



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**



PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA

FACULTAD DE QUÍMICA

**Desarrollo de un proceso para la obtención de oleamidas
útiles como desmoldantes a partir de aceite de soya**

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRO EN INGENIERÍA

INGENIERÍA QUÍMICA-PROCESOS

P R E S E N T A:

EDUARDO TORRES DOMÍNGUEZ

TUTOR

DR. MODESTO JAVIER CRUZ GÓMEZ

2012



Universidad Nacional
Autónoma de México



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:

Presidente: Dr. Rafael Herrera Nájera.

Secretario: Dra. Aida Gutiérrez Alejandre.

Vocal: Dra. Tatiana E. Klimova Berestneva.

Primer suplente: Dr. Rogelio Cuevas García.

Segundo suplente: Dr. Modesto Javier Cruz Gómez.

Lugar donde se realizó la tesis: Laboratorio 212, Conjunto E, Facultad de Química, UNAM.

TUTOR DE TESIS:

Dr. Modesto Javier Cruz Gómez

ÍNDICE

ÍNDICE DE TABLAS

ÍNDICE DE FIGURAS

ÍNDICE DE GRÁFICAS

ABREVIATURAS

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	1
1. INTRODUCCIÓN	1
2. HIPÓTESIS	2
3. OBJETIVOS	3
4. ALCANCE	4
5. JUSTIFICACIÓN	5
CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO	6
1. ACEITES VEGETALES	7
1.1. Fuentes de aceites vegetales	7
1.2. Ácidos grasos	9
1.3. Aceite de soya	11
2. LUBRICANTES PARA POLÍMEROS	11
2.1. Desmoldantes	13
2.2. Compuestos de ácidos grasos nitrogenados	14
2.3. El efecto desmoldante	15
2.4. La caracterización de los aditivos para polímeros	16
2.5. Uso práctico de los lubricantes	18
3. ANÁLISIS DE DATOS CINÉTICOS	19
3.1. Método diferencial	19
3.2. Método integral	22
3.3. Regresión no lineal	24
3.4. La constante de rapidez de reacción	25
3.5. Conversión y tamaño del reactor	25
3.6. Factor de efectividad	28
4. MÉTODOS DE ANÁLISIS QUÍMICOS	28
4.1. Cromatografía de gases	28
4.1.1. Conceptos básicos	29
4.1.2. Análisis cuantitativo	30
4.2. Análisis volumétrico	32
4.2.1. Índice de yodo	33
4.2.2. Número de ácido	33
4.2.3. Titulación directa de amidas como bases	34
5. HIDRÓLISIS DE GRASAS Y ACEITES	35

5.1. Consideraciones generales	35
5.2. Rapidez de reacción	36
5.3. Máxima Hidrólisis alcanzable	37
5.4. Hidrólisis Twitchell	38
5.5. Hidrólisis de aceites con o sin emulsificante a presiones moderadas	39
6. HIDROGENACIÓN DE ÁCIDOS GRASOS INSATURADOS	40
6.1. Consideraciones generales	40
6.2. Variables de reacción	40
6.3. Catálisis de hidrogenación de ácidos grasos	41
6.4. Calidad de la alimentación	42
7. AMIDACIÓN DE ÁCIDOS GRASOS	43
7.1. Amidas primarias	43
7.2. Amidas mono sustituidas	44
7.3. Diamidas	44
7.4. La reacción de obtención de diamidas	44
CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL Y RESULTADOS	45
1. HIDRÓLISIS DE ACEITE DE SOYA	46
1.1 Definición de los objetivos del experimento	46
1.2 Selección de las variables a medir	46
1.3 Diseño del experimento	46
1.3.1 Determinación experimental del uso de catalizador	51
1.4 Desarrollo del experimento	51
1.5 Análisis de resultados	53
2. HIDROGENACIÓN DE ÁCIDOS GRASOS DE ACEITE DE SOYA	55
2.1 Definición de los objetivos del experimento	55
2.2 Selección de las variables a medir	55
2.3 Diseño del experimento	56
2.3.1 Determinación experimental de la cantidad mínima necesaria de catalizador	57
2.3.2 Establecimiento experimental de la temperatura que hace máxima la rapidez de reacción	58
2.3.3 Establecimiento de los parámetros cinéticos	59
2.3.4 Determinación del factor de efectividad interno, η	60
2.4 Desarrollo del experimento	62
2.5 Análisis de resultados	64
2.5.1 Análisis de resultados de los experimentos de variación de temperatura	64
2.5.2 Análisis de resultados para obtener los parámetros cinéticos	67
3. AMIDACIÓN DE ÁCIDOS GRASOS	67
3.1 Definición de los objetivos del experimento	67
3.2 Selección de las variables a medir	67
3.3 Diseño del experimento	68
3.3.1 Arreglo para llevar a cabo la reacción	69
3.4 Desarrollo del experimento	70

3.5 Análisis de resultados	71
4. RESULTADOS	74
4.1. Resultados de la hidrólisis de aceite de soya	74
4.2. Resultados de la hidrogenación de ácidos grasos insaturados	77
4.3. Resultados de la amidación de ácidos grasos saturados	80
5. PRUEBA DE DESMOLDE	83
CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES	86
BIBLIOGRAFÍA	87
Anexo A. Método analítico índice de yodo.	A2
Anexo B. Método analítico número de ácido.	A4
Anexo C. Método analítico titulación directa de amidas como bases.	A6
Anexo D. Curva de calibración para medición de glicerol con GC.	A8
Anexo E. Diseño experimental.	A9
Anexo F. Anexo fotográfico.	A12
Anexo G. Ficha técnica del catalizador utilizado para la hidrogenación.	A14
Apéndice.	A15

ÍNDICE DE TABLAS

TABLA 1.	Clasificación de las materias primas para la producción de aceites.	8
TABLA 2.	Nombres triviales y sistemáticos de los ácidos grasos.	9
TABLA 3.	Fuentes industriales de ácidos grasos.	10
TABLA 4.	Grupos lubricantes importantes a nivel industrial.	12
TABLA 5.	Solubilidades de amidas primarias saturadas a 30 °C.	14
TABLA 6.	Caracterización de los lubricantes para polímeros.	16
TABLA 7.	Datos característicos de los lubricantes comúnmente usados.	17
TABLA 8.	Formulaciones de lubricantes para artículos de PVC.	18
TABLA 9.	Tiempo, concentraciones y derivadas.	22
TABLA 10.	Vidas medias para hidrólisis en autoclave de sebo de res, aceite de coco y aceite de cacahuete.	36
TABLA 11.	Condiciones para la reacción de hidrólisis de aceite de soya.	47
TABLA 12.	Condiciones para determinar el uso de catalizador.	47
TABLA 13.	Condiciones de reacción para hallar k' y orden de reacción de hidrólisis de aceite de soya.	48
TABLA 14.	Determinación del uso de catalizador.	51
TABLA 15a.	Especificaciones de control de calidad del aceite de soya utilizado.	51
TABLA 15b.	Especificaciones del óxido de zinc utilizado como catalizador.	53
TABLA 16.	Datos de tiempo-concentración de glicerol de las cuatro reacciones de hidrólisis de aceite de soya a 185 °C.	53
TABLA 17.	Rangos de condiciones para la reacción de hidrogenación de ácidos grasos de aceite de soya.	56
TABLA 18.	Condiciones de reacción para determinar la cantidad mínima necesaria de catalizador.	57
TABLA 19.	Determinación de la cantidad mínima necesaria de catalizador.	58
TABLA 20.	Experimento para establecer la temperatura que hace máxima la rapidez de reacción de hidrogenación de ácidos grasos insaturados de aceite de soya.	58
TABLA 21.	Condiciones al inicio de cada carga de hidrogenación.	59
TABLA 22.	Datos de índice de yodo y tiempo.	60
TABLA 23.	Experimento para determinar el factor de efectividad interno para la hidrogenación.	61
TABLA 24.	Datos del experimento de factor de efectividad interno.	61
TABLA 25.	Datos característicos de los ácidos grasos insaturados usados como reactivos para la hidrogenación.	62
TABLA 26.	Datos característicos del catalizador usado para la hidrogenación.	62
TABLA 27.	Diseño del experimento de amidación de ácidos grasos.	68
TABLA 28.	Datos característicos del ácido graso utilizado como reactivo en la reacción de amidación.	70
TABLA 29.	Datos experimentales de la amidación de ácidos grasos.	71
TABLA 30.	Datos empleados para el análisis cinético de la reacción de amidación.	72
TABLA 31.	Tratamiento cinético con el método diferencial de los datos de hidrólisis de aceite de soya.	75
TABLA 32.	Relación entre la temperatura y la constante de rapidez específica k' .	77
TABLA 33.	Datos para determinar el factor de efectividad interno.	79
TABLA 34.	Parámetros cinéticos para la reacción de amidación obtenidos	81

mediante RNL.

TABLA 35. Formulación de PVC empleada para la prueba de desmolde.

83

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1.	Desarrollo típico de una reacción de hidrólisis. Hidrólisis de sebo de res a 235 °C y 3.5 MPa usando 1 parte de aceite y dos de agua.	37
FIGURA 2.	Hidrólisis máxima en función del contenido de glicerol en la fase acuosa.	38
FIGURA 3.	Hidrólisis de sebo con 60% de agua.	39
FIGURA 4.	Distribución de productos en el vaso con B para adición progresiva de A.	49
FIGURA 5.	Distribución de productos de la hidrólisis con exceso de agua.	50
FIGURA 6.	Datos de concentración-tiempo de glicerol de las cuatro pruebas de hidrólisis de aceite de soya a 185 °C.	54
FIGURA 7.	Datos promedio concentración-tiempo de glicerol de la reacción de hidrólisis de aceite de soya a 185 °C.	54
FIGURA 8.	Concentración-tiempo de aceite de la hidrólisis de aceite de soya a 185 °C.	55
FIGURA 9.	Datos de concentración-tiempo obtenidos del experimento de la tabla 20.	59
FIGURA 10.	Datos de índice de yodo contra tiempo.	60
FIGURA 11.	Datos del experimento de factor de efectividad interno.	61
FIGURA 12.	Aplicación del método integral para la hidrogenación de ácidos grasos de aceite de soya a 150 °C.	65
FIGURA 13.	Aplicación del método integral para la hidrogenación de ácidos grasos de aceite de soya a 160 °C.	65
FIGURA 14.	Aplicación del método integral para la hidrogenación de ácidos grasos de aceite de soya a 170 °C.	65
FIGURA 15.	Aplicación del método integral para la hidrogenación de ácidos grasos de aceite de soya a 180 °C.	66
FIGURA 16.	Aplicación del método integral para la hidrogenación de ácidos grasos de aceite de soya a 190 °C.	66
FIGURA 17.	Polinomio de grado tres que ajusta los datos concentración enlaces dobles tiempo.	67
FIGURA 18.	Arreglo para llevar a cabo la reacción satisfactoriamente.	69
FIGURA 19.	Datos experimentales de la reacción de amidación de ácidos grasos.	72
FIGURA 20.	Datos empleados para el análisis cinético de la reacción de amidación.	73
FIGURA 21.	Polinomio de grado tres que ajusta los datos experimentales promedio de la reacción de hidrólisis de aceite de soya.	74
FIGURA 22.	Aplicación del método gráfico para conocer el orden de reacción y la constante específica de rapidez de reacción.	76
FIGURA 23.	Representación gráfica de la relación entre la temperatura y la constante de rapidez específica k' .	77
FIGURA 24.	Aplicación del método gráfico a los datos de concentración-tiempo de la hidrogenación.	78
FIGURA 25.	Polinomios que ajustan los datos del experimento de factor de efectividad interno.	78
FIGURA 26.	Polinomio de grado cuatro que ajusta los datos de concentración de ácido esteárico y tiempo.	72
FIGURA 27.	Plastograma obtenido con la prueba de desmolde.	84

ABREVIATURAS Y SIGLAS

AOCS	<i>American Oil Chemists' Society</i> , Sociedad Estadounidense de Químicos de Aceites.
ASTM	<i>American Society for Testing Material</i> , Sociedad Estadounidense de Prueba de Materiales.
AOAC	<i>Association of Official Analytical Chemist</i> , Asociación Oficial de Químicos Analíticos.
APHA	<i>American Public Health Association</i> , Asociación Estadounidense de Salud Pública.
C _A	Concentración de ácido graso.
C _{AM}	Concentración de amina.
C ₀	Concentración inicial.
X _{Ácido}	Conversión del ácido esteárico.
DGF	<i>Deutsch Gesellschaft fur Fettwissenschaft</i> , Sociedad Alemana de Investigación de Grasas.
GLC	<i>Gas-Liquid Chromatography</i> , Cromatografía Gas-Líquido.
GFC	<i>Gel Filtration Chromatography</i> , Cromatografía de Filtración en Gel.
GPC	<i>Gel Permeation Chromatography</i> , Cromatografía de Permeación en Gel.
g	Gramo.
h	Horas.
IEC	<i>Ionic Exchange Chromatography</i> , Cromatografía de Intercambio Iónico.
LC	<i>Liquid Chromatography</i> , Cromatografía de Líquidos.
LLC	<i>Liquid-Liquid Chromatography</i> , Cromatografía Líquido-Líquido.
LSC	<i>Liquid-Solid Chromatography</i> , Cromatografía Líquido-Sólido.
L	Litro.
mL	Mililitro.
NA	Número de ácido.
NH	Número de hidróxido.
NS	Número de saponificación.
ZnO	Óxido de zinc.
PVC	<i>Polyvinyl chloride</i> , Policloruro de Vinilo.
pH	Potencial de hidrógeno.
PFr	Punto de fraguado.
PF	Punto de fusión.
PG	Punto de gota.
RNL	Regresión no lineal.
rpm	Revoluciones por minuto.
SEC	<i>Size Exclusion Chromatography</i> , Cromatografía de Exclusión de Tamaño.
SLC	<i>Solid-Liquid Chromatography</i> , Cromatografía Sólido-Líquido.
Temp.	Temperatura.
TLC	<i>Thin Layer Chromatography</i> , Cromatografía de capa fina.
%p	Porcentaje en peso.

RESUMEN

Es posible obtener oleamidas mediante una serie de tres reacciones sucesivas (hidrólisis, hidrogenación y amidación) que tiene como materia prima aceite de semilla de soya, por lo que midiendo los cambios de concentración de los reactivos dentro del sistema reaccionante con el tiempo es posible i) establecer los parámetros cinéticos para la hidrólisis de ácidos grasos, ii) determinar los parámetros cinéticos de amidación de ácido esteárico y iii) especificar la temperatura que hagan máxima la rapidez de hidrogenación; las amidas obtenidas son útiles como desmoldantes.

De acuerdo a la naturaleza de los reactivos y los productos, se escogieron diferentes métodos analíticos para la cuantificación de los cambios en las concentraciones conforme transcurrió el tiempo. Estos datos permitieron demostrar la hipótesis planteada.

Las conclusiones a las que se llegó al finalizar el presente trabajo son:

- Es posible obtener oleamidas útiles como desmoldantes a partir de aceite de soya.
- Los parámetros cinéticos para la reacción quedan resumidos en la siguiente expresión:

—

- Para la hidrogenación son:

—

- Para la amidación se encontró:

—

- El desempeño como desmoldante de las amidas obtenidas fue satisfactorio.

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

El avance tecnológico y científico se ve favorecido cuando la Universidad y el Sector Productivo trabajan en colaboración. Un ejemplo particular es la interacción benéfica entre el laboratorio 212 de la Facultad de Química de la UNAM y la empresa Resinas y Materiales S.A. de C.V. El primero sigue, entre otras, una línea de investigación dirigida al estudio de procesos para la obtención de productos que solucionen problemas en la industria, utilizando aceites vegetales como materia prima. La segunda, se dedica a producir plastificantes a partir de aceite de soya.

Existen infinidad de compuestos de valor agregado que es posible producir a partir de los ácidos grasos de los aceites vegetales, por citar algunos ejemplos: derivados de nitrógeno, ésteres de polioxyetileno, alcoholes, emulsificantes, aminas para flotación y ayudas para proceso textil.

En este trabajo se presenta el estudio realizado al proceso de obtención de compuestos nitrogenados, específicamente la oleamida N, N etilen bis (estearamida), compuesto que dadas las materias primas para su obtención y sus aplicaciones converge tanto con la línea de investigación del grupo de trabajo del laboratorio 212 de la Facultad de Química de la UNAM como con las necesidades de diversificación del portafolios de productos de la empresa Resinas y Materiales.

En esta tesis, en el primer capítulo, se presentan aspectos introductorios y directores del trabajo como los objetivos y la hipótesis. En el segundo capítulo, se expone la información recabada durante el estudio de fuentes. También se muestra el desarrollo experimental, los resultados y su análisis. En el último capítulo se presentan las conclusiones que demuestran la hipótesis.

