

11
2ej.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA



EXAMENES PROFESIONALES
DE QUÍMICA
“ DESHIDRATACION DE
ACEITE DE RICINO ”.

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERO QUÍMICO
P R E S E N T A :
Oscar Arciniega Saavedra.



MÉXICO, D.F.

1997

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO SEGÚN EL TEMA:

PRESIDENTE: Prof. GARFIAS AYALA FRANCISCO JAVIER.

VOCAL: Prof. PALACIOS ALQUISTRA JOAQUÍN

SECRETARIO: Prof. GRACIA FADRIQUE JESÚS.

1er. SUPLENTE: Prof. VICENTE HINESTROZA LUIS ALBERTO.

2do. SUPLENTE: Prof. TREJO CANDELAS LUIS MIGUEL.

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Laboratorio de Termofísica.
Departamento de Física y Química Teórica.
División Estudios de Posgrado.
Facultad de Química, U.N.A.M.

ASESOR:



Dr. Jesús Gracia Fadrique.

SUPERVISOR TÉCNICO:



Dr. Ian H. McEwan

p.a.

SUSTENTANTE:



Oscar Arciniega Saavedra.

**A Dios, por darme la capacidad y los
medios para finalizar mi carrera.**

**A mis padres, por el amor y el apoyo que
me han dado durante cada día de mi vida.
Gracias, *los amo.***

**A mi hermano Fernando, por su ayuda y
por los grandes momentos que hemos
convivido juntos.**

Agradecimientos

A mis maestros, por compartir sus conocimientos.

A mis amigos de la Facultad, Jesús, Edgar, Mario, Misael, Liz, Ligia, Lulú, Yumiko y Ceci, por su valiosa amistad y por lo que he aprendido de ustedes.

Al Dr. Jesús Gracia y al Dr. McEwan por sus sugerencias, consejos y por haber dirigido el presente trabajo de tesis.

Agradecemos el apoyo técnico y económico proporcionado por Comercial Mexicana de Pinturas. COMEX, sin el cual no hubiera sido posible la realización de este trabajo.

CONTENIDO

	Página
Introducción	I
Capítulo 1: El aceite de ricino	
1.1 Generalidades	1
1.2 Propiedades	3
1.3 Composición	4
1.4 Reacciones químicas y usos del aceite de ricino	5
Capítulo 2: Proceso de deshidratación	
2.1 Mecanismo de reacción de deshidratación	9
2.2 Catalizadores	13
2.3 Destilación por arrastre de vapor	15
2.4 Proceso alterno para la deshidratación	17
2.5 Reacciones indeseables durante la deshidratación y sus mecanismos	18
2.5.1 Hidrólisis de triglicéridos	18
2.5.2 Esterificación	20
2.5.3 Transesterificación	22
2.6 Propiedades del aceite de ricino deshidratado	23
Capítulo 3: Deshidratación del aceite de ricino	
Línea de operación teórica	
3.1 Fundamentos teóricos para la construcción de la línea de operación	26
3.1.1 Número de ácido	27
3.1.2 Número de hidroxilo	29
3.1.3 Número de yodo	32
3.2 Reacciones en competencia	38
Capítulo 4: Descripción del procedimiento experimental y de las técnicas empleadas para evaluar la deshidratación	
4.1 Descripción del procedimiento experimental	42
4.1.1 Condiciones de operación	42
4.1.2 Catalizadores	42
4.1.3 Proceso experimental de deshidratación	43
4.2 Viscosidad cinemática	45
4.2.1 Resultados experimentales de viscosidad cinemática	47
4.3 Índice de refracción del aceite de ricino	48

4.4	Espectroscopia por infrarrojo	49
4.5	Rotación específica	51
4.5.1	Enantiómeros	51
4.5.2	Propiedades de los enantiómeros	52
4.5.3	Polarímetro	54
4.5.4	Resecciones de las moléculas quirales	55
4.5.5	Resultados experimentales de rotación específica	56
Capítulo 5: Cinética de la reacción de deshidratación		
5.1	Fundamentos teóricos	59
5.2	Determinación del orden de reacción	62
Capítulo 6: Análisis de resultados		
6.1.1	Número de yodo e hidroxilo	73
6.1.2	Número de ácido	74
6.1.3	Índice de refracción y refracción molar	80
6.1.4	Rotación específica	83
6.1.5	Viscosidad cinemática	83
6.1.6	Espectroscopia por infrarrojo	83
6.1.7	Producción de agua	84
6.2	Análisis de los parámetros en cada una de las corridas	85
6.3	Selección de las condiciones óptimas para el proceso de deshidratación	134
6.4	Reacciones que intervienen en el proceso de deshidratación	137
Conclusiones		140
Anexo I (Resultados)		142
Anexo II (Espectros por infrarrojo)		147
Bibliografía		153

Introducción

En la industria decorativa y de recubrimientos, los aceites secantes son de gran importancia. Por su facilidad de secar después de que han sido aplicados a una superficie, forman capas adherentes, impermeables y resistentes a la abrasión. Estas propiedades están relacionadas con el grado de insaturación o dobles enlaces. El aceite de ricino deshidratado posee propiedades secantes y constituye una importante materia prima en la industria de pinturas y recubrimientos. En su estado natural el aceite de ricino contiene insaturaciones, sin embargo no posee propiedades secantes. El proceso de deshidratación incrementa el número de dobles enlaces o insaturaciones en el aceite de ricino. En trabajos previos se han establecido las condiciones en las cuales la deshidratación se desarrolla de forma satisfactoria.

El presente trabajo de tesis consiste en efectuar experimentalmente la deshidratación del aceite de ricino, para evaluar posteriormente el curso de la reacción, las condiciones de operación utilizadas y las características del producto final obtenido. Debido a que en el proceso de deshidratación se presentan reacciones indeseables, se emplean técnicas y procedimientos para establecer las reacciones, las estructuras y grupos funcionales en el proceso.

En el capítulo 1 se presentan las propiedades del aceite de ricino, su composición y origen. En el capítulo 2 se encuentran los fundamentos teóricos acerca del proceso de deshidratación, así como los mecanismos alternos que compiten con la reacción principal. Se utilizan determinaciones analíticas (número de yodo, número de ácido y número de hidroxilo) para construir la línea de operación teórica de deshidratación del aceite de ricino, éstas determinaciones son descritas en el capítulo 3 y constituyen la parte principal del presente trabajo.

En el capítulo 4 se describen el procedimiento experimental y los fundamentos teóricos de las técnicas utilizadas para evaluar el proceso de deshidratación (viscosidad cinemática, espectroscopia por infrarrojo, rotación específica e índice de refracción). Los índices utilizados para construir la línea de operación teórica, (número de yodo, número de ácido y número de hidroxilo), se emplean para efectuar el análisis de la cinética de la reacción de deshidratación del aceite de ricino. El capítulo 5 contiene las bases teóricas de la cinética de la deshidratación y el método para determinar el orden de la reacción. Finalmente en el capítulo 6 se presenta el análisis de resultados, donde se establece las condiciones de operación que proporcionaron los mejores resultados.

Capítulo 1

El aceite de ricino

1.1 Generalidades

El aceite de ricino se obtiene del grano de la planta de ricino *Ricinus Communis* L., que se puede encontrar prácticamente en todos los países tropicales. Durante el siglo diecinueve y principios del veinte, grandes cantidades de semillas fueron producidas en Estados Unidos, principalmente en los estados del sur, en respuesta a la demanda de lubricantes. Miles de toneladas de la semilla fueron producidas durante el periodo de 1918-1920; actualmente los mayores productores son Brasil, China y La India.⁽⁸⁾

Existe una gran heterogeneidad en las especies de plantas de ricino, con gran variedad de forma, color y tamaño, (desde 2 hasta 12 metros de altura). El contenido de aceite varía en un intervalo de 35 a 55 por ciento del peso de la semilla, el promedio está alrededor de 44 o 45 por ciento. Un pie cúbico de semillas pesa alrededor de 37 libras.⁽⁸⁾ El peso de la semilla puede variar de 0.1 a 1.3 gramos, no obstante, la variación respecto a la composición química es relativamente pequeña.

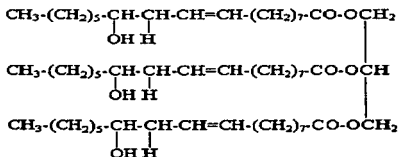
El aceite de ricino se obtiene por prensado y extracción con disolventes. Un método muy empleado en muchos países es limpiar las semillas y después introducirlas en una prensa hidráulica.⁽⁴⁾ El aceite extraído es calentado para eliminar la humedad, hasta este paso es removido entre un 75 a 85 por ciento del contenido total del aceite en la semilla, queda de un 10 a un 20 por ciento del aceite en una pasta residual. Posteriormente se involucran otros pasos que son

necesarios para retirar las proteínas tóxicas, mejorar el color y reducir la cantidad de ácidos grasos libres.⁽⁴⁾

El tratamiento típico para el aceite después de los dos primeros pasos es el siguiente :

Las proteínas disueltas o dispersadas son removidas mediante sedimentación o centrifugación. Después se somete al aceite a un tratamiento alcalino con una solución de sosa cáustica para reducir el contenido de ácidos libres. Esta etapa es especialmente difícil debido a que se forma con el aceite de ricino una emulsión estable. El color del aceite es mejorado al aplicar un tratamiento con 0.5 a 1.0 por ciento de carbón activado a una temperatura de 90°C al vacío. Para disminuir el olor causado por algunos componentes volátiles, se hace pasar sobre el aceite, una corriente de vapor de 160°C.⁽⁴⁾

El aceite de ricino es un triglicérido del ácido ricinoleico (*triglicérido del ácido 12-Hidroxi, 9-octadecenoico*) y constituye uno de los pocos glicéridos naturales con grupos hidroxilo y con una composición química uniforme.



Triglicérido del ácido ricinoleico

1.2 Propiedades

El aceite de ricino se diferencia de muchos otros aceites, por su alta gravedad específica, valor de acetilo y viscosidad. Es soluble en alcohol y ligeramente soluble en grandes cantidades de petróleo, gasolina y destilados del petróleo de altos puntos de ebullición. El aceite se disuelve a temperatura ambiente en ácido acético mientras que otros aceites solamente si el ácido es calentado. Cuando se calienta en presencia de aire, la gravedad específica aumenta y el número de yodo disminuye.⁽⁸⁾ En la tabla 1.1 se presentan las especificaciones estándares del aceite de ricino.

Tabla 1.1 Especificaciones estándares del aceite de ricino, norma D 960-79 de ASTM

Gravedad específica 25/25°C	0.945-0.965
Índice de refracción	1.4731-1.4771
Número de yodo	81-91
Número de saponificación	176-187
Materia insaponificable	no más de 1.0 %
Valor de acetilo	144-150
Número de hidróxilo	160-168
Número de ácido	menor a 2
Viscosidad cinemática (stokes)	6.3-8.9
Polarimetría	7.5-9.0 +

1.3 Composición

El aceite de ricino es el único que contiene entre un 87% y un 90% de ácido ricinoleico $CH_2(CH_2)CH(OH)CH_2CH=CH(CH_2)_7COOH$. La composición aproximada en peso de ácidos grasos del aceite de ricino se presenta a continuación.

Tabla 1.2 Composición aproximada en peso de ácidos grasos del aceite de ricino

Acido ricinoleico	89.5
Acido dihidroxiesteárico	0.7
Acido palmítico	1.0
Acido esteárico	1.0
Acido oleico	3.0
Acido linoleico	4.2
Acido linolénico	0.3
Acido icosanoico	0.3

1.4 Reacciones químicas y usos del aceite de ricino

Sulfonación.

El aceite de ricino sulfonado es uno de los derivados químicos más antiguos del aceite de ricino. El resultado de la sulfonación es la esterificación de los grupos hidroxilo del ácido ricinoleico. El método de preparar el aceite

sulfonado es con la adición de ácido sulfúrico concentrado por varias horas mientras un sistema de enfriamiento mantiene al sistema entre una temperatura de 25 a 30°C. Para remover el ácido se emplea agua y para neutralizarlo se utiliza una solución de hidróxido de potasio, de amonio o trietanolamina. De esta reacción se obtienen productos que son utilizados en la industria de tensoactivos.⁽¹⁵⁾

Hydrogenación

La reacción se efectúa a 140°C en presencia de níquel como catalizador. Se obtienen de esta reacción triglicérid-(12-hidroxiestearato), este producto se destina a la producción de ceras y cosméticos. En los últimos años se han introducido cambios en las condiciones de operación del proceso de hidrogenación, algunos de estos son la presión y los catalizadores. El aceite de ricino hidrogenado es ampliamente usado en la manufactura de grasas. Otra importante aplicación es la producción de estearatos, preparados por deshidratación-hidrogenación del aceite de ricino o por la deshidratación seguida por la hidrogenación. Los ésteres del aceite de ricino se emplean en recubrimientos, que requieren de alta resistencia e impermeabilidad al agua.⁽¹⁸⁾

Alcoxilación

Gran variedad de polioialquenos son producidos a partir de la reacción de óxido de etileno y propileno con los grupos hidroxilo del aceite de ricino. La reacción se desarrolla entre una temperatura de 120 a 180°C y presión atmosférica, con catalizadores alcalinos como hidróxido de sodio, sin embargo el proceso puede

efectuarse con catalizadores ácidos a temperaturas y presiones más bajas. Los derivados etoxilados del aceite de ricino y del aceite de ricino hidrogenado constituyen agentes de superficie no iónicos con gran variedad de propiedades hidrofílicas-hidrofóbicas. Los productos etoxilados son solubilizantes para aceites insolubles en agua. Los compuestos etoxilados forman parte de los detergentes, lubricantes y fluidos hidráulicos.⁽⁴⁾

Fusión alcalina

De la reacción de fusión alcalina resultan dos tipos de productos. Cuando la reacción se efectúa en un intervalo de temperatura de 185 a 190°C durante trece horas, los productos son metil-etil-cetona y ácido 10-hidroxidecanoico. Por otro lado, cuando la reacción se desarrolla a una temperatura mayor de 240°C durante dos horas los productos son ácido decanodioico (*ácido sebácico*), 2 octanol e hidrógeno. El ácido sebácico es destinado para la manufactura de Nylon-6,10.⁽¹⁶⁾

Descomposición pirolítica

En la primera parte de este proceso, el aceite de ricino reacciona con metanol para formar ricinoleato de metilo. Posteriormente se emplean temperaturas entre 340 y 400°C para romper las moléculas de ricinoleato y formar heptaldehído y ácidos undecilénicos. El heptaldehído es usado en la manufactura de sabores artificiales y fragancias. Es convertido en ácido heptanoico por varias técnicas de oxidación y a alcohol heptílico por hidrogenación catalítica. El ácido 10-undecilénico y sus derivados son utilizados principalmente por sus propiedades fungicidas.⁽¹⁷⁾

Producción de Nylon-11

En la producción de nylon-11 el aceite de ricino es transesterificado con metanol para formar ricinoleato de metilo y glicerol. La pirólisis del ricinoleato de metilo se efectúa entre 450 y 500°C para formar metil-10-undecilenato y heptaldehído. La hidrólisis del metil-éster produce ácido 10-undecilénico. La adición de ácido bromhídrico a esta molécula en presencia de peróxidos genera ácido 11-bromoundecanoico el cual es convertido en ácido 11-aminoundecanoico, éste último es el monómero que después polimeriza por condensación. La excelente resistencia química y la estabilidad en contacto con todo tipo de combustibles ha provocado que el nylon sea ampliamente usado en la industria automotriz.⁽¹⁴⁾

Uretanos

Los uretanos ($\text{RO}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\text{NHR}'$) son producto de la reacción de un alcohol y un grupo isocianato ($\text{R}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$). El aceite de ricino ha sido empleado exitosamente en los últimos veinte años como poliol para la preparación de poliuretanos. Este aceite es de gran utilidad para preparar estructuras rígidas y flexibles. Puede ser utilizado para producir uretanos conocidos como elastómeros, los cuales son materiales resistentes y maleables.⁽¹⁵⁾

Resinas

En este proceso el aceite de ricino reacciona con ácidos y posteriormente con anhídrido acético en piridina. Los productos formados a partir de esta reacción son utilizados en la industria de plásticos. Otro método empleado para obtener resinas es la reacción de los productos de una transesterificación (reacción entre dos triglicéridos) con anhídrido ftálico.⁽¹⁷⁾

Polimerización

Existen algunos procesos de polimerización de aceites usados para la manufactura de barnices y tintes de impresión. Mediante reacciones de hidrólisis y cracking, se obtiene la formación de ácidos de bajo y alto peso molecular⁽³⁾. En condiciones de alto vacío los ácidos de bajo peso molecular tan pronto como son formados son extraídos mediante destilación y los ácidos de alto peso molecular reaccionan con los glicéridos formando nuevamente ácidos de bajo peso molecular que posteriormente serán separados.

Deshidratación

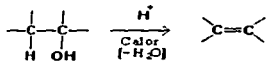
El proceso de deshidratación se efectúa en una temperatura entre 230° y 280°C con catalizadores como el ácido sulfúrico y sus sales ácidas. En este proceso se incrementa el número de insaturaciones del aceite de ricino. El aceite al ser deshidratado adquiere propiedades secantes, es uno de los procesos de mayor importancia porque es ampliamente utilizado por la industria de recubrimientos.⁽¹⁰⁾

Capítulo 2

Proceso de deshidratación

2.1 Mecanismo de reacción de la deshidratación

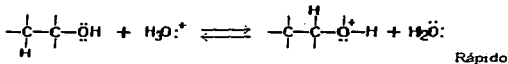
El calentamiento de casi todos los alcoholes con un ácido fuerte los hace perder una molécula de agua (los deshidrata) y forma un alqueno. ⁽⁴⁾



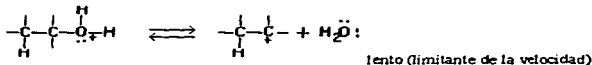
Los ácidos más comunmente usados son los de Bronsted, donadores de protones como el ácido sulfúrico y el ácido fosfórico; o los ácidos de Lewis como la alúmina Al_2O_3 . ⁽⁹⁾

Mecanismo general para la deshidratación de un alcohol catalizado por un ácido.

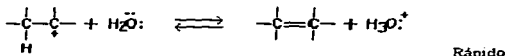
Paso 1



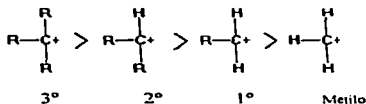
Paso 2



Paso 3



Estabilidad de los carbocationes : terciarios>secundarios>primarios> metilo



En el primer paso de la reacción, se transfiere un protón del ácido a uno de los pares de electrones no compartidos del alcohol. En el ácido sulfúrico diluido el donador es un ión hidronio; en el ácido sulfúrico concentrado, el donador del protón es el mismo ácido sulfúrico. ⁽²⁰⁾

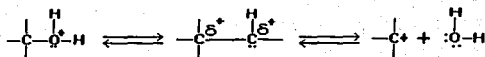
La presencia de la carga positiva en el oxígeno del alcohol protonado debilita todos los enlaces de ese elemento, incluso el enlace carbono-oxígeno, que termina por romperse en el segundo paso. El grupo que se desprende es una molécula de agua. En la ruptura del enlace carbono-oxígeno los electrones de enlace se desprenden con la molécula de agua y dejan atrás de sí un carbocatión. Este último es mucho más reactivo debido a que el átomo de carbono central sólo tiene seis electrones en su valencia en vez de ocho. ⁽²⁰⁾

En el paso tres, el carbocatión se estabiliza por transferencia de un protón hacia una molécula de agua; el resultado es la formación de un ión hidronio y un alqueno. En la deshidratación el paso más lento es el paso 2; la formación del carbocatión a partir del alcohol protonado. El primer paso es una reacción ácido-base simple y las reacciones de transferencia de protones de este tipo ocurren con gran rapidez. El tercer paso, la pérdida de un protón por parte del carbocatión es rápido debido a que el carbocatión es reactivo y se autoestabiliza tan pronto como es posible mediante la transferencia de un protón al agua, lo que lo convierte en un alqueno. ⁽²⁰⁾

En vista de que el paso limitante es el número 2, la reactividad de los alcoholes hacia la deshidratación, está determinada por esta etapa, por esto se comprende que los alcoholes terciarios sean los que se deshidratan con mayor facilidad.⁽⁹⁾ La formación de un carbocatión terciario es la más fácil debido a que la energía de activación del paso 2 de la reacción es la más baja.

Todas las reacciones que forman carbocaciones a partir de alcoholes protonados son altamente endotérmicas. El estado de transición que produce el carbocatión terciario es el de menor energía potencial porque se parece al producto más estable. En contraste, el estado de transición que forma el carbocatión primario es el de mayor energía potencial, porque se parece al producto menos estable.⁽⁹⁾

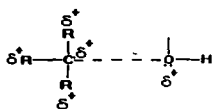
Por otra parte, en cada caso el estado de transición se estabiliza por el mismo factor que estabiliza el carbocatión que es la deslocalización de la carga. Esto se puede comprender al examinar el proceso de aparición del estado de transición. El átomo de oxígeno del alcohol protonado ostenta carga positiva. Conforme empieza a generarse el estado de transición, ese oxígeno se separa del carbono al que está fijo. Debido a que el carbono pierde los electrones que lo fijan al oxígeno, empieza a adquirir carga positiva parcial.⁽⁹⁾ Esa carga positiva en desarrollo se deslocaliza de modo más eficaz en el estado de transición que lleva a un carbocatión terciario debido a la presencia de tres grupos alquilo liberadores de electrones. La carga positiva se deslocaliza con menos eficacia en el estado de transición que forma un carbocatión secundario (dos grupos liberadores de electrones) y se deslocaliza con la menor eficacia en el estado de transición que produce un carbocatión primario (un grupo liberador de electrones).⁽²⁰⁾



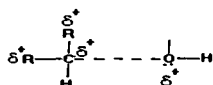
Alcohol protonado

Estado de transición

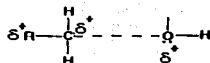
Carbocatión



Estado de transición que forma un carbocatión 3°



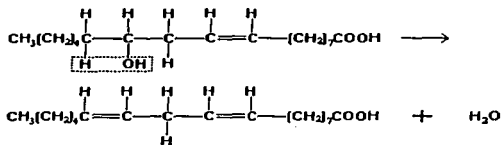
Estado de transición que forma un carbocatión 2°



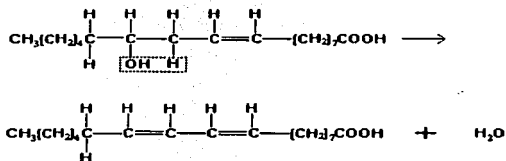
Estado de transición que forma un carbocatión 1°

En la deshidratación del aceite de ricino un grupo hidroxilo y un hidrógeno son removidos de la cadena de carbonos del triglicérido del ácido ricinoleico para formar una doble ligadura. El ácido ricinoleico contiene una doble ligadura, y la deshidratación permite la formación de dos nuevos productos, uno de ellos contiene dos dobles ligaduras en posición aislada, el otro contiene dos dobles ligaduras conjugadas.⁽²⁾

Las dos posibles reacciones se describen a continuación:



Ácido 9-12 linoleico

*Ácido 9-11 linoleico*

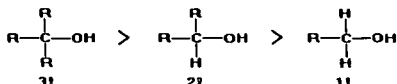
La deshidratación genera principalmente triglicérido del ácido 9-12 linoleico que el formado por el del ácido 9-11 ácido linoleico, contrario a lo que hace algunas décadas se pensaba. En trabajos anteriores se hizo uso de índices de dieno en aceites comerciales deshidratados y se encontró un contenido de 17.3 a 25.4 por ciento de el isómero 9-11 en los glicéridos. Únicamente de una tercera a una cuarta parte de la deshidratación, permite la formación de dobles enlaces conjugados.⁽²⁾

2.2 Catalizadores

Las condiciones experimentales de (temperatura y concentración de catalizador) necesarias para efectuar la deshidratación se relacionan íntimamente con la estructura. Los alcoholes en los que el grupo hidroxilo se fija a un carbono primario (alcoholes primarios) son los más difíciles de deshidratar. La deshidratación del alcohol etílico, por ejemplo, requiere el empleo de ácido sulfúrico concentrado y alta temperatura. Los alcoholes secundarios se suelen deshidratar en condiciones menos drásticas, el ciclohexanol se deshidrata en

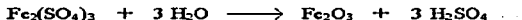
ácido fosfórico al 85 por ciento y a temperatura de 165 a 170°C. Los alcoholes terciarios se deshidratan con tal facilidad que es posible usar condiciones en extremo suaves.⁽⁹⁾ La estructura de algunos alcoholes primarios y secundarios es reordenada durante la deshidratación.

