

Esterificación de la colofonia con alcohol fusel. Caso de estudio

Ángel Jesús Molina-Ramos*, Mercedes Sosa-Hernández, Andrés Gómez-Estévez
Instituto Cubano de Investigaciones de los Derivados de la Caña de Azúcar (ICIDCA)
Vía Banca, No. 804 y Carretera Central, San Miguel del Padrón. La Habana, Cuba
[*angeljesus.molina@icidca.azcuba.cu](mailto:angeljesus.molina@icidca.azcuba.cu)

RESUMEN

Los ésteres de la colofonia tienen aplicación en la industria química. El alcohol fusel es un residuo de la destilación alcohólica que se puede utilizar en la esterificación de la colofonia. En la presente investigación se estudió la viabilidad de la esterificación de la colofonia con el alcohol fusel. El experimento se efectuó en un matraz de 500 ml, con fondo redondo y tres bocas; además, un agitador de vidrio, un termómetro de mercurio, un condensador de bola y una manta eléctrica. Se obtuvo que la solubilidad de la colofonia en etanol fue de 0.34 g/ml y la de la colofonia en alcohol fusel fue de 0.4 g/ml. El pH de la disolución colofonia-etanol fue 5.1 y la de colofonia-fusel fue 4.54. La esterificación ácida resultó viable a la temperatura de reflujo del disolvente (80 °C), 500 rpm de agitación, agua de enfriamiento a 25 °C y tiempo de reacción de 1 h.

Palabras clave: colofonia, alcohol fusel, esterificación.

ABSTRACT

Rosin esters have application in the chemical industry. Fusel alcohol is an alcoholic distillation residual that can be used in rosin esterification. In the present investigation, the feasibility of rosin esterification with fusel alcohol was studied. The experiment was carried out in a 500 ml round bottom flask, with three outlets; also a glass stirrer, a mercury thermometer, a ball condenser and an electric blanket. It was obtained that the solubility of rosin in ethanol was 0, 34 g/ml and that of rosin in fusel alcohol was 0, 4 g/ml. The pH of the rosin-ethanol solution was 5,1 and that of rosin-fusel was 4,54. Acid esterification was viable at the solvent reflux temperature (80 °C), 500 rpm of stirring, cooling water at 25 °C and reaction time of 1 h.

Key words: rosin, fusel alcohol, esterification.

INTRODUCCIÓN

Los árboles suministran la materia prima para la industria química. Las sustancias que circulan por su interior pueden extraerse periódicamente, mediante incisiones al árbol vivo. Una de las principales especies que se aprovecha es el pino resinero, del cual se extrae la miera. Esta se funde y se separa del agua, proceso a partir del cual se obtiene un bálsamo que se filtra, para eliminar los sólidos en suspensión. Posteriormente, se aísla la fracción ácida (colofonia) de la fracción formada por hidrocarburos terpénicos (la trementina), mediante destilación fraccionada por arrastre con vapor de agua (1).

La colofonia (rosin) es un sólido vidrioso, cristalino y frágil (2) presenta un comportamiento termoplástico; insoluble en agua, pero soluble en la mayoría de los solventes orgánicos como alcohol, disulfuro de carbono, cloroformo, éter, aceites fijos y volátiles, ácido acético glacial y petróleo ligero (3). Tiene un peso molecular promedio de 300 g/mol y una temperatura de transición vítrea (T_g) de 30 °C. Su punto de reblandecimiento (SP) está entre 70 y 80 °C y su punto de fusión (MP) entre 71

y 95 °C, según la forma de obtención y el origen (4). Posee entre un 10 y un 20 % de sustancias neutras y entre un 80 y 90 % de ácidos resínicos, proporciones que pueden variar, en función de la fuente y del grado de refinación (5).