En los capítulos posteriores a éste se presentan datos, información y experimentos que permiten conocer a grandes rasgos el proceso de obtención de oleamidas útiles como desmoldantes a partir de aceite de soya. Es necesario aclarar que existen varios procesos distintos para obtener el mismo compuesto, sin embargo, se optó por un proceso que privilegió la interacción entre el laboratorio y la empresa mencionados antes.

Probándose la utilidad de la oleamida como desmoldante, es posible plantear la posibilidad de hacer estudios ulteriores tomando como base las temperaturas, presiones y tiempos de reacción (que pueden ser calculados a partir de los parámetros cinéticos determinados experimentalmente). Dichas investigaciones deben considerar aspectos económicos principalmente, así como de mercadotecnia.

HIPÓTESIS

Es posible obtener oleamidas mediante una serie de tres reacciones sucesivas (hidrólisis, hidrogenación y amidación) que tiene como materia prima aceite de semilla de soya, por lo que midiendo los cambios de concentración de los reactivos dentro del sistema reaccionante con el tiempo es posible i) establecer los parámetros cinéticos para la hidrólisis de ácidos grasos, ii) especificar la temperatura y la presión que hagan máxima la rapidez de hidrogenación, así como los parámetros cinéticos para dicha temperatura y iii) determinar los parámetros cinéticos de amidación de ácido esteárico; las amidas obtenidas son útiles como desmoldantes.

OBJETIVOS

Objetivo general:

Desarrollar un proceso para la obtención de oleamidas útiles como desmoldantes a partir de aceite de soya.

Objetivos específicos:

1. Determinar experimentalmente el parámetro orden de reacción con respecto al aceite, α , y la constante específica de reacción, k'_A , de la hidrólisis de aceite de soya a 185 °C en autoclave utilizando óxido de zinc como catalizador.
2. Establecer experimentalmente la temperatura y la presión a la cual la hidrogenación de ácidos grasos de soya se lleva a cabo con rapidez máxima, usando paladio como catalizador.
3. Especificar experimentalmente los parámetros α , β y k_A de la reacción de amidación de ácidos grasos saturados de soya a 185 °C.
4. Obtener 250 gramos de N, N etilenbis (estearamida) y probar su utilidad como desmoldante de PVC rígido, midiendo la fuerza de desmolde.
5. Medir la utilidad de desmolde de la bis amida obtenida en el laboratorio como desmoldante de PVC rígido.

ALCANCE

La presente tesis se limita al área de ingeniería de procesos, específicamente al tema de cinética de las tres reacciones químicas requeridas para obtener amidas a partir de aceite de soya. Los problemas tratados son la obtención de parámetros cinéticos para las reacciones de hidrólisis y amidación y el establecimiento de las condiciones de presión y temperatura para las cuales la reacción de hidrogenación de ácidos grasos procede a mayor rapidez. Los problemas núcleo de la tesis son i) obtención del orden de reacción y la constante de rapidez para las reacciones de hidrólisis y de amidación bajo las condiciones de temperatura y presión reportadas como deseables o comúnmente usadas a nivel industrial, y ii) especificar la temperatura y la presión (tomando como punto de partida un rango de temperaturas y presiones reportadas como deseables en las fuentes bibliográficas) que maximice la rapidez de reacción de hidrogenación.

JUSTIFICACIÓN

La empresa Resinas y Materiales S.A. de C.V., como parte de su plan de diversificación del portafolio de productos para sus clientes, se ha propuesto incursionar en la fabricación de otros productos de valor agregado, además de su actual aditivo plastificante, que tengan como materia prima principal al aceite de soya. Por esta razón, la empresa solicitó la realización del desarrollo de un proceso de obtención de oleamidas útiles como desmoldantes a partir de aceite de soya. La posibilidad de montar una planta piloto por parte de Resinas y Materiales una vez obtenidas i) las condiciones de reacción y los parámetros cinéticos; ii) el estudio económico del proceso de obtención de oleamidas y iii) el estudio de mercadotecnia para el desmoldante; justifica la realización de esta tesis.

CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO

En este capítulo se presenta la información necesaria para fundamentar lo realizado en los capítulos posteriores. El material aquí expuesto se ha recopilado de distintas fuentes, mismas que se presentan al final de este trabajo en forma de inventario, en el apartado Bibliografía.

En primer lugar se exponen brevemente conceptos relacionados con los aceites vegetales y las oleamidas dentro de la categoría de lubricantes para polímeros. Así mismo, se introducen ideas acerca de los métodos de análisis químicos que, junto con la toma periódica de muestras de los sistemas reaccionantes, hacen posible la obtención de datos cinéticos. Los temas vinculados con el análisis de los datos cinéticos son presentados también en la primera parte del marco teórico.

Como se verá a lo largo de esta sección, la oleamida útil como desmoldante que se obtiene mediante la ruta de proceso planteada en esta tesis es la N, N etilen bis (estearamida). Este compuesto encuentra aplicación como lubricante para PVC. Los detalles se exhiben aquí en la sección de uso práctico de los lubricantes.

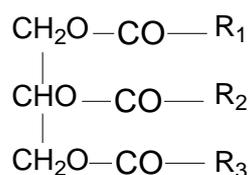
En la última parte de este capítulo se presenta la información vinculada a las tres reacciones que dan como producto la oleamida N, N etilen bis (estearamida). Los datos referentes a la hidrólisis de aceites, de hidrogenación de ácidos grasos y de amidación de ácidos grasos se obtuvieron de diversas fuentes bibliográficas. Para el desarrollo experimental se tomó como punto de partida las condiciones de reacción señaladas en dichas fuentes como comúnmente usadas a nivel industrial o como convenientes desde el punto de vista comercial. La estequiometría, las condiciones de reacción, los catalizadores y demás particularidades recomendadas por diversos autores acerca de las tres reacciones estudiadas se presentan en este capítulo.

1. ACEITES VEGETALES

Los aceites vegetales son sustancias hidrofóbicas e insolubles en agua, constituidas principalmente por glicéridos de ácidos grasos, comúnmente llamados triglicéridos. Los cambios reversibles en el estado de agregación debido a cambios en la temperatura borran el concepto común de que las grasas son sólidas y los aceites líquidos, siendo ésta una definición puramente académica. Ambos términos son aún usados comercialmente, pero tienen sólo significación limitada [1].

Conviene llamar la atención sobre los diferentes tipos de glicéridos que pueden encontrarse en un aceite, en general, se trata de triglicéridos.

La fórmula química general de un triglicérido es:



Observando la posición en la que los radicales ácidos (R_1 , R_2 y R_3) pueden estar en la molécula del triglicérido se aprecia que se puede tener un número muy alto de estos productos, cada uno con características fisicoquímicas distintas.

1.1. Fuentes de aceites vegetales

Las materias primas para la producción de aceites se clasifican en dos grupos: un primer grupo que incluye las semillas oleaginosas propiamente dichas, y un segundo grupo que abarca los subproductos de otros procesos. La clasificación por grupos [2] se muestra en la tabla 1.

Tabla 1. Clasificación de las materias primas para la producción de aceites.

Primer grupo	Segundo grupo (subproductos)
--------------	------------------------------

Aceituna	Germen de maíz
Algodón	Salvado de arroz
Cacahuete	Pepita de tomate
Cáñamo	Orujo de aceituna
Coco	Granilla de uva
Colza	
Girasol	
Lino	
Mostaza	
Palma	
Palmiste	
Ricino	
Sésamo	
Soja	
Tung	

Colza

La colza, también conocida como canola, es una planta perteneciente a la familia de las Crucíferas. Existen muchas variedades de esta planta, siendo la variedad primaveral la más comúnmente cultivada; esta variedad se siembra en marzo y se le recolecta en septiembre.

La semilla de colza tiene una composición que oscila entre los siguientes límites: agua, del 5 al 7%; sustancias nitrogenadas, del 9 al 22%; aceite, del 38 al 48%; sustancias no nitrogenadas, del 10 al 24%; celulosa, del 6 al 15%; cenizas del 4 al 6%.

La semilla de colza contiene pequeñas cantidades de azufre en forma de compuestos sulfurados (sinigrina-mirosina), que en presencia de agua dan lugar a la esencia de mostaza.

Girasol

Es la semilla de la planta *Helianthus annuus*, perteneciente a la familia de las compuestas. Es una planta originaria de México, pero actualmente se cultiva en casi todos los países europeos, americanos y asiáticos de clima templado, hoy en día es una de las mejores plantas oleaginosas, ya que el aceite que de ella se extrae es de óptima calidad.

El contenido medio en aceite de la semilla, como tal, es de 29 al 30%, y el de la almendra es del 45 al 55%. La cáscara no contiene nunca menos de un 0.5% de aceite.

Soya

La semilla de soja o soya se obtiene de las plantas *Glycine hispida*, *Soja hispida*, *Glycine soja*, *Dolichos soja*, variedades pertenecientes a la familia de las leguminosas y originarias de Asia Oriental. El contenido de aceite oscila del 15.5 al

22.7%, según la variedad; la más apreciada como oleaginosa es la *Glicine hispida* cultivada sobre todo en China, que produce como media el 20.9%.

1.2. Ácidos grasos

Muchos ácidos grasos fueron nombrados antes de que sus estructuras fueran totalmente descifradas y esos nombres son tan comunes en la literatura que su uso casi no puede ser erradicado. Los nombres triviales así como los nombres sistemáticos de los ácidos grasos empleados en este trabajo están enlistados alfabéticamente en la tabla 2.

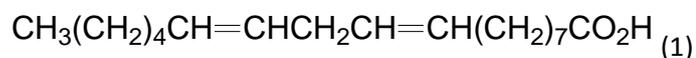
Tabla 2. Nombres triviales y sistemáticos de los ácidos grasos.

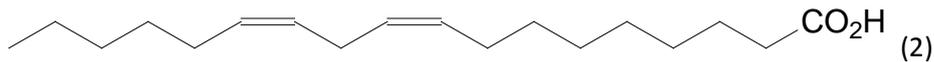
Nombre trivial	Nombre sistemático	Símbolo
Caléndico	octadeca-8,10,12-trienóico	18:3 8t10t12c
Erúcico	docos-13-enóico	22:1 13c
Láurico	Dodecanóico	12:0
Linoléico	octadeca-9,12-dienóico	18:2 9c12c
Oléico	ocatadeca-9-enóico	18:1 9c
Palmítico	hexadecanóico	16:0
Esteárico	octadecanóico	18:0

Los nombres sistemáticos basados en la nomenclatura de la IUPAC indican la longitud de la cadena, la posición y la naturaleza de las insaturaciones y los sustituyentes.

Aunque no se ha reconocido oficialmente, hay una representación abreviada ampliamente usada. Una representación como 20:4 5c8c11c14c es usada para designar el ácido C20 con cuatro insaturaciones cuyas posiciones son indicadas por los símbolos 5c, etc.; insaturación cis (c), insaturación trans (t), insaturación acetilénica (a), e insaturación olefínica de configuración desconocida o cuando no hay isomería (e) es indicada por la letra apropiada.

Por ejemplo, para el ácido linoléico (1), también puede ser representado como (2):





Ácido linoléico

18:2 9c12c

Ácido octadeca-cis-9, cis-12-dienóico

En el apartado anterior se ha resumido en forma de tabla las fuentes de aceites vegetales. En la tabla 3 se resumen las fuentes industriales de los distintos tipos de ácidos grasos [3].

Tabla 3. Fuentes industriales de ácidos grasos.

Clase	Ácidos	Fuente
Saturados	C ₈ caprílico	Coco, almendra de palma
	C ₁₀ cáprico	Coco, almendra de palma
	C ₁₂ láurico	Coco, almendra de palma
	C ₁₄ mirístico	Coco, almendra de palma
	C ₁₆ palmítico	Aceite de palma, sebo
	C ₁₈ esteárico	Sebo, aceites hidrogenados
Mono insaturados	C ₁₈ oléico	Sebo, aceite de resina
	C ₂₂ erúcico	Colza
Di insaturado	C ₁₈ linoléico	Soya, aceite de resina
Tri insaturados	C ₁₈ linoléico	Semilla de lino, aceite de resina
	C ₁₈ eleosteárico	Tung
Hidróxi	C ₁₈ ricinoléico	Ricino

1.3. Aceite de soya

El aceite de soya contiene aproximadamente 12% de ácido palmítico, 4% de ácido esteárico, 24% de ácido oléico, 53% de ácido linoléico y 7% de ácido linolénico. Es el aceite comestible más importante usado para freír y como aceite de ensaladas, además, parcialmente hidrogenado se usa para fabricar margarinas. Sus usos principales a nivel industrial son como resina alquílica y como epóxido en la estabilización de poli(cloruro de vinilo), PVC, por sus siglas en inglés.

Estados Unidos de América es por mucho el mayor productor de semillas de soya del mundo con más del 50% de la producción. El segundo mayor productor es Brasil (18%), China (11%) es tercero, y Argentina (7%) es el cuarto. México ocupa el décimo sitio. La producción mundial de aceite de soya en 2008 fue de 19.3 millones de toneladas métricas.

El aceite de soya crudo es obtenido de los granos molidos mediante extracción con hexano en extractores operados continuamente. El aceite crudo es tratado alcalinamente, desodorizado y blanqueado para uso comestible. Para uso no comestible o industrial se usa aceite refinado o crudo, dependiendo de la calidad requerida del producto resultante.

El aceite de soya o los ácidos grasos de soya son utilizados para producir ácido esteárico con purezas del 85 al 90%. Los ácidos grasos de soya son usados hasta cierto límite para producir dímeros ácidos. Otro de los usos es para formulaciones especiales para resinas usadas como recubrimientos. El ácido linoléico que contiene alrededor de 20% de ácido oléico y 10% de ácido linolénico se produce comercialmente removiendo la mayor parte del ácido palmítico de los ácidos grasos de soya.

2. LUBRICANTES PARA POLÍMEROS

El propósito primordial de un lubricante es la separación de superficies móviles para minimizar la fricción y el desgaste. La producción de lubricantes alcanzó los 9500 m³/año hace veinte años [4]. Hoy la producción alrededor del mundo es cercana a mil veces más aquél volumen. Los lubricantes a base de petróleo constituyen alrededor del 98% del total producido.

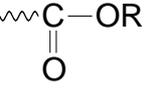
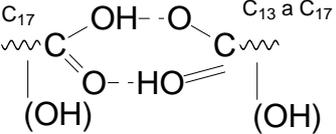
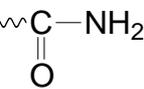
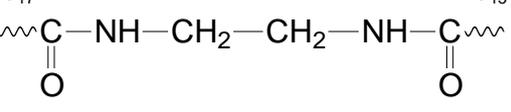
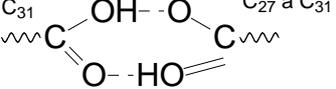
Los lubricantes encuentran aplicación tanto para reducir la fricción entre piezas móviles así como para evitar que dos o más materiales se adhieran entre ellos. En la industria de los polímeros los lubricantes juegan un papel importante durante las etapas finales de procesamiento, previniendo que los materiales poliméricos se unan a los moldes que les dan forma y permitiendo la obtención de superficies lustrosas en el producto final.

Por otro lado, centrándose en los polímeros, las posibilidades para optimizar las propiedades de los plásticos mediante la selección de monómeros, el control del peso molecular y la estructura macromolecular son muy limitadas. Las consideraciones principales en el desarrollo de polímeros son las propiedades requeridas y el costo. El resolver los problemas de procesamiento no sólo involucra la combinación correcta de máquina y molde, sino la utilización de aditivos y lubricantes, que influyan de manera favorable en la reología del polímero fundido.

Además de su influencia directa en la reología del fundido, las sustancias comúnmente usadas como lubricantes tienen otros efectos benéficos en la optimización de las propiedades de los compuestos y de los objetos terminados. Por ejemplo, el efecto lubricante de dichas sustancias en las partes mecánicas y los moldes resulta en artículos terminados con superficies tersas y lustrosas. Las propiedades interfaciales de ciertos productos facilitan la dispersión de rellenos y pigmentos.

Los grupos lubricantes importantes a nivel industrial se enlistan a continuación en orden decreciente de polaridad. Su estructura química se muestra de forma simplificada en la tabla 4.

Tabla 4. Grupos lubricantes importantes a nivel industrial.