En general la facilidad relativa de deshidratación sigue este orden:

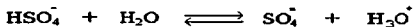
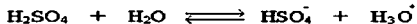


En trabajos previos la deshidratación del aceite de ricino se ha estimado por la cantidad de agua generada durante la reacción y el incremento en el número de yodo. El intervalo de temperatura en el cual los catalizadores funcionan mejor es entre 250 y 300°C. Los catalizadores que resultan especialmente efectivos son las sales derivadas del ácido sulfúrico, el ácido fosfórico y los óxidos de ciertos metales. Los sulfatos ácidos son catalizadores efectivos en esta reacción, especialmente los que pertenecen al primer grupo de la tabla periódica tienen ventajas sobre otros. Pueden ser separados fácilmente del producto porque se sedimentan en el fondo del matraz y dejan al aceite con un color claro. Su actividad se debe a su tendencia a liberar ácido sulfúrico con el cual están en equilibrio en la temperatura de la reacción.⁽¹⁾

Los sulfatos también deben su actividad a la tendencia a liberar ácido sulfúrico, por ejemplo, al calentar el sulfato de fierro en presencia de agua.⁽¹⁾



Para aquellos compuestos los cuales son derivados del ácido sulfúrico el mecanismo es el siguiente:



El ácido fosfórico sigue un mecanismo análogo.

2.3 Destilación por arrastre de vapor

Resulta de gran importancia que durante el proceso de deshidratación se cuantifique la cantidad de agua producida por la reacción, un parámetro útil para ser comparado con otros indicadores. El agua es producto de la deshidratación y al ser removida del medio provoca un desplazamiento del equilibrio hacia productos. La extracción del agua también provoca un desplazamiento del equilibrio en la reacción de hidrólisis del aceite, sin embargo en este caso el agua es un reactivo que al ser extraído ayuda a evitar que este mecanismo se presente.

El xileno es insoluble en agua que en fase vapor sirve para arrastrar el agua producida por la reacción, el arrastre de vapor es utilizable para separaciones y purificaciones sin embargo la característica principal del sistema xileno-agua es que esta mezcla forma un azeótropo.⁽¹³⁾

En un azeótropo la composición del líquido y del vapor es la misma. Un líquido con la composición del azeótropo tiene una temperatura de ebullición y presión constantes, como si fuera un componente puro. Se localizan siempre en el punto mínimo o máximo en un diagrama presión contra composición o temperatura contra composición. En el diagrama de fases temperatura contra composición de la mezcla binaria xileno-agua el azeótropo está formado por dos fases líquidas (heteroazeótropo), el vapor al condensar lo hace a temperatura constante, solo que la fase líquida formada presenta inmiscibilidad y se separa en dos fases.⁽¹⁴⁾ Para describir el equilibrio líquido-vapor en un sistema como éste, es necesario introducir algunas simplificaciones. El caso más simple es obtenido al considerar inmiscibilidad completa y la fase vapor ideal.⁽⁷⁾ La composición de un heteroazeótropo binario se calcula con la siguiente ecuación :

$$x_1 = y_1 = \frac{P_1^0(T^{Az})}{P_1^0(T^{Az}) + P_2^0(T^{Az})} \quad 2.1$$

donde P_1^0 y P_2^0 son las presiones de vapor de los componentes puros 1 y 2, respectivamente, expresados como funciones de la temperatura de ebullición del azeótropo (T^{Az}) se tiene la siguiente relación :

$$P = P_1^0(T^{Az}) + P_2^0(T^{Az}) \quad 2.2$$

donde P es la presión total en equilibrio.

Las dos ecuaciones anteriores son aplicables para sistemas de compuestos aromáticos e hidrocarburos paraafínicos con agua. Para el caso específico xileno agua la temperatura de ebullición del agua es 100°C a una atmósfera de presión

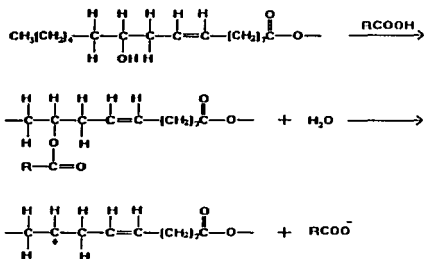
y para el m-xileno es de 139°C a la misma presión. La composición del azeótropo de esta mezcla es de 62% en peso del xileno a una temperatura de ebullición de 90°C, a una presión de una atmósfera.⁽⁷⁾ Durante el proceso de deshidratación la temperatura de la reacción es mayor de 200°C, el vapor obtenido se hace pasar a través de un sistema refrigerante, donde condensa la mezcla xileno-agua en dos fases líquidas parcialmente inmiscibles.

2.4 Proceso alterno para la deshidratación

La deshidratación del aceite de ricino puede ser efectuada mediante la combinación de mecanismos de esterificación y pirólisis. En el proceso Scheiber, (el cual no ha sido empleado comercialmente en Estados Unidos), se forman poliésteres llamados estólidos. Estos poliésteres se originan por la reacción de condensación entre el grupo carboxilo de una molécula de ácido ricinoleico y el grupo hidroxilo de otro.⁽³⁾ Con el continuo calentamiento, la pirólisis de los poliésteres iniciales forma los ácidos grasos deshidratados del aceite de ricino. Finalmente los ácidos deshidratados del aceite son esterificados con glicerol. El proceso Scheiber es caro porque involucra varios pasos los cuales son la pirólisis y esterificación-deshidratación.

La pirólisis ocurre en un intervalo de temperatura de 250 a 300°C. El aceite de ricino al ser calentado con una cantidad menor a la estequiométrica de ácido, provoca que la pirólisis y esterificación reaccionen simultáneamente para producir el aceite de ricino deshidratado.⁽³⁾

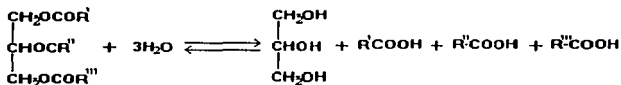
La reacción puede ser descrita de la siguiente manera:



2.5 Reacciones indeseables durante la deshidratación y sus mecanismos

2.5.1 Hidrólisis de glicéridos

En este mecanismo el aceite hidrolizado produce ácidos grasos libres y glicerol, de manera general puede ser representado mediante la siguiente reacción:



La hidrólisis parcial produce monoglicéridos, diglicéridos, triglicéridos y glicerol dependiendo de las condiciones iniciales de reacción. La hidrólisis se desarrolla

principalmente en condiciones de homogeneidad, esto es cuando el agua alcanza la mayor solubilidad en la fase que contiene al aceite. El agua incrementa su solubilidad en diglicéridos y monoglicéridos, y es más soluble en ácidos grasos que en triglicéridos.⁽³⁾

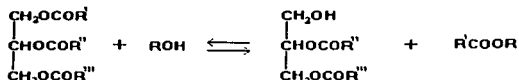
Una cantidad de aceite es hidrolizada en la interfase aceite-agua de tal forma que el rompimiento del triglicérido es esencialmente una reacción homogénea que ocurre cuando el agua está disuelta en la fase que contiene más aceite. La reacción es caracterizada por un periodo inicial el cual es lento y limitado por la baja solubilidad del agua en el aceite, una etapa intermedia en la cual la reacción es rápida y un periodo final donde el equilibrio es desplazado para obtener ácidos grasos y glicerol. Este mecanismo preferentemente se efectúa en un intervalo de temperatura de 150° a 220°C.⁽³⁾ El proceso de hidrólisis se ve favorecido bajo las siguientes consideraciones:

- a) El uso de agua estequiométricamente en exceso con respecto al triglicérido
- b) La selección adecuada de presión y temperatura de tal forma que se alcance la mayor solubilidad posible del agua en la fase de aceite, ya sea con o sin el uso de emulsificantes.
- c) La remoción de los productos como son el glicerol y los ácidos grasos.

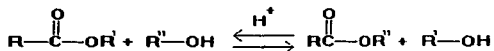
El rompimiento del glicérido es acelerado con catalizadores como ácidos minerales, ciertos óxidos metálicos especialmente de zinc y magnesio. Los

2.5.3 Transesterificación

Esta reacción es de especial interés porque el triglicérido del ácido ricinoleico contiene grupos éster e hidroxilo en la misma molécula.⁽⁹⁾ La reacción de intercambio de ácidos grasos entre un aceite y un alcohol es llamada alcoholólisis.⁽³⁾ La alcoholólisis de triglicéridos produce glicerol y triglicéridos de estructura rearmada o alterada, así como diglicéridos, monoglicéridos o ésteres de un nuevo alcohol. En la reacción se intercambia a lo mucho dos grupos hidroxilo por cada molécula de alcohol. En aplicaciones industriales para mejorar el rendimiento de este mecanismo se remueve el alcohol esterificado del medio de reacción tan pronto como se haya formado.⁽³⁾ La reacción puede ser presentada de la siguiente forma:



La reacción de alcoholólisis catalizada por ácidos requiere por lo regular de un exceso de alcohol para que se desarrolle de manera satisfactoria. Esta reacción es de gran importancia a nivel industrial y es por lo regular efectuada con compuestos alcalinos en una concentración entre 1 y 2 por ciento de óxido de zinc.⁽³⁾ El mecanismo de transesterificación es similar al de una esterificación catalizada por ácidos (o una hidrólisis de ésteres catalizada por ácidos).⁽⁹⁾ El mecanismo general para esta reacción se plantea a continuación :



2.6 Propiedades del aceite de ricino deshidratado

Solubilidad

La solubilidad característica del aceite cambia durante la deshidratación. El aceite de ricino original contiene grupos hidroxilo que forman puentes de hidrógeno con alcoholes y éteres, a esto se debe que el aceite sea soluble en metanol y éter de petróleo, conforme la deshidratación avanza el producto llega a ser insoluble en alcohol y soluble en solventes hidrocarbonados.

Viscosidad cinemática

Al ser removidos los grupos hidroxilo, la viscosidad disminuye y el número de yodo e índice de refracción aumentan. La viscosidad de un fluido dividida entre su densidad (masa por unidad de volumen), se le denomina viscosidad cinemática.⁽¹²⁾

$$\gamma = \frac{\eta}{\rho} \quad 1.1$$

Las unidades de las magnitudes de la ecuación anterior son:

$$\eta \text{ [=] } \text{g}_m / (\text{cm} \cdot \text{seg})$$

$$\rho \text{ [=] } \text{g}_m / \text{cm}^3$$

$$\gamma \text{ [=] } \text{cm}^2 / \text{seg}$$

La unidad cm^2/seg se denomina stoke, la mayor parte de los datos de viscosidad cinemática están expresados en esta unidad o en centistokes, 1 centistoke = 0.01stoke.

Índice de refracción

El índice de refracción es una propiedad que va directamente relacionada con la estructura y el peso molecular de un compuesto. El cambio en el índice de refracción a lo largo del proceso permite conocer el avance en la deshidratación y algunos de los mecanismos que compiten con ésta última.

Cuando la radiación pasa de un medio a otro es parcialmente reflejada y transmitida. La radiación transmitida mantiene su frecuencia característica en el nuevo medio, sin embargo la velocidad de propagación y la dirección pueden cambiar⁽⁶⁾. El índice de refracción se define como la razón de la velocidad de la luz en el vacío entre la velocidad de la luz en otro medio. La velocidad y el índice de refracción en cualquier otro medio que el vacío son funciones de la temperatura y la frecuencia, esto indica que la luz de diferentes frecuencias es refractada en diferentes ángulos⁽⁶⁾. En la tabla 2.1 se presentan las especificaciones estándares para el aceite de ricino deshidratado.

Tabla 2.1 Especificaciones estándares para aceite de ricino y aceite de ricino deshidratado, *normas D 960-79 y D 961-88 de ASTM*

	Aceite de ricino deshidratado	Aceite de ricino
Viscosidad a 25°C (Gardner-Holdt)	F-G	U-V
Gravedad específica, 25/25°C	0.926-0.937	0.945-0.965
Número de ácido	6	menor a 2
Número de saponificación	188-195	176-187
Número de yodo (Wijs)	125-145	81-91
Color (Gardner), máximo	6	2
Tiempo de gelación a 315°C (min.)	145	
Tiempo de reacción (horas)	2.5	
Índice de refracción a 25°C	1.4805-1.4825	1.4731-1.4771

Capítulo 3

Deshidratación de aceite de ricino Línea de operación teórica

3.1 Fundamentos teóricos para la construcción de la línea de operación

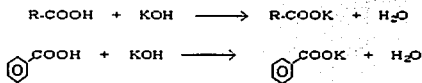
El aceite de ricino está formado principalmente por triglicéridos de los ácidos oleico, linoleico, linolénico y ricinoleico, este último componente constituye el 89 % o más en peso de la composición del aceite. Los hidroxilos y los dobles enlaces son grupos funcionales del componente principal del aceite que pueden cambiar por diversos mecanismos además de la deshidratación. Para evaluar el proceso de deshidratación se recurre a la construcción de una línea de operación teórica, se aprovecha la característica del aceite de ricino de estar formado básicamente por el triglicérido del ácido ricinoleico. El evento esperado de la reacción establece que por cada grupo hidroxilo que se pierda se forme un doble enlace. Existen determinaciones analíticas que permiten comparar el comportamiento de los valores experimentales con el de los valores teóricos.

Es de suma importancia combinar diferentes determinaciones para establecer que reacciones compiten en el proceso. El agua extraída en el proceso es un parámetro importante en la deshidratación, sin embargo en una reacción de esterificación, uno de los productos es también el agua. De esta manera, es necesario el uso de otras determinaciones que permitan conocer que por cada grupo hidroxilo que se elimine se forme un doble enlace. El número de yodo, ácido e hidroxilo que a continuación se describen, son los parámetros seleccionados para construir la línea de operación teórica.

3.1.1 Número de ácido

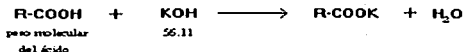
Los aceites naturales contienen ácidos grasos libres que son producto de algunas reacciones indeseables en los triglicéridos. Los ácidos grasos libres no son removidos totalmente durante la extracción del aceite, sin embargo uno de las características más importantes respecto a la calidad del aceite es una baja concentración de estos compuestos. El aceite de ricino es uno de los aceites que contiene una baja concentración de ácidos grasos libres que puede aumentar o disminuir durante el proceso dependiendo de como reaccione el aceite. La hidrólisis de ésteres o triglicéridos produce ácidos carboxílicos. Para determinar como se incrementan los ácidos grasos en el proceso de deshidratación se utiliza la técnica de número de ácido que es un indicador típico en el ámbito de los aceites.

Los ácidos carboxílicos reaccionan con facilidad en las soluciones acuosas de hidróxido de sodio o potasio para formar sales solubles, incluso cuando sus cadenas son largas.⁽⁹⁾



El número de ácido se define como el número de miligramos de hidróxido de potasio necesarios para neutralizar los ácidos grasos de un gramo de muestra. Si una mol de hidróxido de potasio reacciona con una mol de ácido carboxílico, implica que 56.11 g (que es el peso molecular del hidróxido de potasio) reaccionan

con la cantidad en gramos de una mol de ácido carboxílico (correspondiente al peso molecular del ácido) según la siguiente reacción:



Al usar la definición de número de ácido en esta reacción de neutralización, el número de moles en un gramo de ácido carboxílico es igual al número de moles que reaccionan de hidróxido de potasio, éste último número multiplicado por los miligramos en una mol de potasa es el *número de ácido*.

$$\left[\begin{array}{l} \text{número de moles del ácido} \\ \text{en un gramo de muestra o} \\ \text{peso molecular del ácido} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{l} \text{sú mismo de moles que} \\ \text{reaccionan de hidróxido} \\ \text{de potasio} \end{array} \right]$$

$$\left[\begin{array}{l} \text{número de miligramos en una mol de} \\ \text{hidróxido de potasio o peso molecular} \\ \text{de la potasa expresado en miligramos} \end{array} \right] = [56.11 \times 10^3]$$

$$\text{NÚMERO DE ÁCIDO} = \left[\begin{array}{l} \text{sú mismo de moles que} \\ \text{reaccionan de hidróxido} \\ \text{de potasio} \end{array} \right] \left[\begin{array}{l} \text{número de miligramos en una mol de} \\ \text{hidróxido de potasio o peso molecular} \\ \text{de la potasa expresado en miligramos} \end{array} \right]$$

Para simplificar el cálculo del número de ácido de un compuesto se utiliza la ecuación que a continuación se presenta:

$$\text{Número de ácido} = (p)(56.11 \times 10^3)(A) = \frac{(p)(56.11 \times 10^3)}{P.M} \quad 3.1$$

donde p = número de grupos COOH en el ácido
 $P.M.$ = peso molecular del ácido graso
 A = número de moles en un gramo del ácido.
 56.11×10^3 = miligramos en una mol de hidróxido de potasio

Los valores experimentales de número de ácido se determinaron con base a la norma D 1980-87 de ASTM.

3.1.2 Número de hidroxilo

Los grupos hidroxilo del ácido ricinoleico son removidos durante el proceso de deshidratación, sin embargo las reacciones de esterificación, hidrólisis y deshidratación son catalizadas por ácidos o bases y se involucra directamente a los grupos hidroxilo en estos mecanismos. El cambio en este grupo funcional es un parámetro que se evalúa a lo largo de la reacción y permite comparar junto con otras determinaciones, que mecanismos compiten con la reacción principal.

Se emplea la técnica de número de hidroxilo para observar el comportamiento de este grupo funcional durante la reacción. El número de hidroxilo es el peso en miligramos de hidróxido de potasio necesario para neutralizar el ácido acético que se combina por acetilación con un gramo de aceite. Se utiliza como ejemplo el cálculo de índice de hidroxilo del componente principal del aceite de ricino, en la acetilación, por cada mol de triglicérido reaccionan tres moles de anhídrido de acético y se generan tres moles de ácido acético.

$$\begin{aligned}
 \left[\begin{array}{l} \text{número de moles en un gramo} \\ \text{del compuesto, multiplicado por} \\ \text{el número de grupos OH en una} \\ \text{molécula} \end{array} \right] &= \left[\begin{array}{l} \text{número de moles de anhídrido} \\ \text{ácido que reaccionan durante} \\ \text{la acetilación} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{l} \text{número de moles de ácido} \\ \text{ácido que se producen} \\ \text{en la acetilación} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{l} \text{número de moles de} \\ \text{hidróxido de potasio} \\ \text{que reaccionan en la} \\ \text{neutralización} \end{array} \right] \\
 &= \left[\begin{array}{l} \text{número de miligramos} \\ \text{por mol de hidróxido de} \\ \text{potasio} \end{array} \right] = [56.11 \times 10^3] \\
 \text{NÚMERO DE HIDROXILO} &= \left[\begin{array}{l} \text{número de moles de} \\ \text{hidróxido de potasio} \\ \text{que reaccionan en la} \\ \text{neutralización} \end{array} \right] \left[\begin{array}{l} \text{número de miligramos} \\ \text{por mol de hidróxido de} \\ \text{potasio} \end{array} \right]
 \end{aligned}$$

El cálculo del número de hidroxilo de un compuesto se puede simplificar con la ecuación que a continuación se presenta:

$$\text{Número de hidroxilo} = (n)(56.11 \times 10^3)(B) = \frac{(n)(56.11 \times 10^3)}{\text{P.M.}} \quad 3.2$$

donde n = número de grupos OH⁻ por molécula

P.M. = peso molecular del compuesto

B = número de moles en un gramo del compuesto

56.11×10^3 = miligramos en una mol de hidróxido de potasio

Los valores experimentales de número de hidroxilo se obtuvieron con base a las normas C-V 17 a (53) de DGF Standard Analytical Methods-Division C-Fats y D 1957-86 de ASTM.

El número de hidroxilo de un compuesto involucra el número de ácido, por el grupo OH⁻ unido al grupo carbonilo. Por ejemplo el número de ácido del ácido ricinoleico se calcula con la ecuación 3.1 y con $p=1$.



$$\text{P.M.} = 298.45$$

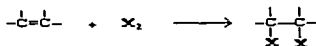
$$\text{NA} = \frac{56.11 \times 10^3 (1)}{\text{P.M.}} = 187.97$$

El número de hidroxilo se calcula con la ecuación 3.2, para este caso $n=2$, por el grupo OH en el carbono 12 y en el grupo carbonilo.

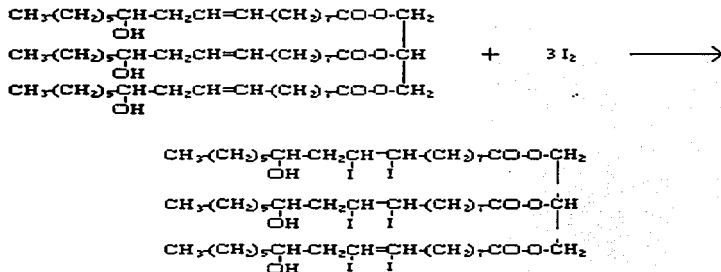
$$\text{NOH} = \frac{56.11 \times 10^3 (2)}{\text{P.M.}} = 375.94$$

3.1.3 Número de yodo

La reacción de deshidratación implica la pérdida de un grupo hidroxilo para producir un doble enlace. La formación de insaturaciones es la característica más importante en las propiedades secantes de un aceite. Para determinar el avance en insaturaciones se aprovecha la reacción que se efectúa entre un halógeno y un doble enlace.



Para el caso del triglicérido del ácido ricinoleico, una molécula de este compuesto contiene tres dobles enlaces, es decir por cada mol de triglicérido reaccionan tres moles de yodo como se puede ver en la siguiente reacción:



El índice de yodo es una medida de la insaturación en aceites y ácidos grasos expresada en términos del número de centigramos de yodo que reaccionan con el número de moles contenidas en un gramo de muestra. El número de moles del triglicérido (o del compuesto a analizar) multiplicado por el número de dobles enlaces contenidos por molécula en el compuesto, es igual al número de moles de yodo requeridas en la halogenación. Este último número multiplicado por los centigramos en una mol de yodo (253.11×10^2) es el índice de yodo.

$$\left[\begin{array}{l} \text{número de moles en un gramo} \\ \text{del compuesto multiplicado por} \\ \text{el número de dobles enlaces} \\ \text{en una molécula} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{l} \text{número de moles de yodo} \\ \text{que reaccionan en la} \\ \text{halogenación} \end{array} \right]$$

$$\left[\begin{array}{l} \text{número de centigramos} \\ \text{en una mol de yodo} \end{array} \right] = \left[253.8 \times 10^{-2} \right]$$

$$\text{NÚMERO DE YODO} = \left[\begin{array}{l} \text{número de moles de yodo} \\ \text{que reaccionan en la} \\ \text{halogenación} \end{array} \right] \left[\begin{array}{l} \text{número de centigramos} \\ \text{en una mol de yodo} \end{array} \right]$$

El cálculo del número de yodo se simplifica con la siguiente ecuación:

$$\text{Número de yodo} = (m)(253.8 \times 10^{-2})(C) = \frac{(m)(253.8 \times 10^{-2})}{P.M.} \quad 3.3$$

donde m = número de dobles enlaces por molécula del compuesto.

P.M. = peso molecular del compuesto

C = número de moles en un gramo del compuesto

253.8×10^{-2} = centigramos en una mol de yodo

Los índices de yodo de las muestras extraídas durante el proceso fueron obtenidos con la norma D 1959-85 de ASTM. Para construir la línea de operación teórica de deshidratación se consideró al aceite como un compuesto puro del triglicérido del ácido ricinoleico, debido a que éste último es aproximadamente un 90% en peso de la composición del aceite. En la tabla 3.1 se encuentran los valores de número de yodo e hidroxilo de los compuestos deshidratados del componente principal del aceite de ricino.

