

III. A N T E C E D E N T E S

1. Propiedades y Usos del Aceite de Jojoba.

El aceite de jojoba no es una grasa sino una cera líquida; las grasas, incluyendo los aceites de semilla de algodón y otros aceites vegetales, son triglicéridos, es decir una molécula de glicerol esterificada con tres moléculas de ácidos grasos. Las ceras como la de jojoba y el aceite de esperma de ballena son ceras-ésteres, es decir, una molécula de alcohol - de cadena larga esterificada con una molécula de ácido graso - de cadena larga. El aceite de jojoba es único entre los aceites vegetales, como también lo es el aceite de esperma de ballena entre los aceites animales (16).

Estructura Química.- El aceite de jojoba está -- compuesto enteramente de ésteres de alto peso molecular, ácidos y alcoholes mono-etilénicos de cadena lineal, los ácidos insaturados son una mezcla de ácidos eicosanóico (20 C; 71.3%), Docosanóico (22 C; 13.6%) pequeñas cantidades de Palmitoléico (18 C; 1.1%) y oléico (16 C; 0.1%). Los alcoholes insaturados son una mezcla de Eicosanol (20 C; 73.8%), y Docosanol (22 C; 44.9%), con pequeñas cantidades de Hexacosanol y alcoholes de bajo peso molecular, (16).

Del total de ésteres presentes en el aceite de jojoba el 85% son ésteres formados por ácidos y alcoholes de 20 y 22 carbonos. Los datos de composición del aceite de jojoba fueron obtenidos por cromatografía de gases por T.K. Miwa (16), y se reportan en la tabla #1.

El doble enlace en el aceite de jojoba natural tiene una estereoquímica cis. La posición convencional para un doble enlace en una grasa o aceite natural es la posición Número 9, sin embargo el aceite de jojoba tiene el doble enlace en las posiciones 11 y 13 en alcoholes y ácidos respectivamente (16).

Usos.- La cera de jojoba completamente hidrogenada es un producto duro, con un alto punto de fusión - - (70°C). (24), propiedad que le permite competir con las ceras de abeja, candelilla, carnauba y espermacety, de tal manera que pudiera utilizarse como constituyente en la elaboración de pulidores de pisos, abrillantadores para muebles, -- calzado y automóviles, materiales aislantes, textiles, velas cerillos, gises, crayones y cosméticos.

Tabla No.1

COMPOSICION QUIMICA DEL
ACEITE DE JOJOBA

Esteres de la Cera		%	Alcoholes Libres		%	%
33	Carbones	0.02	16	Carbones	0.05	Campesterol 0.05
34	"	0.08	18	"	0.04	Stigmasterol 0.08
35	"	0.04	20	"	0.49	Sitosterol 0.21
36	"	1.16	22	"	0.49	Otros 0.52
37	"	0.02	24	"	0.07	
38	"	6.23	26	"	0.01	
					<u>1.11</u>	
39	"	6.04				
40	"	30.56				
41	"	0.10	<u>Acidos Libres</u>			<u>%</u>
42	"	49.50	16	Carbones		0.08
43	"	0.06	18	"		0.23
44	"	8.12	19	"		0.01
45	"	0.03	20	"		0.60
46	"	0.86	21	"		0.03
48	"	0.16	22	"		0.03
50	"	<u>0.06</u>	24	"		<u>0.02</u>
		97.05				1.00

Fuente: (16)

2). Procesos y Condiciones de Hidrogenación tradicionales.

La hidrogenación es una técnica muy importante en la industria de los aceites grasos. Se usa para convertir aceites líquidos, como los de algodón y soya, en grasas plásticas, las cuales son usadas en la manufactura de margarinas, abrillantadores etc.

Como se define la hidrogenación, se refiere -- a la reducción de los enlaces etilénicos en las cadenas de -- los ácidos grasos (13).

Además de su efecto sobre el punto de fusión y sobre la consistencia de aceites y grasas, la hidrogenación -- mejora la resistencia de los productos grasos a la oxidación-atmosférica, pues se saturan con hidrógeno los dobles enlaces fácilmente oxidables, de los ácidos grasos.

La estabilidad de una grasa parcialmente hidrogenada depende principalmente de su contenido menor de ácido-linoléico (dos dobles ligaduras en su molécula), u otros ácidos poliinsaturados como el linoléico (tres dobles ligaduras) ya que estos ácidos se oxidan más fácilmente que el ácido -- oléico (una doble ligadura en su molécula).

Tal como se realiza en la industria, la hidrogenación de grasas, es un proceso en fase líquida, en la cual es dispersado hidrógeno gaseoso. Este se disuelve en la grasa calentada y, bajo la influencia de un catalizador sólido (casi siempre níquel), se combina con los radicales no-saturados de los ácidos grasos (13).