Nombre químico	Estructura
Alcoholes grasos	$C_{12} \text{ a } C_{22}$ 
Esteres de ácidos grasos	$C_{13} \text{ a } C_{17}$ 
Ácidos grasos	$C_{13} \text{ a } C_{17}$ $C_{13} \text{ a } C_{17}$ 
Mono amidas de ácidos grasos	$C_{15} \text{ a } C_{17}$ 
Di amidas de ácidos grasos (cera de amida)	$C_{15} \text{ a } C_{17}$ $C_{15} \text{ a } C_{17}$ 
Ceras ácidas	$C_{27} \text{ a } C_{31}$ $C_{27} \text{ a } C_{31}$ 
Ceras parafínicas	$C_{20} \text{ a } C_{70}$ 
Cadena alifática	

2.1. Desmoldantes

Un desmoldante es una sustancia que previene o reduce la adhesión de un material consigo mismo o con otro material. Los sinónimos para desmoldantes son agentes de liberación, agentes de partición, agentes antibloqueo, ayudas de deslizamiento, lubricantes externos y antiadherentes. Muchas sustancias que sirven de desmoldantes bajo condiciones estáticas son buenas como lubricantes en condiciones dinámicas. Los antiadherentes se presentan en forma de polvo seco, de película seca o de película húmeda. Las áreas principales de aplicación para los agentes antibloqueo son la fundición, el moldeo, recubrimientos antiadherentes y empaque. Las industrias que utilizan los desmoldantes son la industria de alimentos, fundición, hules, polímeros, vidrio, impresión, madera y empaque.

Los desmoldantes pueden aplicarse a las superficies mediante métodos estándar de revestimiento dentro de los que se incluye la pulverización, la aplicación con brocha, espolvoración, inmersión y recubrimiento electroestático; o bien, el antiadherente puede ser incorporado a uno de los materiales. Cuando se requieren películas delgadas de desmoldantes, éstos son a menudo aplicados como laminados mediante adhesivos o como materiales sensibles a la presión.

Los materiales desmoldantes se pueden clasificar como sigue:

- Silicones. Los silicones son posiblemente los antiadherentes sintéticos más conocidos, y comercialmente los más importantes. Silicón es un término genérico aplicado a una gama de materiales basada en compuestos poliméricos que exhiben el grupo silicio-oxígeno en la cadena principal. Sus aplicaciones principales se dan sobre superficies metálicas en la industria de los alimentos, la fundición de metales y la del vidrio.
- Ceras. Dentro de esta categoría se encuentran las ceras de origen natural y de hidrocarburos. Las ceras de petróleo, particularmente las ceras parafínicas de alto punto de fusión mezcladas con polietileno, sirven como desmoldantes en la extrusión de compuestos de poli (cloruro de vinilo). Las ceras de amidas son usadas como desmoldantes, así como lubricantes internos. De esta clase se abundará más adelante.
- Poliolefinas. Las poliolefinas, el polietileno, el polipropileno y el poli(1-buteno) son usados como películas antiadherentes para transporte y almacenamiento de elastómeros y productos alimenticios.
- Polímeros fluorocarbonados. Los polímeros basados en tetrafluoroetileno son producidos como aceites, ceras y en forma de hojas para usarse como antiadherentes. Reactores, equipo de procesamiento de alimentos y utensilios de cocina son algunas de las superficies metálicas que han sido cubiertas con tetrafluoroetileno para obtener superficies antiadherentes.
- Productos naturales. Dentro de los antiadherentes naturales están la harina de trigo, el azúcar de confitería, la harina de arroz y el papel arroz.
- Desmoldantes inorgánicos. Ostentando su naturaleza insoluble, los antiadherentes inorgánicos son principalmente polvos. Los más importantes desde el punto de vista comercial son el talco, la mica y la sílica.

2.2. Compuestos de ácidos grasos nitrogenados

La adición de un átomo de nitrógeno en las moléculas de ácidos grasos abre la puerta a una gama amplia de derivados de nitrógeno de ácidos grasos.

Amidas primarias

La primera clase de derivados de nitrógeno son las amidas primarias que son usualmente obtenidas a nivel industrial mediante la reacción de ácidos grasos con amoníaco anhidro.

Las amidas primarias también pueden producirse a partir de ésteres de metilo de ácidos grasos mediante la reacción con amoníaco a altas temperaturas y altas presiones.

Las solubilidades de las amidas primarias se dan en la tabla 5. La solubilidad de las amidas primarias conlleva a sus usos principales, el más importante de ellos es como aditivo antideslizante y antibloqueo para película de polietileno.

Tabla 5. Solubilidades de amidas primarias saturadas a 30 °C.

Átomos de carbono en la amida	g por 100 g de solvente					
	Benceno	Tetra cloro metano	Acetona	Metanol	95% etanol	Acetonitrilo
8	0.6	0.4	7.8	53	32.8	5.4
10	0.8	0.2	3.8	15.2	12	1.4
12	1	0.4	3.4	12.4	11.4	0.9
14	0.4	0.1	1	2.7	3.8	0.6
16	0.4	0.1	0.8	1.2	1.5	0.3
18	0.4	0.1	0.5	0.7	0.8	0.2

Usualmente, las amidas de ácidos grasos son añadidas a las poliolefinas usando la técnica de lote maestro. Un lote maestro de poliolefina se hace añadiendo 5% de amida respecto a la resina y luego añadiendo el lote maestro a la resina a una rapidez tal que 0.1 a 0.5% de amida quede finalmente en la resina, pero aún a estas concentraciones la estabilidad del color de las amidas es importante.

Las películas de amidas de ácidos grasos se aplican a partir de una gama de formulaciones como agentes desmoldantes. Una solución de la amida se rocía dentro del molde. Con objetos de goma, la amida saturada es añadida a la mezcla plástica antes de su curado, de tal forma que se mejoran las propiedades mecánicas y el curado mismo.

Amidas mono sustituidas

Las amidas mono sustituidas pueden ser producidas a partir de una variedad de ácidos y aminas vía la siguiente reacción:



R o R' o ambos pueden ser obtenidos a partir de aceites animales o vegetales. Los productos principales son producidos usualmente de ácidos de C₁₆ a C₂₂ o aminas que están saturadas o insaturadas.

Diamidas

La diamida que más se produce a partir de ácidos grasos es la etilen-bis-estearamida, preparada por la reacción de 2 moles de ácido esteárico con etilendiamina.

El producto principal con esta estructura fabricado industrialmente es la N, N'-etilen bis (estearamida), que tiene un punto de fusión de 135°C. Este producto es duro, ceroso y tiene usos como lubricante, desmoldante y antiespumante.

2.3. El efecto desmoldante

Por efecto desmoldante se quiere decir la reducción de la fuerza requerida para expulsar una pieza plástica solidificada de su molde. La reducción de la fuerza de desmolde es una prioridad en muchas aplicaciones prácticas.

En sistemas reactivos multicomponentes, hoy sigue siendo usual recubrir los moldes con disoluciones, pastas o emulsiones de agentes desmoldantes. Las siliconas son las sustancias antiadherentes más efectivas. Sin embargo, los residuos sobre las superficies sobre las partes terminadas pueden causar problemas en procesos posteriores. Las siliconas reducen la adhesión de pinturas y de tintas. Por esta razón, los compuestos a base de ceras son preferidos ya que no presentan estas desventajas, siempre y cuando sean usados correctamente.

La inyección automatizada asume que el desmolde del termoplástico ha sido optimizado a tal grado por la incorporación del agente desmoldante que la pieza moldeada será retirada sin problemas cada vez. Las fuerzas requeridas para desmoldar deben ser tan pequeñas como sea posible de tal forma que el artículo terminado pueda ser liberado del molde caliente sin sufrir deformaciones. Además del ahorro de tiempo de enfriamiento, el tiempo total del ciclo puede ser reducido y al mismo tiempo se consigue un molde más caliente para la operación siguiente de inyección, facilitando así el llenado de los moldes.

Los agentes desmoldantes internos deben tener buena compatibilidad con el polímero. A menudo, el artículo terminado debe exhibir transparencia perfecta pero por otro lado se requiere la presencia permanente del agente desmoldante en la superficie del molde. Ciertos estudios han demostrado que la fuerza de desmolde no alcanza su mínimo hasta después de haberse completado varios ciclos [5].

Las opciones de productos para cumplir con estos requisitos contradictorios son pocas. Los ácidos grasos y sus jabones, las amidas y poliol esterres son las principales opciones.

El ácido esteárico, usado frecuentemente en el moldeo por inyección, produce cenizas y se condensa en el molde frío, debido a su volatilidad a altas temperaturas. La reacción de los estearatos con los componentes ácidos de los polímeros (por ejemplo residuos de catalizador) produce el mismo efecto. La tendencia es hacia el uso de compuestos con cadenas más largas, con baja volatilidad, ácidos carboxílicos, particularmente ácido montánico (veintiocho carbonos y ninguna insaturación).

2.4. La caracterización de los aditivos para polímeros

A diferencia de los métodos de prueba para los plásticos, los de los lubricantes están menos estandarizados. Cada sección de desarrollo técnico tiene condiciones propias tanto para llevar a cabo las pruebas así como para interpretar los resultados. Por lo tanto, virtualmente no existen características sobre las cuales basar la evaluación de los lubricantes [5].

Sin embargo, es posible listar, como en la tabla 6, los métodos más comúnmente usados para la caracterización de los productos lubricantes.

Tabla 6. Caracterización de los lubricantes para polímeros.

Propiedad	Método de prueba
Punto de gota	ASTM D127 - 08. DGF-Einheitsmethoden M-III 3

Punto de solidificación	ASTM D6875 - 08. DGF-Einheitsmethoden M-III 4a
Calor de fusión	ASTM E793 - 06
Rango de fusión	Calorimetría diferencial
Punto de fusión	ASTM D127 - 08
Descomposición	Calorimetría diferencial
Viscosidad	ASTM D445 - 11a. DGF-Einheitsmethoden M-III 8
Dureza	DGF-Einheitsmethoden M-III 9
Color	Gardner C-IV 4c
Volatilidad	Termo gravimetría
Distribución de tamaño de partícula	Análisis Sieve DIN 53477, DIN 53734
Caracterización química:	
Número de ácido	AOCS Te 1a-64
Número de saponificación	AOCS TI 1a-64
Número de yodo	ASTM D1959-97
Número de hidroxilo	AOCS Cd 13-60

Fuente: GACHTER, R; MULLER, H: Plastic Additives Handbook. Third ed. Munich. Hansen Publishers. 1990.

Fuerza de desmolde

Para estudiar el efecto de desmolde, se han desarrollado moldes especiales de inyección. El principio general empleado es medir la fuerza transmitida por la clavija del eyector. Cambiando de material libre de lubricante a material con lubricante añadido, debe observarse una caída en la fuerza de desmolde después de algunos disparos. Si, aun después de un tiempo prolongado, la fuerza de desmolde continúa decreciendo a pesar de la temperatura constante en el molde o si aquella se incrementa nuevamente, se debe sospechar que se han formado depósitos indeseables de agente desmoldante al interior del molde.

Datos típicos de los productos lubricantes

En la tabla 7 se muestran los lubricantes más utilizados junto con sus valores característicos. En la tabla se ha utilizado la siguiente nomenclatura: PF, PG, PFr, punto de fusión, punto de gota y punto de fraguado en °C; NA, NS, NH, número de ácido, número de saponificación, número de hidróxilo en mg KOH/g; D, densidad a 20°C en g/cm³.

Tabla 7. Datos característicos de los lubricantes comúnmente usados.

Lubricante	Datos característicos			
<i>Alcoholes grasos y sus ésteres dicarboxílicos</i>				
Alcohol cetílico	PF	49	NH	225 a 235
Alcohol de aceite ligero	PG	43 a 57	NH	210 a 220
Alcohol estearilo	PF	52 a 54	NH	200 a 210
Adipato de distearilo				
Ftalato de distearilo	PG	42	NS	160 a 175
<i>Ácidos grasos</i>				

Ácido esteárico	PF	57 a 61	NA	200 a 210
Ácido 12-hidroxiesteárico	PF	71 a 74	NA	174 a 180
<i>Amidas de ácidos grasos</i>				
Amida de ácido oleico	PF	70 a 76		
Erucamida	PF	79 a 85		
N,N, etilen bis(estearamida)	PF	141 a 143		
<i>Esteres alcoholes de ácidos grasos</i>				
Estearato de isotridecilo	PFR	<7		
Palmitato de cetilo	PG	50	NS	130 a 140
Estearato de cetilo	PG	56		
Estearato de estearilo	PG	52 a 56	NS	100 a 110
Behenato behenilo				
<i>Ceras parafínicas naturales y sintéticas</i>				
Cera refinada	PG	50 a 70		
Ceras parafínicas endurecidas	PG	70 a 100	D	0.92
Ceras parafínicas sintéticas	PG	94 a 105	D	0.95
Micro cera	PG	68 a 80	D	0.92
Parafina líquida	PFR	<5		

Fuente: GACHTER, R; MULLER, H: Plastic Additives Handbook. Third ed. Munich. Hansen Publishers. 1990.

2.5. Uso práctico de los lubricantes

Aunque es necesario un gran número de productos para cubrir el rango completo de los artículos de plástico, la elección puede ser restringida a un número razonable para cada aplicación individual.

A la hora de desarrollar formulaciones, se debe tener en mente que cada lubricante individual tiene efecto sobre los otros lubricantes y que los efectos son aditivos.

Lubricantes para PVC

El PVC no puede ser procesado termoplásticamente sin lubricantes, así que su procesamiento es el más grande consumidor de estos aditivos. Mientras que el PVC rígido normalmente requiere alrededor de 1% de lubricante y en casos especiales hasta 4%, en PVC plastificado 0.5% y menos es suficiente

Dependiendo del método de procesamiento: extrusión, extrusión y soplado, inyección, la formulación debe orientarse hacia el rango de esfuerzo apropiado y hacia los efectos deseados, tales como el flujo, el efecto antiadherente o el tiempo de plastificación.

Básicamente, para lubricación, es recomendable utilizar un aditivo con un amplio espectro de efectividad, por ejemplo cera montánica, y luego mejorar el flujo añadiendo ésteres de ácidos grasos de bajo peso molecular, incrementar la superficie

de lubricación con ceras de polietileno (PE) oxidado o retardar la plastificación con ceras hidrocarbonadas.

Las proporciones de las formulaciones para PVC frecuentemente utilizadas se resumen en la tabla 8 El contenido de lubricante se da en porciento en peso respecto al polímero.

Tabla 8. Formulaciones de lubricantes para artículos de PVC.

Artículo	Estabilizador	Esteres de ácidos grasos, alcoholes grasos, ácidos dicarboxílicos	Ceras de amidas	Cera montánica
<i>Botellas</i>	Sn	0.4 a 0.6	No se recomienda	0.1 a 0.8
<i>Cubiertas</i>	Sn	0.4 a 1.0	0.1 a 0.5	
<i>PVC plastificado</i>				
Perfiles	Pb	No se recomienda	0.3 a 1.0	No se recomienda
Mangueras	Ba/Cd	No se recomienda	0.3 a 1.0	No se recomienda
Cables	Pb	No se recomienda	0.3 a 1.0	0.2 a 0.5
Hojas	Ba/Cd	No se recomienda	0.3 a 1.0	0.3 a 0.5
<i>Tubos</i>				
Pared gruesa	Pb	No se recomienda	No se recomienda	0.3 a 0.5
Pared delgada	Pb	0.2 a 0.5	No se recomienda	0.3 a 0.5

Fuente: GACHTER, R; MULLER, H: Plastic Additives Handbook. Third ed. Munich. Hansen Publishers. 1990.

3. ANÁLISIS DE DATOS CINÉTICOS

En esta sección del marco teórico se exponen brevemente los métodos para obtener y analizar los datos de rapidez de reacción para conseguir los parámetros cinéticos para una reacción específica. En particular se presenta un tipo común para adquirir datos cinéticos: el reactor intermitente, que se emplea principalmente en reacciones homogéneas. En experimentos con reactor intermitente, la concentración, la presión o el volumen son generalmente medidos y registrados en diferentes momentos durante el curso de la reacción.

Una vez que se conocen los parámetros cinéticos, éstos pueden sustituirse en la ecuación de diseño apropiada, y usando las relaciones estequiométricas convenientes, es posible aplicar un algoritmo para determinar el tamaño de cualquier sistema de reacción isotérmico.

Así mismo se emplean tres métodos para el análisis de los datos recopilados: el método diferencial, el método integral y la regresión no lineal.

La técnica para la adquisición de datos se conoce como medidas de concentración-tiempo. Se utilizan seis métodos para analizar los datos recolectados [6]: el método diferencial, el método integral, el método de las vidas medias, el método de la rapidez inicial, la regresión lineal y no lineal. Los métodos diferencial, integral y regresión no lineal se emplean principalmente para analizar datos de reactor por lotes.