Tabla 3.1 Números de yodo e hidroxilo de los triglicéridos en la deshidratación

Fórmula del compuesto	Número de hidroxilo	Número de yodo	n	m	Peso molecular	Porcentaje de avance en la reacción
$\begin{array}{c} \text{CH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COO}-\text{CH}_2 \\ \text{CH} \\ \text{CH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COO}-\text{CH} \\ \text{CH} \\ \text{CH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COO}-\text{CH}_2 \end{array}$	180.34	81.57	3	3	933.39	0.0
$\begin{array}{c} \text{CH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}=\text{CH}\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COO}-\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COO}-\text{CH} \\ \text{CH} \\ \text{CH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COO}-\text{CH}_2 \end{array}$	122.59	110.90	2	4	915.37	33.33
$\begin{array}{c} \text{CH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}=\text{CH}\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COO}-\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}=\text{CH}\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COO}-\text{CH} \\ \text{CH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COO}-\text{CH}_2 \end{array}$	62.53	141.42	1	5	897.35	66.66
$\begin{array}{c} \text{CH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}=\text{CH}\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COO}-\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}=\text{CH}\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COO}-\text{CH} \\ \text{CH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}=\text{CH}\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COO}-\text{CH} \\ \text{CH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}=\text{CH}\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COO}-\text{CH}_2 \end{array}$	0.0	173.18	0	6	879.33	100.0

Es necesario analizar estructuras de triglicéridos como los que se encuentran en la tabla 3.2. Aunque estos compuestos no se forman por la reacción de deshidratación (o algún mecanismo alterno) se calculan sus valores de índice de yodo e hidroxilo para completar las estructuras de la línea de operación. Estos compuestos contienen 4, 5 o 6 grupos hidroxilo por molécula de triglicérido. Los valores de índice de hidroxilo y yodo de las tablas 3.1 y 3.2 al ser puestos en una gráfica de número de hidroxilo vs número de yodo se obtiene la línea de operación teórica (gráfica 3). Un triglicérido con seis grupos OH y sin dobles enlaces (*triglicérido del ácido 9,12-Dihidroxioctadecanoico*, que es la ordenanda al origen en la gráfica 3) le corresponde un valor de 340.91 en hidroxilo y de cero en yodo. Por otro lado si la deshidratación se efectúa totalmente, se obtiene un triglicérido con seis dobles

enlaces y ningún grupo hidroxilo (*triglicérido del ácido 9,12 linoleico*) como el que se encuentra en la tabla 3.1.

Tabla 3.2 Números de yodo e hidroxilo de triglicéridos con 4, 5 o 6 grupos hidroxilo por molécula

Fórmula del compuesto	Número de hidroxilo	Número de yodo	n	m	Peso molecular
$\begin{array}{c} \text{CH}_2(\text{CH}_2)_r\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{CH}_2)_r\text{COO-CH}_2 \\ \text{OH} \quad \quad \quad \text{OH} \\ \text{CH}_2(\text{CH}_2)_r\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{CH}_2)_r\text{COO-CH} \\ \text{OH} \quad \quad \quad \text{OH} \\ \text{CH}_2(\text{CH}_2)_r\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{CH}_2)_r\text{COO-CH}_2 \\ \text{OH} \quad \quad \quad \text{OH} \end{array}$	340.91	0	6	0	987.45
$\begin{array}{c} \text{CH}_2(\text{CH}_2)_r\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{CH}_2)_r\text{COO-CH}_2 \\ \text{OH} \quad \quad \quad \text{OH} \\ \text{CH}_2(\text{CH}_2)_r\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{CH}_2)_r\text{COO-CH} \\ \text{OH} \quad \quad \quad \text{OH} \\ \text{CH}_2(\text{CH}_2)_r\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{CH}_2)_r\text{COO-CH}_2 \\ \text{OH} \quad \quad \quad \text{OH} \end{array}$	289.39	26.18	5	1	969.43
$\begin{array}{c} \text{CH}_2(\text{CH}_2)_r\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{CH}_2)_r\text{COO-CH}_2 \\ \text{OH} \quad \quad \quad \text{OH} \\ \text{CH}_2(\text{CH}_2)_r\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{CH}_2)_r\text{COO-CH} \\ \text{OH} \quad \quad \quad \text{OH} \\ \text{CH}_2(\text{CH}_2)_r\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{CH}_2)_r\text{COO-CH}_2 \\ \text{OH} \quad \quad \quad \text{OH} \end{array}$	235.90	53.35	4	2	951.41

Con los índices de yodo e hidroxilo de estos compuestos se calculan los valores de pendiente y ordenada al origen, y se obtiene la ecuación teórica para la deshidratación del aceite de ricino:

$$(\text{Número de hidroxilo}) = 340.91 - 1.97 (\text{número de yodo}) \quad 3.4$$

Con los valores de número de hidroxilo y número de yodo de dos de los compuestos de las tablas 3.1 o 3.2 y con la ecuación de la línea recta, se calcula el valor de la pendiente de la ecuación 3.4.

Con la ecuación 3.5 se calcula la pendiente de la línea de operación teórica de la deshidratación.

$$m = \frac{(Y_2 - Y_1)}{(X_2 - X_1)} \quad 3.5$$

donde Y_2 y Y_1 = números de hidroxilo de los compuestos

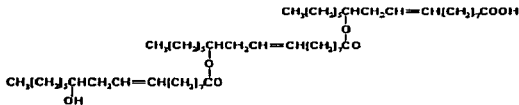
X_2 y X_1 = índices de yodo de los compuestos

m = es la pendiente

La pendiente es igual a -1.97 y representa la relación entre las dos determinaciones, es decir, en la gráfica de número de hidroxilo vs número de yodo, por cada unidad de número de hidroxilo que disminuya el índice de yodo aumenta en 1.97 unidades.

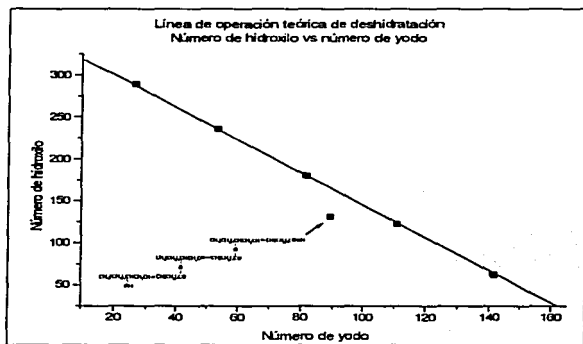
3.2 Reacciones en competencia con la deshidratación y sus consecuencias en la línea de operación

Para explicar el comportamiento de los puntos experimentales en relación con la recta de operación, es necesario analizar los mecanismos a través de los cuales reacciona el aceite. En el mecanismo de formación de estériles, disminuye el número de ácido e hidroxilo de estos compuestos, aunque el índice de yodo se mantiene prácticamente constante. A continuación se indican los valores de índice de hidroxilo y yodo de un trimero del ácido ricinoleico.



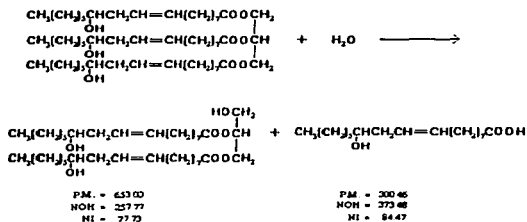
P.M. = 254.34
 HOH = 131.33
 HI = 89.12

En la gráfica 3.1 los valores de índice de yodo e hidroxilo de este compuesto están por debajo de la línea de operación teórica, los mecanismos de esterificación o transesterificación del ácido ricinoleico o del triglicérido del ácido ricinoleico provocan este comportamiento.

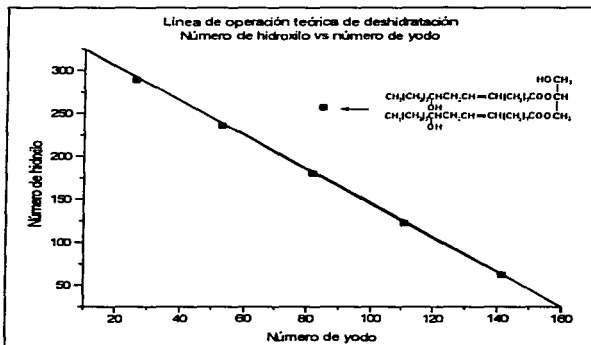


Gráfica 3.1 Estóildos en la línea teórica de operación

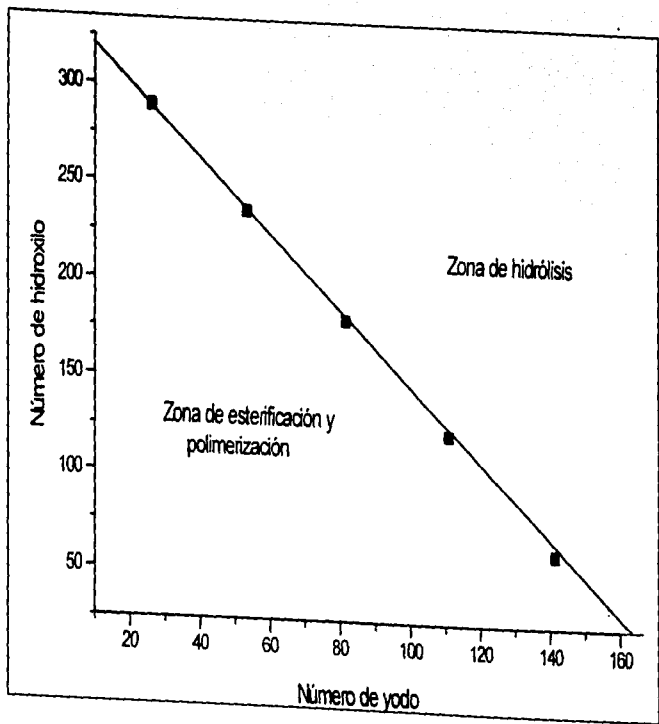
Por otro lado, si el triglicérido reacciona por hidrólisis, el número de ácido e hidroxilo aumentan como se puede ver en la reacción que se presenta a continuación:



Los valores de número de hidroxilo y número de yodo de estos compuestos están por arriba de la línea de operación teórica (gráfica 3.2).



Gráfica 3.2 Compuestos de la hidrólisis en la línea de operación teórica



Gráfica 3.1 Zonas de reacción en el proceso de deshidratación

Capítulo 4

Descripción del procedimiento experimental y de las técnicas empleadas para evaluar la deshidratación

4.1 Descripción del procedimiento experimental

4.1.1 Condiciones de operación

La temperatura de operación se mantiene en 220°C mediante una parrilla de calentamiento y un controlador de temperatura digital (marca Cole Parmer, modelo BA 2155-56, con intervalo de temperatura de 100 a 850°C), sin embargo, debido a que durante el proceso continuamente se toman muestras de aceite, el sistema no mantiene la misma temperatura en la reacción. Efectuar el proceso a presión atmosférica, resulta favorable para la deshidratación por arrastre de vapor, aunado a esto que a presiones más bajas se presenta la formación de estóliodos. Se evita al máximo la presencia de reacciones indeseables, para lo cual se mantiene una atmósfera inerte, se introduce en el sistema un flujo constante de nitrógeno de 20 ml/min. Para establecer este flujo de nitrógeno fué necesario hacer varias pruebas y se observó que a flujos mayores se escapaba una gran cantidad de solvente

4.1.2 Catalizadores

La concentración del catalizador influye de forma determinante en la reacción, se trabajó inicialmente con sales del ácido sulfúrico y fosfórico a concentraciones bajas entre 0.5 a 2 % en peso de aceite, a algunas de estas sales les fué añadido algún compuesto antioxidante. Un compuesto agregado en una

de las reacciones fué un alcohol, con el propósito de que reaccionara con los ácidos grasos libres y así evitar que estos últimos reaccionen con los grupos hidroxilo del aceite

4.1.3 Proceso experimental de deshidratación

El proceso de deshidratación se efectuó en un matraz de tres bocas con capacidad de 500 ml. El volumen de aceite utilizado en cada reacción fué entre 300 y 400 ml y la cantidad de solvente (xileno) entre un 15 y un 23 % en relación al volumen de aceite. Durante la reacción se toman muestras de aceite para las posteriores determinaciones. Para cada reacción se extraen de 4 a 6 muestras de aproximadamente 6 ml. cada una, si se extraen muestras de mayor volumen de aceite se puede afectar la composición y consecuentemente las posteriores determinaciones analíticas. Como parte importante del proceso de deshidratación y para las determinaciones analíticas de la reacción se trata al máximo de que se tenga un buen mezclado, para lo cual se utiliza una Parrilla magnética de agitación. Para extraer el agua producida por la reacción se utilizó una columna refrigerante. Esta columna funciona como condensador de los vapores de xileno y agua, va unida a un colector (trampa Barret) donde se separan el líquido condensado en dos fases (fase superior orgánica y fase inferior acuosa).

Con el sistema controlador se mantiene la misma temperatura (fijada inicialmente) durante todo el proceso, excepto al inicio de la reacción. Calentar el aceite de temperatura ambiente (22°C promedio) a 220°C involucra entre 20 y 25 minutos. El sistema controlador interrumpe el paso de corriente eléctrica a la canastilla de calentamiento cuando son alcanzados los 220°C, no obstante, la energía proporcionada por la canastilla provoca que la temperatura se incremente

de 10 a 15°C más, después de un periodo de 5 a 10 minutos, el sistema se estabiliza en la temperatura fijada inicialmente.

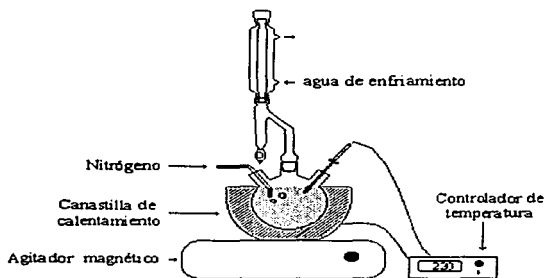


Figura 4.1 Equipo para la deshidratación

A continuación se describen las técnicas empleadas en este trabajo para evaluar el proceso de deshidratación del aceite (viscosidad cinemática, índice de refracción, rotación específica y espectroscopia por infrarrojo), se explican las bases teóricas de estas mediciones, que son utilizadas para ser comparadas con el curso de la reacción en la línea de operación teórica. Se analiza el comportamiento de estos parámetros con los cambios que presenta el aceite por la deshidratación y otras reacciones alternas.

4.2 Viscosidad cinemática

El proceso de polimerización es analizado mediante el cambio en la viscosidad cinemática. Los productos obtenidos de este proceso de polimerización tienen viscosidades en un intervalo de Z-8 a Z-10 según la escala Gardner-Holdt.⁽³⁾ En la siguiente tabla se indican las equivalencias de la escala Gardner-Holdt en stokes.

Tabla 4.1 Equivalencia de Viscosidad Gardner-Holdt en stokes

Viscosidad Gardner-Holdt	Viscosidad cinemática (stokes) cm^2/seg
A	0.50
B	0.65
C	0.85
D	1.00
E	1.25
F	1.40
G	1.65
H	2.00
I	2.25
J	2.50
K	2.75
L	3.00
M	3.20
N	3.40
O	3.70
P	4.00
R	4.70
S	5.00
T	5.50
U	6.27
V	8.84
W	10.70
X	12.90
Y	17.6
Z	22.7
Z-1	27.0
Z-2	36.2
Z-3	46.3
Z-4	63.4
Z-5	98.5
Z-6	148
Z-7	388
Z-8	590
Z-9	855
Z-10	1066

Debido a que durante el proceso de deshidratación se puede presentar la polimerización, la medición de la viscosidad cinemática de las muestras tomadas a lo largo de la reacción, así como del producto final, permite determinar si se ha efectuado la polimerización del aceite.

Para medir la viscosidad cinemática se utilizó el viscosímetro de Ostwald, como el que se muestra en la figura 4.2.

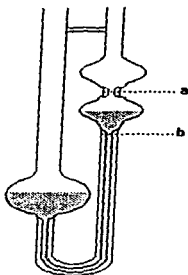


Fig. 4.2 Viscosímetro de Ostwald

Para el viscosímetro de Ostwald se tiene la siguiente relación :

$$\frac{\eta}{\rho} = B\tau \quad 4.1$$

en donde t es el tiempo requerido para que el fluido pase del punto a al punto b , B es una constante del aparato la cual debe ser obtenida mediante la calibración con un fluido de viscosidad conocida.⁽⁵⁾

4.2.1 Resultados experimentales de viscosidad cinemática

A continuación se presentan los resultados de viscosidad cinemática de algunas reacciones de deshidratación.

Tabla 4.2 Viscosidad cinemática (centistokes) . Catalizador F 0.5 %

Muestra	Original	1	2	3	Producto final
Aceite de ricino, normas D 960-79 y D 961-86 de ASTM	630-890	317.75	302.65	330.16	368.17
					140-165

Tabla 4.3 Viscosidad cinemática . Catalizador G 0.5 %

Muestra	Original	1	2	Producto final
Aceite de ricino, normas D 960-79 y D 961-86 de ASTM	630-890	260.33	188.46	144.56
				140-165

Tabla 4.4 Viscosidad cinemática . catalizador A 0.5 % *

Muestra	Original	1	2	3	Producto final
Aceite de ricino, normas D 960-79 y D 961-86 de ASTM.	630-890	254.08	214.82	179.99	147.22
					140-165

* Temperatura de operación = 203°C

4.3 Índice de refracción del aceite de ricino

Existen diferencias en la composición del aceite de ricino debido a la diversidad en las plantas de las cuales es extraído. Por esta razón el índice de refracción y las propiedades estándares del aceite se presentan en un intervalo en las normas de ASTM. Consecuentemente las propiedades del aceite de ricino deshidratado difieren y son presentadas en un intervalo.

Tabla 4.5 Índices de refracción del aceite de ricino y del aceite de ricino deshidratado, propiedades promedio estándar de las normas D 960-79 y D 961-86 de ASTM

Propiedad	Aceite de ricino	Aceite de ricino deshidratado
Índice de refracción a 25° C (promedio)	1.4771	1.4815
Densidad (promedio) g/cm ³	0.959	0.932
Peso molecular del triglicérido del ácido ricinoleico g/mol	933.46	897.42

El índice de refracción de productos obtenidos a partir de reacciones de polimerización o esterificación aumentan considerablemente. Cuando el aceite de ricino reacciona por alguno de estos mecanismos, la densidad prácticamente permanece constante, sin embargo el índice de refracción y el peso molecular son las propiedades que cambian para este tipo de compuestos. En la siguiente tabla se encuentran los datos estándares (normas D 960-79 y D 961-86 de ASTM) de densidad e índice de refracción de aceites de ricino deshidratado y polimerizado.

Tabla 4.6 Densidad e índice de refracción del aceite de ricino deshidratado y polimerizado norma D 960-79 de ASTM

Propiedad	Aceite de ricino polimerizado	Aceite de ricino deshidratado
Índice de refracción	1.4860-1.4890	1.4805-1.4825
Densidad g/cm ³	0.944-0.966	0.926-0.937

La medición de los índices de refracción a lo largo de la reacción de deshidratación permite determinar si se ha presentado algún mecanismo de polimerización o esterificación en este proceso.

4.4 Espectroscopia por infrarrojo

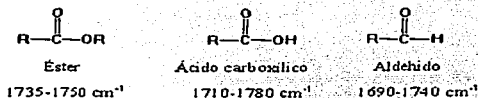
En la reacción de deshidratación, los espectros por infrarrojo permiten observar la presencia de insaturaciones, así como de otros grupos funcionales. Las sustancias orgánicas absorben energía electromagnética en la región infrarroja del espectro. La radiación infrarroja no tiene suficiente energía para excitar los electrones, pero da lugar a que los átomos y grupos de los compuestos orgánicos vibren a su alrededor de los enlaces covalentes que los conectan.⁽⁹⁾

La localización de una banda de absorción en el infrarrojo puede especificarse en unidades de frecuencias por su número de onda ν , que se mide en recíprocos de centímetros (cm^{-1}), o por su longitud de onda λ , medida en micrómetros. El número de onda es el número de ciclos de la onda por cada centímetro a lo largo del haz de luz; la longitud de onda es la distancia entre crestas de onda.

$$\nu = \frac{1}{\lambda} \quad (\lambda \text{ en cm.}) \quad 4.2$$

En sus vibraciones los enlaces covalentes se comportan como si fuesen diminutos resortes que conectan los átomos. Cuando los átomos vibran solo pueden hacerlo en ciertas frecuencias, debido a eso, los átomos unidos por enlace covalente solo tienen niveles de energía vibratoria específicos. La excitación de una molécula desde un nivel de energía vibratoria hasta otro sólo ocurre cuando el compuesto absorbe radiación infrarroja en una longitud de onda o frecuencia específica.⁽⁹⁾

Todos los hidrocarburos tienen picos de absorción en la región de 2800 a 3000 cm^{-1} que están relacionados con vibraciones de estiramiento carbono-hidrógeno. Esos picos se pueden usar para interpretar los espectros en el infrarrojo, porque la localización exacta de cada pico depende de la fuerza y la rigidez del enlace C-H, lo que a su vez depende del estado de hibridación del carbono que va unido al hidrógeno. Se registran absorciones producidas por las vibraciones del doble enlace en los átomos carbono-hidrógeno de los alquenos 600-1000 cm^{-1} . Los alquenos monosustituídos dan origen a dos picos fuertes en las regiones 905-920 cm^{-1} . Los alquenos disustituídos del tipo $\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2$ originan un pico fuerte en la región 880-900 cm^{-1} . Los alquenos *cis* originan un pico de absorción en la región 675-730 cm^{-1} y los alquenos *trans* lo hacen entre 960-975 cm^{-1} .⁽⁹⁾ Un grupo funcional muy importante que origina un prominente pico de absorción en los espectros por infrarrojo es el grupo carbonilo. Este grupo se encuentra en aldehídos, cetonas, ésteres, ácidos carboxílicos, y amidas. La frecuencia de estiramiento del enlace doble carbono-oxígeno de todos estos grupos forma un fuerte pico entre 1630 y 1780 cm^{-1} . La localización exacta del pico depende del grupo que lo forma (aldehído, cetona, éster, amida o ácido carboxílico). Estas localizaciones son las siguientes:



Los grupos hidroxilo de alcoholes y fenoles se reconocen con facilidad en los espectros de infrarrojo, se localizan en una banda amplia en la región 3200 a 3550 cm^{-1} .

En esta sección no se hace referencia a todos los grupos funcionales y sus respectivas bandas de absorción. El aceite de ricino contiene grupos metilo, metileno, dobles enlaces, hidroxilo, ácido carboxílico y éster, que se pueden identificar en el espectro del material original. En el anexo II se presentan los espectros en el infrarrojo del aceite original y de las muestras de una de las reacciones de deshidratación con el catalizador A, donde se puede apreciar como desaparece la banda de hidroxilo conforme aparece la banda característica de dobles enlaces. En cada uno de los espectros se obtiene el área ocupada por la banda de hidroxilo para obtener posteriormente una aproximación de como disminuyó este grupo funcional a lo largo de la reacción.

4.5 Rotación específica

4.5.1 Enantiómeros

Los estereoisómeros son compuestos que tienen sus átomos constituyentes fijos en el mismo orden, pero se diferencian por el orden de sus átomos en el espacio. Se pueden subdividir en dos categorías generales: enantiómeros y diastereómeros.

