-\text{NH}$ [Lennon y Rosenbaum, 1958].

Se seleccionó la síntesis de la dietanolamida del ácido laúrico debido a que tiene gran aplicación industrial en el campo de los tensioactivos. El utilizar como secuestrante del agua un hidrogel es un proceso novedoso para sintetizar amidas que no se encuentra reportado en la literatura.

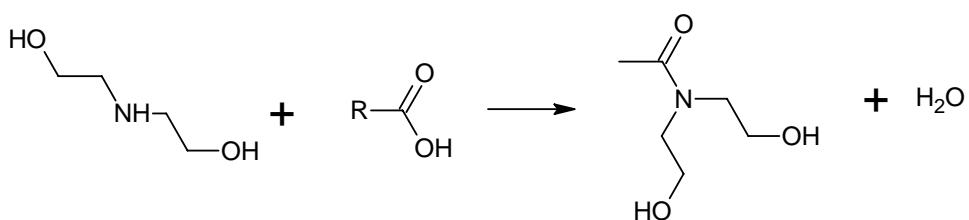


Figura 1. Mecanismo de reacción para la formación de dietanolamidas catalizadas por ácidos.

METODOLOGIA

El hidrogel fue preparado mezclando 1,00 g (0,0105 mol) de acrilamida (98% puro, Aldrich), con 0,01 g de N,N'-metilenbisacrilamida (99% puro, Aldrich) (agente entrecruzante), que equivale al 1% en peso, con relación al monómero, en una ampolla de vidrio de 5 mL de capacidad, al que se le agregaron posteriormente 3,5 mL de agua bidestilada para la disolución de los monómeros. Finalmente se adiciona 0,01 g de persulfato de potasio ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) (99% puro, Aldrich), que actúa como iniciador de la reacción. El tubo se sella con un tapón para evitar la introducción de aire, que puede inhibir la reacción de polimerización, que se lleva a cabo en un horno de temperatura controlada a 50°C durante 24 h.

Una vez sintetizado el hidrogel se transfiere a un vaso de precipitado de 500 mL, que contiene 400 mL de agua destilada y se deja 24 horas para limpiar el hidrogel y retirar la cantidad de monómero que no reaccionó. Este procedimiento se repite dos veces. Transcurrido este tiempo se extrae el hidrogel, se coloca en un vidrio de reloj y se deja secar en estufa a 50°C por 24 horas. El hidrogel se guarda en frascos sellados para las pruebas posteriores.

Se realizaron pruebas con el objetivo de evaluar la cantidad la capacidad de absorción de agua del hidrogel (hinchamiento). En primer lugar se tomo el peso de hidrogel seco, enseguida se colocaron en un vaso de precipitados de 500 mL que contiene 400 mL de agua destilada y se pesó

en intervalos de tiempo de 10 minutos durante 2 horas. También con la finalidad de evaluar el comportamiento del hidrogel con los diferentes reactivos, se evaluó la capacidad de absorción de agua en una mezcla, dietanolamina/agua (50/50 mol).

El cálculo del porcentaje de hinchamiento para los hidrogeles se realizó empleando la siguiente ecuación (*Katime et al.*, 2004):

$$\% \text{ hinchamiento} = 100 \frac{(\text{peso del gel con agua}) - (\text{peso del xerogel})}{\text{peso del xerogel}}$$

Se realizaron tres tipos reacciones de esterificación bajo las mismas condiciones variando únicamente la forma de agregar el hidrogel:

- a) Reacción sin hidrogel que se denominó Blanco (B).
- b) Reacción a la cual se le agrega el hidrogel una vez alcanzado el equilibrio (E + H).
- c) Reacción a la cual se le agrega el hidrogel desde el inicio de la reacción (I + H).

Para llevar a cabo las reacciones se utilizó un matraz de tres bocas de 100 mL adaptado con termómetro y refrigerante. En este balón se agregaron 25 g de ácido laúrico (0,125 mol) previamente fundido a 50°C y a continuación se añadieron 13,12 g de dietanolamina (DEA) (0,125 mol). La reacción se llevó a cabo durante 7 horas, a una temperatura de 95°C, condensando el agua producida. La cantidad de hidrogel que se agregó fue de 0,8 g.