3.1. Método diferencial

Cuando la reacción química es irreversible, es posible en muchos casos determinar el orden de reacción y la constante específica de rapidez por diferenciación numérica de los datos de concentración contra tiempo. Cuando en la reacción participan dos o más reactivos es conveniente utilizar el método del reactivo en exceso. Este método consiste en determinar el orden de reacción para cada uno de los reactivos alimentándolos en exceso excepto uno de ellos. De esta manera, los cambios en las concentraciones de los reactivos en exceso debido a la reacción son despreciables y el efecto es atribuible a un solo reactivo, para el cual es determinado el orden de reacción.

Para remarcar el procedimiento usado en el método diferencial de análisis, se considera una reacción llevada a cabo isotérmicamente en un reactor por lotes a volumen constante y la concentración se registra en función del tiempo. Combinando el balance molar con la ecuación de los parámetros cinéticos, se obtiene:

Después de tomar logaritmos naturales en ambos lados de la ecuación anterior

Se observa que la pendiente de una gráfica de $\ln(-dC_A/dt)$ como función de $\ln(C_A)$ es el orden de la reacción. Una gráfica de $(-dC_A/dt)$ contra C_A sobre un plano con ejes log-log muestra que la pendiente es igual al orden de reacción α . La constante específica de rapidez, k_A , puede ser encontrada primero eligiendo una concentración en la gráfica, por ejemplo C_{Ap} , y luego localizando el valor de $(-dC_A/dt)$ que le corresponde. La k_A se determina entonces así:

Para obtener el valor de la derivada $(-dC_A/dt)$, se pueden utilizar distintos métodos. Estos métodos son: la diferenciación gráfica, diferenciación numérica y ajuste de datos a un polinomio.

Cuando la reacción es irreversible, es posible en muchos casos determinar el orden de reacción α y la constante de rapidez específica por regresión no lineal o por diferenciación numérica de datos de concentración contra tiempo. Este método es más aplicable cuando las concentraciones de reacción son tales que la rapidez es fundamentalmente función de la concentración sólo de uno de los reactivos; por ejemplo, si para la reacción de descomposición,

Entonces se puede usar el método diferencial.

Sin embargo, utilizando el método del exceso, también es posible determinar la relación entre C_A y la concentración de los otros reactivos. Esto es, para la reacción irreversible

La expresión de los parámetros cinéticos es:

Donde α y β son desconocidas, la reacción podría efectuarse primero en exceso de B para que permanezca prácticamente constante durante el curso de la reacción y

Donde .

Después de determinar α , la reacción se lleva a cabo con exceso de A, para lo cual la ley de rapidez se aproxima como:

Donde .

Una vez determinadas α y β , se calcula midiendo a concentraciones conocidas de A y B:

Tanto α como β pueden determinarse por el método de exceso, acoplado a un análisis diferencial de datos para sistemas intermitentes.

Método gráfico

Con este método las irregularidades de los datos pueden ser detectadas muy fácilmente. El método gráfico involucra la graficación de $\Delta C_A/\Delta t$ como función de t y luego la utilización de la diferenciación de áreas iguales para obtener dC_A/dt .

Método numérico

Las ecuaciones de diferenciación numérica pueden ser usadas cuando los datos de la variable independiente están igualmente espaciados. Se utilizan tres fórmulas para calcular dC_A/dt : la primera para el punto inicial, la segunda para el punto interior y la tercera para el último punto¹.

Ajuste polinomial.

Otra técnica para diferenciar los datos es primero ajustar los datos de concentración-tiempo a un polinomio de orden n :

Después de determinar el valor de las constantes, a_i , sólo se tiene que diferenciar la ecuación anterior con respecto al tiempo

Así la concentración y la rapidez de cambio de la concentración son ambas conocidas a cualquier tiempo.

Se debe tener cuidado a la hora de elegir el grado del polinomio. Más de un polinomio de grado diferente puede ajustar los mismos datos. Sin embargo, los valores de las derivadas pueden ser muy diferentes para cada caso aunque se trate del mismo punto concentración-tiempo.

Hallar α y β .

Ahora, utilizando ya sea el método gráfico, fórmulas de diferenciación o derivación de polinomio, se puede armar la tabla 9:

Tabla 9. Tiempo, concentraciones y derivadas.

Tiempo	t_0	t_1	t_2	t_3
Concentración	C_{A0}	C_{A1}	C_{A2}	C_{A3}
Derivada	—	—	—	—

El orden de reacción puede ser ahora encontrado con una gráfica de $\ln(-dC_A/dt)$ como función de $\ln C_A$, ya que se obtiene la siguiente relación funcional:

3.2. Método integral

Para determinar el orden de reacción por el método integral, se supone el orden de la reacción y se integra la ecuación diferencial usada para modelar el sistema por lotes. Si el orden asumido es correcto, la gráfica apropiada (determinada por la integración) de los datos de concentración-tiempo debe ser lineal. El método integral es utilizado usualmente cuando se conoce el orden de la reacción y se desean evaluar las constantes específicas de rapidez a diferentes temperaturas.

Si la reacción es de primer orden, la integración del balance de moles y los parámetros cinéticos combinados para una reacción del tipo $A \rightarrow B$ da

Con límite en $t \rightarrow \infty$, da

Por consiguiente, se ve que la pendiente de una gráfica de $\ln(-dC_A/dt)$ en función del tiempo es lineal con pendiente k .

Método de la rapidez inicial

Algunos efectos como la presencia de reacciones reversibles, pueden convertir al método diferencial inefectivo. En estos casos, el método de la rapidez inicial puede ser utilizado para determinar el orden de la reacción y la constante específica de rapidez. Se llevan a cabo una serie de experimentos con diferentes concentraciones iniciales, C_{A0} , y la rapidez inicial de reacción, $-r_{A0}$, es determinada para cada corrida. La rapidez inicial, $-r_{A0}$, puede ser hallada diferenciando los datos y extrapolando al tiempo cero. Mediante varias gráficas o técnicas de análisis numérico que relacionen $-r_{A0}$ con C_{A0} se pueden obtener los parámetros cinéticos apropiados.

Método de la vida media

La vida media de una reacción, $t_{1/2}$, se define como el tiempo necesario para que la concentración inicial de uno de los reactivos disminuya a la mitad de la concentración original. Determinando la vida media de la reacción como función de la concentración inicial, se puede determinar el orden de la reacción química así como el valor de la constante de rapidez. Si en la reacción están involucrados dos reactivos, el experimentador deberá usar el método del reactivo en exceso en conjunto con el método de vida media para determinar la ley de rapidez. El tiempo en el que la concentración cae a la mitad es utilizado como condición para resolver la ecuación diferencial que relaciona el orden de reacción y la constante específica de rapidez.

Análisis de mínimos cuadrados

Si los parámetros cinéticos dependen de la concentración de más de una especie y no es posible utilizar el método de exceso, se debe elegir el uso del método de mínimos cuadrados linealizado. Este método también es útil para determinar los mejores valores para los parámetros cinéticos de una serie de mediciones cuando están involucrados tres o más parámetros (por ejemplo, orden de reacción, factor de frecuencia y energía de activación).

Un balance de moles en un reactor por lotes a volumen constante da:

$$\text{---}$$

Si ahora se utiliza el método de las rapidezces iniciales, entonces,

$$\text{---}$$

Aplicando logaritmos en ambos lados se tiene:

$$\text{---}$$

Sea $Y = \ln(-dC_A/dt)_0$, $X_1 = \ln C_{A0}$, $X_2 = \ln C_{B0}$, $a_0 = \ln k$, $a_1 = \alpha$, y $a_2 = \beta$. Entonces

En donde $X_{1j} = \ln C_{A0j}$, con C_{A0j} es la concentración inicial de A para el j-ésimo experimento. Los mejores valores de los parámetros a_0 , a_1 , y a_2 se encuentran resolviendo las tres ecuaciones siguientes de forma simultánea:

Para N corridas, 1,2,...N,

Se tienen entonces tres ecuaciones lineales y tres incógnitas que pueden ser resueltas para a_0 , a_1 y a_2 .

3.3 Regresión no lineal

En el análisis de regresión no lineal, se buscan los valores de los parámetros que minimizan la suma de los cuadrados de las diferencias entre los valores medidos y los valores calculados para todos los datos. La regresión no lineal no sólo permite encontrar las mejores estimaciones de valores de parámetros, puede también usarse para discriminar entre diferentes modelos de parámetros cinéticos, tales como los modelos de Langmuir-Hinshelwood. Para llevar a cabo una búsqueda eficiente, en algunos casos es necesario introducir tales estimaciones iniciales de valores de parámetros cercanos a los valores reales. Dichas estimaciones se pueden obtener usando la técnica de mínimos cuadrados lineal.

Como se dijo, es posible aplicar el análisis de mínimos cuadrados no lineal a datos de rapidez de reacción para determinar los parámetros cinéticos. Es posible estimar los valores de orden de reacción, la constante de rapidez específica y el orden de reacción de cada reactivo. Después se buscan los valores exactos que minimicen la suma de las diferencias de los cuadrados de la rapidez de reacción medidas, r_m , y de la rapidez de reacción calculadas, r_c . Esto es, se quiere que la suma de para todos los datos sea mínima. Si lleváramos a cabo N experimentos, desearíamos encontrar los valores de los parámetros (es decir, energía de activación, órdenes de reacción) que minimizarían la cantidad

Donde

N = número de pruebas.

K = número de parámetros a determinar.

r_{im} = rapidez de reacción medida para la prueba i .

r_{ic} = rapidez de reacción calculada para la prueba i .

En la búsqueda para encontrar los valores de los parámetros que dan el mínimo de la suma de los cuadrados σ^2 , pueden usarse diversas técnicas de optimización o programas de cómputo. El procedimiento de búsqueda se inicia suponiendo valores de los parámetros y calculando r_c y después σ^2 para estos valores. A continuación se eligen algunos conjuntos de parámetros en torno a la suposición inicial y se calcula σ^2 para esos conjuntos también. La técnica de búsqueda trata de

encontrar el valor más pequeño de σ^2 en la vecindad de la suposición inicial y después procede a lo largo de una trayectoria que permita la disminución de σ^2 para elegir valores distintos de parámetros y determinar la σ^2 correspondiente. La trayectoria se ajusta continuamente de modo que siempre avance en la dirección decreciente de σ^2 hasta llegar al valor mínimo de σ^2 .

Se encuentran disponibles diversos programas de computadora para efectuar el procedimiento y determinar las mejores estimaciones de valores de los parámetros y los límites de confianza correspondientes.

3.4. La constante de rapidez de reacción

La constante de rapidez de reacción k no es verdaderamente una constante, es sólo independiente de las concentraciones de las especies que participan en la reacción. La cantidad k es referida rapidez de reacción específica, constante de rapidez o coeficiente cinético. Casi siempre depende fuertemente de la temperatura y de la presencia de un catalizador, y en reacciones en fase gas puede estar en función de la presión total. En sistemas líquidos también llega a estar en función de parámetros como la fuerza iónica y la elección del solvente. Estas otras variables exhiben un efecto mucho menor sobre la rapidez de reacción específica que la temperatura, con excepción de los disolventes supercríticos.

Por consiguiente, para los objetivos de la tesis aquí presentada, se asumirá que k sólo depende de la temperatura.

3.5. Conversión y tamaño del reactor

Para definir la conversión, se debe elegir una de las especies que reaccionan como base de cálculo y después se relaciona con las otras especies que participan en la reacción. Se desarrollan las relaciones estequiométricas y las ecuaciones de diseño considerando la reacción general:

Las letras mayúsculas representan especies químicas y las minúsculas coeficientes estequiométricos. Tomando la especie A como la base de cálculo, se divide la expresión de la reacción entre el coeficiente estequiométrico de la especie A, para expresarla como sigue

— — —

Con la finalidad de tener todas las cantidades por mol de A, el cual es el reactivo limitante.

Ahora, ¿cómo poder cuantificar el grado de avance de una reacción como la mostrada arriba? o ¿cuántas moles de C se formarán para cada mol de A que se consume? Una forma conveniente de responder a esto es definiendo un parámetro llamado conversión.

La conversión es el número de moles de A que reaccionan por mol de A alimentada al sistema:

Puesto que se está definiendo la conversión con respecto a la base de cálculo, eliminando el subíndice para simplificar se considera X . En reacciones irreversibles, la conversión máxima es 1.0, es decir, conversión total. En reacciones reversibles, la conversión máxima es la conversión en el equilibrio, X_{eq} (es decir, X_{eq}).

Cuando, debido a la naturaleza de la reacción, el número de moles se mide de forma indirecta mediante el uso de un manómetro, una forma conveniente de expresar la conversión es la siguiente:

$$X = \frac{P_A - P_{A0}}{P_{A0} - P_{Aeq}}$$

En donde P_A y P_{A0} son las presiones parciales del reactivo A (gas) al inicio de la reacción y en cualquier otro momento de la reacción, respectivamente.

Ecuaciones de diseño para reactores intermitentes

En la mayoría de los reactores intermitentes, a medida que el reactivo permanece más tiempo en el reactor, se convierte una mayor cantidad de éste en producto hasta que se alcanza el equilibrio o se completa la reacción. En consecuencia, para sistemas intermitentes, la conversión X está en función del tiempo que las especies que reaccionan pasan en el reactor. Si N_{A0} es el número de moles de A inicialmente en el reactor, entonces el número de moles totales de A que reaccionan después de transcurrido el tiempo t es

$$N_A = N_{A0}(1 - X)$$

Ahora se expresa el número de moles de A que quedan en el reactor transcurrido el tiempo t , en términos de X y N_{A0} :

Cuando no hay variaciones espaciales en la rapidez de reacción, el balance molar para la especie A en un sistema intermitente se obtiene mediante la ecuación:

$$N_{A0} \frac{dX}{dt} = -r_A V$$

La rapidez de desaparición de A, $-r_A$ en esta reacción, podría estar representada por una ley de rapidez similar a una ecuación de la forma $-r_A = k C_A^n$.

En reactores intermitentes, es de interés determinar cuánto tiempo se deben dejar los materiales que reaccionen dentro del reactor para alcanzar cierta conversión X . Para determinar este tiempo, se escribe un balance molar, en términos de la

conversión, derivando con respecto al tiempo y recordando que n_A es el número de moles de A presentes inicialmente; por lo tanto, es una constante con respecto al tiempo.

$$\frac{dX}{dt} = -k_A C_A$$

Combinando ecuaciones se obtiene

$$-k_A C_A dt = dX$$

En un reactor intermitente, la ecuación de diseño en forma diferencial es:

$$V \frac{dX}{dt} = -k_A C_A V$$

Siendo el reactivo A una especie que se consume durante el transcurso de la reacción.

La ecuación anterior se llama forma diferencial de la ecuación de diseño para un reactor intermitente, porque se escribe el balance molar en términos de la conversión.

Las formas diferenciales de los balances molares para reactores intermitentes se emplean con frecuencia para interpretar datos de rapidez de reacción.

Para un reactor intermitente de volumen constante V , la ecuación anterior se puede acomodar de la forma

$$V \frac{dX}{dt} = -k_A C_A V$$

$$\frac{dX}{dt} = -k_A C_A$$

Como se ha mencionado, la forma diferencial del balance molar se emplea para analizar datos de rapidez en un reactor intermitente.

Si se quiere determinar el tiempo necesario para alcanzar una conversión específica X , primero se separan las variables de la ecuación de diseño en forma diferencial como sigue

$$\frac{dX}{C_A} = -k_A dt$$

A continuación se integra esta ecuación desde el límite de la reacción en el tiempo cero, momento en el cual no hay conversión inicial (es decir, $X=0$). Al efectuar la integración, se obtiene el tiempo t necesario para lograr una conversión X en un reactor intermitente:

$$t = \frac{1}{k_A} \ln \frac{C_A}{C_{A0}}$$

A medida que los materiales que reaccionan permanecen más tiempo en el reactor, la conversión es mayor. Esta es la forma integral de la ecuación de diseño para un reactor intermitente.

3.6 Factor de efectividad

Cuando se emplea catálisis heterogénea para llevar a cabo una reacción, se presenta influencia del transporte de masa en el desempeño de los catalizadores. Para el estudio de estas influencias se utiliza un factor adimensional conocido como módulo de Thiele Φ , que es igual a

en donde D_{eff} es el coeficiente de difusión efectivo en los poros, R es el radio de la partícula de catalizador y k es la constante de rapidez de reacción. El factor de efectividad se define como la relación entre la rapidez de reacción observada y la rapidez de reacción que se observaría en ausencia de influencia de transporte de masa. Por lo tanto, la rapidez de reacción es

En donde η es el factor de efectividad y $[A]_s$ es la concentración del reactivo A en la periferia de la superficie de la partícula de catalizador. La constante de rapidez observada no es la constante de rapidez intrínseca k pero sí lo es el producto ηk .