Los enantiómeros son estereoisómeros cuyas moléculas no son reflexiones especulares mutuas.⁽⁹⁾

Los enantiómeros sólo se observan entre compuestos cuyas moléculas son quirales. Una molécula quiral se define como aquella que no puede ser superpuesta en su imagen especular. Un carbono quiral es un átomo de ese elemento que presenta cuatro grupos diferentes a él. Si dos o más de los grupos que se encuentran fijos son iguales la molécula puede ser superpuesta en su imagen especular y por lo tanto es aquiral.⁽⁹⁾

4.5.2 Propiedades de los enantiómeros

Cuando un rayo de luz polarizada pasa a través de un enantiómero, el plano de polarización gira. Por otra parte, los enantiómeros separados hacen girar el mismo número de grados el plano de luz polarizada, pero en direcciones opuestas. Debido a su efecto sobre la luz polarizada se dice que los enantiómeros separados son compuestos ópticamente activos.⁽²⁰⁾

La luz está formada por dos campos en oscilación mutuamente perpendiculares: Un campo eléctrico en oscilación y un campo magnético en oscilación. Los planos en los que ocurren las oscilaciones eléctrica y magnética también son perpendiculares a la dirección de propagación del haz de luz. Cuando la luz ordinaria pasa a través de un polarizador, este último interactúa con el campo eléctrico de manera que el campo eléctrico de la luz emerge (y el campo magnético perpendicular a aquél) sólo oscila en un plano.⁽²⁰⁾

Casi todas las moléculas individuales, sin importar que sean quirales o aquirales, son en teoría capaces de producir una ligera rotación del plano de la luz polarizada. La dirección y magnitud de la rotación producida por una molécula individual depende, en parte, de su orientación en el momento exacto del choque con el rayo. En una solución existen millones de moléculas en el trayecto del rayo de luz, de modo que en determinado momento esas moléculas pueden estar en todas las orientaciones posibles.⁽²⁰⁾

Si el rayo de luz polarizada pasa a través de la solución de un compuesto aquiral, el efecto del primer choque puede ser una rotación muy ligera del plano de polarización hacia la derecha. Sin embargo antes de que el rayo salga de la solución, debe encontrar por lo menos una molécula que sea la orientación especular de la primera, el efecto del segundo choque es una rotación igual y opuesta al plano, que compensa exactamente lo anterior y por lo tanto el rayo emerge sin haber sufrido una rotación neta.

Cuando un haz de luz polarizada atraviesa una disolución de un compuesto quiral, ninguna de las moléculas presentes puede estar orientada de tal manera que constituya una imagen especular de otra molécula del compuesto. La consecuencia es que no hay cancelación exacta del haz de luz con las orientaciones aleatorias y se observa una rotación del plano de polarización.

4.5.3 Polarímetro

El aparato que se utiliza para cuantificar el efecto de la luz polarizada sobre los compuestos ópticamente activos es el polarímetro.⁽⁹⁾ Las principales partes del polarímetro son: una fuente de luz (por lo general una lámpara de sodio), un polarizador, un vial para introducir en el paso de la luz la sustancia o solución ópticamente activa, un analizador y una escala para medir los grados de rotación del plano de luz polarizada, el analizador del polarímetro es otro polarizador.

Si el vial del polarímetro está vacío o contiene una sustancia ópticamente inactiva, los ejes de la luz polarizada y el analizador serán exactamente paralelos cuando el instrumento tiene la lectura 0°, de modo que el observador percibe la máxima cantidad de luz que puede pasar por el aparato. Si por el contrario el vial contiene una sustancia ópticamente activa, por ejemplo una solución de un enantiómero el plano de polarización de la luz gira cuando ésta pasa a través del vial. Para poder apreciar de nuevo la máxima brillantez de la luz, el observador debe hacer girar el eje del analizador en el sentido de las manecillas del reloj o en sentido contrario. Una sustancia que hace girar el plano de polarización de la luz en el sentido de las manecillas es dextrorrotatoria mientras que una sustancia que lo hace girar en sentido contrario es levorrotatoria.⁽⁹⁾

El número de grados que gira el plano de polarización de la luz cuando ésta pasa a través de una solución de un enantiómero, depende del número de moléculas quirales que encuentre a su paso. Esto es función de la longitud del vial y de la concentración del enantiómero. Las rotaciones medidas se determinan mediante una cantidad llamada rotación específica, utilizando la siguiente ecuación:

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{l \cdot c} \quad 4.3$$

donde $[\alpha]$ = Rotación específica

α = Rotación observada

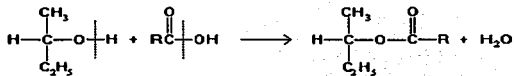
c = Concentración de la solución en gramos por mililitro (o densidad en g/ml. cuando se trata de sustancias líquidas).

l = longitud del vial en decímetros

La rotación específica depende de la temperatura y la longitud de onda de la luz que se utiliza.

4.5.4 Reacciones de las moléculas quirales

Las reacciones que pueden sufrir las moléculas quirales se pueden dividir en dos categorías generales, las reacciones en las que no se rompe ninguno de los enlaces con los carbonos quirales y las reacciones en las que se rompe un enlace con el carbono quiral.⁽²⁰⁾ Si en la reacción no se rompe ninguno de los enlaces del carbono quiral el ordenamiento general de los grupos en el espacio es igual en el producto que en el reactivo, se retiene la configuración del reactivo en el producto y la reacción tiene lugar con retención en la configuración. En una esterificación, si el alcohol es una molécula quiral la reacción se puede ejemplificar como se presenta a continuación.



En este ejemplo, tanto el reactivo ópticamente activo como el producto hacen girar el plano de la luz en la misma dirección, aunque esto no es una regla general.⁽²⁰⁾ Las reacciones en las que existe ruptura de alguno de los enlaces con el carbono quiral pueden tener tres posibles resultados, inversión en la configuración, racemización (mezcla equimolar de enantiómeros) o retención en la configuración. Una molécula es quiral si no se le puede superponer en su imagen especular.⁽⁹⁾ La presencia de un átomo quiral es uno de los factores que pueden conferir quiralidad a una molécula.

Existen muchas moléculas quirales que no poseen átomos quirales, ejemplo de este tipo de moléculas quirales son los alenos, compuestos cuyas moléculas contienen la siguiente secuencia de enlaces.



4.5.5 Resultados experimentales de rotación específica

En la tabla 4.7 y 4.8 se encuentran los resultados de rotación específica de dos reacciones, con los catalizadores *A* y *F*, se efectuaron tres determinaciones experimentales para cada muestra.

Tabla 4.7 Rotación específica, Catalizador A 0.5 % **

Muestra	1° Determinación	2° Determinación	3° Determinación	Media	Desviación estándar	Rotación específica
Original	8.5	8.5	8.6	8.29	5.3×10^{-2}	+4.36
1	11.0	10.5	10.0	10.5	5.1×10^{-1}	+5.52
2	11.0	10.5	10.8	10.76	2.5×10^{-1}	+5.66
3	12.5	12.5	13.0	12.66	2.9×10^{-1}	+6.66
4	13.0	13.0	12.5	12.83	2.9×10^{-1}	+6.75

*Temperatura de operación = 205°C

Tabla 4.8 Rotación específica, Catalizador F 0.5 %

Muestra	1° Determinación	2° Determinación	3° Determinación	Media	Desviación estándar	Rotación específica
Original	8.6	8.5	8.8	8.63	1.5×10^{-1}	+4.54
1	11.8	11.5	11.8	11.70	1.7×10^{-1}	+6.16
2	14.5	14.9	14.4	14.60	2.6×10^{-1}	+7.68
3	14.5	14.9	14.8	14.73	2.1×10^{-1}	+7.75
4	15.8	15.5	16.0	15.76	2.5×10^{-1}	+8.29

Para cada muestra se efectuaron tres determinaciones a temperatura de 22° C. Se utilizó una lámpara de luz blanca. En cada cálculo de rotación específica se consideró la densidad del aceite constante igual a 0.950 g/cm^3 . Es de esperarse que en la reacción de deshidratación por la formación de los dobles enlaces el carbono 12 del ácido ricinoleico pierda sus propiedades quirales, pero por reacciones de esterificación la rotación específica puede aumentar. La presencia de este mecanismo es menor con el catalizador A que con el catalizador F a esto se debe que los resultados de rotación específica sean valores menores en las mediciones de rotación específica con el catalizador A.

El valor de rotación específica del aceite original no coincide con el valor reportado en la literatura y la notable variación entre cada medición experimental de cada muestra, son errores provocados por el uso de luz blanca. Se debe utilizar una fuente de luz de una determinada longitud de onda generalmente una lámpara de sodio, pero esta última no se tuvo durante el desarrollo experimental.

Capítulo 5

Cinética de la reacción de deshidratación

5.1 Fundamentos teóricos

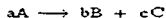
La rapidez de reacción es medida con datos que consisten en concentraciones de reactantes y productos, y los resultados dependen del reactor empleado.⁽¹¹⁾ Las complejidades se presentan a causa del acoplamiento de procesos físicos con la cinética, estas dificultades pueden ser eliminadas mediante el diseño adecuado del reactor de laboratorio. Las complejidades existen cuando la concentración de reactante o producto y la temperatura no son iguales en todos los puntos de la mezcla reaccionante, y cuando las concentraciones no sólo cambian a causa de la reacción. Estos requerimientos se pueden satisfacer con el uso de un reactor homogéneo por lotes con un buen mezclado y manteniendo volumen, presión y temperatura constantes para evitar que la concentración de reactante cambie por otras causas que no sean debido a la verificación de la reacción.⁽¹¹⁾ La rapidez de una reacción homogénea se define como el cambio del número de moles (debido a la reacción) de un reactante o un producto, por unidad de tiempo y unidad de volumen de la mezcla reaccionante.⁽¹¹⁾

Con las restricciones mencionadas en el párrafo anterior, la rapidez de producción de una especie i puede expresarse como :

$$r_i = \frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt} = \frac{dc_i}{dt} \quad 5.1$$

donde n_i y c_i son el número de moles y la concentración. Si la especie i es un producto, r_i será positiva; para un reactante r_i será negativa. Para una misma reacción, el valor numérico de la rapidez varía dependiendo de que producto o reactante se use (a menos que los coeficientes estequiométricos sean todos iguales).⁽¹¹⁾

Considerando la reacción general homogénea



La velocidad de cambio de las moles de una especie está relacionada con la de cualquier otra por medio de la estequiometría de la reacción de esta forma:

$$-\frac{1}{a} \frac{dn_A}{dt} = \frac{1}{b} \frac{dn_B}{dt} = \frac{1}{c} \frac{dn_C}{dt} \quad 5.2$$

Para la reacción de deshidratación el decremento de la concentración de aceite sin deshidratar es proporcional al decremento en el número de hidroxilo, que son las moles de hidróxido de potasio que reaccionan con el ácido acético producido por la acetilación. Por otro lado, el aumento en la concentración de aceite deshidratado es proporcional al incremento del índice de yodo. La cinética de la reacción de deshidratación para este caso puede plantearse con la ecuación diferencial que se presenta a continuación:

$$-\frac{d(\text{NOH})}{dt} = q \frac{d(\text{NI})}{dt} \quad 5.3$$

donde q es una constante que relaciona el número de hidroxilo con el número de yodo.

Al integrar la ecuación anterior y aplicar las condiciones límite siguientes:

$$\begin{array}{lll} t = 0 & NI = 81.6 & NOH = 180.3 \\ t \rightarrow \infty & NI = 173.2 & NOH = 0.0 \end{array}$$

se llega a la ecuación de deshidratación teórica del aceite de ricino independiente del tiempo que previamente ya se había obtenido.

$$(\text{Número de hidroxilo}) = 340.91 - 1.97(\text{número de yodo})$$

Los índices de yodo e hidroxilo fueron empleados para determinar el orden de la reacción, se analizaron el orden 0, 1 y 2 para cada una de las determinaciones y la constante de proporcionalidad k, llamada constante de rapidez de reacción que es independiente de las concentraciones. La velocidad de deshidratación expresada con números de yodo e hidroxilo se puede plantear con las siguientes ecuaciones diferenciales:

$$\frac{d(QI)}{dt} = K_I NI^\beta \quad 5.4$$

$$\frac{d(QNOH)}{dt} = K_{OH} NOH^\alpha \quad 5.5$$

donde α y β son los ordenes de la reacción.

En la literatura se encuentra que la reacción de deshidratación del aceite de ricino es de primer orden con una energía de activación de 188 J/mol⁽⁴⁾, para calcular ésta última se utiliza la interrelación de la constante de la velocidad de reacción con la temperatura. La energía de activación se obtiene de la pendiente de la recta en una gráfica de Ln K vs 1/T para lo cual se necesitan datos de la deshidratación a diferentes temperaturas.

5.2 Determinación del orden de la reacción

Los índices de yodo e hidroxilo se miden con respecto al tiempo y se utilizan en las ecuaciones diferenciales 5.4 y 5.5, integradas con órdenes de reacción 0, 1 y 2. Se emplea un modelo de regresión lineal para determinar el orden que mejor se ajusta a cada modelo.

Orden 0

$$NI = K_0 t + NI_0 \quad 5.6$$

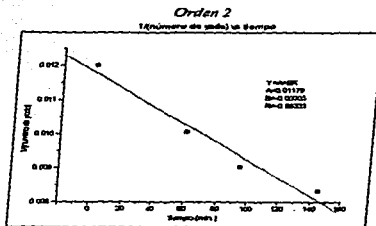
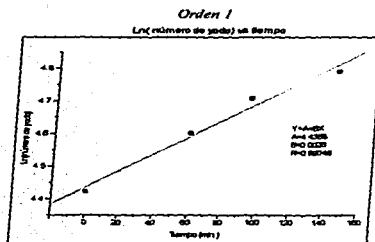
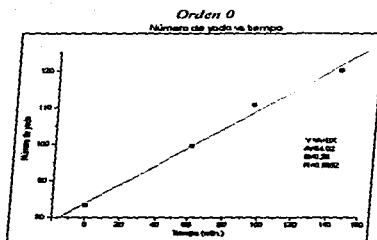
Orden 1

$$\ln(NI) = K_1 t + \ln(NI_0) \quad 5.7$$

Orden 2

$$1/(NI) = -K_2 t + 1/(NI_0) \quad 5.8$$

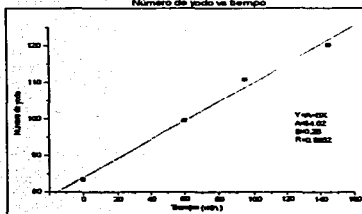
El número de yodo es la determinación de mayor utilidad porque nos indica directamente que tanto se incrementan las insaturaciones en el aceite. El número de hidroxilo puede estar disminuyendo a causa de otros mecanismos (esterificación o transesterificación). De esta manera se utilizan las gráficas y datos de índice de yodo para determinar el orden de la reacción de deshidratación. A continuación se presentan las gráficas con los respectivos modelos de ajuste para cada una de las reacciones. En esta parte no se incluye las gráficas con los catalizadores **F 1% + H 0.5%** y **C 0.5%**, debido a que al trabajar con estos catalizadores en algún momento del proceso el número de yodo disminuyó, comportamiento que más adelante se analizará.



Graficas 5.1.1-5.1.3 Ecuaciones de rapidez, catalizador A 0.5 %

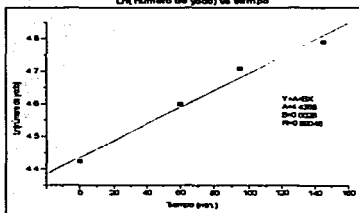
Orden 0

Número de yodo vs tiempo



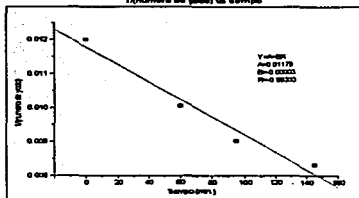
Orden 1

Ln(Número de yodo) vs tiempo



Orden 2

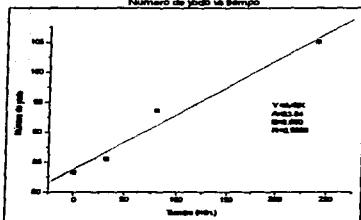
1/(Número de yodo) vs tiempo



Gráficas 5.1.1-5.1.3 Ecuaciones de rapidez, catalizador A 0.5 %

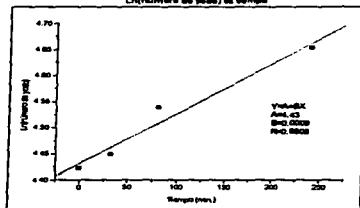
Orden 0

Número de yodo vs tiempo



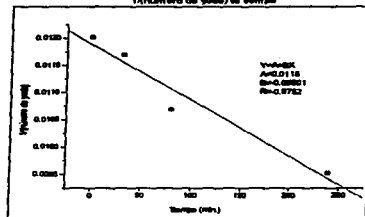
Orden 1

Ln(número de yodo) vs tiempo



Orden 2

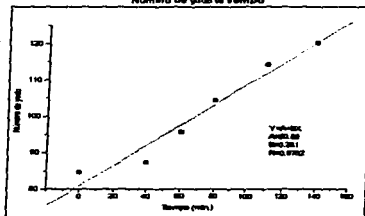
1/(número de yodo) vs tiempo



Gráficas 5.2.1-5.2.3 Ecuaciones de rapidez, catalizador A 0.5% + antioxidante I 0.25%

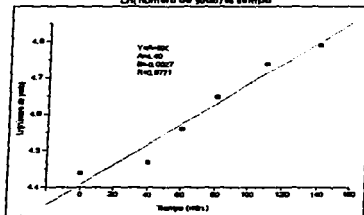
Orden 0

Número de yodo vs tiempo



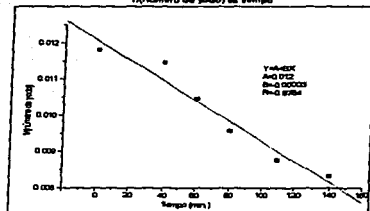
Orden 1

Ln(número de yodo) vs tiempo

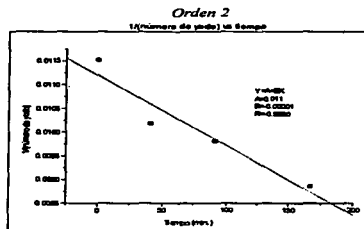
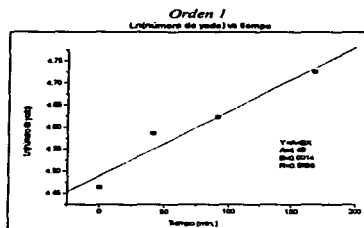
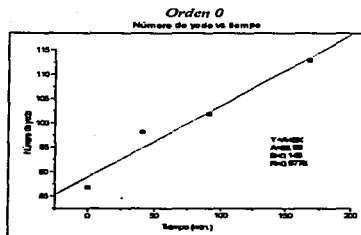


Orden 2

1/(número de yodo) vs tiempo



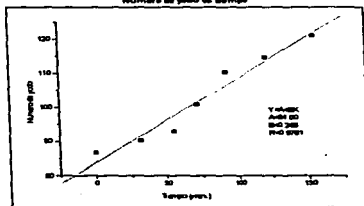
Gráficas 5.3.1-5.3.3 Ecuaciones de rapidez, catalizador A 0.8 %



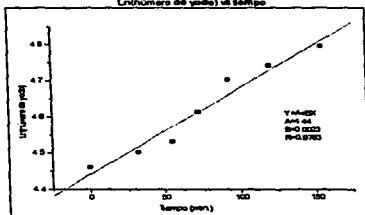
Gráficas 5.4.1-5.4.3 Ecuaciones de rapidez, catalizador A 0.5 % + alcohol de alto peso molecular 2.1 %

Orden 0

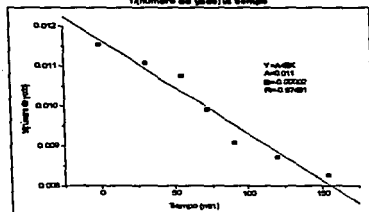
Número de yodo vs. Tiempo

**Orden 1**

Ln(Número de yodo) vs. Tiempo

**Orden 2**

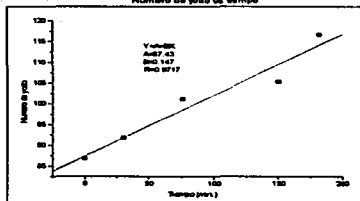
1/(Número de yodo) vs. Tiempo



Gráficas 5.5.1-5.1.3 Ecuaciones de rapidez, catalizador A 0.8 % + antioxidante II 0.1 %

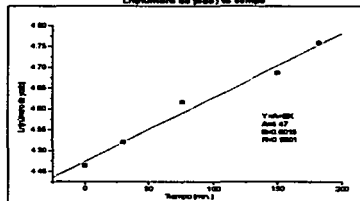
Orden 0

Número de pda vs. tiempo



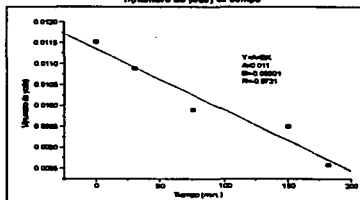
Orden 1

Ln(número de pda) vs. tiempo



Orden 2

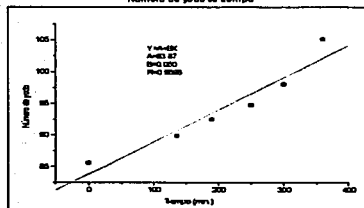
1/(Número de pda) vs. tiempo



Gráficas 5.6.1-5.6.3 Ecuaciones de rapidez, catalizador D 0.5 %

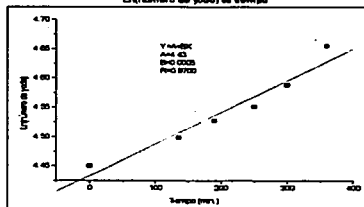
Orden 0

Número de yodo vs tiempo



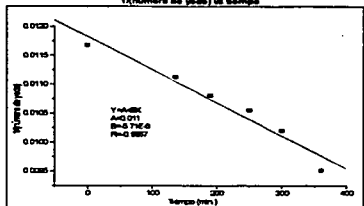
Orden 1

Ln(número de yodo) vs tiempo



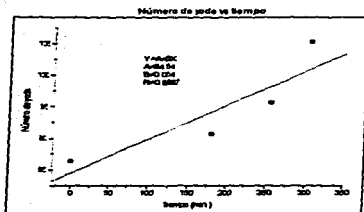
Orden 2

1/(número de yodo) vs tiempo

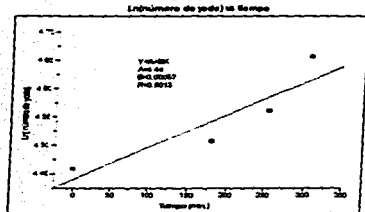


Gráficas 5.7.1-5.7.3 Ecuaciones de rapidez, catalizador E 1%

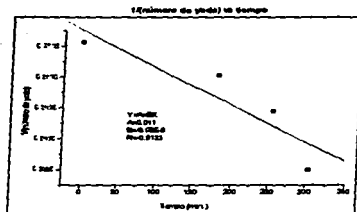
Orden 0



Orden 1

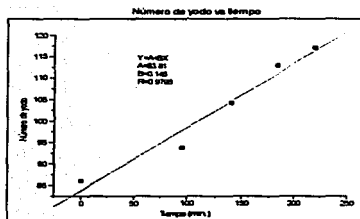


Orden 2

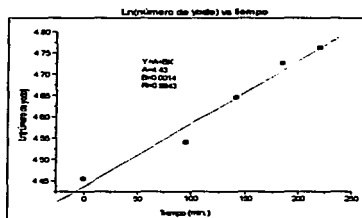


Gráficas 5.8.1-5.8.3 Ecuaciones de rapidez, catalizador G 0.5 %

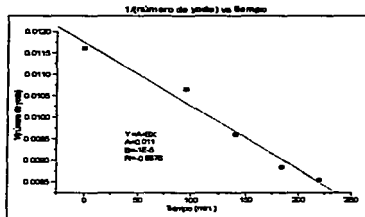
Orden 0



Orden 1



Orden 2



Gráficas 5.9.1-5.9.3 Ecuaciones de rapidez, catalizador A 0.5 %"

En las gráficas no se puede diferenciar cual es el orden que menor desviación presenta al modelo lineal, por esta razón se hace una comparación del error en cada modelo calculado con la siguiente ecuación :

$$\sqrt{\frac{1}{n} \sum (T_{\text{teo}} - \text{Exp})^2} \quad 5.9$$

que es la raíz cuadrada de la suma del cuadrado de las diferencias del valor teórico y experimental, dividida entre el número de datos. Los valores teóricos se calculan con los tiempos experimentales y los valores de pendiente y ordenada al origen de cada modelo.