La mayor parte de los productos en donde se requieren grasas para su fabricación, éstas deben ser por lo general blandas, lo cual se logra con una hidrogenación parcial del aceite. El objetivo en la hidrogenación parcial, es hidrogenar selectivamente ciertos dobles enlaces (24). con esto se

entenderá que cuando se hidrogena selectivamente se trata de hidrogenar preferentemente los ácidos grasos con dos ó más insaturaciones antes que los que tienen una sola insaturación, pues aquellos son los que principalmente contribuyen a que la grasa sea fácilmente oxidada.

La rapidez de la reacción y la composición del producto hidrogenado, dependen muchísimo de la naturaleza del catalizador y de las condiciones a las que se realiza la hidrogenación, entre ellas la temperatura, presión, grado de dispersión del hidrógeno en el aceite y la concentración del catalizador (13).

Condiciones de Temperatura y Presión.- La temperatura de reacción afecta la velocidad y extensión de la hidrogenación, como en cualquier reacción química. Su influencia es muy grande en la selectividad de hidrogenación.

La temperatura a la cual se lleva a cabo una reducción particular, es a menudo dependiente del catalizador; pues este no trabaja tan eficientemente más allá de su rango de temperatura especificado.

En el caso de ciertas reducciones catalizadas deben ser llevadas a cabo bajo condiciones de temperatura y presión elevadas. El catalizador seleccionado debe ser el adecuado a esas condiciones.

La presión de hidrógeno, otra forma de energía, puede ser tan beneficiosa como perjudicial. Existe un informe sobre el efecto perjudicial de un incremento en presión, desde presión atmosférica hasta 45 psig, en la reducción de acetilenos. Conforme aumentaba la presión, la selectividad fué disminuyendo hasta nulificarse al llegar a 45 psig. (11).

Un incremento en presión de varias atmósferas hasta una presión alta, disminuye el tiempo de reacción considerablemente. La hidrogenación de N, N-dietilnicotidamida requiere 20 hrs. para la conversión a piperidina, en presencia de un catalizador de Rhodio en comparación con la misma reducción llevada a cabo a temperatura ambiente y 70 atm, con una cantidad menor de catalizador, se completó en 30 minutos (11)

Agitación.- Para que una reducción se lleve a cabo, es necesario que el catalizador esté distribuido en forma homogénea en el medio de reacción; esto se logra mediante agitación del sistema reaccionante. Además, la agitación se hace necesaria para lograr suficiente adsorción de hidrógeno en el catalizador. Se ha demostrado que en todas las reducciones (excepto en microescala) la adsorción del hidrógeno se detiene cuando la agitación se detiene por cualquier medio. Se puede mantener una reacción exotérmica bajo control con el cese del mezclado (agitación)(11). Una diferencia de 50 rpm entre dos reducciones similares puede causar una notoria diferencia en el tiempo de reacción.

En casi la totalidad de los trabajos de hidrogenación revisados no se reporta el tipo de agitador que se utilizó, excepto Wisniak (24) quien reporta que utilizó un agitador tipo turbina.

Influencia del Catalizador.- La cantidad de catalizador es importante; puede variar con el reactante a ser reducido, con el tipo de reacción y con el tipo de experimento. Reducciones a alta presión requerirán menos catalizador que una reacción correspondiente a baja presión. (11). Un incremento en la cantidad de catalizador en una reducción, tiene un efecto más grande que el lineal en la velocidad de reacción; doblando la cantidad de catalizador se puede causar un incremento de 5 a 10 veces en la velocidad de reacción. (11).

El catalizador seleccionado para una determinada reducción depende de los reactantes de que se trate y de las condiciones de reacción.

Los catalizadores se inactivan ó pierden su selectividad fácilmente a consecuencia de diversos venenos que puede haber en el aceite ó en el hidrógeno. El aceite que se quiere hidrogenar debe estar libre de fosfátidos, gomas, jabón y de compuestos de hidrógeno. Los venenos gaseosos comunes que hay que eliminar rigurosamente del hidrógeno, purificándolo, son los compuestos de azufre, tales como: ácido sulfhídrico, sulfuro de carbono, compuestos orgánicos de azufre y monóxido de azufre.(13).

Johnston (12) hizo un estudio de los catalizadores comercialmente disponibles con el fin de encontrar un producto con alta selectividad y baja isomerización. Define la selectividad de un catalizador como la razón de las velocidades de hidrogenación del éster del ácido linolénico (tres dobles ligaduras) y éster del ácido linoléico (dos dobles ligaduras). Esta razón ó proporción fué determinada en la hidrogenación de una mezcla de iguales proporciones de estos ésteres. Encontró que las relaciones de las constantes de reacción para catalizadores de níquel a 140°C están en el rango de 1.48- 2.71; para catalizadores de paladio a 25°C de 1.68 - 1.99; para catalizadores de platino a 25°C, de 1.33 - 1.61.