4. MÉTODOS DE ANÁLISIS QUÍMICOS

A continuación se presentan brevemente las ideas básicas relacionadas con los métodos de análisis químicos que se emplearon para monitorear las tres reacciones químicas realizadas en este trabajo de investigación. Los métodos se eligieron utilizando los criterios mencionados arriba. Algunos de ellos permitieron identificar y cuantificar los reactivos, en otros casos los productos.

4.1. Cromatografía de gases

La cromatografía [4] es una técnica de separación y cuantificación de los constituyentes de una mezcla. Las técnicas de separación son esenciales para la separación de mezclas que resultan de la mayoría de los procesos químicos. El análisis cromatográfico es utilizado en muchas áreas de la ciencia y la ingeniería.

Las separaciones cromatográficas se basan en diferencias fundamentales en la afinidad de los componentes de una mezcla hacia las fases del sistema cromatográfico. Así, los parámetros cromatográficos contienen información de las cantidades fundamentales que describen las interacciones entre las fases del sistema. Estos parámetros pueden ser usados para deducir concentraciones, constantes de estabilidad, presiones de vapor y otros datos termodinámicos.

4.1.1 Conceptos básicos

La cromatografía [7], como se dijo antes, es la separación de los componentes de una mezcla basada en los diferentes grados con los cuales dichos componentes interactúan con dos fases diferentes. La naturaleza de las dos fases y el tipo de interacción pueden variar, dando lugar a distintos tipos de cromatografía. Una de las dos fases es la fase que se mueve (la fase móvil), mientras que la otra permanece fija (la fase estacionaria). La mezcla a separar es usualmente alimentada en la fase móvil, que después se hace fluir a través de la fase estacionaria ya sea por gravedad o mediante alguna otra fuerza. Los componentes de la mezcla son ligados y frenados por la fase estacionaria en distintos grados, y como resultado, se mueven junto con la fase móvil a distintas velocidades, y son así separados.

La fase móvil puede ser tanto gas o líquido, mientras que la fase estacionaria puede ser líquido o sólido. Un esquema de clasificación se basa en la naturaleza de las dos fases. Todas las técnicas que utilizan un gas como fase móvil caen dentro de la cromatografía de gases. Todas las técnicas que utilizan un líquido como fase móvil se clasifican como cromatografía de líquidos (LC). Adicionalmente, se tiene cromatografía gas-líquido (GLC), cromatografía gas-sólido (GSC), cromatografía líquido-líquido (LLC), y cromatografía líquido-sólido (LSC). Es más útil, sin embargo, clasificar las técnicas de acuerdo al tipo de interacción de los componentes de la mezcla con las dos fases. Se hace referencia a esta clasificación como tipos de cromatografía.

La cromatografía de partición consiste en una fase móvil líquida que se mueve a través de una fase líquida estacionaria mientras los componentes de la mezcla se distribuyen entre las dos fases y se separan.

Otro tipo de cromatografía es la cromatografía de adsorción. Como su nombre lo indica, el mecanismo de separación es la adsorción de los componentes de la mezcla sobre la superficie de la fase estacionaria mientras son arrastrados por la fase móvil.

Un tercer tipo de cromatografía es la cromatografía de intercambio iónico (IEC). Como lo implica su nombre, este es un método para separar mezclas de iones, inorgánicos y orgánicos. La fase estacionaria puede ser una resina de intercambio aniónica, que posee sitios cargados positivamente para intercambiar iones negativos, una resina de intercambio catiónica, que posee sitios cargados negativamente para intercambiar iones positivos. La fase móvil sólo puede ser un líquido.

La cromatografía de exclusión de tamaño (SEC), también llamada cromatografía de permeación en gel (GPC) o cromatografía de filtración en gel (GFC), es una técnica para la separación de especies disueltas con base a sus tamaños.

Las técnicas de cromatografía de gases, GC por sus siglas en inglés, utilizan sensores para detectar los componentes de las mezclas que salen de la columna de la fase estacionaria. Estos sensores generan señales electrónicas para producir un cromatograma. Un cromatograma es una representación gráfica de la separación, una gráfica de la señal electrónica contra el tiempo. El cromatograma es trazado en un monitor de computadora o en algún otro aparato de grabación mientras la separación es llevada a cabo. Lo que se obtiene como resultado es la observación de picos en el trazo del cromatograma para cada uno de los componentes de la mezcla.

Las muestras son inyectadas al cromatógrafo en cantidades muy pequeñas (microlitros) con la ayuda de jeringas diseñadas especialmente para este fin.

4.1.2 Análisis cuantitativo

Existen varias formas para medir los picos de un cromatograma y para cuantificar los componentes de interés en una mezcla. A continuación se presentan tres de los métodos más utilizados.

El método del factor de respuesta

Se considera el análisis por GC de una mezcla de cuatro componentes: A, B, C y D. Es lógico pensar que para cuantificar la mezcla para, por decir, el componente B, todo lo que se tiene que hacer es medir el tamaño de los cuatro picos y dividir el tamaño que corresponde al componente B entre el total de los cuatro:

Los problemas con este planteamiento son: 1) si los picos no son comparados con un estándar o un conjunto de estándares, no es posible conocer si el resultado es un peso, un volumen o un porcentaje mol, y 2) el detector no responde de la misma forma a todos los componentes, por lo tanto, el detector no dará picos del mismo tamaño para concentraciones iguales de cualquiera de dos componentes. Así, la suma de los cuatro picos no tiene ningún significado cuantitativo, y el tamaño del pico B por sí mismo no representa la fracción correcta con respecto al total.

Es posible, sin embargo, medir el llamado factor de respuesta para el analito, que es el área generada por una cantidad de una unidad inyectada, como un micro litro o un microgramo. El procedimiento consiste en inyectar una cantidad conocida de analito, medida por la posición del émbolo en la jeringa de inyección (microlitros) o pesando la jeringa antes y después de la inyección (microgramos). El tamaño del pico resultante es medido y dividido entre esta cantidad:

La cantidad de analito en una muestra de concentración desconocida es determinada entonces midiendo el tamaño del pico resultante de la inyección de una cantidad conocida de una muestra de concentración desconocida y dividiéndola entre el factor de respuesta:

El porcentaje de analito puede ser calculado como sigue:

Con este método, sólo se necesita medir el tamaño del pico en la mezcla de cuatro componentes para cuantificar al componente.

Método del estándar interno

Debido a que el tamaño de pico es proporcional a la concentración, se puede pensar en preparar una serie de soluciones estándar para obtener tamaños de pico para ser utilizados en la elaboración de una curva estándar de tamaño de pico contra

concentración. Pero el tamaño de pico también varía con la cantidad de muestra inyectada, por lo que puede haber un error considerable debido a la dificultad de inyectar volúmenes consistentes. Un método que evita estos problemas es el método del estándar interno. En este método, todos los estándares y muestras son inyectados con una cantidad constante y conocida de la sustancia de interés para actuar como estándar interno. El propósito del estándar interno es de actuar como una referencia para la medición del tamaño de los picos, así que las variaciones ligeras en la técnica de inyección y en los volúmenes inyectados son compensados por el hecho de que el pico del estándar interno y el pico del analito son afectados por las mismas variaciones.

El procedimiento consiste en medir el tamaño de los picos tanto del estándar interno como del analito y luego dividir el área del pico del analito entre el área del pico del estándar interno. La relación de áreas así determinadas es graficada contra la concentración del analito. El resultado es un método en el cual el volumen inyectado no es tan importante y, de hecho, puede variar substancialmente de una inyección a otra porque la relación no cambia con los cambios de volumen inyectado, debido a que los picos son igualmente afectados por los cambios.

¿Cualquier sustancia puede servir de estándar interno? El estándar interno debe cumplir ciertos requisitos. Éstos son listados a continuación:

1. Su pico, como el del analito, debe ser completamente diferente al de los otros picos.
2. Su tiempo de retención debe ser cercano al del analito.
3. Deber ser estructuralmente parecido al analito.

Método de adición de estándar

Cantidades crecientes de analito son añadidas a la muestra y las áreas resultantes, que deben incrementarse con el aumento en la concentración, son medidas. Este método es útil por su practicidad, particularmente cuando la muestra a analizar contiene un componente capaz de fungir como estándar interno. Así, el método de adición puede ser usado en conjunto con el método del estándar interno, y ya no es necesario añadir de forma independiente el estándar interno a la muestra en la preparación de la serie de estándares, éste ya está presente, lo cual es una circunstancia conveniente. La relación de áreas es graficada contra la concentración añadida y la concentración desconocida es determinada mediante extrapolación a la relación de áreas igual a cero.

4.2. Análisis volumétrico

El análisis volumétrico junto con el análisis gravimétrico conforma el análisis químico en húmedo [7]. Los métodos de análisis volumétricos utilizan en abundancia disoluciones químicas, por lo que no es de sorprender que las disoluciones sean preparadas, medidas, transferidas y analizadas frecuentemente en este tipo de análisis. El análisis volumétrico también es conocido como análisis titrimétrico (del inglés titrimetric, measurement by titration). La estequiometría de las reacciones en disolución descansa en el corazón de estos métodos. Así, los métodos de preparación, métodos de medición y transferencias de volúmenes de líquidos, y métodos que

utilizan la estequiometría de reacción en el análisis de soluciones son tópicos involucrados en el análisis volumétrico.

Una titulación o valoración es un experimento en el cual la solución de un reactivo es añadida a un matraz de reacción (por lo general un matraz Erlenmeyer) mediante una bureta. La disolución añadida vía bureta (o la sustancia disuelta en la solución dispensada vía bureta) es llamada disolución titulante o simplemente titulante. La disolución contenida en el matraz de reacción antes de la titulación (o la sustancia disuelta en esta solución) es llamada el analito o la sustancia titulada o valorada.

La adición del titulante desde la bureta debe detenerse precisamente en el momento correcto-el momento en el cual la última traza del analito es consumida por una fracción de gota del titulante añadido-de tal forma que el volumen correcto pueda ser leído en la bureta. Ese momento exacto es llamado el punto de equivalencia de la valoración. Para detectar el punto de equivalencia, se usa a menudo un indicador. Un indicador es una sustancia que se añade con anticipación al matraz de reacción con el fin de provocar un cambio de color en o cerca del punto de equivalencia, por ejemplo, para dar una indicación visual del punto de equivalencia.

El punto de equivalencia en una titulación, es aquel en el cual cantidades estequiométricas exactas de los reactivos han reaccionado, por ejemplo, la cantidad de titulante añadida es exactamente la cantidad requerida para consumir la cantidad de analito en el matraz de reacción. Si la reacción es uno a uno en términos de moles, entonces, los moles de titulante añadidos igualan los moles de la sustancia valorada consumida.

La estandarización es un experimento volumétrico en el cual la concentración de una disolución se hace conocida con un alto grado de precisión y exactitud. En un experimento de estandarización, la solución a estandarizar es comparada con un estándar conocido. Este estándar conocido puede ser también una disolución que es ya una disolución estándar o un material sólido exactamente pesado. En cualquier caso, el soluto de la solución a estandarizar reacciona con el estándar conocido en el matraz. Si la solución a estandarizar es el titulante, entonces el estándar conocido es el analito, y viceversa. En algunas ocasiones se prefiere trabajar con equivalentes en vez de moles. En ese caso, el método de expresar la concentración en normalidad en lugar de molaridad es utilizado, y el peso del equivalente es requerido, en vez del peso molecular. El peso equivalente de una sustancia reacciona con el peso equivalente de otra sustancia. En otras palabras, la reacción es siempre uno a uno: un equivalente de una sustancia siempre reacciona con un equivalente de la otra.

Para que una reacción de titulación sea exitosa, el punto de equivalencia debe ser detectado fácil y exactamente, la reacción involucrada debe ser rápida y ser cuantitativa. Si un punto de equivalencia no puede ser detectado, entonces el volumen correcto de titulante no puede ser determinado. Si la reacción involucrada no es rápida, el punto final no puede ser detectado de inmediato justo después de añadir la última gota de titulante necesaria y habrá duda de en qué momento se había alcanzado el punto de equivalencia. Si la reacción no es cuantitativa-todas las trazas del analito no son consumidas por el titulante en el punto final-de nuevo el volumen correcto de titulante no puede ser determinado. Este último punto significa que las reacciones de equilibrio que no se completan inmediatamente no son reacciones aceptables para este tipo de análisis.

Las reacciones individuales que cubren los puntos anteriores son: reacciones ácido-base, reacciones de formación de complejos iónicos, reacciones de óxido-reducción y algunas reacciones de precipitación.

La determinación del índice de yodo por el método de Wigs cae dentro de la clasificación de reacciones de óxido-reducción. La determinación del número de ácido y la titulación de amidas son reacciones del tipo ácido-base.

4.2.1 Índice de yodo

El índice de yodo es el método de medición de insaturaciones de más amplio uso en la oleoquímica. Para su realización se utilizan compuestos halogenados como monobromuro de yodo (en el método Hanus) y monocloruro de yodo (en el método Wijs); los resultados analíticos obtenidos se reportan como índice de yodo en centigramos de yodo absorbido por gramo de muestra de aceite o grasa. El índice de yodo es una medida del grado de insaturación de un aceite o una grasa y, cuando es usado conjuntamente con otros datos, como el contenido de ácido poli insaturado, es útil para establecer la proporción de grasas insaturadas, pero no su tipo.

Todas las determinaciones de índice de yodo de grasas y aceites son aplicaciones de yodometría analítica. Un exceso del reactivo es añadido a la muestra seca y filtrada, permitiendo a la mezcla reaccionar con o sin catalizador por 30 minutos a 25 °C, tratando el reactivo en exceso con ioduro de potasio para convertir a su equivalente en yodo, y titulando este último con tiosulfato de sodio estándar, usando almidón como indicador.

El método Wijs emplea monocloruro de yodo como reactivo y es un método oficial de la AOCS (American Oil Chemists' Society). El método Hanus utiliza monobromuro de yodo como reactivo y es el método oficial de la AOAC (Association of Official Analytical Chemists).

Para conocer el método analítico para determinar el índice de yodo consulte el Anexo A.

4.2.2 Número de ácido

El número de ácido, el número acidez o la acidez es la masa de hidróxido de potasio (KOH) expresada en miligramos que es necesaria para neutralizar un gramo de una muestra. El número de ácido es una medida de la cantidad de grupos de ácido carboxílico presentes en un compuesto, por ejemplo, los ácidos grasos. El procedimiento típico consiste en disolver una cantidad conocida de la muestra en un disolvente orgánico (a menudo isopropanol), titular con una disolución de hidróxido de potasio de concentración conocida y utilizando fenolftaleína como indicador.

El número de ácido es usado para cuantificar la cantidad de ácido presente, por ejemplo en una muestra de biodiesel. Es la cantidad de base, expresada en miligramos de hidróxido de potasio, que se requiere para neutralizar los constituyentes ácidos de un gramo de muestra. Las unidades para el número de ácido son mg KOH/g de aceite.

La ecuación que se emplea para conocer el número de ácido (NA) es la siguiente:

En donde V_1 es el volumen de titulante gastado para neutralizar la disolución de la muestra; V_2 es el volumen de titulante consumido para neutralizar el disolvente sin muestra; P es el peso de la muestra analizada.

La normalidad del titulante (N) se calcula de la siguiente manera:

En donde G es la cantidad en gramos de Biftalato de potasio (BFP) en 50 mL de disolución estándar de BFP, V es la cantidad de titulante en mililitros consumido por 50 mL de la disolución estándar de BFP en el punto de equivalencia, y 204.23 es el peso molecular del BFP.

Existen varios métodos estándar para determinar el número de ácido, como el ASTM D 974 y DIN 51558 (para aceites minerales y biodiesel), el estándar europeo EN 14104 específicamente para biodiesel en la Unión Europea.

El método analítico para determinar el número de ácido se encuentra en el Anexo B.

4.2.3 Titulación directa de amidas como bases [8]

Las amidas son débilmente básicas debido a la deslocalización del par de electrones asociados al átomo de nitrógeno. En la mayoría de los casos, las amidas pueden ser tituladas directamente con ácido perclórico en disolventes no acuosos. Las amidas aceptan fácilmente un protón o algún otro electrófilo bajo condiciones especiales, que proporcionan curvas analíticas de titulación útiles.

El ácido perclórico en ácido acético glacial o dioxano es el titulante elegido usualmente para amidas y ureas. La muestra es disuelta en anhídrido acético, en mezclas de anhídrido acético-cloroformo, nitrometano, o en mezcla de nitrometano y anhídrido acético (4+1), y titulado potenciométricamente con ácido perclórico. También es posible titular amidas como bases en ácido acético glacial con detección fotométrica del punto final.