En Cuba los derivados de la colofonia tienen aplicación a la industria química, se emplean como lubricantes para la industria del vidrio, como reductores de agua para morteros y hormigón, emulsificantes para mezclas asfálticas de pavimentación y para la impermeabilización de cubiertas, aditivos plastificantes, productos con acción desinfectante y, además, como aditivos químicos con acción tensoactiva. Los ésteres derivados de la colofonia se utilizan como fundentes básicos, a los que se les añade un activador para facilitar la soldadura de circuitos electrónicos (6). Este trabajo está motivado por la necesidad de un aditivo emulsificante para las pinturas emulsionadas a base de agua, con el objetivo de mejorar las propiedades adhesivas de su formulación para la Mipyme BLS.

La esterificación se logra mediante el calentamiento de un ácido carboxílico y un alcohol, en presencia de cantidades catalíticas de ácido sulfúrico, ácido fosfórico concentrado, ácido p-toluensulfónico, entre otros. Es importante en las reacciones de esterificación eliminar el agua formada (7).

El alcohol fusel es un residuo de la destilación alcohólica y es una mezcla de ácidos carboxílicos, aldehídos, alcoholes, ésteres, furfural y terpenos (8). Esta sustancia es un contaminante del medioambiente y se desecha por su nula utilidad en la destilería. Su relevancia radica en la posibilidad de utilizarlo en la esterificación con la colofonia, para obtener un producto final de gran valor agregado. Para realizar el estudio se tomó como antecedente la esterificación de la colofonia con etanol al 95 %.

El objetivo del presente trabajo es realizar un estudio preliminar de la esterificación de la colofonia con el alcohol fusel en la obtención de ésteres, con aplicación en la industria.

MATERIALES Y MÉTODOS

Las sustancias empleadas en este experimento son: colofonia (*Gum Rosin*) proveniente de la Empresa Forestal Integral de Pinar del Río, alcohol fusel de la Destilería de Alcoholes Finos Alficsa Plus S.A. de Cienfuegos, agua destilada y etanol al 95 %.

Se procedió a determinar, experimentalmente, la solubilidad de la colofonia en etanol (como referencia) y en alcohol fusel, a 25 °C con agitación manual. Se añadieron 6 g de colofonia a un beaker de 40 ml y, luego, se agregó el disolvente paulatinamente, para determinar la solubilidad. Este primer paso se efectuó para determinar la posibilidad de cargar el reactor, inicialmente en fase líquida, en lugar de en fase sólida.

Se realizaron valoraciones volumétricas, para conocer el pH de las disoluciones sobre la base del cálculo de la acidez del medio, ya que se eligió la esterificación ácida como objeto del estudio. Se hizo reaccionar un equivalente de colofonia con un equivalente de alcohol fusel, para obtener un equivalente de éster.

El experimento se efectuó a escala de laboratorio. El equipamiento utilizado fue un matraz de 500 ml, con fondo redondo y tres bocas; además un agitador de vidrio, un termómetro de mercurio, un condensador de bola y una manta eléctrica. Los parámetros operacionales fueron: temperatura de reflujo del disolvente (80 °C), 500 rpm de agitación, agua de enfriamiento a 25 °C y tiempo de reacción de 1 h. La reacción se monitoreó por espectroscopía infrarroja y se tomaron muestras cada 10 min.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A la colofonia, obtenida del árbol de pino resinero, de la especie *Pinus tropicalis*, mediante un procedimiento de incisión chino, se le determinó su solubilidad mediante agitación manual, a temperatura ambiente; a 6 g de colofonia se le añadió, paulatinamente, el disolvente.

La solubilidad de la colofonia es de 0.34 g/ml en etanol y de 0.4 g/ml en alcohol fusel, lo que indica que la solubilidad de la colofonia en alcohol fusel es 1.17 veces mayor que en etanol al 95 %. La solubilidad de la colofonia en etanol al 95 %, es menor que en alcohol fusel, que era lo esperado, debido a la propia naturaleza de la colofonia; que es una mezcla de ácidos resínicos y de alcohol fusel, en el cual el etanol representa el 10 % de su composición en peso (9). No existen referencias en la literatura sobre la solubilidad de la colofonia ni en etanol ni en alcohol fusel, por lo que se elige el alcohol fusel como el más adecuado para cargar el reactor en fase líquida.