Tabla 5.2 Error experimental de las reacciones de deshidratación. (índices de yodo)

Compuesto	Orden 0	Orden 1	Orden 2	Orden que presenta menor error
catalizador A 0.5 %	1.33	2.06	3.08	Orden 0
catalizador A 0.5 %, antioxidante I 0.25 %	1.43	1.61	1.79	Orden 0
catalizador A 0.8 %	2.85	2.58	2.65	Orden 1
catalizador A 0.5%, alcohol de alto peso molecular 2.1 %	1.96	2.26	2.47	Orden 0
catalizador A 0.8 %, antioxidante II 0.1 %	2.64	2.62	2.86	Orden 1
catalizador D 0.5 %	2.48	2.47	2.58	Orden 1
catalizador E 1 %	1.74	1.57	1.44	Orden 2
catalizador G 0.5 %	3.23	3.12	2.99	Orden 2
catalizador A 0.5 %**	2.32	1.87	1.97	Orden 1

**Temperatura de operación = 205°C

Como se puede ver en la tabla 5.2, el modelo de primer orden es el que se ajusta mejor en la mayoría de las reacciones. Esta observación no es concisa por los demás mecanismos que compiten con la reacción principal del proceso. Las reacciones efectuadas con sulfatos, (algunas en las cuales se desarrolló en forma menos satisfactoria la deshidratación) el modelo que mejor se ajusta es el de segundo orden. Esto se debe a que las reacciones bimoleculares esterificación o transesterificación generalmente son de segundo orden

Capítulo 6

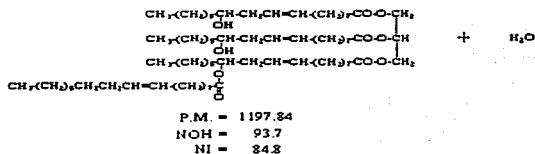
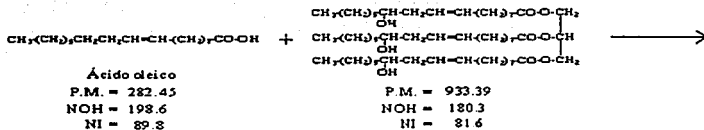
Análisis de resultados

En este capítulo se discute la manera en que influyen los mecanismos que compiten con la deshidratación en cada uno de los indicadores, (número de yodo, número de hidroxilo, número de ácido, índice de refracción, rotación específica y producción de agua), para determinar las mejores condiciones de operación en las que se desarrolló el proceso. Finalmente, se plantea un esquema general de todas las reacciones que intervienen en la deshidratación del aceite, que a su vez explique el comportamiento de los indicadores en cada una de las condiciones de operación.

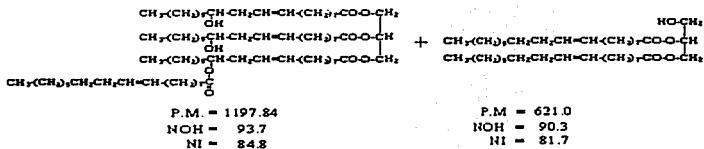
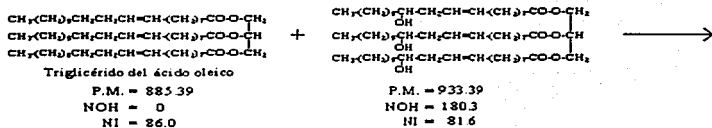
6.1.1 Número de yodo e hidroxilo

En las gráficas de número de hidroxilo vs número de yodo, si los puntos experimentales están por debajo de la línea de operación teórica, implica que el aceite reacciona por alguno de los mecanismos de esterificación, transesterificación o polimerización. Estas reacciones producen compuestos con peso molecular muy diferente al triglicérido del ácido ricinoleico. el número de hidroxilo se ve afectado, y el número de yodo no cambia como se puede apreciar en las siguientes reacciones.

Esterificación



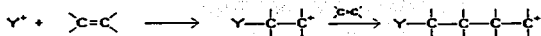
Transesterificación (alcoholólisis)



La formación de estos compuestos provoca una desviación en la línea de operación teórica de la deshidratación. Los compuestos formados a partir de la transesterificación contienen grupos hidroxilo que pueden reaccionar nuevamente con algún éster o ácido carboxílico de otra molécula, la transesterificación y esterificación pueden reaccionar simultáneamente y competir con la deshidratación.

El decremento en número de hidroxilo y número de yodo durante algún momento del proceso, se puede explicar mediante la polimerización carbocatiónica. Al formarse un carbocatión (como uno de los pasos intermedios de la deshidratación), éste puede reaccionar con una doble ligadura como se muestra en la siguiente reacción.

Polimerización carbocatiónica



Este mecanismo provoca el incremento en el peso molecular y la disminución en el número de yodo e hidroxilo.

6.1.2 Número de ácido

El aceite de ricino contiene ácidos grasos libres, durante el proceso de deshidratación la concentración de estos compuestos puede aumentar o disminuir, dependiendo de los mecanismos alternos que se presenten. El cambio en el número de ácido a lo largo del proceso, por mínimo que sea, proporciona información importante acerca del curso de la reacción. Para calcular el

por ciento en mol de los ácidos grasos libres en el aceite de ricino se adoptan las siguientes consideraciones :

- a) Se considera que el aceite de ricino está formado solamente por triglicérido del ácido ricinoleico y ácidos grasos libres.
- b) El peso molecular de los ácidos grasos libres es 280.45, este es el peso molecular promedio de los ácidos oleico, linoleico y linolénico, que son los ácidos carboxílicos que principalmente componen al aceite de ricino después del ácido ricinoleico.
- c) Se utilizan las definiciones y los valores experimentales de número de ácido e hidroxilo.

Por ciento en mol

$$\text{Número de ácido} = \frac{56.11 \times 10^3 (\rho)}{P.M.} = 56.11 \times 10^3 \left[\begin{array}{l} \text{Número de moles de hidróxido de} \\ \text{potasio que reaccionan por gramo} \\ \text{de aceite en la neutralización} \end{array} \right] \quad 6.1$$

$$\text{Número de hidroxilo} = \frac{56.11 \times 10^3 (n)}{P.M.} = 56.11 \times 10^3 \left[\begin{array}{l} \text{Número de moles de hidróxido de} \\ \text{potasio que reaccionan por gramo} \\ \text{de aceite en la neutralización} \end{array} \right] \quad 6.2$$

$$\text{Número de hidroxilo (experimental)} = \text{Número de hidroxilo (neutralización)} + \text{Número de ácido (neutralización)} \quad 6.3$$

$$\begin{array}{l} \text{Número de hidroxilo} \\ \text{(valor promedio de Norma ASTM)} \end{array} = 166$$

$$\begin{array}{l} \text{Número de ácido} \\ \text{(valor promedio de norma de ASTM)} \end{array} = 1$$

Al efectuar el cálculo se obtienen los siguientes valores:

$$\text{Número de moles de ácido por gramo de aceite} = 9.81 \times 10^{-4}$$

$$\text{Número de moles de triglicérido por gramo de aceite} = 1.78 \times 10^{-5}$$

$$\% \text{ en mol de triglicérido} = \left(\frac{9.81 \times 10^{-4}}{9.81 \times 10^{-4} + 1.78 \times 10^{-5}} \right) * 100 = 98.22\%$$

$$\% \text{ en mol de ácidos} = \left(\frac{1.78 \times 10^{-5}}{9.81 \times 10^{-4} + 1.78 \times 10^{-5}} \right) * 100 = 1.78\%$$

El porciento en mol de ácidos carboxílicos en relación al aceite es pequeño, no obstante, este indicador provee información importante al ser utilizado con otras determinaciones. A continuación se presentan los valores promedio y desviación estándar de los números de ácido experimentales del aceite original. Este cálculo se efectuó con el propósito de evaluar la variación de los resultados experimentales de índice de acidez para una misma muestra. Debido a que el índice de acidez a lo largo de la mayoría de los procesos cambia únicamente en una o dos unidades, es importante señalar, como repercute el error experimental de las determinaciones en el comportamiento del número de ácido.

Tabla 6.1 Resultados experimentales de número de ácido del aceite original

No de determinación	Número de ácido del aceite original
1	1.05
2	1.03
3	1.05
4	1.02
5	1.01
6	1.01
7	1.15
8	1.15
9	1.03
10	1.10
11	1.01
12	1.02

$$\begin{aligned} \text{Media} &= 1,052 \\ \text{Varianza} &= 2,7 \times 10^{-4} \\ \text{Desviación estándar} &= 5,2 \times 10^{-2} \end{aligned}$$

La media y la desviación estándar se utilizan para calcular el coeficiente de variación, que es una medida de la dispersión relativa de un conjunto de datos. El coeficiente de variación es usado para evaluar la precisión de un conjunto de datos experimentales. Es una medida de la dispersión relativa que se obtiene al dividir la desviación estándar entre la media aritmética.

$$\text{Coeficiente de variación} = \frac{\text{Desviación estándar}}{\text{Media}} \cdot 100 \quad 6.4$$

$$\text{Coeficiente de variación} = \frac{5,2 \times 10^{-2}}{1,052} \cdot 100 = 4,94\%$$

(Número de ácido)

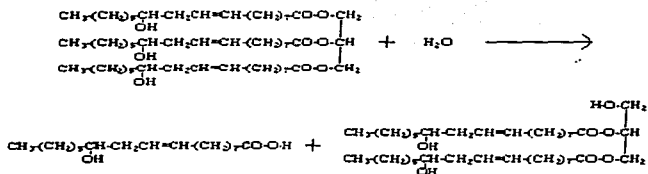
El coeficiente de variación es aproximadamente de 5%, esto quiere decir que la variabilidad de los datos experimentales para una misma muestra no repercute en el comportamiento observado del número de ácido y que durante el proceso, el cambio en una o dos unidades en el índice de acidez es significativo

Reacciones que aumentan la concentración de ácidos carboxílicos en el proceso de deshidratación

Hidrólisis

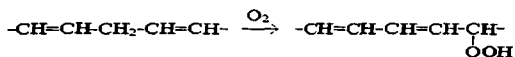
El número de ácido puede incrementarse por diversos mecanismos; de la deshidratación se genera triglicérido del ácido linoleico y agua, éste último

producto reacciona con los triglicéridos por hidrólisis y se produce una molécula de alcohol y ácido carboxílico.



Oxidación atmosférica

La oxidación se efectúa por tres mecanismos, acción bacteriana, oxidación e hidrólisis catalizada por enzimas y oxidación directa que es el ataque directo del oxígeno en el aire. Los compuestos polinsaturados de las grasas son los centros principales en donde se desarrolla la autooxidación. De este mecanismo se originan los compuestos llamados hidroperóxidos.

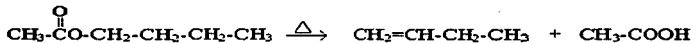


Algunos factores que favorecen la autooxidación son el calor, la luz y la presencia de algunos metales como cobre, hierro y cobalto. Los hidroperóxidos son generados por autooxidación, fotooxidación o ambos, estos mecanismos producen compuestos de descomposición como aldehídos saturados e insaturados, cetonas y ácidos carboxílicos.

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

Descomposición pirolítica

Después de haberse originado la reacción de esterificación se puede presentar la pirólisis en los ésteres recién formados. Cuando un éster carboxílico se calienta entre 240 y 400°C se forma como producto ácido carboxílico y un alqueno.



Un método para deshidratar el aceite de ricino (Proceso Scheiber), es la adición al aceite de ácidos carboxílicos de bajo peso molecular para que éstos reaccionen con los grupos OH por esterificación y posteriormente por pirólisis se obtengan las insaturaciones, los ácidos carboxílicos son extraídos por destilación. De esta manera, la pirólisis es otro mecanismo que se puede presentar durante el proceso de deshidratación.

6.1.3 Índice de refracción y refracción molar

La refracción molar de una sustancia es aproximadamente igual a la suma de las refracciones de los grupos electrónicos que se encuentran en ella. En la tabla 6.2 se presentan las refracciones de algunos grupos electrónicos.⁽¹⁰⁾

Tabla 6.2 Refracciones molares de algunos grupos electrónicos

Grupo	R cm ³
H-H	2.08
C-H	1.70
C-C	1.21
C=C	4.13
H-O-H	3.76
C-O-H	3.23
C-O-C	2.85
C=O	3.42

En base a las refracciones de los grupos electrónicos de esta tabla se obtienen las refracciones molares de las estructuras teóricas que se presentan durante la deshidratación.

Tabla 6.3 Refracción molar de compuestos presentes en la deshidratación

Estructura del Compuesto	Peso molecular	Refracción molar por contribución de grupos
$\begin{array}{c} \text{CH}_2(\text{CH}_2)_n\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_m\text{CO-O-CH}_2 \\ \text{CH}_2(\text{CH}_2)_n\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_m\text{CO-O-CH} \\ \text{CH}_2(\text{CH}_2)_n\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_m\text{CO-O-CH}_2 \end{array}$	933.39	273.32
$\begin{array}{c} \text{CH}_2(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH-CH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_m\text{CO-O-CH}_2 \\ \text{CH}_2(\text{CH}_2)_n\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_m\text{CO-O-CH} \\ \text{CH}_2(\text{CH}_2)_n\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_m\text{CO-O-CH}_2 \end{array}$	915.37	271.34
$\begin{array}{c} \text{CH}_2(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH-CH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_m\text{CO-O-CH}_2 \\ \text{CH}_2(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH-CH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_m\text{CO-O-CH} \\ \text{CH}_2(\text{CH}_2)_n\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_m\text{CO-O-CH}_2 \end{array}$	897.35	269.36
$\begin{array}{c} \text{CH}_2(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH-CH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_m\text{CO-O-CH}_2 \\ \text{CH}_2(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH-CH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_m\text{CO-O-CH} \\ \text{CH}_2(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH-CH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_m\text{CO-O-CH}_2 \end{array}$	879.33	267.38

La refracción molar en función del índice de refracción y el peso molecular es expresado con la ecuación de Lorentz. ⁽¹⁰⁾

$$\left(\frac{\eta^2 - 1}{\eta^2 + 2} \right) \frac{P.M.}{\rho} = R_D \quad 6.5$$

donde R_D = refracción molar

ρ = densidad

P.M. = peso molecular

η = índice de refracción

No se puede establecer con exactitud el valor de índice de refracción que se espera obtener en el proceso debido a que el aceite de ricino no es un componente químicamente puro, pero con los valores de densidad promedio de las especificaciones estándar de ASTM y peso molecular aproximado, para una deshidratación se puede calcular el intervalo en el índice de refracción durante la deshidratación.

Tabla 6.2 Cálculo de índice de refracción del aceite de ricino por refracción molar

Compuesto	Índice de refracción (calculado con ecuación de Lorentz)	Densidad (g/cm ³) ASTM	Peso molecular (aproximado) g/mol	Refracción molar por contribución de grupos	Volumen molar (cm ³ /mol)
Aceite original	1.4736	0.959	933.45	273.32	973.36
Aceite deshidratado	1.4782	0.932	879.41	267.38	944.08

Los índices de refracción del aceite de ricino original y deshidratado calculados por este método son valores menores a los reportados en ASTM, no obstante, el cambio en el índice de refracción calculado es prácticamente igual al obtenido con las especificaciones promedio estándar.

Calculado con Refracción molar

$$\Delta\eta = 1.4736 - 1.4782 = 0.0046$$

Calculado con especificaciones estándar

$$\Delta\eta = 1.4770 - 1.4815 = 0.0045$$

El índice de refracción en aceites y ácidos se incrementa conforme aumenta la cadena hidrocarbonada, así la polimerización contribuye a que el índice de refracción tenga valores mayores como se puede observar en el aceite de ricino polimerizado. Para el caso de los aceites y ácidos grasos otra característica que contribuye al aumento de índice de refracción son las insaturaciones y los dobles enlaces conjugados.⁽³⁾

6.1.4 Rotación específica

Es de esperarse, que la rotación específica, disminuya a lo largo del proceso de deshidratación debido a que los ácidos 9,11 y 9,12 *linoleico* son productos aquirales, sin embargo, la polimerización (formación de estóolidos) es un mecanismo alterno a la deshidratación en el cual la rotación específica aumenta de +7.15 (que es la rotación específica del ácido ricinoleico a 25°C) a un valor de +25.5, si el aceite de ricino reacciona por este mecanismo de esterificación, se obtienen productos de mayor rotación específica al aceite original.⁽¹⁵⁾

6.1.5 Viscosidad cinemática

El aceite de ricino es de mayor viscosidad que otros aceites por su alto contenido en ácido ricinoleico, el cual contiene grupos hidroxilo que forman puentes de hidrógeno con el resto de las moléculas de triglicéridos. Al ser deshidratado el aceite disminuyen la solubilidad en alcohol y la viscosidad cinemática. Si el aceite de ricino polimeriza, la viscosidad cinemática se ve incrementada, de esta manera, la solubilidad y la viscosidad cinemática son propiedades que cambian a medida que son eliminados los grupos hidroxilo y son indicadores del proceso de deshidratación.⁽³⁾

6.1.6 Espectroscopia por infrarrojo

El espectro por infrarrojo ayuda a conocer la estructura de un compuesto nuevo porque indica los grupos funcionales que se encuentran en una molécula. Un grupo de átomos específico absorbe luz de frecuencias determinadas, que son prácticamente las mismas de un compuesto a otro⁽²⁰⁾. Para determinar un espectro

infrarrojo se debe considerar que ciertas bandas pueden estar traslapadas por otras. La banda de absorción de un grupo en particular puede desplazarse por varias características estructurales y se puede confundir con una banda de un grupo totalmente diferente. En el presente trabajo se reconocen algunas de las bandas de absorción más notorias del espectro por infrarrojo del aceite de ricino. Las bandas características que cambian durante la deshidratación son la banda del grupo de los alcoholes (3200 a 3550 cm^{-1}) y dobles enlaces (alquenos trans entre 960 y 975 cm^{-1}). Algunas otras bandas (grupo carbonilo, metilo y metileno) se debe observar su comportamiento por la presencia de reacciones en competencia.

6.1.7 Producción de agua

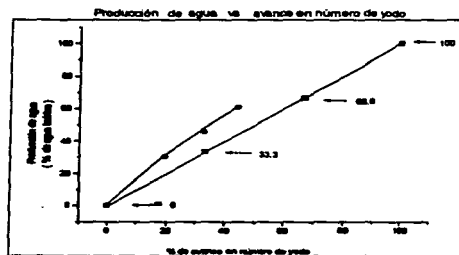
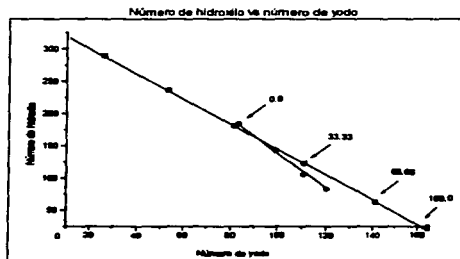
En una gráfica *producción de agua vs número de yodo*, si los puntos experimentales están por arriba de la línea de operación, significa que es mayor la cantidad de agua experimental a la teórica, esto se debe a que se produce agua por deshidratación y esterificación. Por otro lado, si los puntos experimentales están por debajo de la línea de operación, es menor la cantidad de agua experimental a la teórica, esto implica que las moléculas de agua generadas por la deshidratación reaccionan con las moléculas de triglicéridos por hidrólisis.

6.2 Análisis de los parámetros en cada una de las corridas

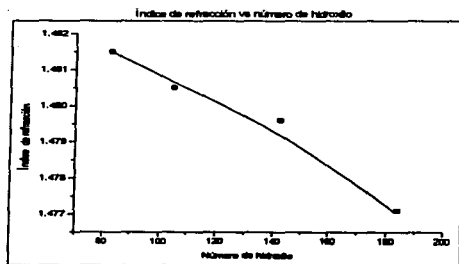
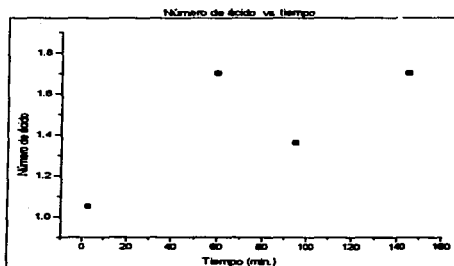
Los mecanismos de reacción que compiten con la deshidratación influyen en los indicadores utilizados para la construcción de las líneas de operación teóricas (número de yodo, número de ácido y número de hidroxilo). La viscosidad cinemática y el índice de refracción son parámetros útiles para evaluar la reacción de deshidratación. Al ser comparados con el comportamiento observado en las gráficas de *número de hidroxilo vs número de yodo*, se puede determinar los mecanismos de reacción que intervinieron en el proceso. Se describe el comportamiento de estos parámetros para lo cual se emplean gráficas. A continuación se discuten las condiciones de operación de cada una de las corridas, las cuales difieren en temperatura de operación, tipo de catalizador y/o concentración del catalizador, se utilizan gráficas de todos los parámetros hasta este momento mencionados (número de yodo, ácido e hidroxilo, índice de refracción, viscosidad cinemática, rotación específica y espectroscopia por infrarrojo).

Catalizador A 0.5%

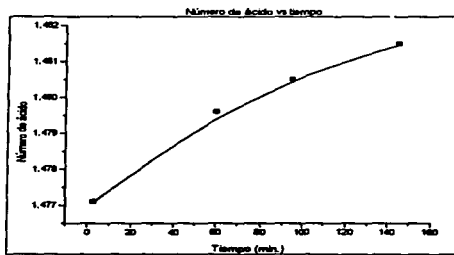
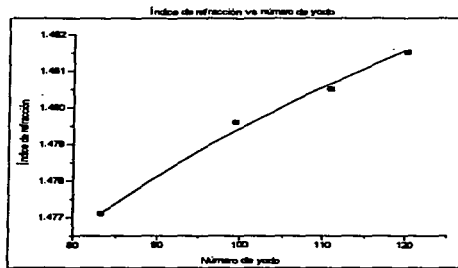
Con el *catalizador A 0.5%*, los puntos experimentales siguen un comportamiento similar al teórico. Antes del segundo punto experimental la deshidratación se desarrolla de manera satisfactoria (figura 6.1.1). La segunda muestra de aceite en esta reacción es la que presenta el mayor cambio en número de ácido (figura 6.1.3.), sin embargo el incremento en el número de ácido en esta prueba, es el menor comparado con el resto de las corridas. En la primera parte del proceso se presenta el mayor incremento en índice de refracción. En la deshidratación y polimerización (formación de estólidos), el número de hidroxilo disminuye. De la polimerización resultan productos con mayor índice de refracción que los productos de una deshidratación. La deshidratación y polimerización son mecanismos que reaccionan al inicio del proceso con mayor rapidez, esto provoca el aumento en índice de refracción.



Figuras 6.1.1-6.1.2 Catalizador A 0.5%



Figuras 6.1.3-6.1.4 Catalizador A 0.596

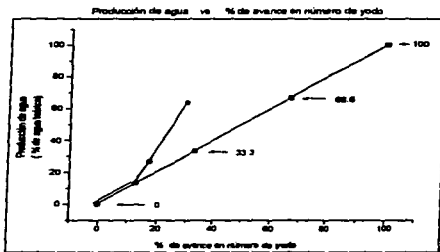
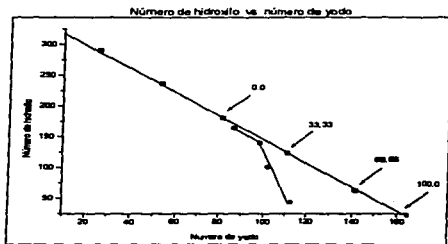


Figuras 6.1.5-6.1.6 Catalizador A 0.5%

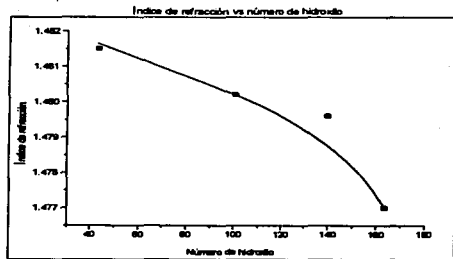
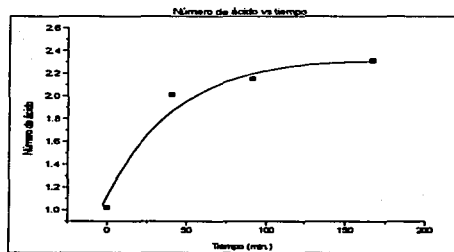
Catalizador A 0.5% + alcohol de alto peso molecular 2.1%

En la primera parte del proceso con el *catalizador A 0.5% + alcohol de alto peso molecular 2.1%*, la deshidratación sigue el mismo comportamiento que las líneas de operación teóricas (figuras 6.2.1-6.2.2). El alcohol se adiciona con el propósito de que reaccione con los ácidos grasos libres, sin embargo puede reaccionar directamente con los triglicéridos por alcoholólisis. Debido a reacciones de alcoholólisis, pirólisis e hidrólisis el número de ácido no disminuye (figura 6.2.3).