Con respecto al contenido de transisómeros, de los ésteres mezclados reducidos con los tres tipos de catalizador metálico, obtuvo los siguientes resultados: 18-22.8% de transisómero para catalizadores de níquel, 16.7-20.5% para catalizadores de paladio y 6.3-8.4% para catalizadores de platino produce una isomerización baja, pero también su selectividad es baja.

Zacjew (25), llevó a cabo una serie de hidrogenaciones con aceite de algodón, con paladio como catalizador. El autor reporta que el paladio es un catalizador muy activo para la hidrogenación de dobles enlaces carbón-carbón, pero este catalizador no es muy usado debido a que es muy caro y, que normalmente forma más isómeros que el níquel. Recomienda usar el níquel.

Selectividad.- El concepto de una hidrogenación selectiva se aplica en el caso en el cual un componente poli-insaturado es frecuentemente hidrogenado a un componente monoinsaturado. Esta definición de selectividad es atribuida a Richardson (19). Moore et al. (15) quien mostró que el ácido linoléico es hidrogenado más fácilmente que el ácido oléico.

Allen (4) estableció que cuando un catalizador está saturado con hidrógeno (como sucede en las hidrogenaciones a alta presión), muchos de los sitios activos atraparán átomos de hidrógeno y la probabilidad de que dos átomos de hidrógeno estén en una posición geométrica correcta para reaccionar con cualquier enlace que se acerque al catalizador es grande. Las condiciones que favorezcan la saturación continua del catalizador favorecerán por lo tanto a una baja selectividad, porque cualquier doble enlace insaturado que se acerque a los átomos de hidrógeno puede ser saturado.

Cuando se efectúa una determinada hidrogenación a baja presión, se tiene bajo transporte de hidrógeno desde el aceite hacia el catalizador; los átomos de hidrógeno simple que lleguen hasta los sitios activos del catalizador tendrán gran probabilidad de reaccionar con un doble enlace, habrá muy pocos sitios activos con dos átomos de hidrógeno en una posición geométrica correcta para reaccionar con un doble enlace. Por lo tanto la reacción será una media hidrogenación

dehidrogenación del doble enlace, esto significa que reaccionará un átomo de hidrógeno simple con un doble enlace, esto trae como consecuencia una isomerización posicional y geométrica. Esta teoría fué demostrada por Cousins (8), durante la hidrogenación del éster del ácido linoléico.

Allen concluye de lo anterior, que es evidente que la selectividad y la formación de transisómeros en una hidrogenación son limitados por las condiciones a las que se efectúe la reducción y por la naturaleza del catalizador usado.

La formación de isómeros, como es entendida hoy, es clara si uno considera el efecto que el cambio de las variables tienen sobre la concentración ó disponibilidad de hidrógeno sobre la superficie del catalizador. Cualquier cambio que tienda a disminuir la disponibilidad de hidrógeno en la superficie del catalizador tenderá a incrementar la selectividad. Por ejemplo, considere el efecto de un incremento en temperatura, ésta incrementará la velocidad de reacción, el hidrógeno sobre la superficie del catalizador se consumirá más rápidamente si todos los otros factores, incluyendo la velocidad de suplenia de hidrógeno a la superficie, permanecen constantes, entonces la disponibilidad de hidrógeno sobre la superficie del catalizador decrecerá y la reacción será más selectiva. Similarmente si se adiciona más catalizador a la reacción, y todos los demás factores permanecen constantes, la suplenia de hidrógeno al catalizador decrece y la reacción se hace más selectiva.

Se han hecho estudios acerca de los efectos individuales de las variables para tratar de llegar a una hidrogenación más selectiva. Ejemplos de estos trabajos son los de Bailey, Feuge & Smith (5), sus estudios revelaron que un in -

cremento en la temperatura, teniendo las demás variables - - constantes, incrementa la selectividad.

Isomerización.- La hidrogenación catalítica-- de una grasa insaturada produce isómeros insaturados grasos.- Swern (1964), y muchos investigadores han demostrado que no-- solamente el doble enlace experimenta una isomerización geométrica de CIS a TRANS, sino que también el doble enlace emigra a lo largo de la cadena formando isómeros posicionales (9). - los isómeros CIS-TRANS muestran, en general, diferencias en - las propiedades físicas. La forma CIS suele tener el punto de fusión más bajo, mayor solubilidad en solventes inertes, ó a - lor de combustión más elevado y la constante de ionización del ácido es mayor (13).