La acidez de la mezcla colofonia-fusel fue 5, lo cual es bueno; debido a que, a mayor acidez en el medio, más se favorece la reacción de esterificación.

Las figuras 1 y 2 muestran el proceso de esterificación de la colofonia con aceite fusel. En la figura 1 se muestra el espectro infrarrojo (IR) de la mezcla de colofonia-fusel. En la figura 2 se observa el espectro IR de la esterificación durante 1 h de reacción.

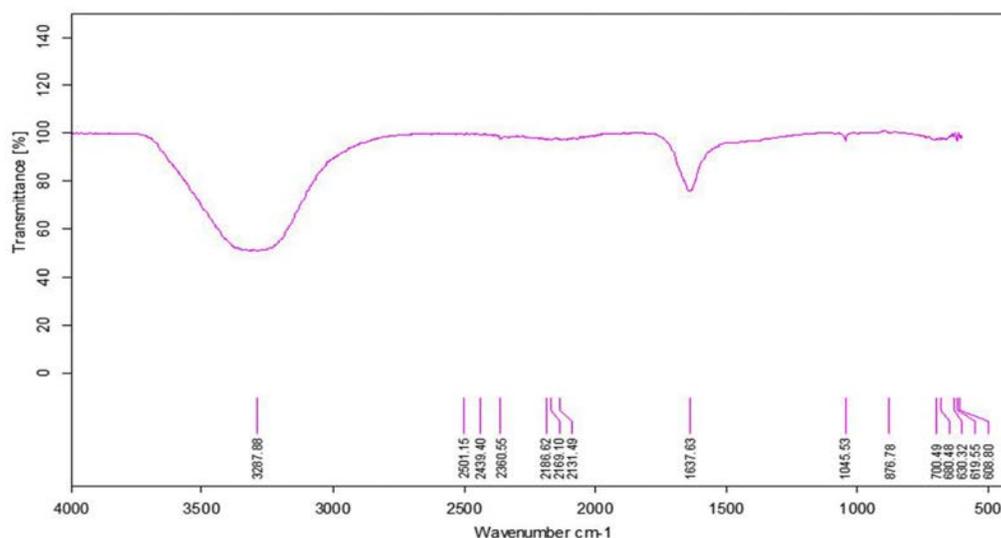


Figura 1. Espectro IR de la mezcla de colofonia-fusel.

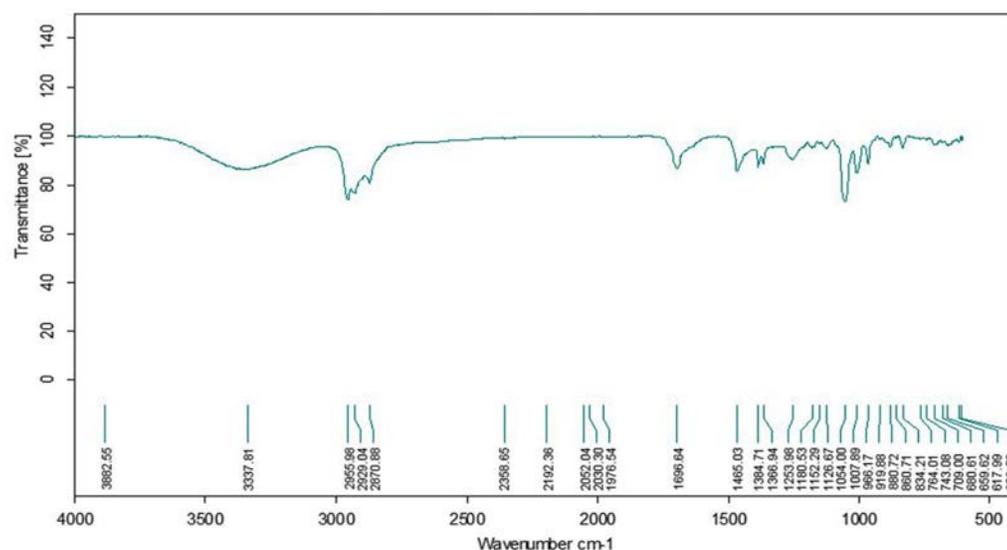


Figura 2. Espectro IR de la reacción de esterificación de la colofonia con el fusel durante 1 h.