Las amidas primarias, secundarias y terciarias no son diferenciadas, así que el método de la titulación directa no es específico. Las amidas primarias son aciladas en anhídrido acético durante la titulación dando bajos resultados, pero si la titulación es llevada a cabo a 0 °C no se presentan reacciones secundarias.

Existe la posibilidad de determinar amidas y aminas en mezclas. La basicidad total se determina por titulación en anhídrido acético. La acetilación de amina es contrarrestada si la reacción se lleva a cabo a 0 °C. La titulación de la mezcla en ácido acético glacial da la basicidad debido a la amina. La diferencia representa el contenido de amida.

Para conocer el método analítico para determinar el número de ácido consulte el Anexo C.

5. HIDRÓLISIS DE GRASAS Y ACEITES

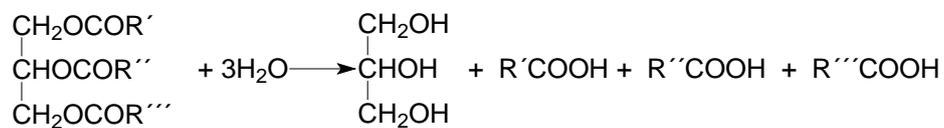
Existen muchas técnicas de hidrólisis. Los métodos de ruptura hidrolítica directa son empleados comercialmente para la producción de ácidos grasos a partir de grasas y aceites.

El método más satisfactorio para la preparación en laboratorio de ácidos provenientes de grasas y aceites es saponificar las grasas en un medio alcalino, la reacción se lleva a cabo usando un condensador de reflujo con un pequeño exceso de álcali. El alcohol es evaporado después y los ácidos grasos de jabón son acidulados con ácidos minerales, los ácidos son lavados y secados.

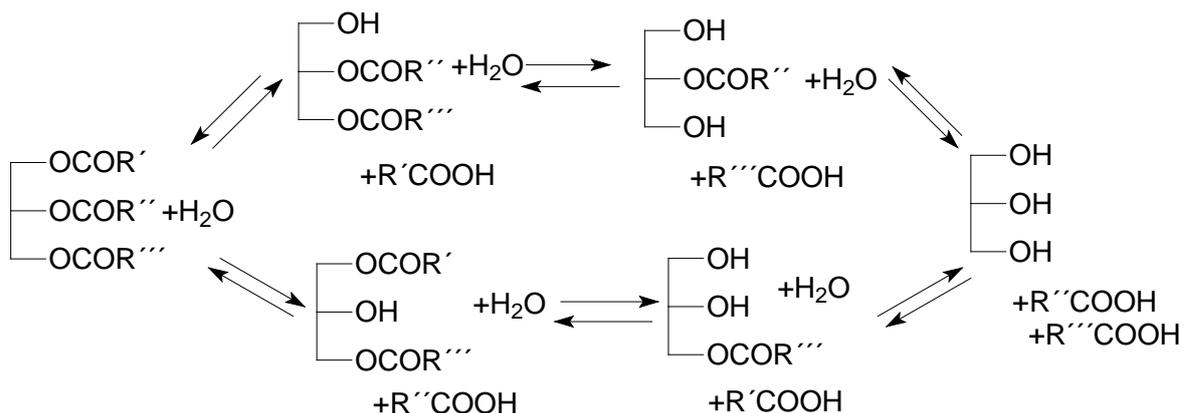
Sin embargo, a nivel industrial, la hidrólisis se realiza mediante calentamiento del material graso en presencia de abundante agua. La temperatura, la presión y el empleo de compuestos facilitadores de reacción caracterizan a los distintos métodos mediante los cuales es posible llevar a cabo la reacción de hidrólisis.

5.1 Consideraciones generales [4]

La ecuación química global para la hidrólisis de grasas es



En realidad, la hidrólisis es mucho más compleja:



La hidrólisis térmica de una grasa con agua es una reacción homogénea que ocurre principalmente como consecuencia del agua disuelta en la inicial y en las subsiguientes fases de grasa, y no como una reacción heterogénea en la interfase de la grasa y de los glóbulos de agua. Se puede asumir que toda la hidrólisis de la grasa por su solubilidad en la fase acuosa es insignificante comparada con la hidrólisis de la grasa que ocurre por el agua disuelta en la fase oleosa.

En consecuencia, temperaturas y presiones más altas que las ambientales o el uso de catalizadores (o los dos) son deseables.

La producción de jabón mediante hidrólisis alcalina de grasas (saponificación) es llevada a cabo usualmente alrededor de los 100°C , el glicerol es recuperado como un producto secundario comercial. Las sales de potasio y sodio son usadas como jabones.

Las grasas también pueden ser hidrolizadas hasta ácidos libres mediante agua en lo que se considera una reacción homogénea entre la grasa y el agua disuelta en la fase oleosa. Este proceso ocurre en presencia de alquilbencenos sulfonados de

cadena larga (24-28 h, ~100°C) o en presencia de óxidos de zinc, magnesio o calcio (2-3 h, 250°C, 700 psi).

5.2 Rapidez de reacción [1]

Un punto de interés en la hidrólisis de grasas es que existe diferencia en la rapidez a la cual distintos ácidos grasos del mismo triglicérido se hidrolizan, y más aún, esta diferencia depende de las estructuras de los ácidos grasos. El trabajo experimental sugiere que los triglicéridos con ácidos de cadenas cortas se hidrolizan más rápido que los de cadenas largas. Los triglicéridos insaturados se hidrolizan más rápido que los triglicéridos saturados. En la hidrólisis térmica estas diferencias en rapidez de reacción no son grandes.

El efecto de la temperatura para la hidrólisis de 50% de los ácidos grasos disponibles en sebo de res en autoclave fue mostrado por Lascaray [12]: temperatura, °C/tiempo, hr: 220/0.5, 200/0.9, 185/2.2, 170/4.2 y 150/9.

Sturzenegger y Sturm [13] proveen información de rapidez de hidrólisis a presión en autoclave de sebo de res, aceite de coco y aceite de cacahuate con proporción de 30 moles de agua y 30 a 70 atmósferas para ilustrar los cambios con altas temperaturas. Los datos se resumen en la tabla 10.

Tabla 10. Vidas medias para hidrólisis en autoclave de sebo de res, aceite de coco y aceite de cacahuate.

Temperatura, °C	Vida media, h			Tiempo para alcanzar equilibrio, h		
	Cacahuate	Coco	Sebo res	Cacahuate	Coco	Sebo res
225	0.83	0.96	1.03	2.60	2.60	2.60
240	0.42	0.55	0.56	1.41	1.41	1.36
260	0.26	0.38	0.30	0.88	0.76	0.78
280	0.17	0.16	0.13	0.55	0.55	0.57
280 con 0.2% Zn	-	-	0.07	-	-	0.35

Fuente: STURZENEGGER, A; STURM, H. Ind. Eng. Chem. 41(2), 510 (1951).

5.3 Máxima hidrólisis alcanzable

Mueller y Holt (Lever Brothers Co.) [10] abordaron el problema de los cambios que ocurren en la fase oleosa durante la hidrólisis de aceite de coco y proveyeron de resultados interesantes. Determinaron el contenido de ácidos grasos, glicerol, monoglicérido y triglicérido de muestras tomadas durante la hidrólisis de tipo Twitchell de aceite de coco (la primera corrida de 16 horas, la segunda de 5 horas y la tercera de 6 horas). Una gráfica de sus datos con base a grasa sin hidrolizar para la corrida de 16 horas se muestra en la figura 1. La proporción de mono, di y triglicéridos se hace constante tempranamente en la reacción (a las 3 horas) en 14, 33 y 42% en peso, que corresponde a 18.3% de glicerol combinado, y no varía con el cambio subsecuente de la concentración de glicerol libre en la fase acuosa y oleosa.

La hidrólisis de grasas es una reacción reversible: si el producto secundario, glicerol, no es removido del medio, el grado de hidrólisis global está limitado al 92 o 93% para condiciones usuales de presión y temperatura para la hidrólisis. En la figura 1 se muestra la distribución de productos de una hidrólisis típica.

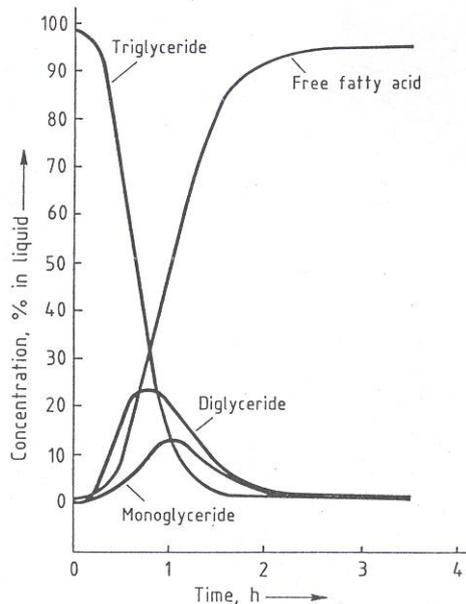
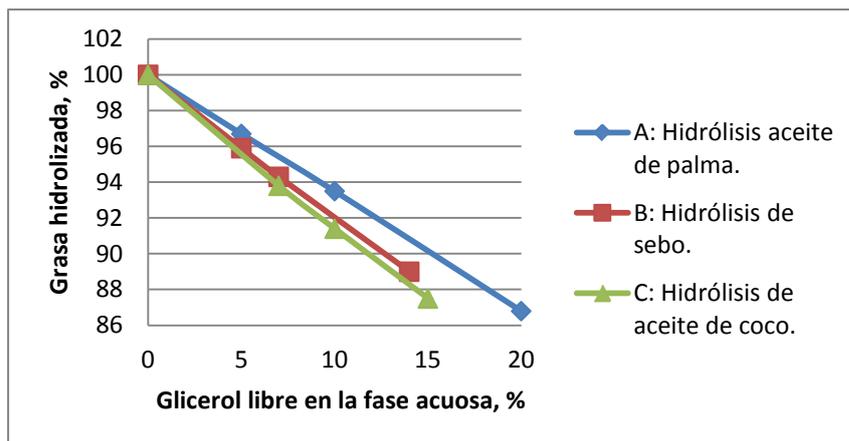


Figura 1. Desarrollo típico de una reacción de hidrólisis. Hidrólisis de sebo de res a 235 °C y 3.5 MPa usando 1 parte de aceite y dos de agua [34].

El grado de eficiencia en la remoción con exceso de agua del producto secundario glicerol es característico de cada uno de los procesos comerciales de hidrólisis y varía directamente el rendimiento total; muy alta presión (homogéneo), 90%; baja presión hidrólisis en autoclave, alrededor de 92%; proceso Twitchell, entre 92 y 95%; moderada presión hidrólisis en autoclave, alrededor de 93%; baja presión hidrólisis con catalizador de ZnO, alrededor de 92 a 93%; alta presión, alta temperatura e hidrólisis a contracorriente, alrededor de 99.5%.

Kaufman y Keller [15] señalan que la hidrólisis máxima se obtiene cuando se utiliza la proporción en masa de 2:1 aceite/agua en una autoclave.

Mills y McClain (Procter and Gamble Co.) [11] confirmaron el trabajo de Mueller y Holt en su estudio de hidrólisis en autoclave sin catalizador tanto de aceite de coco como de sebo. Estos resultados sostienen que la cantidad máxima de hidrólisis está determinada por el contenido de glicerol en la fase acuosa y es independiente de la temperatura, como se muestra en la figura 2.



Fuente: MILLS, V; Mc CLAIN H. Ind. Eng. Chem. 41, 1982 (1949).

Figura 2. Hidrólisis máxima en función del contenido de glicerol en la fase acuosa.

5.4 Hidrólisis Twitchell

Originalmente, el método Twitchell involucraba una hidrólisis con atmósfera presionada y catálisis con ácido, además de ebulliciones sucesivas con agua fresca usando ácido sulfónico en la carga original y ácido sulfúrico en las cargas sucesivas. Después, el ácido sulfónico fue cambiado por otros ácidos sulfónicos y sulfonatos de petróleo.

Cox [14] describe una hidrólisis Twitchell típica de sebo usando sulfonatos de petróleo:

Veinticinco toneladas de grasa, diez toneladas de agua, doscientas libras de ácido sulfúrico y alrededor de 1% de reactivo Kontakt (un ácido sulfonafténico de petróleo) o la proporción equivalente de cualquier otro reactivo es hervido hasta que la hidrólisis alcanza 88% de ácidos grasos libres (agl). La mezcla emulsificada se deja separar en dos capas, y la capa inferior acuosa es desechada. Tres toneladas de agua fresca y sesenta libras de ácido son añadidas y la mezcla es ahora hervida hasta obtener 92%agl. Después de la decantación y la remoción de agua, una tercera hidrólisis con dos toneladas de agua y cuarenta libras de ácido lleva a 94-95%agl. Un hervor final con una tonelada de agua fresca sirve para remover el ácido mineral de los ácidos grasos antes de su destilación. La decantación requiere alrededor de dos horas.

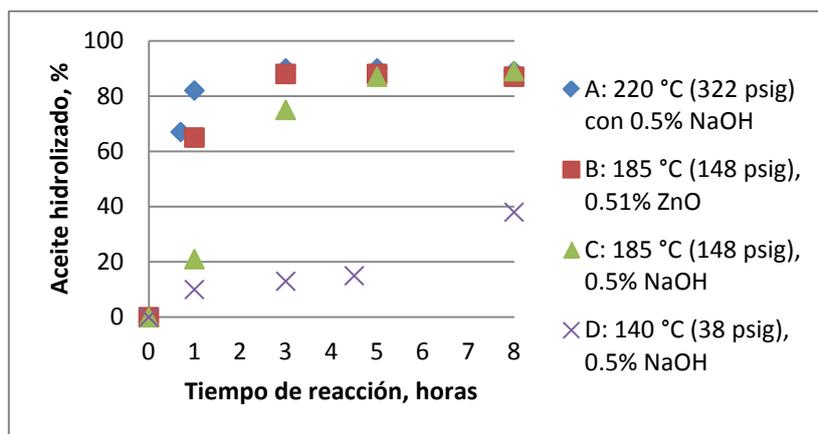
5.5 Hidrólisis de aceites con o sin catalizador a presiones moderadas (5-10 barg).

La hidrólisis en autoclave es un método por lotes, y por necesidad, el producto secundario glicerol no es removido del reactor, aunque es cierto que una gran parte de éste es extraído desde la fase grasa hacia la fase acuosa. Se usa una gran cantidad de agua en cada carga, de entre 30 y 60% en masa. La temperatura y la presión utilizadas determinan la cantidad de agua que se disuelve en la grasa. Esto establece la rapidez de hidrólisis. Ya que el uso de vapor de 50 a 150 psig sólo consigue pequeñas cantidades de agua en la fase oleosa, el trabajo reciente involucra el uso de vapor a presiones mayores y el uso de ciertos catalizadores. Muchos de estos agentes son de naturaleza básica y puede ser asumido que su función como facilitadores de la hidrólisis se debe a que son capaces de formar, hasta cierto punto, jabones metálicos

de ácidos grasos solubles en aceite. Conforme el vapor de agua a mayor presión fue evaluado para disolver agua en aceite, se demostró que la necesidad de estos agentes catalizadores decrece proporcionalmente conforme la temperatura y la presión aumentan. Actualmente, la línea que separa el uso del desuso de dichos catalizadores se ha establecido en 215°C/300 psig.

Un proceso temprano de saponificación de grasas mediante el uso de cal en disolución acuosa y bajo presión, llamado el proceso Krebitz [16, 17], se convirtió en la base de la tecnología posterior que involucra el uso de cal como catalizador bajo altas presiones de vapor (>30 barg). El óxido de magnesio fue recomendado como preferible en vez de la cal por Freestone [18]. Se observó que se requerían grandes cantidades de óxido de plomo para conseguir una hidrólisis satisfactoria. Pronto, sin embargo, se encontró que el uso de óxido de zinc requiere menor cantidad de éste para obtener los mismos resultados que cantidades mayores de otro tipo de compuestos. Hefter [19] evaluó los efectos de los óxidos de calcio, magnesio, y zinc en procesos de autoclave, reportando hidrólisis total con 0.5 a 1% de MgO en 7 a 9 horas a 8 a 10 atmósferas, mientras que 0.33 a 0.5% de ZnO produjo un resultado similar bajo 6 atmósferas.

En la figura 3 se muestran los resultados de la operación de hidrólisis de grasa de sebo obtenidos por Lascaray [20, 21] en experimentos realizados en autoclave utilizando diferentes catalizadores.



Fuente: LASCARAY, L. Fette Seifen 46, 628 (1939).

Figura 3. Hidrólisis de sebo con 60% de agua.