Para cada una de las reacciones, el avance de la reacción se siguió mediante el análisis del índice de acidez. Este método es ampliamente utilizado en las industrias de la grasas y los aceites y se expresa en mg KOH/g muestra. A partir de este valor, posteriormente se calcula el porcentaje de ácido libre, utilizando la siguiente expresión:

$$\% \text{ ácido libre} = 100 \frac{\text{Índice de acidez}}{\text{Índice de acidez del ácido laúrico}}$$

en donde el índice de acidez del ácido laúrico se toma como 280,5.

Para el cálculo del grado de reacción (avance de la reacción) se emplea la siguiente expresión:

$$\% \text{ avance} = 100 \frac{(\text{Índice de acidez inicial}) - (\text{Índice de acidez final})}{\text{Índice de acidez inicial}}$$

Una vez finalizada la reacción se retira el hidrogel del matraz de reacción. La conversión final se determinó tomando una alícuota para determinar el índice de acidez total y otra para determinar por cromatografía de gases la cantidad de dietanolamida y de ácido laúrico sin reaccionar, así como la formación de laureato de dietanolamida [Cross y Singer, 1994; Schmitt y Thomas, 2001]. Se comprobó la formación de la dietanolamina laúrica mediante espectroscopia de infrarrojo, utilizando un FTIR marca Bio-Rad, modelo FTS-7.

RESULTADOS EXPERIMENTALES

Se obtuvo el hidrogel de poliacrilamida con un rendimiento del 95,1%. La capacidad de absorción de agua del hidrogel de acrilamida ha sido ampliamente estudiada [Saraydin et al, 1994; Kinney et al, 1994; Nuño-Don Lucas et al, 2004]. Sin embargo, ya que dicha capacidad depende de las condiciones a las cuales se sintetiza el hidrogel (concentración de acrilamida y de agente entrecruzante, temperatura, etc.) y las características de las soluciones acuosas (pH, cantidad y tipo de soluto, etc.) [Kudella, 1987] se determinó la cantidad de hidrogel necesaria para absorber el agua generada durante las reacciones, con y sin la presencia de la dietanolamina (DEA). Para ello se estudió la capacidad de absorción de agua del hidrogel de acrilamida en agua y en una mezcla de agua-dietanolamina (50/50 en peso),

En la Tabla 1 se muestra el porcentaje de hinchamiento del hidrogel de acrilamida en función del tiempo, utilizando agua y una mezcla de dietanolamida (50% en peso). Como se puede observar en esta tabla la presencia de dietanolamina disminuye la velocidad y la cantidad de agua absorbida en el equilibrio termodinámico por el hidrogel. Sin embargo, el hidrogel aún mantiene una buena capacidad de absorber agua.

Para determinar el grado de conversión final además de medir el índice de acidez, se tomó una alícuota del producto y se le determinó la composición mediante cromatografía de gases. La Figura 2 muestra un cromatograma obtenido al final de la reacción donde se observa un pico a 17,8 minutos que corresponde a la DEA, otro pico a ($t_r = 7,62$) que corresponde al ácido laúrico, y el pico a 10,51 que corresponde al producto esperado dietanolamida laúrica; podemos observar otros pequeños picos a 17,88 y 27,53 que corresponden a la monoesteramina y a la esteramida. La Tabla 2 compara los resultados de la conversión para las tres reacciones determinadas utilizando el índice de acidez y cromatografía de gases. Se observa que la presencia de hidrogel

incrementa la conversión y que se obtienen valores similares mediante los dos métodos analíticos utilizados.

Tabla 1. Porcentajes de hinchamiento del hidrogel de acrilamida en diferentes medios de reacción.

Tiempo minutos	Porcentaje de hinchamiento	
	agua	Agua/dietanolamina
10	149,42	20,00
20	235,96	27,19
30	294,20	28,13
40	353,60	32,81
60	473,78	39,69
85	596,98	42,81
120	770,30	50,63

Tabla 2. Conversión a dietanolamida laúrica determinada mediante índice de acidez y cromatografía.