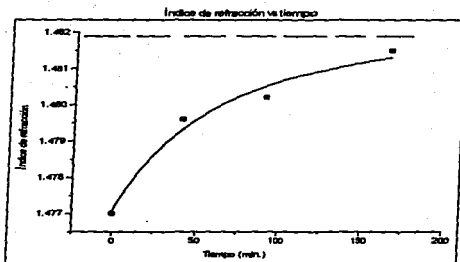
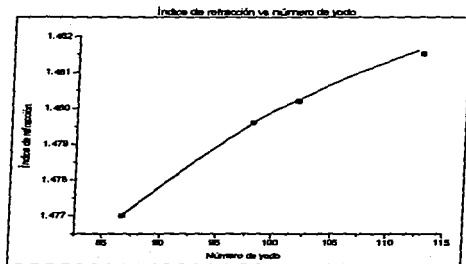
Esta corrida resulta atractiva al inicio de la reacción, posteriormente existe una desviación en las líneas de operación mayor a la que se observa con el *catalizador A 0.5%*, una consecuencia de esto es que el alcohol se adicionó en exceso con respecto a la concentración calculada de ácidos grasos, esto provocó que el alcohol además de reaccionar con los ácidos reaccionara directamente con los triglicéridos. El índice de refracción en las primeras muestras aumenta rápidamente con respecto al tiempo, número de hidroxilo y número de yodo, la deshidratación y sus mecanismos en competencia reaccionan con mayor rapidez en la primera parte del proceso.(figuras 6.2.4-6.2.6).



Figuras 6.2.1-6.2.2 Catalizador A 0,5% - alcohol de alto peso molecular 2.1%



Figuras 6.2.3-6.2.4 Catalizador A 0.59% + alcohol de alto peso molecular 2.19%

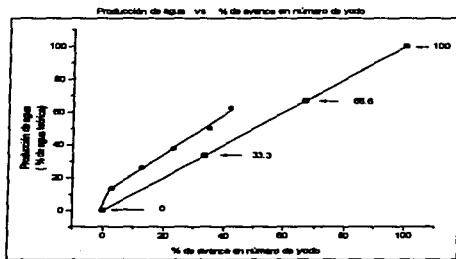
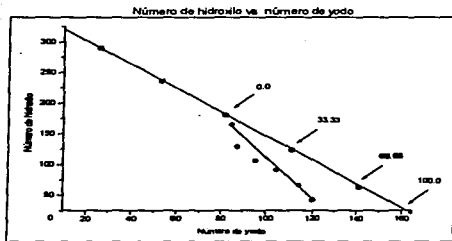


Figuras 6.2.5-6.2.6 Catalizador A 0.59% + alcohol de alto peso molecular 2.19%

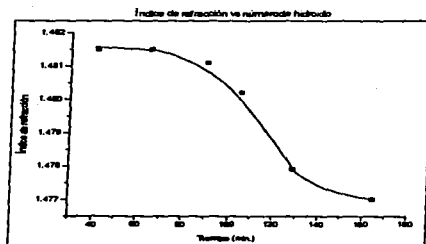
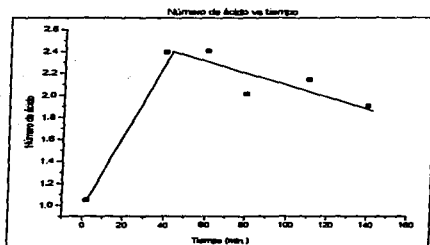
Catalizador A 0.8% y Catalizador A 0.8% + antioxidante II 0.1%

Con el *catalizador A 0.8%*, el número de ácido presenta un máximo. Los ácidos grasos libres generados inicialmente por pirólisis e hidrólisis, reaccionan con los grupos OH del triglicérido principal, a esto se debe que el índice de acidez disminuya en la parte final del proceso. El índice de refracción en la primera parte de esta corrida, aumenta rápidamente con respecto al índice de yodo, número de hidroxilo y tiempo, en la parte final continua el avance en insaturaciones y eliminación de grupos OH pero no así en el índice de refracción. Es en la parte inicial del proceso en donde las líneas de operación experimentales se desvían respecto a las teóricas (figuras 6.3.1-6.3.2). La deshidratación y esterificación son mecanismos que compiten principalmente al inicio del proceso, consecuencia de esto es que el índice de refracción se incrementa a una mayor rapidez.

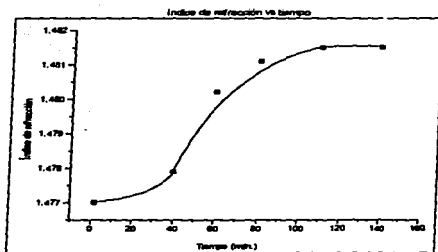
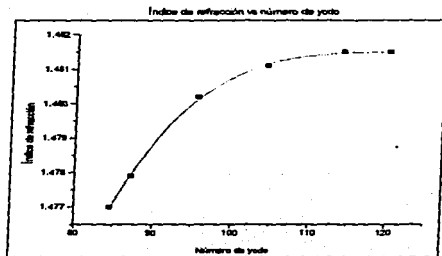
En el proceso de deshidratación desarrollado con el *catalizador A 0.8% + el antioxidante II 0.1%*, los puntos experimentales de las gráficas de número de hidroxilo vs número de yodo y agua vs número de yodo presentan un comportamiento similar a la deshidratación efectuada con el *catalizador A 0.8%*, pero no así con el número de ácido e índice de refracción. El índice de acidez aumenta a lo largo de todo el proceso, bajo estas condiciones de operación, la deshidratación se efectúa sin cambios drásticos entre cada una de las muestras en índice de refracción (figuras 6.4.4-6.4.6), en este aspecto con el *catalizador A 0.8% + el antioxidante II 0.1%*, el proceso se desarrolla mejor comparado con el *catalizador A 0.8%*. La deshidratación puede continuarse en avance de número de yodo y eliminación de grupos OH, debido al comportamiento lineal del índice de refracción con estos indicadores.



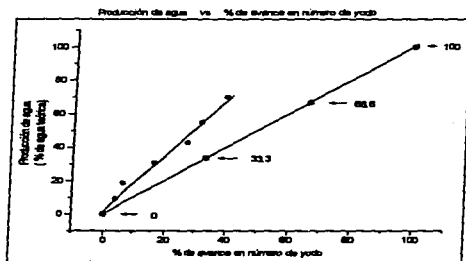
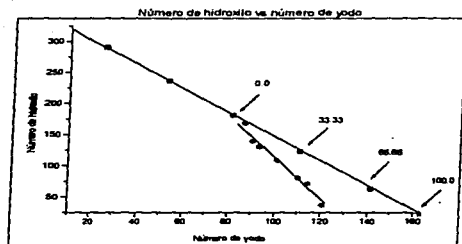
Figuras 6.3.1-6.3.2 Catalizador A 0.896



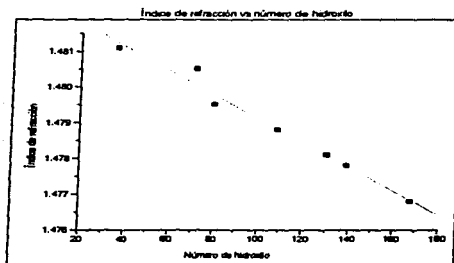
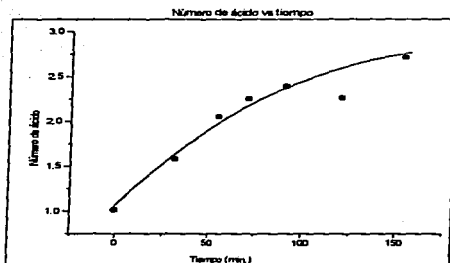
Figuras 6.3.3-6.3.4 Catalizador A 0.8%



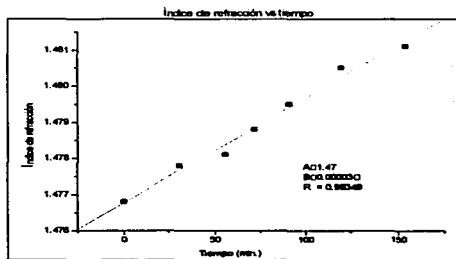
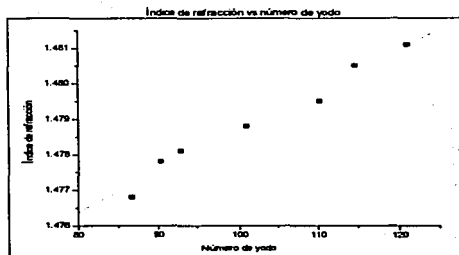
Figuras 6.3.5-6.3.6 Catalizador A 0.8%



Figuras 6.4.1-6.4.2 Catalizador A 0.8% + antioxidante II 0.1%



Figuras 6.4.3-6.4.4 *Catalizador A 0.8% + antioxidante II 0.1%*

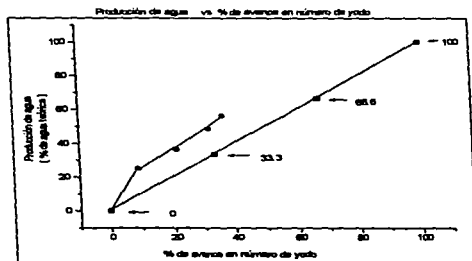


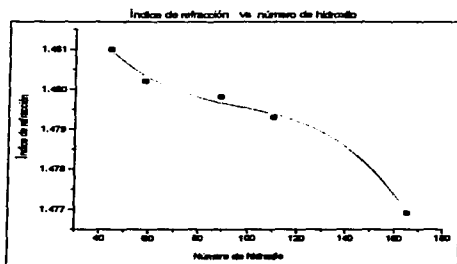
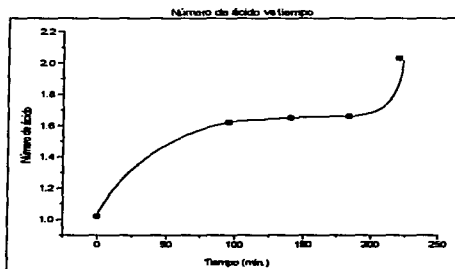
Figuras 6.4.5-6.4.6 Catalizador A 0.8% + antioxidante II 0.1%

Catalizador A 0.5% "

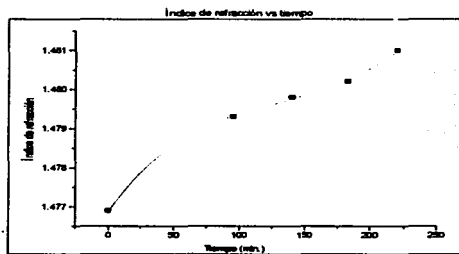
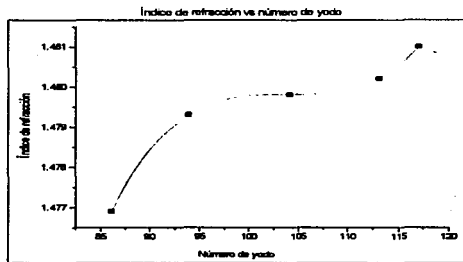
Con el *catalizador A 0.5%* a una temperatura de 205°C, el número de ácido y el índice de refracción se incrementan rápidamente en la parte inicial de esta corrida (figuras 6.5.3-6.5.6). La viscosidad cinemática de igual forma decrece básicamente durante los primeros puntos experimentales (figuras 6.5.7-6.5.9). El índice de refracción y el número de ácido después de incrementarse en el primer punto experimental permanecen prácticamente constantes y es en la última muestra donde se alcanza el valor máximo de estos parámetros (figuras 6.5.3-6.5.6). El índice de yodo y número de hidroxilo avanzan sin observarse incremento en el índice de refracción, pero al final del proceso el índice de refracción crece y son el número de yodo e hidroxilo los que permanecen constantes, esto se debe a que después de que en el proceso no se obtienen insaturaciones, el índice de refracción comienza a aumentar por reacciones de polimerización, mecanismos que se presentaron al inicio de esta corrida.

La polimerización (formación de estóolidos) es un mecanismo que prevalece sobre otros mecanismos indeseables como la hidrólisis y polimerización carbocatiónica, por esta razón la rotación específica aumenta durante todo el proceso, (figura 6.5.10). Si la esterificación prevalece sobre la hidrólisis es de esperarse que el número de ácido decrezca durante el proceso, sin embargo existen otros mecanismos que provocan el aumento en concentración de ácidos grasos como son la pirólisis y la descomposición (oxidación).

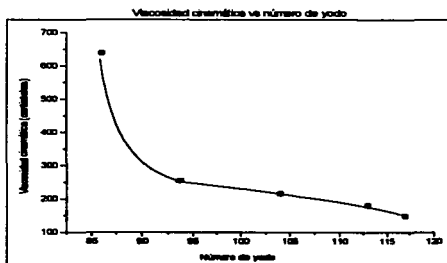
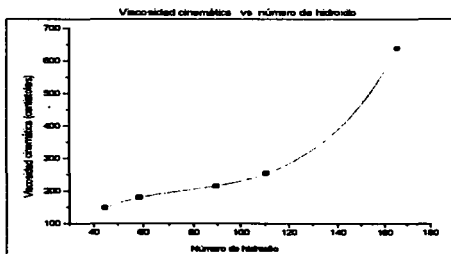
Figuras 6.5.1-6.5.2 Catalizador A 0.5%¹⁰



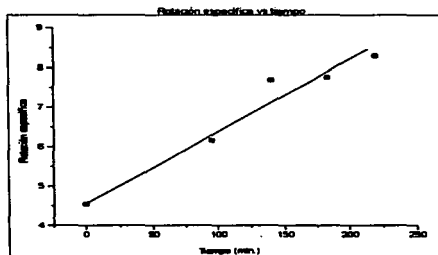
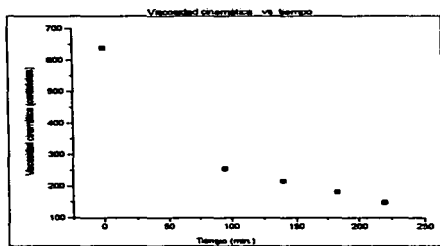
Figuras 6.5.3-6.5.4 Catalizador A 0.5%**



Figuras 6.5.5-6.5.6 Catalizador A 0.5%*



Figuras 6.5.7-6.5.8 Catalizador A 0.5%*

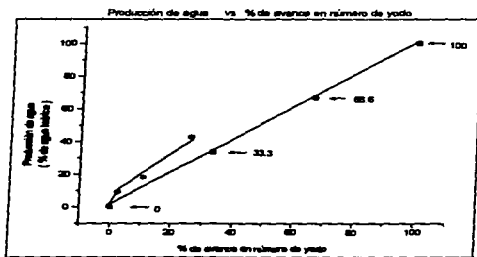
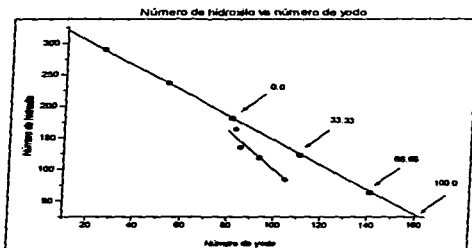


Figuras 6.5.9-6.5.10 Catalizador A 0.5%

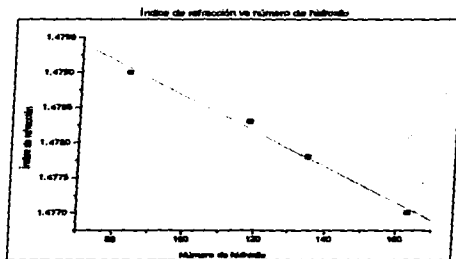
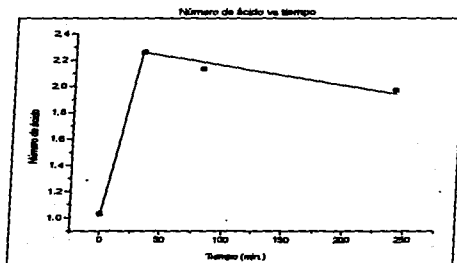
Catalizador A 0.5% + antioxidante I 0.25%

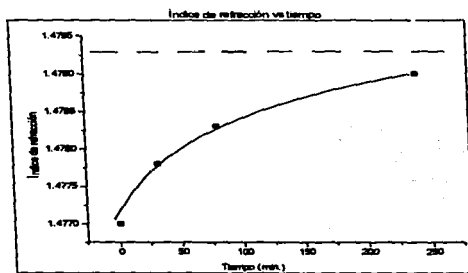
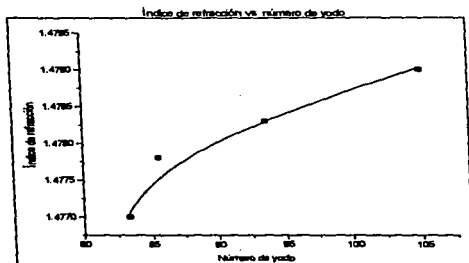
Con el *catalizador A 0.5% + antioxidante I 0.25%*, el proceso se desarrolla en mayor tiempo comparado con el *catalizador A 0.5%*. En estas condiciones de operación el aceite no se deshidrata de manera conveniente de acuerdo a lo observado en el proceso con el *catalizador A 0.5%* (líneas de operación teóricas, figuras 6.6.1-6.6.2).

El índice de acidez presenta un máximo, los ácidos carboxílicos generados, reaccionan por esterificación con los triglicéridos del ácido ricinoleico. El índice de refracción vs número de hidroxilo presenta un comportamiento lineal debido a que durante todo el proceso se pierden grupos OH por deshidratación y polimerización, por el contrario el índice de yodo únicamente aumenta por deshidratación y pirólisis de ésteres. El antioxidante I es un compuesto que a bajas concentraciones funciona adecuadamente, pero puede reaccionar con el grupo carbonilo si es manejado a altas concentraciones.



Figuras 6.6.1-6.6.2 Catalizador A 0.5% + antioxidante I 0.25%

Figuras 6.6.3-6.6.4 *Catalizador A 0.5%* + *antioxidante I 0.25%*

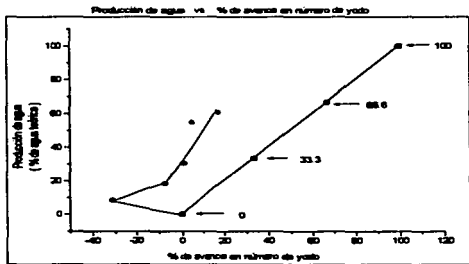
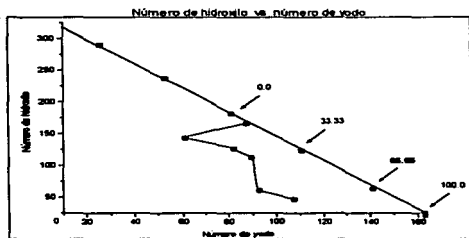


Figuras 6.6.5-6.6.6 Catalizador A 0.5% + antioxidante I 0.25%

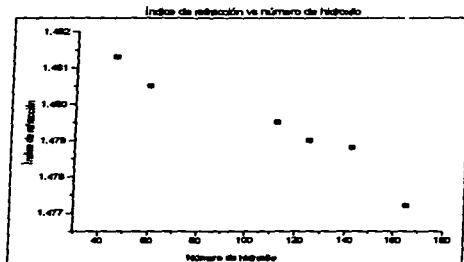
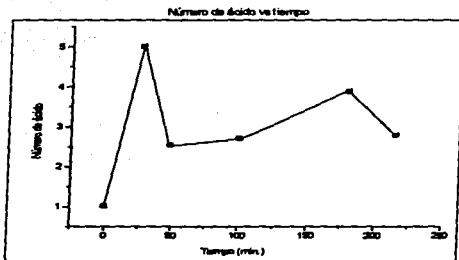
Catalizador F 1% + Catalizador H 0.5% y Catalizador C 0.5%

En las corridas con el *catalizador H 0.5% + el catalizador F 1% y el catalizador C 0.5%*, los índices de yodo e hidroxilo disminuyen durante una parte del proceso (aspecto que no se presenta con las condiciones de operación anteriores) esto ocurre por un mecanismo de polimerización carbocatiónica, además de estar involucradas otras reacciones indeseables. En las figuras correspondientes a número de ácido vs tiempo (figuras 6.7.3-6.8.3), el número de ácido del segundo punto experimental se incrementa a un valor máximo y corresponde a la muestra en la que el índice de yodo e hidroxilo tienen un valor menor al obtenido con el aceite original. Así, estos catalizadores provocan que en la primera parte del proceso la hidrólisis compita directamente con la deshidratación y otros mecanismos de polimerización. Hasta este momento, los cambios que se observan en las gráficas de número de ácido vs tiempo, influyen de manera importante en el resto de los indicadores.

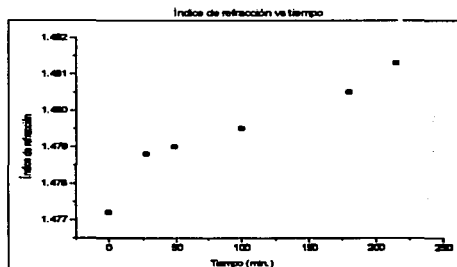
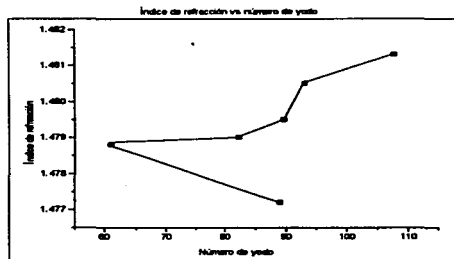
En estos procesos, el índice de yodo e hidroxilo decrecen (líneas de operación teóricas figuras 6.7.1-6.7.2 y 6.8.1-6.8.2) por reacciones de polimerización. El cobre, el hierro y el cobalto son metales oxidantes que influye en la degradación del aceite y el aumento en la concentración de ácidos grasos. La polimerización carbocatiónica y esterificación son los mecanismos a través de los cuales los índices de hidroxilo y yodo disminuyen.