El monitoreo de la reacción en el tiempo, mediante el espectro IR, reveló que en la esterificación con fusel, a partir de los 10 min no hubo cambio significativo, hasta alcanzar 1 h de reacción. Este pequeño tiempo de reacción se debe a que solo algunos componentes del alcohol fusel reaccionan y otros no lo hacen, a pesar de transcurrir un tiempo de reacción más largo, lo cual podría ocurrir si se trabajara a temperaturas más elevadas. Como no se ha encontrado información sobre el tema, se asume que los alcoholes que reaccionan con la colofonia son los más ligeros y, aquellos que no lo hacen, son los que forman parte de la fracción más pesada en el alcohol fusel.

En las figuras 3 y 4 se muestran los espectros infrarrojos de la mezcla de colofonia-etanol y la esterificación de la colofonia con el etanol, transcurrida 1 h.

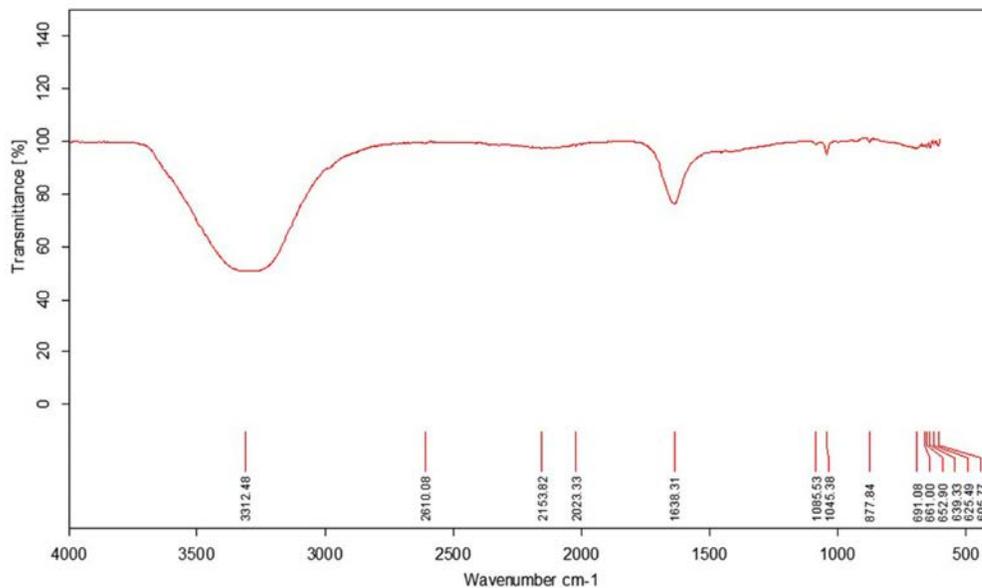


Figura 3. Espectro IR de la mezcla de colofonia-etanol.