	Porcentaje de conversión	
	Índice de acidez	Cromatografía
B	36,6	35,8
E + H	46,9	46,3
I + H	55,4	52,1

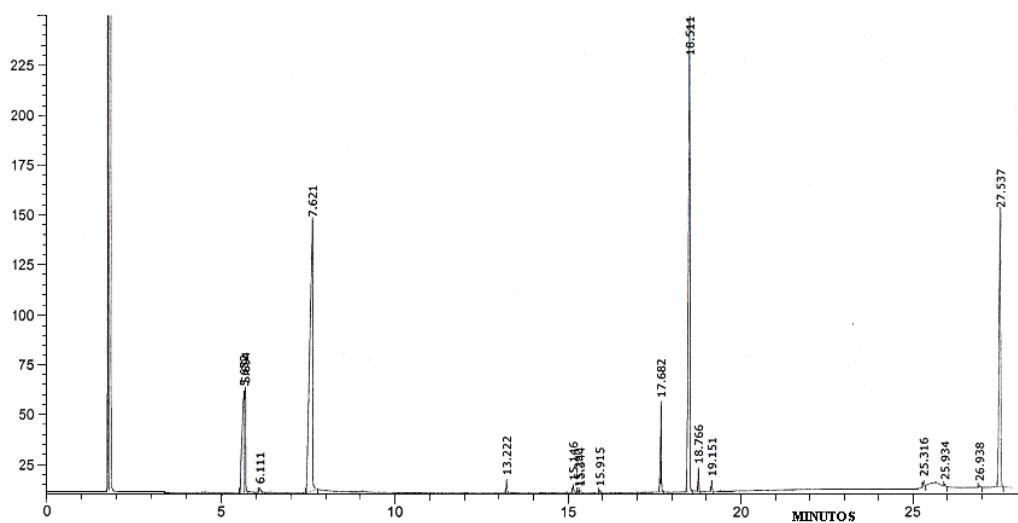


Figura 2. Cromatograma del producto de reacción entre el ácido laúrico y dietanolamida.

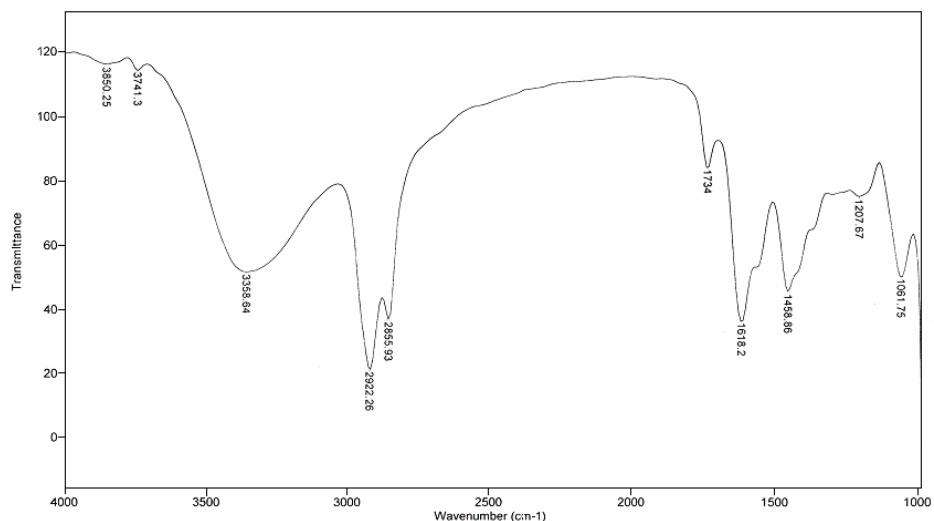


Figura 3. Espectro infrarrojo del producto de reacción entre el ácido laúrico y dietanolamida.

La Figura 3 muestra el espectro de infrarrojo del producto de la reacción de la dietanolamida con el ácido laúrico cuando se utilizó el hidrogel desde el inicio de la reacción. Se observa la banda característica del carbonilo de la amida (amida I 1650 cm^{-1}) a 1619 cm^{-1} . Además, podemos observar una banda correspondiente al grupo éster a 1734 cm^{-1} , que corresponde a la presencia de esteramidas, esta banda es muy pequeña lo que indica que la concentración de estas especies es pequeña lo cual esta de acuerdo con los resultados obtenidos por cromatografía de gases [Silverstein et al., 1991].