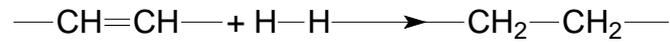
6. HIDROGENACIÓN DE ÁCIDOS GRASOS INSATURADOS [3]

La reacción de hidrogenación puede ser definida como el proceso de conversión de aceites líquidos a productos semi sólidos y sólidos, que pueden ser comercializados tal cual o ser modificados posteriormente, esta transformación se debe a la inserción de átomos de hidrógeno en los enlaces dobles. La hidrogenación se lleva a cabo tanto en fase gaseosa como en fase líquida. En la hidrogenación de fase líquida, la reacción es controlada por la extensión del contacto del hidrógeno gaseoso y el aceite líquido con el catalizador. El incremento de la presión del hidrógeno permite una mayor solubilidad del hidrógeno en el ácido graso y la subsecuente mayor probabilidad de que el hidrógeno y el aceite entren en contacto con el catalizador.

Sin embargo, hay límites en la presión, arriba de los cuales no hay incrementos en la rapidez de reacción.

2.1. Consideraciones generales

En su forma más simple, la reacción de hidrogenación se representa idealmente como sigue:



En realidad, sin embargo, la reacción es más compleja y se lleva a cabo en diferentes etapas sucesivas: la primera consiste en la adsorción de los reactivos a la superficie del catalizador, después se realiza la reacción propiamente dicha y después la desorción de los productos. La reacción de hidrogenación es una reacción exotérmica.

2.2. Variables de reacción

Presión

La rapidez de reacción se incrementa con la presión hasta un máximo de aproximadamente 500 psig. El incremento de la presión por arriba de 500psig tiene poco o nulo efecto adicional en la rapidez de reacción. A partir de estudios en el laboratorio utilizando ácidos grasos de sebo [22], se ha encontrado un rango ideal para la hidrogenación de ácidos grasos que oscila entre 300 y 400 psig, considerando solamente mejoras debido a la presión. La mayoría de las hidrogenaciones comerciales de hecho son llevadas a cabo dentro de dichos rangos de presión.

Temperatura.

El incremento de la temperatura aumenta la rapidez de la reacción hasta un máximo, arriba del cual se presentan efectos negativos. La temperatura óptima varía dependiendo del ácido graso, su pureza, o del grado de saturación requerido; sin embargo, el rango es de 149 a 205 °C.

Bailey [1] reportó que esta temperatura máxima es considerablemente más alta para un triglicérido que para un ácido graso. Arriba de la temperatura óptima, aparecen productos de degradación, además de una disminución de la rapidez de reacción debido al envenenamiento del catalizador.

Debido a que los catalizadores de hidrogenación de níquel están soportados sobre alúmina y sílica, incrementos en la temperatura pueden causar deshidratación o polimerización de los ácidos grasos.

Agitación

El incremento en la agitación dentro del reactor incrementa la rapidez de reacción. En estudios de laboratorio, Coenen [23] estudió el efecto de la rapidez de agitación en la reacción de hidrogenación, otro estudio [22] investigó el efecto de la agitación en la hidrogenación de glicéridos. Ambos estudios concluyeron que a medida que la rapidez de agitación se incrementa, la rapidez de la reacción se incrementa.

Cuando la rapidez de agitación es de 900 a 1000 rpm, se observa un decremento; incrementos subsecuentes por arriba de 1000 rpm tienen poco o ningún efecto adicional en la rapidez de reacción. Las rapidezces efectivas de agitación en reactores industriales no están generalmente cercanas al óptimo de laboratorio de 900 a 1000 rpm.

Normalmente, debido a las restricciones constructivas, la rapidez de agitación en los reactores comerciales no puede ser incrementada a niveles ideales.

2.3. Catálisis de hidrogenación de ácidos grasos

Catalizadores reducidos secos

Los catalizadores para hidrogenación son preparados a partir de la descomposición de sales de níquel sobre un soporte, normalmente sílica o alúmina, éstos son llamados comúnmente polvos secos. Estos catalizadores son semejantes a los utilizados para la estabilización de grasas en el sentido que contienen níquel reducido; sin embargo, éstos están protegidos o estabilizados con una capa de oxígeno o dióxido de carbono en vez de glicérido. Comercialmente, en la hidrogenación de ácidos grasos son usadas concentraciones de catalizador que varían de 0.04 a 3%. La cantidad depende del tipo de ácido, la cantidad de inhibidores presentes en el ácido graso, las condiciones de reacción y el producto deseado.

Este tipo de catalizadores es usado cuando se requieren grandes cantidades de níquel para llevar a cabo la hidrogenación. También encuentran aplicación cuando las trazas de glicérido de protección son indeseables, en hidrogenación de nitrilos y en hidrogenación (no grasa) química. Estos catalizadores tienen una desventaja distintiva comparada con los catalizadores protegidos por glicérido: son polvos finos que requieren manejo especial para evitar problemas de acumulamiento de polvos.

Raney y otros catalizadores

Otro tipo de catalizador que encuentra ciertas aplicaciones en la industria de los ácidos grasos, aunque en medida limitada, es el catalizador Raney. Este tipo de catalizador es usado extensamente en el área de las aminas primarias, pero no es usado generalmente en la saturación de dobles enlaces. El catalizador Raney es fabricado a partir de una aleación de aluminio y níquel en una proporción 50/50 aluminio/níquel. Este tipo de catalizador requiere un manejo especial ya que es sumamente reactivo con el aire. Sus grandes desventajas para el área de las grasas son que deben ser cargados al reactor junto con agua, la incertidumbre de la cantidad exacta de níquel que se añade en cada carga además de la dificultad de desechar el catalizador gastado.

Otros catalizadores distintos a los de base níquel encuentran aplicaciones en el área de los ácidos grasos. Paladio sobre carbón o alúmina, así como platino sobre carbón o alúmina, son utilizados a veces en la hidrogenación de dobles enlaces de ácidos grasos que presentan un cierto grado de sustitución. En general, ambos, platino y paladio tienen una aplicación limitada en la industria de los ácidos grasos debido a su extremadamente alto costo inicial y la necesidad de su remoción completa. Las mayores ventajas de este tipo de catalizadores son las pequeñas cantidades

requeridas para las reacciones comparadas con las cantidades de catalizador de níquel y la mejor resistencia al envenenamiento por parte de ciertos inhibidores, como el azufre y los cloruros.

2.4. Calidad de la alimentación

Las impurezas en las cargas de ácidos grasos provienen generalmente de tres fuentes: los constituyentes naturales, la descomposición de los productos y la contaminación durante el procesamiento. Los constituyentes naturales no pueden ser removidos completamente durante la elaboración, o son removidos en pequeña proporción durante la hidrólisis. La mayoría de las cargas de alimentación en la industria de los ácidos grasos son subproductos de la refinación de las grasas y aceites; así, éstas tienen grandes cantidades de sustancias que inhiben a los catalizadores de hidrogenación. Para que una hidrogenación sea económicamente conveniente, los niveles de inhibidores deben mantenerse los más bajos posibles. De otra forma, la concentración del catalizador a utilizar se vuelve insostenible, el tiempo de reacción es demasiado largo, o la calidad del producto hidrogenado disminuye. Un ácido graso típico obtenido mediante hidrólisis requiere de 6 a 8 horas para bajar el índice de yodo 40 unidades usando 0.06% de catalizador de níquel; mientras que el mismo ácido, el cual ha sido destilado previamente, presenta un decremento en el índice de yodo de 50 a 55 unidades en 2 horas utilizando el mismo 0.06% de catalizador de níquel. Por lo tanto, la reducción de inhibidores es de suma importancia para la hidrogenación de ácidos grasos.

Las impurezas que afectan la rapidez de hidrogenación son la humedad, el azufre, los haluros, el polietileno y el fósforo. Otras propiedades intrínsecas de la alimentación, como enlaces obstaculizados, cadenas ramificadas y ácidos sustituidos, requieren procesamiento especial, condiciones de reacción especiales o catalizadores especiales.

Comercialmente, son utilizadas concentraciones de catalizador de 0.04 a 3% en peso para la hidrogenación de ácidos grasos. La cantidad depende del tipo de ácido graso, la cantidad de inhibidores en los ácidos grasos, las condiciones de reacción y el producto deseado. Para mantener la concentración de catalizador en el mínimo y reducir los productos secundarios indeseados, los productores comerciales de ácidos grasos emplean distintos métodos. Los métodos más usuales y empleados para reducir la cantidad de inhibidores son la destilación previa y la desecación por vacío.

7. AMIDACIÓN DE ÁCIDOS GRASOS [3]

La inserción de un átomo de nitrógeno dentro de la molécula de los ácidos grasos abre la puerta a un gran espectro de derivados grasos de nitrógeno. Estos compuestos caen dentro de alguno de los siguientes grupos: amidas, derivados de aminas, compuestos cuaternarios de amonio, anfóteros, oxiaminas y polioxialquilen alquilaminas. Este trabajo se centra en el primer grupo. Las amidas, como se verá más adelante se subclasifican en primarias, mono sustituidas, diamidas y amidas di sustituidas.

7.1 Amidas primarias

Las amidas primarias se preparan industrialmente mediante la reacción del ácido graso con amoniaco anhidro.



En este proceso, el amoniaco y el ácido graso se hacen reaccionar de 180 a 200 °C a presiones leves (50 a 100psi) de 10 a 12 horas. El amoniaco y el agua son removidos del reactor continuamente. El amoniaco es recuperado y recirculado. El ácido bórico ha sido empleado como catalizador en la amidación de ácido graso por Benbasat y Tsanev [24]. Otros catalizadores empleados son el óxido de aluminio [25], el óxido de titanio y alcóxidos de zinc [26].

Las amidas primarias también pueden producirse a partir de ésteres metílicos que reaccionan con amoniaco a altas temperaturas (220 °C) y altas presiones (1800 psi). El tiempo de reacción puede ser tan bajo como 1 hora.

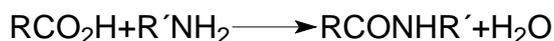


Las amidas son solubles en disolventes polares como el metanol y el etanol y poco solubles en compuestos no polares como el benceno y el tetraclorometano. Las solubilidades características de las amidas simples conducen a su uso principal que es el de anti bloqueo y anti deslizante para películas de polietileno. Para este uso, la octadecenamida y la docosenamida son las más importantes.

Capas delgadas de amidas de ácidos grasos son depositadas para fungir como desmoldantes mediante una variedad de formulaciones. Usualmente, una solución de amida es rociada sobre el molde. Para productos de hule, la amida saturada es añadida a la mezcla de hule antes del curado.

7.2 Amidas mono sustituidas

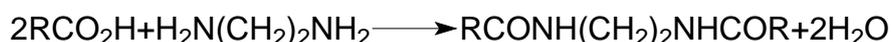
Las amidas mono sustituidas pueden ser producidas a partir de una variedad de ácidos y aminas primarias vía la siguiente reacción:



R o R' o ambos pueden ser derivados de una fuente de ácidos. Los productos principales son usualmente producidos de ácidos grasos con dieciséis a veintidós carbonos o con aminas que pueden ser saturadas o insaturadas. De nuevo, los usos principales para estos compuestos son como aditivos deslizantes, lubricantes o desmoldantes.

7.3 Diamidas

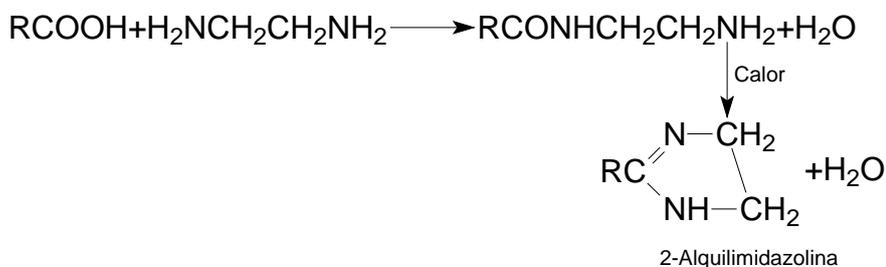
La principal diamida producida a partir de ácidos grasos es la etilen bis (estearamida), preparada por la reacción de dos moles de ácido esteárico con etilendiamina. Este producto es duro, y con apariencia cerosa y encuentra usos como lubricante, agente desmoldante y antiespumante.



7.4 La reacción de obtención de diamidas

La reacción de obtención de diamidas se lleva a cabo de 180 a 185 °C a presión de 5-10 barg con remoción continua de agua y dentro de una atmósfera de nitrógeno.

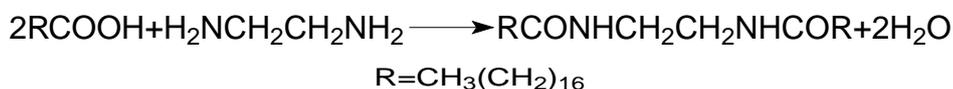
La reacción de ácidos grasos con poliaminas como la etilendiamina o la dietilentriamina produce amidas sustituidas e imidazolinas dependiendo de las condiciones de reacción [1]. El producto más sencillo es obtenido de la etilendiamina, pero numerosos productos están disponibles comercialmente usando otras poliamidas:



Como se dijo antes, cuando las condiciones de reacción son 180 a 185 °C a presión moderada (50 a 100 psi) con remoción continua de agua y dentro de una atmósfera de nitrógeno, la reacción procede como se indica a continuación:



Además de las reacciones y condiciones mencionadas arriba, las bis amidas de ácidos grasos pueden ser preparadas por condensación de ácidos grasos o ésteres con alquildiaminas con o sin catalizador. En la preparación típica de etilen bis estearamida, 1,2-etandiamina es añadida con agitación al ácido octadecanoico a 165-175⁰C. La mezcla se deja reaccionar a 180-185⁰C hasta que el número de ácido y el valor de amina deseado son obtenidos. Se mantiene una atmósfera de nitrógeno durante la reacción.



Por otro lado, las polimetilenbisamidas pueden obtenerse a partir de ácidos grasos, ésteres o haluros ácidos con diaminas mientras se produce agua, alcohol o ácidos minerales como productos secundarios. Los ácidos grasos y las diaminas, típicamente etilendiamina, han sido condensados en presencia de NaBH₄ y NaH₂PO₂ para dar bis amidas.

CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL Y RESULTADOS

En el capítulo anterior, marco teórico, se han expuesto las ideas más relevantes relacionadas con los diversos métodos para analizar datos de rapidez de reacción. Es importante conocer bajo qué circunstancias aplicar cada método y saber su funcionamiento. En esta sección se discuten los resultados y el desarrollo experimental que generó los datos necesarios para obtener los parámetros cinéticos de las reacciones del proceso de obtención de oleamidas útiles como desmoldantes.

La exposición y discusión del desarrollo experimental se lleva a cabo siguiendo un método heurístico que consiste de seis etapas: 1. Determinar los objetivos del experimento, 2. Seleccionar las respuestas a medir, 3. Diseñar el experimento, 4. Desarrollar el experimento, 5. Analizar los resultados y 6. Reportar los resultados. Actuar sobre los resultados permite mejorar la etapa de desarrollo del experimento, que a su vez, facilita el alcance de los objetivos de experimentación. La aplicación del mismo plan sobre el desarrollo experimental de las tres reacciones ha generado resultados uniformes y un tratamiento homogéneo de los problemas que surgen de las particularidades de cada una de las tres pruebas.

Como se verá conforme se avance en el presente capítulo, se utilizó intensamente la información disponible acerca de las condiciones de reacción recabada en el marco teórico. En algunos casos se utilizaron valores exactos reportados, en otros se partió de rangos notificados como deseables, siendo necesario recurrir a pruebas experimentales para identificar las condiciones exactas de reacción.

Aunque las tres reacciones abordadas en esta tesis han sido ampliamente estudiadas, en ningún caso se encontró al aceite de soya como materia prima para obtener N, N etilen bis (estearamida). El compendio, la comparación y el análisis de información permitieron fijar condiciones de temperatura y de presión que, de no haber sido establecidas, hubieran complicado el desarrollo experimental.

En la parte final de esta sección se reportan los resultados generados del análisis cinético. Las gráficas obtenidas junto con la aplicación de los métodos presentados en el capítulo previo arrojan los valores de los parámetros cinéticos de las tres reacciones del proceso de obtención de oleamidas.

1. HIDRÓLISIS DE ACEITE DE SOYA

1.1 Definición de los objetivos del experimento.

- Establecer la temperatura de reacción que haga máxima la conversión.
- Determinar el uso de catalizador.
- Obtener datos de concentración-tiempo de los reactivos.
- Hallar el valor de k' y el orden de reacción con respecto al aceite de soya para una temperatura específica.