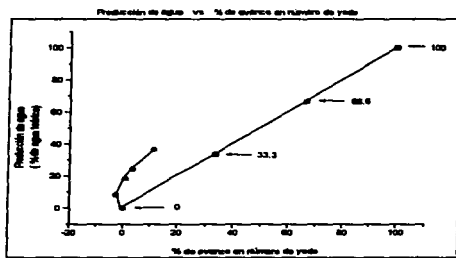
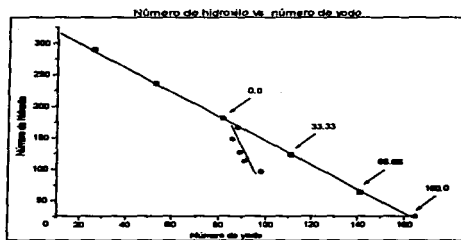
Figuras 6.7.1-6.7.2. Catalizador F 19% + catalizador H 0.59%



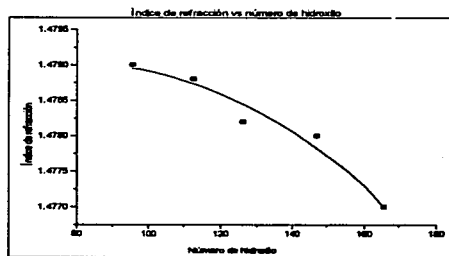
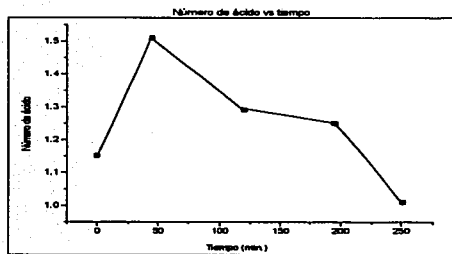
Figuras 6.7.3-6.7.4 Catalizador F 1% + catalizador H 0.5%



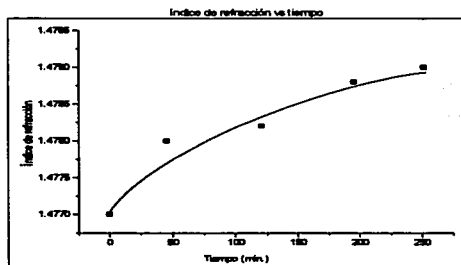
Figuras 6.7.5-6.7.6 Catalizador F 1% + catalizador H 0.5%



Figuras 6.8.1-6.8.2 Catalizador C 0.5%



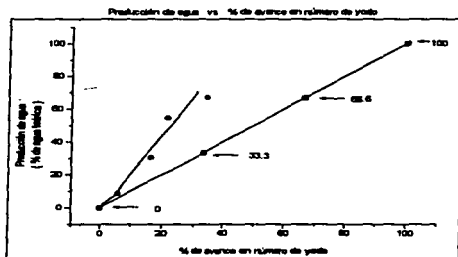
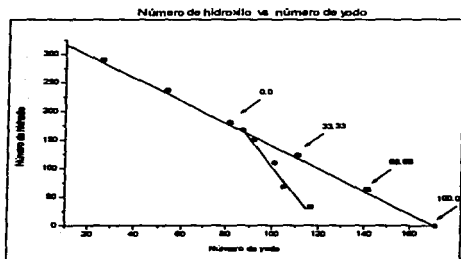
Figuras 6.8.3-6.8.4 Catalizador C 0.5%



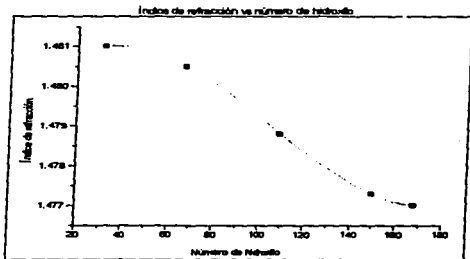
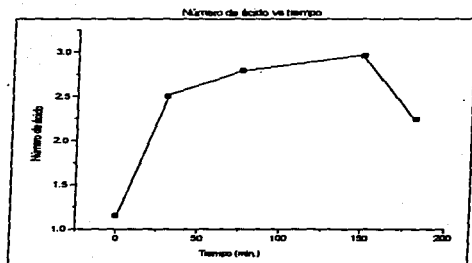
Figuras 6.8.5-6.8.6 Catalizador C 0.5%

Catalizador D 0.5% y Catalizador E 1%

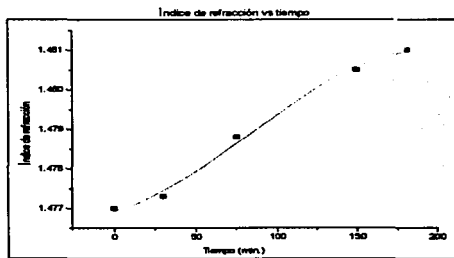
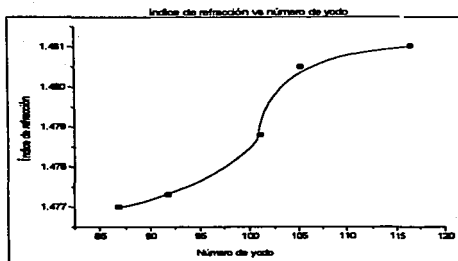
Con el *catalizador D 0.5%* y el *catalizador E 1%*, en sus gráficas referentes a índice de acidez, el número de ácido presenta un máximo, los ácidos grasos libres producidos por hidrólisis y pirólisis de ésteres reaccionan con los grupos hidroxilo del triglicérido principal del aceite. Las reacciones con los *catalizadores D y E*, no resultaron convenientes para la deshidratación por la relación al trayecto que siguen los valores experimentales de los teóricos. El *catalizador E*, es un catalizador con el cual el proceso de deshidratación se efectúa en mayor tiempo. Esto provoca que el aceite esté expuesto por periodos largos a altas temperaturas y se presenten mecanismos de oxidación y polimerización. El índice de refracción es función lineal del número de hidroxilo y tiempo, pero no del índice de yodo, (figura 6.10.5). El índice de hidroxilo disminuye linealmente porque la esterificación es un mecanismo que compete con la deshidratación durante todo el proceso.

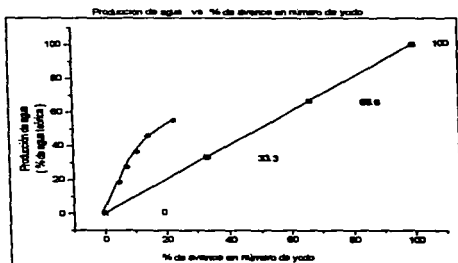
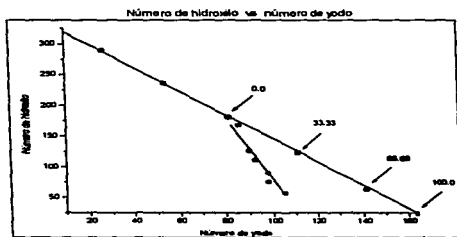


Figuras 6.9.1-6.9.2 Catalizador D 0.5%

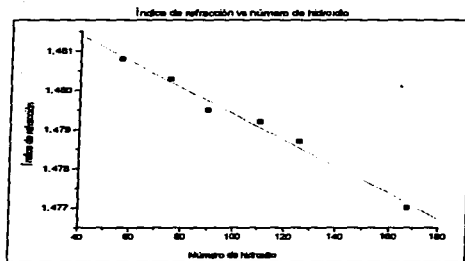
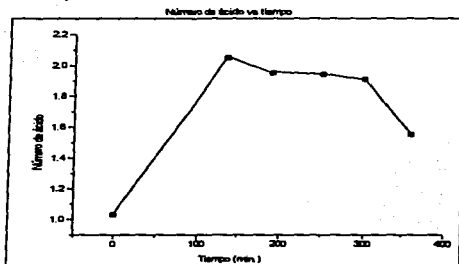


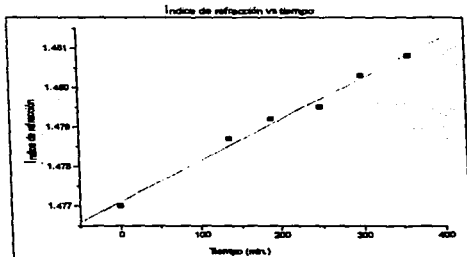
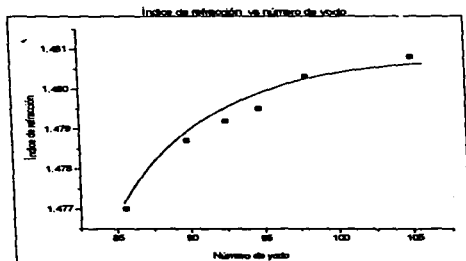
Figuras 6.9.3-6.9.4 Catalizador D 0.5%

Figuras 6.9.5-6.9.6 *Catalizador D 0.596*



Figuras 6.10.1-6.10.2 Catalizador E 1%

Figuras 6.10.3-6.10.4 Catalizador E 1%
Figuras 6.10.3-6.10.4 Catalizador E 1%

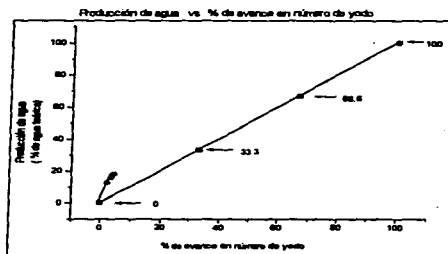
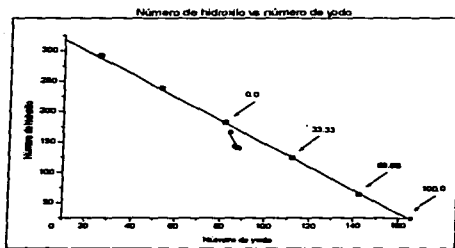


Figuras 6.10.5-6.10.6 Catalizador E 196

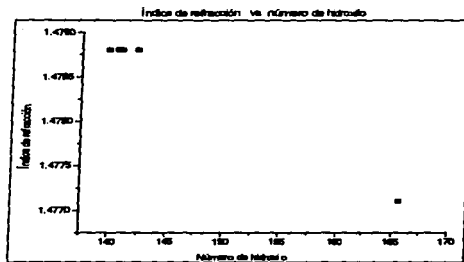
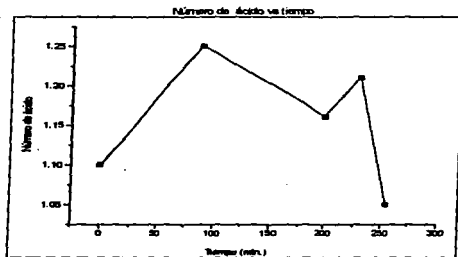
Catalizador F 0.5% y Catalizador G 0.5%

En el proceso de deshidratación con el *catalizador F 0.5%*, no se observa un avance en insaturaciones como en el resto de los catalizadores. Según los datos experimentales, la deshidratación y polimerización son mecanismos que compitieron en este proceso. La viscosidad presenta un mínimo, el aceite se deshidrata y después polimeriza, como consecuencia la viscosidad disminuye por pérdida de grupos hidroxilo y después aumenta por polimerización. La rotación específica se incrementa en todo el proceso a causa de la formación de estóridos (figura 6.11.10). Con el índice de acidez, se comprueba este comportamiento, los ácidos grasos generados por hidrólisis, reaccionan por esterificación con los grupos hidroxilo, así el número de ácido presenta un máximo (figura 6.11.3).

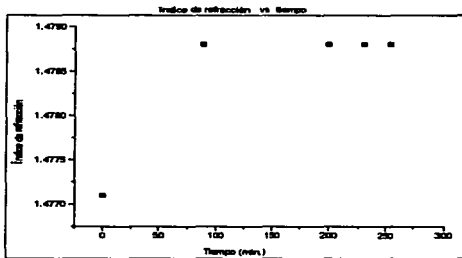
El proceso de deshidratación con *el catalizador G 0.5%*, no resulta conveniente por la relación de los puntos experimentales con los teóricos (figuras 6.12.1-6.12.2). El índice de acidez presenta un máximo, este número de ácido corresponde a uno de los mayores obtenidos en relación a todos los procesos hasta aquí discutidos. El producto final, a diferencia del resto de las condiciones de operación, tiene un color oscuro. Pese a que las características finales del aceite no hacen aceptable al *compuesto G* como catalizador, la viscosidad cinemática disminuye a lo largo de todo el proceso, esto indica que la deshidratación es el mecanismo principalmente favorecido, pero aún están presentes otras reacciones que afectan el número de ácido y el color del aceite.



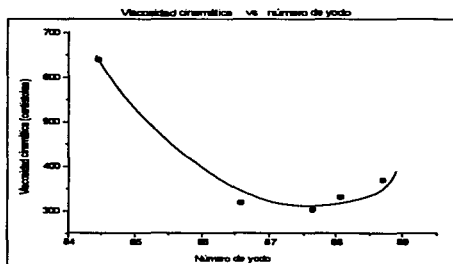
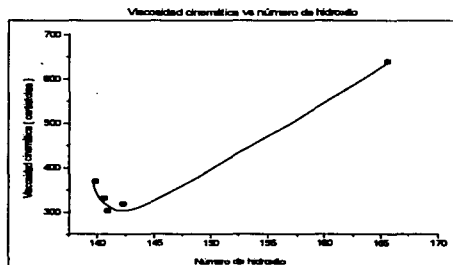
Figuras 6.11.1-6.11.2. Catalizador F 0.5%



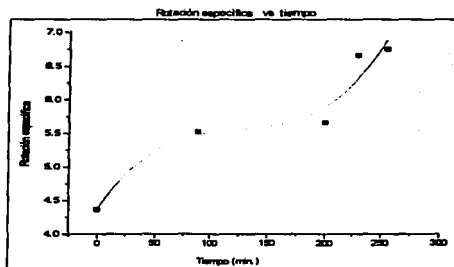
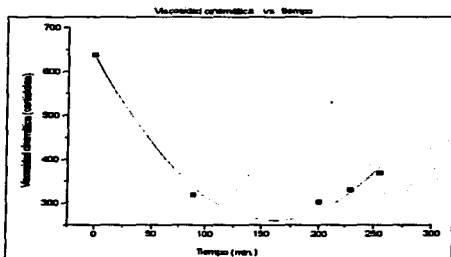
Figuras 6.11.3-6.11.4 Catalizador F 0.5%

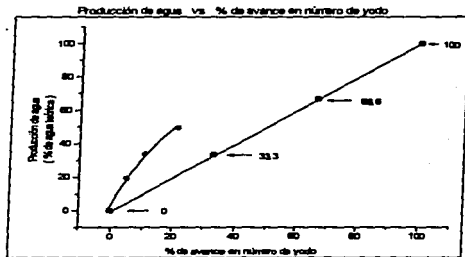
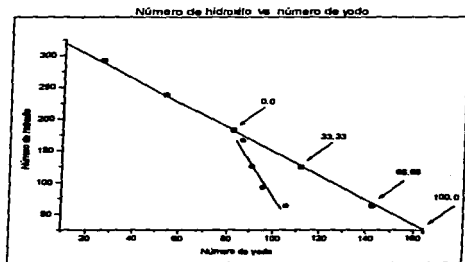


Figuras 6.11.5-6.11.6 Catalizador F 0.596

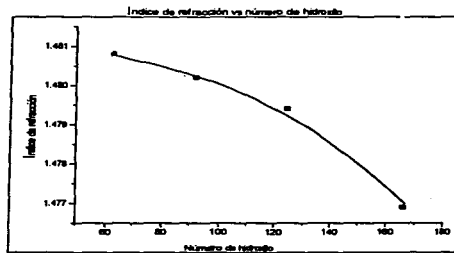
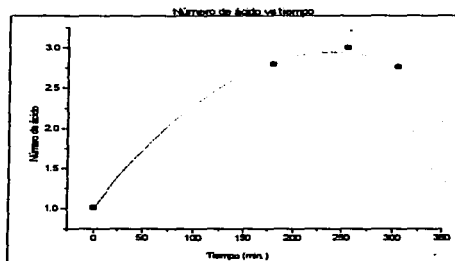


Figuras 6.11.7-6.11.8 Catalizador F 0.5%

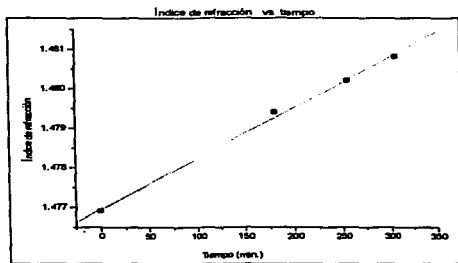
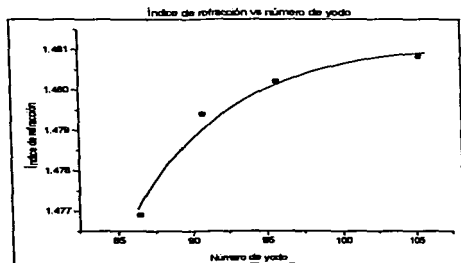
Figuras 6.11.9-6.11.10 Catalizador F 0.5%*6*



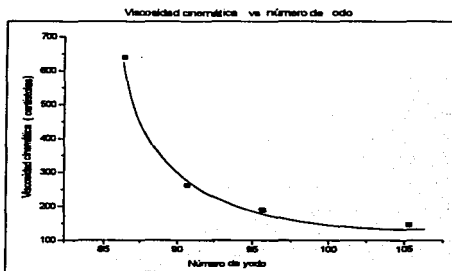
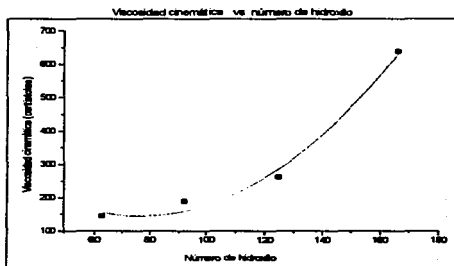
Figuras 6.12.1-6.12.2. Catalizador G 0.596



Figuras 6.12.3-6.12.4 Catalizador G 0.596



Figuras 6.12.5-6.12.6 Catalizador G 0.5%



Figuras 6.12.7-6.12.8 Catalizador G 0.5%

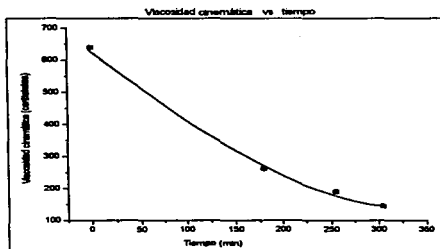


Figura 6.12.9 *Catalizador G 0.5%*

6.3 Selección de las condiciones óptimas para el proceso de deshidratación

Las determinaciones de mayor importancia son el número de yodo e hidroxilo, porque nos indican que tanto se desvía el proceso experimental del teórico. En la tabla 6.1 se muestran las diferencias entre la pendiente teórica y experimental (calculada con el modelo de regresión lineal) de las gráficas de número de hidroxilo contra número de yodo, así como los porcentajes de avance en número de hidroxilo, agua teórica y número de yodo con las siguientes ecuaciones:

$$\% \text{ de eliminación en grupos hidroxilo} = \frac{\text{NOH}_{(\text{Inicial})} - \text{NOH}_{(\text{Final})}}{\text{NOH}_{(\text{Inicial})}} \times (100) \quad 6.6$$

$$\% \text{ de avance en número de yodo} = \frac{\text{NI}_{(\text{Final})} - \text{NI}_{(\text{Inicial})}}{\text{NI}_{(\text{Inicial})}} \times (100) \quad 6.7$$

$$\% \text{ de aguatónica colectada} = \frac{(\text{Masa de aceite en g}) (54)}{\text{agua colectada ml.} \times (933.39)} \times (100) \quad 6.8$$

Número de gramos de agua en una mol de triglicérido = 54

Peso molecular del triglicérido del ácido ricinoleico g/mol = 933.39

Tabla 6.1 % de agua colectada, número de hidroxilo y número de yodo en las reacciones de deshidratación

Componente	% de eliminación de grupos hidroxilo	% de avance en número de yodo	% de agua colectada	Diferencia en pérdidas teórica y experimental	Temperatura (°C)	Color
Catalizador A 0.5 %	34.76	44.27	60.90	0.8	218	claro
Catalizador A 0.5 % + antioxidante I 0.25 %	48.94	26.03	42.63	1.31	220	claro
Catalizador A 0.8 %	74.87	42.04	62.12	1.01	220	claro
Catalizador A 0.5 % + alcohol de alto peso molecular 2.1 %	73.38	39.61	70.04	2.74	220	claro
Catalizador A 0.8 %, + antioxidante II 0.1 %	78.03	39.61	70.04	1.40	213	claro
Catalizador F 1% + catalizador H 1.5 %	72.07	21.22	60.90	---	213	oscuro
Catalizador C 0.5 %	72.07	21.23	60.90	2.90	213	oscuro
Catalizador D 0.5 %	80.92	34.36	66.99	2.89	213	claro
Catalizador E 1 %	66.23	22.77	54.81	3.69	203	claro
Catalizador F 0.5 %	13.64	3.02	24.36	---	203	claro
Catalizador G 0.5 %	63.69	21.86	66.99	3.29	207	oscuro
Catalizador A 0.5 %* +	74.18	36.08	76.12	1.63	203	claro

* Temperatura de operación = 205°C

Tabla 6.2. Condiciones de operación de la reacción de deshidratación

Compuesto	Temperatura (° C)	Volumen de solvente utilizado (ml.)	Volumen de solvente recuperado (ml.)	Masa de aceite (g.)	Tiempo de reacción (hrs.)
Catalizador A 0.5 %	218	45	20	283.5	2.5
Catalizador A 0.5 % + antioxidante I 0.25 %	220	55	22	283.5	4.0
Catalizador A 0.8 %	220	55	34	283.5	2.5
Catalizador A 0.5 % + alcohol de alto peso molecular 2.1 %	220	45	22	283.5	3.0
Catalizador A 0.8 % + antioxidante II 0.1 %	215	45	15	285	2.6
Catalizador F 1.0 % + catalizador H 0.5 %	215	70	42	284.5	3.6
Catalizador C 0.5 %	215	50	20	284.5	4.2
Catalizador D 0.5 %	215	50	20	284.5	3.0
Catalizador E 1%.	205	55	20	284.5	6.0
Catalizador F 0.5 %	205	60	24	382.8	4.2
Catalizador G 0.5 %	207	60	32	382.8	5.1
Catalizador A 0.5 %**	205	60	21	382.8	3.6

** Temperatura de operación = 205°C

En casi todas las reacciones, el porcentaje de agua teórica colectada es menor que el porcentaje en eliminación de grupos hidroxilo. El agua es producto de las reacciones de deshidratación y esterificación, pero la esterificación genera compuestos de mayor peso molecular y con valores menores en número de hidroxilo. El compuesto A es el catalizador en el que la diferencia entre las pendientes teórica y experimental es menor. A concentraciones mayores de 0.5% la desviación es mayor. Con la adición del alcohol de alto peso molecular (con el propósito de que éste reaccionara con los ácidos libres) se obtuvieron resultados satisfactorios al inicio de la reacción, posteriormente el alcohol reaccionó con los triglicéridos por alcoholisis. Efectuar el proceso a temperaturas menores de 220° C provoca que la reacción se desarrolle en mayor tiempo y con una mayor desviación con respecto a la recta de operación. Esto se puede apreciar en la reacción con el catalizador A 0.5% de concentración y a una temperatura de 205° C.

A continuación se presentan algunas especificaciones estándar ASTM del aceite de ricino deshidratado comparadas con las características del producto final de las reacciones en las que mejor se desarrolló el proceso en el presente trabajo.

Tabla 6.3 Comparación de las características del producto final obtenido con las especificaciones del aceite de ricino deshidratado norma 961-88 de ASTM

Propiedad	Catalizador A 0.5 %	Catalizador A 0.8%	Catalizador A 0.8 % + antioxidante II 0.1%	Catalizador A 0.5%***	Aceite de ricino deshidratado ASTM
Viscosidad (Gardner-Holdt)	----	----	----	F-G	F-B
Número de ácido	1.70	1.90	2.26	2.03	6
Número de yodo (Wijs)	120.19	120.25	121.03	117.14	125-145
Tiempo de reacción	2.5	2.5	2.6	3.6	2.5
Índice de refracción a 25° C	1.4815	1.4815	1.4811	1.4810	1.4805-1.4825

***Temperatura de operación = 205° C

6.4 Reacciones que intervienen en el proceso de deshidratación

Las reacciones en competencia que se presentan durante la deshidratación son: hidrólisis, esterificación, polimerización carbocatiónica, pirólisis y oxidación. La esterificación es el mecanismo que compite principalmente con la deshidratación. La producción de agua generada experimentalmente, es mayor a la calculada teóricamente (agua teórica vs agua experimental) el exceso de agua, en relación al agua esperada por deshidratación, es resultado de las reacciones de esterificación.

Con la presencia de estos mecanismos es de esperarse que el índice de acidez disminuya, no obstante, la concentración de ácidos grasos al final de la mayoría de los procesos es mayor que la concentración de ácidos del aceite original, esto

se debe a que el aceite al ser deshidratado genera agua que reacciona con los triglicéridos por hidrólisis. Como consecuencia se producen ácidos y alcoholes. Los ácidos reaccionan por esterificación, de esta reacción se producen ésteres y agua, los ésteres recién formados pueden pirolizar para generar insaturaciones y ácidos carboxílicos que vuelven a esterificar. Otro mecanismo que influye en el número de ácido es la oxidación, la degradación del aceite provoca la formación de compuestos como aldehídos, cetonas y ácidos carboxílicos, de esta manera la concentración de ácidos aumenta por hidrólisis, pirólisis de ésteres y oxidación. En las diferentes reacciones, el índice de yodo aumenta lentamente en función de los grupos OH eliminados, aunque el número de insaturaciones se incrementa por deshidratación y pirólisis de ésteres, la polimerización carbocatiónica provoca que disminuya el índice de yodo e hidroxilo.