En la Figura 4 se compara el comportamiento de la reacciones de aminólisis cuando se lleva a cabo sin hidrogel, con la adición del hidrogel después de llegar al el equilibrio y con la adición del hidrogel desde el inicio de la reacción. Se puede observar que cuando la reacción se lleva a cabo sin el hidrogel el equilibrio se alcanza a las cuatro horas con un 41,8% de ácido libre que corresponde a un grado de conversión del 36,3% (véase la Tabla 2). Cuando se agrega el hidrogel después de que se llega al equilibrio, se observa que disminuye el porcentaje de ácido libre y que después de tres horas más de reacción se llega a un nuevo equilibrio, 34,6% de ácido libre que corresponde a una conversión del 46,9%. Cuando se utiliza el hidrogel desde el inicio de la reacción se observa que ésta es más rápida y que al cabo de seis horas se alcanza un porcentaje de ácido libre menor (29,2%) y un grado de conversión mayor que en los dos casos anteriores (56,0%).

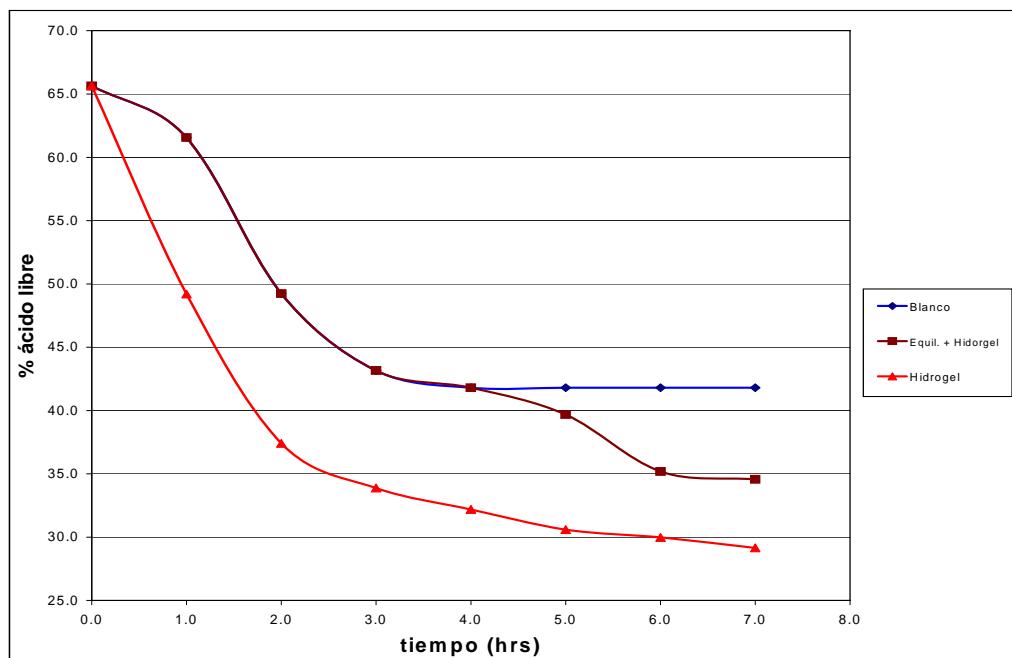


Figura 4. Efecto de la adición de un hidrogel de poliacrilamida en el porcentaje de ácido libre como función del tiempo de reacción. B(\blacktriangle); E + G (\bullet); I + H (\blacksquare).

Otro resultado importante es que, adicionando el hidrogel de acrilamida desde el inicio, se obtiene a las tres horas una conversión similar (47,4%) a la que se consigue después de siete horas cuando se agrega el hidrogel una vez alcanzado el equilibrio.

Por lo tanto, se puede concluir que la presencia del hidrogel en la mezcla reaccionante permite obtener reacciones más rápidas y con un mayor grado de conversión.

DISCUSIÓN

La capacidad de absorción de agua del hidrogel de poliacrilamida se ve disminuida por la presencia de la dietanolamina, posiblemente por la afinidad del agua con la DEA, pero ya que sigue manteniendo una buena capacidad de absorción de agua, el hidrogel puede ser utilizada para absorber el agua generada en la reacción.