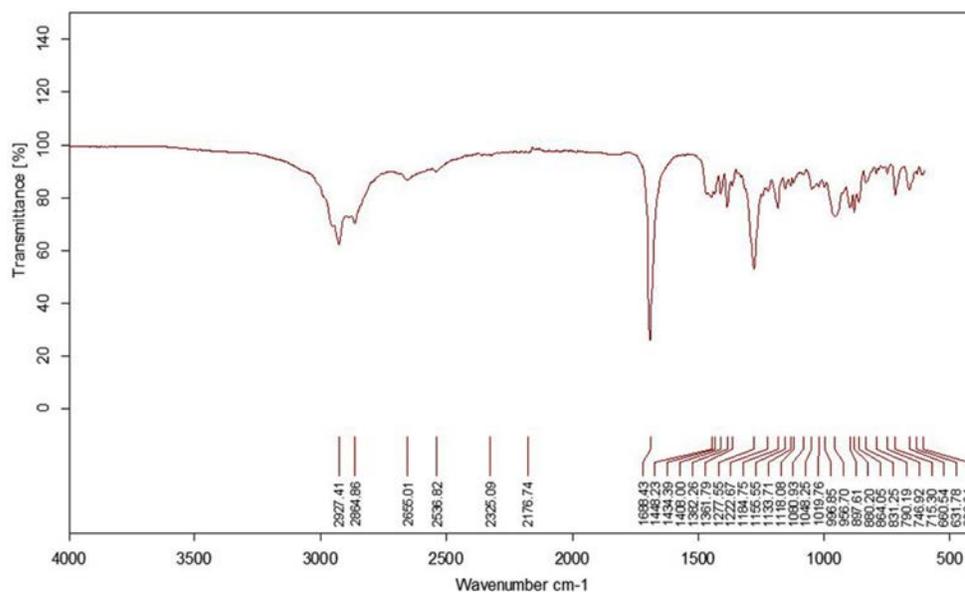


Figura 4. Espectro IR de la esterificación de la colofonia con el etanol, durante 1 h.

Al comparar las mezclas correspondientes, se aprecia que sus espectros IR son similares, lo que demuestra que están presentes los mismos grupos funcionales. En el caso de la esterificación con

diferentes alcoholes, se percibe que la esterificación con alcohol fusel presenta una banda ancha correspondiente a un grupo OH (3337.81 cm^{-1}), que no está presente cuando ocurre la esterificación con etanol. Esto se debe a la presencia de los alcoholes superiores en el alcohol fusel, que no llegan a protonarse o no son afines a los ácidos resínicos que componen la colofonia. Los menores tiempos de reacción, al compararlos entre los dos disolventes, se deben a la acidez de los alcoholes utilizados en la esterificación. El pH del etanol es 5.1 y el del alcohol fusel es 4.54. Una mayor acidez del medio favorece el avance de la reacción; por tanto, estos resultados demuestran que es factible realizar la esterificación de la colofonia con el alcohol fusel.

CONCLUSIONES

La esterificación ácida de la colofonia y el alcohol fusel es viable, si se cumplen las condiciones operacionales antes descritas.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. De García Mena, M. Esterificación de la colofonia con glicerina: Estudio cinético y fenomenológico. Madrid. Universidad Complutense de Madrid, 2010. pág. 15-20.
2. B. K., Yadav, B., Gidwani y A., Vyas. Recent advances and potential applications in novel drug delivery system. 2, s.l. J. Bioact. Compact. Polym., 2016, Vol. 31, págs. 111-126.
3. S., Kumar y S. K., Gupta. Rosin: a naturally derived excipient in drug delivery systems. 1, s.l. Polim. Med., 2013, Vol. 43, págs. 45-48.
4. Soltes E., J. y Zinkel, D. F. Chemistry of Rosin. s.l. Naval Stores, 1989. págs. 262-331.
5. Casal A., Martín. Oleorresinas de pinos cubanos: una fuente para la obtención de aditivos químicos. s.l. Simfor, 2004.
6. Wein.plus. Wein.plus. [En línea] [Citado el: 20 de Marzo de 2023]. <https://glossaire.wein.plus/aceites-fusel>.
7. L. G., Wade Jr. Química Orgánica. México: Whitman College, 2011. pág. 960.
8. A. J., D. y Silvestre, A. Gandini. Rosin: major resources, properties, and applications. 2008, Monomers, Polymers and Composites from Renewable resources, págs. 67-88.
9. Marriaga, N. Performance Indicators of Bioethanol Distillation. págs. 85-92.