Allen & Johnston (3) publicaron en 1960 un trabajo sobre isomerización durante el proceso de hidrogenación, a continuación se resumen algunas de sus conclusiones: cuando un doble enlace emigra el doble enlace nuevo puede estar en - la posición CIS ó TRANS, a menos que haya impedimento estérico a la isomerización geométrica. Estas isomerizaciones se -- cree que sean causadas por una secuencia de hidrogenación-dehidrogenación. Durante la hidrogenación, un átomo de hidrógeno quemisorbido puede adicionarse a un doble enlace y formar un centro libre que, probablemente, ataque al catalizador. Si el centro está parcialmente cubierto con hidrógeno, un - - átomo de hidrógeno puede ser removido por el catalizador para formar un nuevo doble enlace. Este nuevo doble enlace puede - estar en una nueva posición y en una nueva configuración geométrica. Parece entonces que la isomerización geométrica y posicional está relacionada con la selectividad de la reacción. Si la reacción es llevada a gran temperatura, la selectividad se vé incrementada, así también la isomerización posicional y geométrica.

Dutton (9) dice que la tendencia del catalizador a producir isómeros es esencialmente una función de la -- temperatura y es solo ligeramente influenciada por la concentración del catalizador. La velocidad de hidrogenación es marcadamente afectada por la temperatura y concentración del catalizador. Estos resultados implican que pequeñas cantidades de Trans-ácidos pueden ser formados si la temperatura de hidrogenación es baja.

La teoría sobre la selectividad y la formación de isómeros ha sido desarrollada por varios autores (1,2, 6, 7, 10, 22, 23). La teoría está basada sobre una media hidrogenación del doble enlace con hidrógeno atómico. La teoría postula que el gas hidrógeno es quemiasorbido en forma de hidrógeno atómico por el catalizador níquel, la reacción tiene lugar sobre los centros activos del níquel. La reacción consiste en la adición de un átomo de hidrógeno a uno de los dobles enlaces para formar un radical libre. Este radical libre puede entonces reaccionar con otro átomo de hidrógeno para completar la reacción, ó ceder un átomo de hidrógeno al catalizador para volver a formar el doble enlace. La reacción puede ser considerada como una competencia entre el gas y la grasa para suplir átomos de hidrógeno a los centros activos del níquel.

Cinética.- Nielsen (17), Swicklik (20) y Vandenheuvel (21) probaron que la hidrogenación de ácido oléico y linoléico no siempre siguen una cinética de 1er. orden. Establecen que la hidrogenación puede presentar un período inicial durante el cual la velocidad de reacción es cero o cercana a cero. Mostraron que al hidrogenar aceite de ajonjolí el período de inducción no es el mismo para los ácidos oléico y linoléico. Durante el período de cinética de primer orden, un cambio de temperatura tiene la misma influencia sobre las --

constantes específicas de velocidad de hidrogenación en los ácidos oléico y linoléico, lo cual significa que la energía de activación por doble enlace hidrogenado es independiente del ácido.

En años recientes algunos investigadores han contribuido ampliando la información sobre el mecanismo de reacción, el efecto de las variables de operación sobre la velocidad de hidrogenación, isomerización y selectividad en hidrogenación. Están generalmente de acuerdo que la reacción procede por una serie de pasos de transferencia de masa y pasos de adsorción-desorción y que bajo condiciones propias, la resistencia principal puede ser concentrada sobre la reacción química en la superficie catalítica ó reacción de superficie (Wisniak & Albright, 1961; Eldib & Albright, 1957), (10). Respecto a las variables de operación, están de acuerdo que la selectividad y la isomerización son favorecidas por baja presión del hidrógeno, baja agitación, alta temperatura e incrementando la concentración del catalizador (24).

3). Hidrogenación de Aceite
de Jojoba.

La literatura sobre la hidrogenación del aceite de jojoba es poca y superficial. En una patente asignada a Tausky (1964) se da un ejemplo donde la jojoba es hidrogenada a 225°F y 250 psig, usando una mezcla de catalizador conteniendo 2/3 de níquel y 1/3 de cobre, el producto final se asemeja al aceite de esperma, Warth (1956) reporta que el aceite de jojoba puede ser fácilmente hidrogenado por un producto similar al de la hidrogenación de aceite de algodón y que el producto resultante consiste en grandes perlas blancas lustrosas (24).

La investigación más reciente sobre hidrogenación de aceite de jojoba se ha hecho por Wisniak y Holin en Israel (24) y por Thomas K. Miwa (14) en Estados Unidos.

Las condiciones de la hidrogenación reportadas por Wisniak (16) y Miwa (14) difieren totalmente, como lo podemos apreciar en la tabla No.2.

Tabla No.2

CONDICIONES DE HIDROGENACION
DE ACEITE DE JOJOBA.

PARAMETRO	WISNIAK	MIWA
Presión	100-200 psig	2000 psig
Temperatura	90-100°C	150°C
Catalizador	G-53	G-53
Concentración de catalizador	3 gr/lt	5 gr/lt
Tiempo	15-30 min.	2-3 hrs.