El cromatograma (véase la Figura 2) y el espectro de infrarrojo (véase la Figura 3) muestran que se obtuvo el laureato de dietanolamina y además pequeñas cantidades de esteramina y esteramida como subproductos. La obtención de las esteraminas es un efecto no deseable que se presenta en la síntesis de este compuesto [Kroll y H. Nadean, 1957]

La Figura 4 y la Tabla 2 muestran que la presencia del hidrogel es favorable pues incrementa el grado de conversión ya sea que se agregue al inicio de la reacción o después de llegar al equilibrio. El aumento en la conversión se explica porque parte del agua que se genera por la reacción se absorbe por el hidrogel (véase la Tabla 2), desplazando el equilibrio. Aunque la presencia de la dietanolamina disminuye la capacidad de absorción de agua por el hidrogel se alcanzan conversiones altas debido a que al avanzar la reacción la concentración de dietanolamina disminuye y la capacidad de absorción de agua del hidrogel se incrementa dando como resultado que se desplaza el equilibrio. También se puede observar que adicionando el hidrogel de acrilamida desde el inicio, la reacción es más rápida ya que se obtiene a las tres horas una conversión similar (47,4 %) a la que se obtiene a las siete horas cuando se agrega el hidrogel después de alcanzarse el equilibrio. Esto se explica porque desde el inicio de la reacción se está absorbiendo el agua por el hidrogel.

CONCLUSIONES

En este trabajo se demostró que la presencia del hidrogel de acrilamida permite realizar las reacciones de aminólisis de forma más rápida y con un mayor grado de conversión, lo que redundaría en un proceso más eficiente y económico.

Los hidrogeles de acrilamida pueden ser empleados en la síntesis de amidas, utilizando temperaturas menores a las que normalmente se utilizan, esto es importante en aquellos casos en que uno o varios de los compuestos que intervienen en esta reacción sean sensibles a la temperatura.

BIBLIOGRAFÍA

- Andrade J.D. “*Hidrogels for Medical and Related Applications*” ACS Symp. Ser., 31, Am. Chem. Soc, 1976
- Cross J., Singer E.J. “*Cationic Surfactants (Analytical and Biological evaluation)*”, Marcel Dekker Inc., Nueva York, pag. 310 (1994)
- Haas M., Bloomer, S., Karen S., United States Patent 6.399.800, Sep. 22, 1999
- Katime I., Katime O. y Katime D. “*Los materiales inteligentes de este Milenio: Los hidrogeles macromoleculares. Síntesis, Propiedades y Aplicaciones*”. Servicio editorial de la Universidad del País Vasco, Bilbao (España), 2004
- Kroll H. y Nadean H., *J. Am. Oil Chem. Soc.* 34, 323 (1957)

- Kinney A.B., Scranton A.B. “*Superabsorbent Polymers in ACS Symposium series*”, Vol. 573, American Chemical Society, Washington DC, 1994
- Kudela V. “*Encyclopedia Polym. Sci. & Technol.*”, 2^a edición, 7, 783 (1987)
- Lennon W.S. y Rosenbaum I.M., *Am. Perfum.*, **72(4)**, 76 (1958)
- Nuño-DonLucas S.M, Sanchez Díaz J.C., Rabelero R.V., Cortés-Ortega J., Lhurs-Olmos C.C., Fernández-Escamilla V., Mendizábal E., Puig J., *J. Colloids and Interface Science*, **270**, 94 (2004)
- Peppas N.A., Gurny R., Doelker E.J., *Membrane Sci.*, **7**, 24 (1980)
- Pedley G., Skelley P.J. y Tighe B.J., *Brit. Polymer J.*, **12**, 99 (1980)
- Sarydin D., Karadag A.B., Ztop O., Guven O., *Biomaterials*, **15(11)**, 917 (1994)
- Schmitt N. Thomas M. “*Analysis of Surfactants*”, Marcel Dekker Inc. P-321 (2001).
- Silverstein R.M., Bassler G.C., Morrill T.C “*Spectrometric Identification of Organic Compounds*”, John Wiley & Sons 1991
- Scott Pattison E. “*Fatty acids and their industrial application*”. Marcel Dekker Inc., Nueva York 1968