La deshidratación es la reacción que preferentemente se ve favorecida, esta característica se puede observar con el decremento en viscosidad (excepto con el catalizador *F*). En los espectros de infrarrojo que se encuentran en el anexo II (correspondientes a la reacción con el catalizador *A*, con temperatura de operación de 205°C), el área que ocupa la banda de hidroxilo desaparece conforme avanza la reacción y aparece la banda de dobles enlaces, en esta corrida el aceite no es severamente afectado por reacciones de polimerización porque las bandas correspondientes a los grupos funcionales carbonilo, metilo y metileno permanecen prácticamente sin cambio en relación al espectro del aceite de ricino original sin deshidratar.

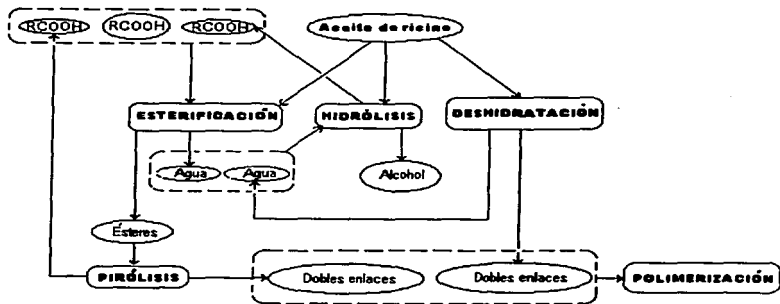


Figura 6.13 Reacciones presentes en el proceso de deshidratación

Conclusiones

Mediante el índice de yodo, número de hidroxilo y número de ácido, se construye la línea de operación experimental del proceso de deshidratación del aceite de ricino y se compara con la línea de operación teórica. La comparación de la línea de operación con la experimental se utiliza para determinar que reacciones compiten con la deshidratación. Las reacciones de esterificación, polimerización e hidrólisis son mecanismos que se presentan en el proceso. Si el aceite de ricino reacciona por hidrólisis, los puntos experimentales están por arriba de la línea de operación teórica. Por lo contrario, los puntos experimentales están por debajo de la línea de operación si el aceite reacciona por esterificación y/o polimerización. Con los índices de yodo, hidroxilo y ácido en función del tiempo, se estudió la cinética de la reacción de deshidratación del aceite de ricino, se aproxima a una reacción de primer orden en la mayoría de las corridas.

Además de los números de yodo e hidroxilo, se emplearon otros parámetros para evaluar el proceso de deshidratación. Estos son el índice de refracción, viscosidad cinemática, rotación específica y espectroscopia por infrarrojo. La viscosidad cinemática, rotación específica y el índice de refracción, son propiedades que se evaluaron para determinar la presencia de reacciones no deseables. Con los espectros por infrarrojo se determinaron los grupos funcionales presentes en el proceso de deshidratación.

Los mecanismos de esterificación, transesterificación, hidrólisis y deshidratación son catalizados por ácidos. Por esto; con la adición de sales del ácido sulfúrico como catalizadores, se presentan mecanismos de reacción que compiten con la deshidratación. El catalizador que proporcionó los mejores resultados fué el compuesto A. El uso de este compuesto junto con un antioxidante a bajas

concentraciones, proporcionaron los mejores resultados. El producto final cumple con las especificaciones del aceite de ricino deshidratado correspondientes a la norma 961-88 de ASTM.

Tabla 6.3 Comparación de las características del producto final con las especificaciones del aceite de ricino deshidratado norma 961-88 de ASTM

Propiedad	Catalizador A 0.5 %	Catalizador A 0.8%	Catalizador A 0.8 % + antioxidante II 0.1%	Catalizador A 0.5%	Aceite de ricino deshidratado ASTM
Viscosidad (Gardner-Holdt)	----	----	----	F-G	F-G
Número de ácido	1.70	1.90	2.26	2.03	6
Número de yodo (Wijs)	120.19	120.25	121.03	117.14	125-145
Tiempo de reacción	2.5	2.5	2.6	3.6	2.5
Índice de refracción a 25° C	1.4815	1.4815	1.4811	1.4810	1.4805-1.4825

* Temperatura de operación = 205° C

ANEXO I

Resultados

Tabla 1 Catalizador A 0.5 %

Muestra	Tiempo (min.)	Agua colectada (ml.)	Número de yodo	Número de hidroxilo	Número de ácido	Índice de refracción a 25°C
Original	0.0	0.0	83.31	183.75	1.05	1.4771
1	60.0	5.0	99.50	142.56	1.70	1.4796
2	95.0	7.5	110.81	105.22	1.36	1.4805
3	145.0	10.0	120.19	83.13	1.70	1.4815

Tabla 2 Catalizador A 0.5 %, antioxidante I 0.25 %

Muestra	Tiempo (min.)	Agua colectada (ml.)	Número de yodo	Número de hidroxilo	Número de ácido	Índice de refracción a 25°C
Original	0.0	0.0	83.31	163.48	1.03	1.4770
1	32.0	1.5	85.51	134.79	2.26	1.4778
2	80.0	3.0	93.56	117.83	2.13	1.4783
3	240.0	7.0	105.01	83.48	1.97	1.4790

Tabla 3 Catalizador A 0.8 %

Muestra	Tiempo (min.)	Agua colectada (ml.)	Número de yodo	Número de hidroxilo	Número de ácido	Índice de refracción a 25°C
Original	0.0	0.0	84.66	165.03	1.05	1.4770
1	40.0	2.2	87.31	129.05	2.39	1.4779
2	60.0	4.3	95.66	105.69	2.40	1.4802
3	80.0	6.2	104.45	90.45	2.01	1.4811
4	110.0	8.2	114.23	65.40	2.14	1.4813
5	140.0	10.2	120.25	41.48	1.90	1.4815

Tabla 4 Catalizador A 0.5%, alcohol de alto peso molecular 2.1 %

Muestra	Tiempo (min.)	Agua colectada (ml.)	Número de yodo	Número de hidroxilo	Número de ácido	Índice de refracción a 25°C
Original	0.0	0.0	86.80	163.58	1.02	1.4770
1	41.0	2.2	98.16	139.76	2.01	1.4776
2	91.0	4.4	101.86	100.73	2.15	1.4802
3	167.0	10.5	112.88	43.55	2.31	1.4815

Tabla 5 Catalizador A 0.8 % , antioxidante II 0.1 %

Muestra	Tiempo (min.)	Agua colectada (ml.)	Número de yodo	Número de hidroxilo	Número de ácido	Índice de refracción a 25°C
Original	0.0	0.0	86.69	168.01	1.01	1.4768
1	31.50	1.5	90.28	139.08	1.58	1.4778
2	55.33	3.0	92.93	130.30	2.05	1.4781
3	71.66	5.0	100.91	109.04	2.25	1.4788
4	91.00	7.0	110.26	80.15	2.39	1.4795
5	120.08	9.0	114.69	71.55	2.26	1.4805
6	154.20	11.5	121.03	36.92	2.71	1.4811

Tabla 6 Catalizador F 1% + catalizador H 0.5 %

Muestra	Tiempo (min.)	Agua colectada (ml.)	Número de yodo	Número de hidroxilo	Número de ácido	Índice de refracción a 25°C
Original	0.0	0.0	88.90	165.07	1.01	1.4772
1	27.0	1.4	61.13	142.34	5.01	1.4788
2	48.2	3.0	82.37	125.12	2.54	1.4790
3	100.2	5.0	89.72	111.91	2.71	1.4795
4	180.2	9.0	93.09	59.83	3.89	1.4805
5	215.5	10.0	107.77	46.10	2.79	1.4813

Tabla 7 Catalizador C 0.5 %

Muestra	Tiempo (min.)	Agua colectada (ml.)	Número de yodo	Número de hidrosilo	Número de ácido	Índice de refracción a 25°C
Original	0.0	0.0	88.02	165.68	1.15	1.4770
1	45.5	1.4	85.79	147.29	1.51	1.4780
2	120.5	3.0	88.96	126.31	1.29	1.4782
3	195.7	4.0	91.22	112.56	1.25	1.4788
4	251.7	4.0	98.16	95.54	1.01	1.4790

Tabla 8 Catalizador D 0.5 %

Muestra	Tiempo (min.)	Agua colectada (ml.)	Número de yodo	Número de hidrosilo	Número de ácido	Índice de refracción a 25°C
Original	0.0	0.0	86.78	167.83	1.15	1.4770
1	30.5	1.4	91.79	150.05	2.50	1.4773
2	75.5	5.0	101.09	109.54	2.79	1.4788
3	150.0	9.0	105.28	67.96	2.96	1.4805
4	182.0	11.0	116.6	32.02	2.24	1.4810

Tabla 9 Catalizador E 1 %

Muestra	Tiempo (min.)	Agua colectada (ml.)	Número de yodo	Número de hidrosilo	Número de ácido	Índice de refracción a 25°C
Original	0.0	0.0	85.63	167.66	1.03	1.4770
1	136.2	3.0	89.88	125.77	2.05	1.4787
2	190.0	4.5	92.52	110.48	1.95	1.4792
3	250.2	6.0	94.76	89.82	1.94	1.4795
4	300.2	7.5	98.05	75.44	1.91	1.4803
5	360.2	9.0	105.13	56.59	1.55	1.4808

Tabla 10 Catalizador F 0.5 %

Muestra	Tiempo (min.)	Agua colectada (ml.)	Número de yodo	Número de hidroxilo	Número de ácido	Índice de refracción a 25°C
Original	0.0	0.0	84.46	165.64	1.10	1.4771
1	89.0	2.8	86.59	142.29	1.25	1.4788
2	200.0	3.5	87.64	140.96	1.16	1.4788
3	230.0	3.8	88.07	140.63	1.21	1.4788
4	255.0	4.0	88.70	139.86	1.05	1.4788

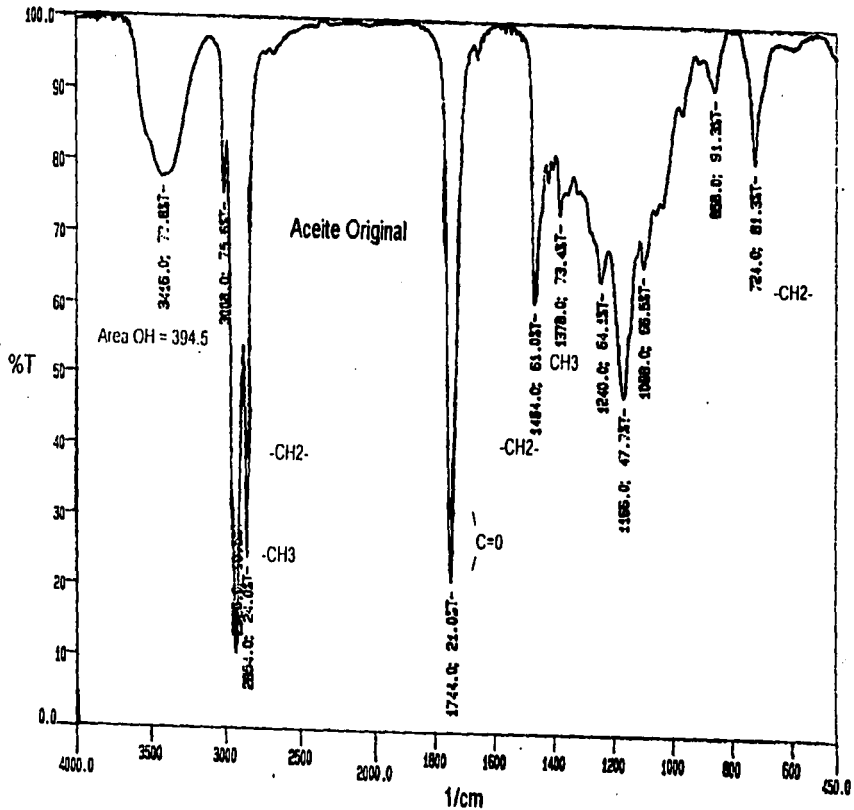
Tabla 11 Catalizador G 0.5 %

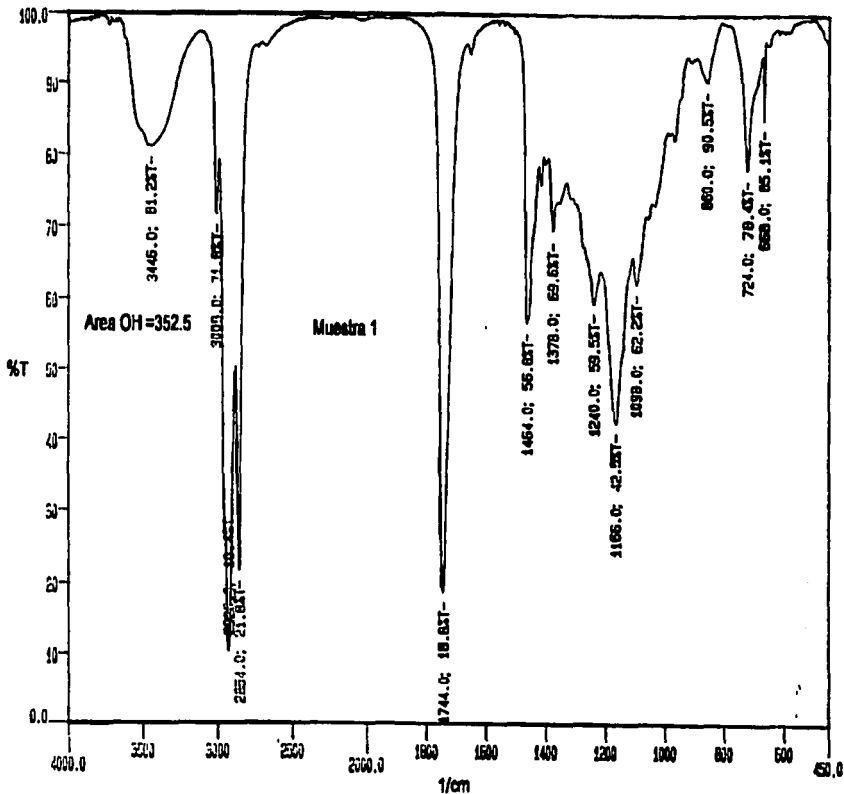
Muestra	Tiempo (min.)	Agua colectada (ml.)	Número de yodo	Número de hidroxilo	Número de ácido	Índice de refracción a 25°C
Original	0.0	0.0	86.43	166.14	1.01	1.4769
1	180	4.3	90.71	124.66	2.79	1.4794
2	255	7.5	95.69	92.24	3.00	1.4802
3	305	11.0	105.32	62.72	2.76	1.4808

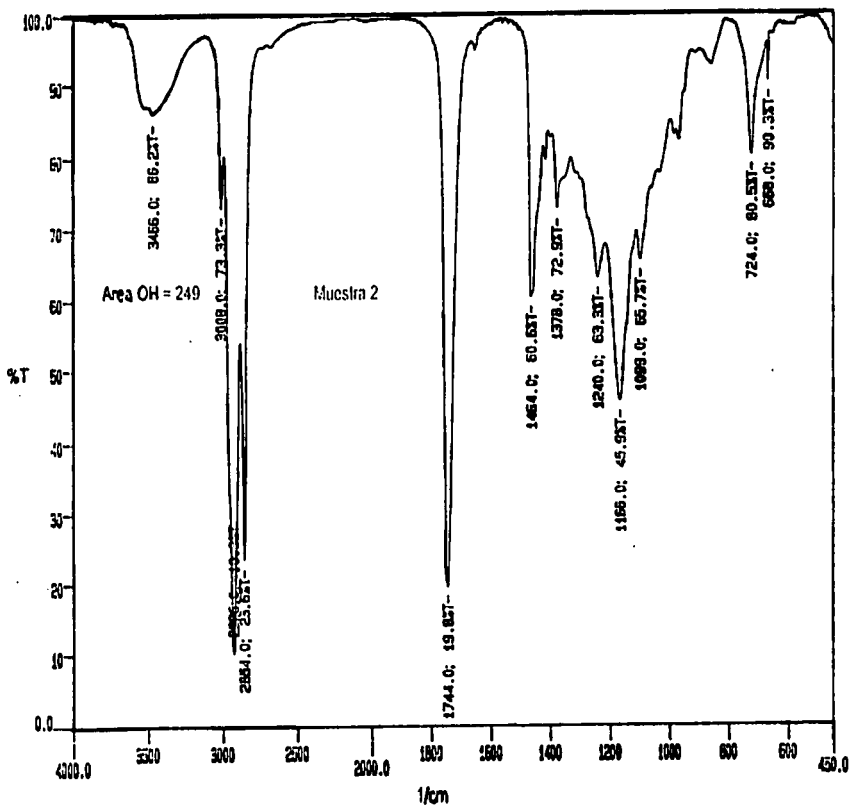
Tabla 12 Catalizador A 0.5 %**

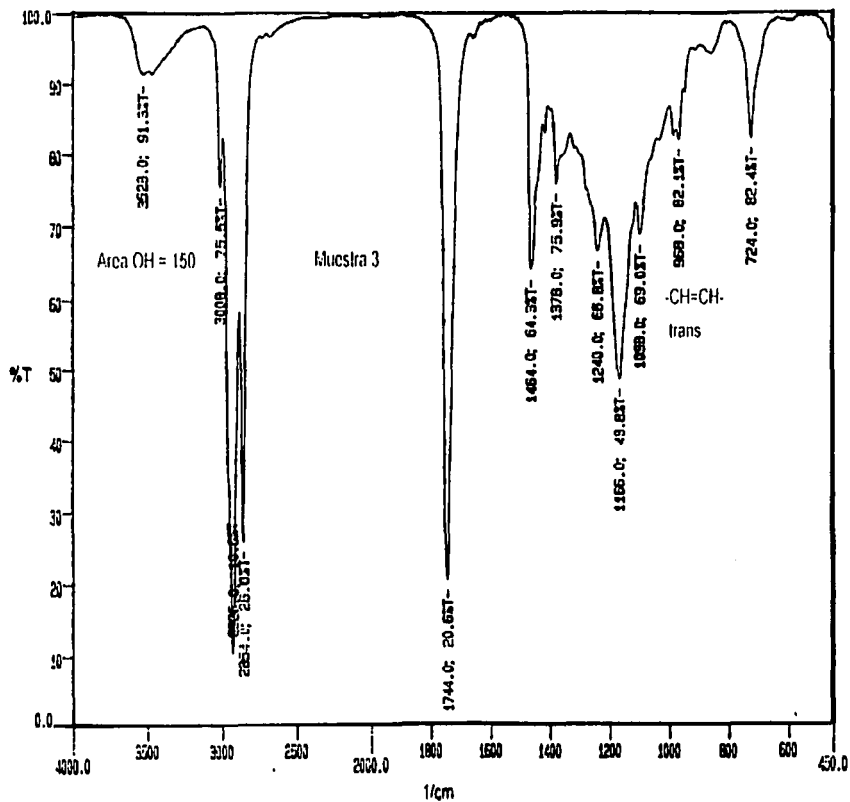
Muestra	Tiempo (min.)	Agua colectada (ml.)	Número de yodo	Número de hidroxilo	Número de ácido	Índice de refracción a 25°C
Original	0.0	0.0	86.08	165.56	1.02	1.4769
1	95.5	5.6	93.85	110.39	1.62	1.4793
2	140.5	8.1	104.10	89.46	1.65	1.4798
3	183.5	10.8	113.05	58.42	1.66	1.4802
4	220.0	12.5	117.14	44.52	2.03	1.4810

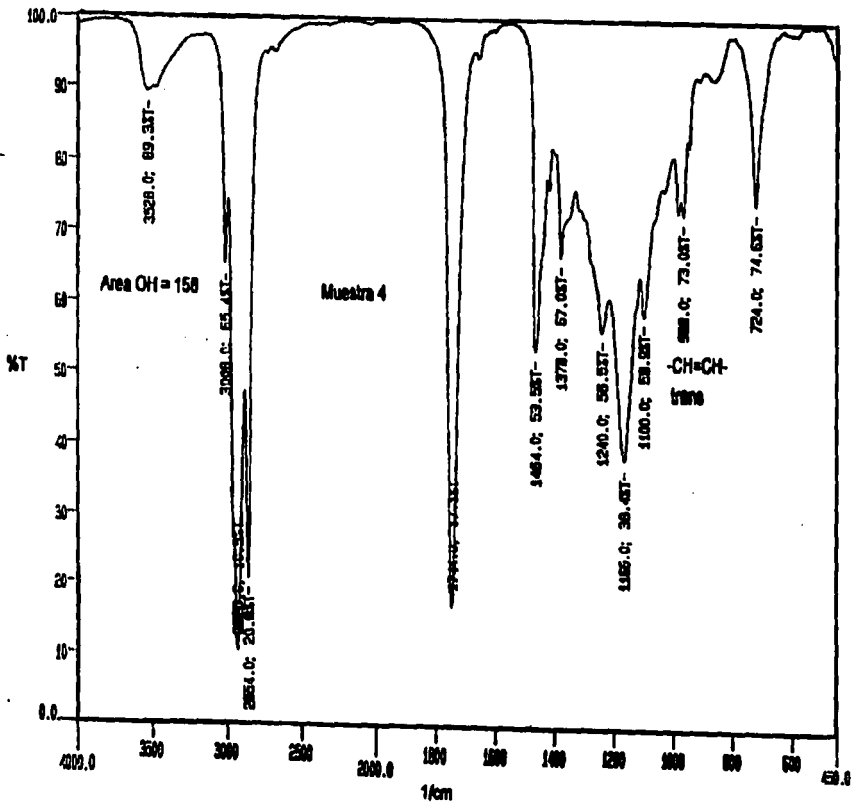
ANEXO II











Bibliografía

- 1.- Forbes W.C., Neville H. A. *Industrial Engineering Chemistry*. Vol. 32, No. 4, 1940.
- 2.- Priest G. W., Mikusk Von J.D. *Industrial Engineering Chemistry*. Vol. 32, No.10, 1940.
- 3.- Bailey E. Alton. *Industrial Fats and Oils* Ed. Interscience Publishers Inc, New York, 1951.
- 4.- Kirk Orthmer. *Encyclopedia of Chemical Technology*. Tercera edición. Ed. John Wiley and Sons, New York 1984.
- 5.- Rodríguez F. *Principles of Polymer Systems*. Primera edición, Ed. McGraw-Hill, Estados Unidos 1984.
- 6.- Brude E.A., Nachod F.C. *Determination of Organic Structures by Physical Methods*. Ed. Academic Press Inc., New York, 1955.
- 7.- Walas S.M. *Phase Equilibria in Chemical Engineering*. Ed. Butterworth-Heinemann, Estados Unidos, 1985.
- 8.- Jamieson G.S. *Vegetable Fats and Oils*. Segunda edición. Ed. Reinold Publishing Corp, New York, 1943.
- 9.- Solomons G. T. *Fundamentos de Química Orgánica*. Segunda edición, Ed. Limusa, 1996.
- 10.- Castellan G.W. *Physical Chemistry*. Primera edición, Ed. Addison-Wesley, 1971.
- 11.- Smith J.M. *Ingeniería de la Cinética Química*. Primera edición, Ed. CECSA, 1986.
- 12.- Bird R.B., Stewart W.E., Lightfoot E.N. *Fenómenos de transporte*. Ed. Reverté, 1982.
- 13.- Vogel A.I. *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry*. Cuarta edición, Ed. Longman New York, 1978.
- 14.- Bazúa R.E. *Notas del Curso de Equilibrio Físico*. U.N.A.M. 1994.
- 15.- Achaya K.T. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. Vol. 42 1971.
- 16.- Domínguez J.A. *Journal of Chemical Education*. Septiembre 1952.
- 17.- Kabasakal O.S. *Journal of Coatings Technology*. Vol.68, No. 860, 1996.
- 18.- Trivedi R.K., Vasishtha A.K. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. Vol. 65, No.9, 1988.
- 19.- Applewhite T.H. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. Vol.42, No. 4 1965.
- 20.- Streitwieser A., Heathcock C.H. *Química Orgánica*. Tercera edición, Ed. McGraw-Hill 1990.