1.2 Selección de las variables a medir

La variable medida para todos los experimentos fue la concentración de glicerol. Se ha elegido este subproducto de reacción porque es fácilmente detectable mediante cromatografía de gases (GC). La cuantificación se realizó utilizando el método del estándar interno. El dietilenglicol jugó el papel de estándar interno. La curva de calibración empleada se muestra en el Anexo D. Las diluciones para obtener los puntos de la curva se realizaron con agua. El glicerol y el estándar interno son completamente solubles en agua.

1.3 Diseño del experimento.

El trabajo experimental sugiere que los triglicéridos con ácidos de cadenas cortas se hidrolizan más rápido que los de cadenas largas. Los triglicéridos insaturados se hidrolizan más rápido que los triglicéridos saturados. En la hidrólisis térmica estas diferencias en rapidez de reacción no son grandes [1].

Kaufman y Keller [15] señalan que la hidrólisis máxima se obtiene cuando se utiliza la proporción de 2:1 aceite/agua en masa en una autoclave.

Se han empleado compuestos que catalizan la hidrólisis. Así, conforme el vapor de agua a mayor presión fue evaluado para este propósito, se demostró que la necesidad de estos catalizadores decrece proporcionalmente conforme la temperatura y la presión aumentan. Actualmente, la línea que separa el uso del desuso de dichos catalizadores se ha establecido en 215 °C/300 psig [1].

Hefter [19] evaluó los efectos de los óxidos de calcio, magnesio, y zinc en procesos de autoclave. Además recomienda usar el óxido de zinc en concentraciones de 0.33 a 0.5% en peso a 6 atmósferas de presión. Por su parte, Lascaray [20, 21] recomienda utilizar 0.5% en peso de óxido de zinc y 185 °C.

Con base en la información anterior es posible construir la tabla 11, que contiene las condiciones para llevar a cabo la reacción de hidrólisis de aceite de soya.

Tabla 11. Condiciones para la reacción de hidrólisis de aceite de soya.

Condición de reacción.	Valor.
------------------------	--------

Temperatura, °C	185-250
Concentración de catalizador, % peso, ZnO.	0.5 cuando T < 215 °C
Concentración de agua, % peso.	33.0
Concentración de aceite, % peso.	66.5

La información disponible señala un rango de temperatura de reacción, por lo tanto es necesario definir, mediante experimentación, la temperatura que haga máximo el rendimiento de hidrólisis. El uso de catalizador está en función de la temperatura empleada, así que se probó el rendimiento de la reacción con y sin catalizador. El diseño del experimento quedó como se muestra en la tabla 12.

Tabla 12. Condiciones para determinar el uso de catalizador.

No.	Temp. °C.	Catalizador, % peso, ZnO.	Agua, C ₀ , % peso.	Agua, C ₀ , mol/L.	Aceite, C ₀ , % peso.	Aceite, C ₀ , mol/L.
1	185	0.0	33.0	20.0	66.5	0.70
2	185	0.5	33.0	20.0	66.5	0.70
3	215	0.0	33.0	20.0	66.5	0.70
4	215	0.5	33.0	20.0	66.5	0.70
5	245	0.0	33.0	20.0	66.5	0.70
6	245	0.5	33.0	20.0	66.5	0.70

La temperatura de 215 °C se tomó en cuenta ya que se sugiere como el límite entre usar y no usar el óxido de zinc como catalizador. El valor mínimo de 185 °C es el sugerido por Lascaray [20, 21]. La temperatura 245 °C se eligió por estar a la misma distancia que la temperatura mínima respecto al valor límite de 215 °C.

Con el resultado que se muestra en la tabla 13 es posible diseñar completamente la prueba que permita recabar los parámetros cinéticos enunciados en los objetivos del experimento.

Con la información colectada en el marco teórico y los resultados obtenidos en la determinación experimental del uso de catalizador, el experimento para hallar el valor de k' y el orden de reacción con respecto al aceite de soya se diseñó como se presenta en la tabla 13.

Tabla 13. Condiciones de reacción para hallar k' y orden de reacción de hidrólisis de aceite de soya.

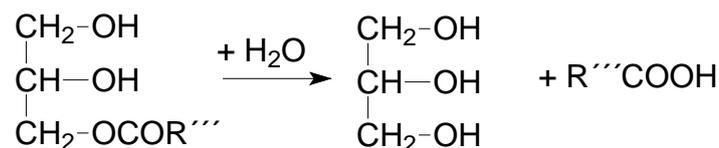
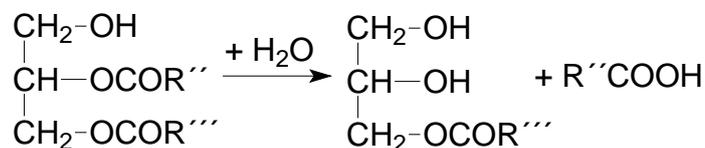
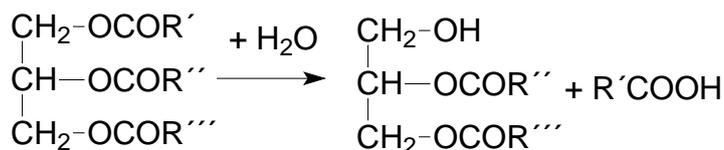
No.	Temp. °C	Presión, bar (man.)	Catalizador, % peso, ZnO	Agua, C ₀		Aceite, C ₀	
				% peso	mol/L	% peso	mol/L
1	185.0	6.0	0.50	33.0	20.0	66.5	0.70

2	185.0	6.0	0.50	33.0	20.0	66.5	0.70
3	185.0	6.0	0.50	33.0	20.0	66.5	0.70
4	185.0	6.0	0.50	33.0	20.0	66.5	0.70

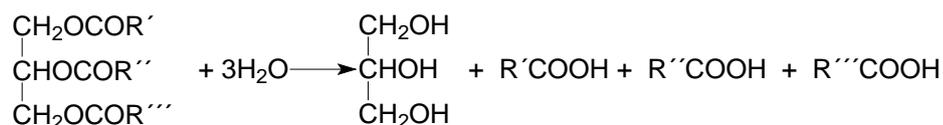
El número de corridas del experimento-cuatro repeticiones-se calculó usando el procedimiento estadístico discutido por Hendrix [28]. Los detalles del procedimiento citado se exponen en el Anexo E.

La presión del sistema reactivo-6 bar manométricos- es la presión del vapor de agua que corresponde a la temperatura de reacción de 185 °C.

La reacción química para la hidrólisis de grasas es compleja: reversible, paralela y consecutiva, como se mencionó en el marco teórico. Haciendo simplificaciones en la forma de expresar la hidrólisis, la ecuación química queda:



Sin embargo, el tipo de reacción consecutiva como la mostrada arriba no se utilizó para la obtención de resultados posterior. En cambio se utilizó la reacción global que da como productos tres moles de ácidos grasos y un mol de glicerol:



La justificación del tratamiento cinético posterior de la reacción consecutiva como una reacción simple se justifica con dos argumentos. El primero es de carácter técnico: la cuantificación de mono, di y tri glicéridos se realiza

con TLC o LGC, equipos con los que no se cuenta en el laboratorio. El segundo razonamiento para la justificación del modo de realización del experimento se describe a continuación y fue tomado de Levenspiel [32]:

Primero se considera una reacción de dos pasos. De hecho para reacciones de n pasos la tercera y las reacciones sucesivas pueden ser ignoradas si la proporción de A a B es alta (que no es nuestro caso). El conjunto de reacciones considerada es entonces

Para tener una idea de lo que ocurre cuando A y B reaccionan de acuerdo con las ecuaciones anteriores, imagínese que se tienen dos vasos, uno contiene A y el otro contiene B. ¿Existirá alguna diferencia en la distribución de productos que dependa de la forma en la que mezclamos A y B? Para descubrirlo, se consideran las siguientes maneras de mezclar los reactivos: a) añadir lentamente A a B, b) añadir lentamente B a A, y finalmente c) mezclar A y B juntos rápidamente. El caso que nos interesa es el primero.

Añadir A lentamente a B. Se añade un poco de A cada vez en el vaso que contiene B, se agita y se asegura que todo A se consume y la reacción se detiene hasta que se añade otro poco de B. Con cada adición se produce un poco de R dentro del recipiente. Pero R se encuentra en un exceso de B así que reacciona para formar S. El resultado es que en ningún momento durante la adición lenta no están presentes A ni R en cantidades apreciables. La mezcla se vuelve progresivamente más rica en S y más pobre en B. Esto continúa hasta que el recipiente contiene sólo S. En la figura 4 se muestra este cambio progresivo.

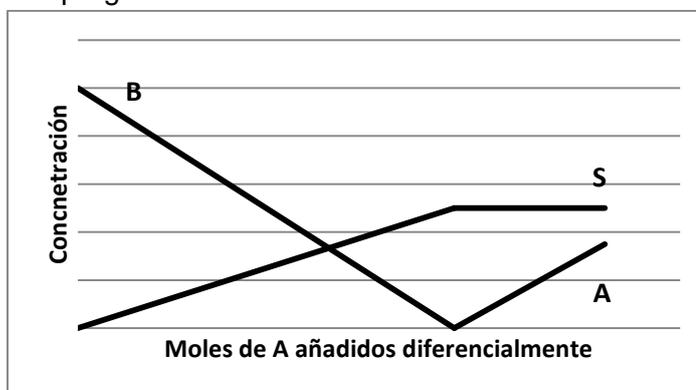


Figura 4. Distribución de productos en el vaso con B para adición progresiva de A.

Con este tipo de mezclado, el producto intermedio R no se encuentra en cantidades considerables. Este es precisamente el comportamiento de las reacciones en serie. Así, cuando A, R y S están involucrados, la reacción con la que se inició este planteamiento se puede expresar de la forma

Con este patrón de mezclado la cantidad de R es casi inexistente.

Ahora bien, para el caso que nos ocupa en esta tesis, la reacción de hidrólisis, puede simplificarse de la siguiente manera:

En donde A=aceite de soya, B=agua, U=ácidos grasos, R=di glicérido, S= mono glicérido y T= glicerol.

Aunque en el diseño del experimento el aceite no se añadió poco a poco al agua, ésta se encuentra durante toda la reacción en grandísimo exceso (el número de moles de agua es casi quince veces los moles estequiométricos) así que tiene sentido aplicar el razonamiento anterior considerando las diferencias: 1) la hidrólisis consiste en tres reacciones sucesivas en vez de dos y 2) el aceite no se añadió poco a poco al agua, por el contrario, los glicéridos se dejaron interactuar mezclados con el agua, el aceite y el catalizador. Tomando en cuenta lo anterior la figura 5 representa esquemáticamente la distribución de materiales esperada durante la realización del experimento.

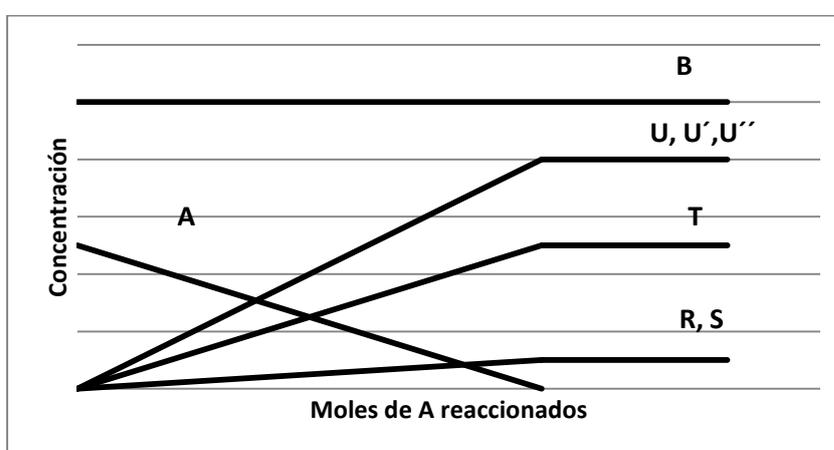


Figura 5. Distribución de productos de la hidrólisis con exceso de agua.

Siguiendo el razonamiento de Levenspiel, las cantidades de glicerol (T) y de ácidos grasos (U) son mucho mayores que las cantidades de mono y di glicéridos formadas. Estas ideas se respaldan con los datos reportados por Brockmann [34] que fueron mostrados en el marco teórico en la figura 1.

Por las razones anteriores se siguió la reacción de hidrólisis midiendo el glicerol formado y se ignoró la formación de mono y di glicéridos.

1.3.1 Determinación experimental del uso de catalizador

Para seguir el desarrollo de la reacción se midió en cada experimento, los planteados en la tabla 12, el número de ácido. La medición se hizo como se indica en el Anexo B.

Los resultados de determinación experimental del uso de catalizador se muestran en la tabla 14.

Tabla 14. Determinación del uso de catalizador.

No.	Temp. °C	Catalizador, % peso, ZnO	Número de ácido, mg KOH/g
1	185	0	84
2	185	0.5	127

3	215	0	121
4	215	0.5	120
5	245	0	116
6	245	0.5	118

Como se muestra en la tabla 14, la variación del número de ácido no es lineal con el aumento de la temperatura. El proceso de obtención de amidas demanda los valores de ácido más altos, por lo que, a la vista de estos resultados se determinó el uso de óxido de zinc (ZnO) como catalizador, en una concentración de 0.50% en peso con relación al aceite a hidrolizar y temperatura de reacción de 185 °C, condiciones en las que fue llevado a cabo el experimento número dos.

1.4 Desarrollo del experimento

La reacción de hidrólisis utilizó como reactivo aceite de soya comestible utilizado como materia prima por la empresa llamada Resinas y Materiales S.A. de C.V. Los parámetros característicos del aceite de soya utilizado para este desarrollo experimental se enlistan en la tabla 15a. Los datos fueron proporcionados por el Laboratorio de Control de Calidad de Resinas y Materiales y fueron ratificados por pruebas hechas en el laboratorio por el autor de esta tesis.

Tabla 15a. Especificaciones de control de calidad del aceite de soya utilizado.

Parámetro	Valor
Número de acidez , mg KOH/g	0.04
Color APHA.	80
Índice de yodo, mg I/g	130

El reactor para llevar a cabo la hidrólisis de aceite de soya es un reactor por lotes Parr agitado para presiones máximas de 1800 psig a 300 °C y 460 mL de volumen.

El desarrollo experimental de la hidrólisis de aceite de soya se enumera a continuación:

1. Se miden 192 mL de aceite de soya y 108 mL de agua destilada. Se pesan 1.50 g de óxido de zinc. Estas cantidades de reactivos corresponden a las necesarias para obtener las concentraciones iniciales indicadas en la sección 1.5 diseño del experimento, tabla 12. Las características del catalizador se muestran en la tabla 15b.
2. Se colocan al interior del reactor los reactivos. El reactor se cierra firmemente para conseguir un sistema hermético.
3. Se cierran todas las válvulas del reactor. Se conecta, mediante los accesorios convenientes, a un tanque de nitrógeno. Se abre la válvula de admisión de alimentación al reactor. Se burbujea el gas al interior del recipiente a una presión aproximada de 20 psig. Se abre lentamente la

válvula de venteo del vaso de reacción y se deja escapar el nitrógeno durante un minuto.

4. Se cierran las válvulas nuevamente. Se desacopla el reactor del tanque de nitrógeno y se monta en su soporte respectivo. Se conectan todos los cables a sus correspondientes entradas en el controlador.
5. Se fija el punto del controlador de temperatura en 185 °C y 6 barg.
6. Se activa la agitación en rapidez máxima (500 rpm) y se inicia el calentamiento con el mantillo eléctrico.
7. Se toma como inicio de la reacción o tiempo cero el instante en que la temperatura al interior del sistema reaccionante alcanza los 185 °C.
8. Se muestrea el fluido de reacción periódicamente y con frecuencia de una hora. Se extrae aproximadamente 1 mL cada vez. Es conveniente utilizar guantes de asbesto y protector facial como equipo de seguridad personal para realizar el muestreo.
9. Las muestras obtenidas en el punto anterior se mantienen calientes (150 °C) utilizando un baño de aceite para mantener la emulsión.
10. Se toma 1 µL, aproximadamente, de la muestra a analizar con una jeringa cromatográfica, agitando vigorosamente el contenido previamente a la toma del µ L con la jeringa.
11. Se analizan con GC capilar las muestras de reacción, utilizando un método de análisis con rango de temperatura de 50 a 250 °C y duración de 22 minutos.
12. Se tabulan y grafican los datos obtenidos. Repetir el desarrollo anterior un mínimo de cuatro veces.
13. Se calientan todos los ácidos grasos obtenidos hasta conseguir que su viscosidad disminuya lo suficiente como para fluir con facilidad (~60 °C). Se hacen pasar los ácidos grasos a través de papel filtro cualitativo No. 5 para retirar de esta forma el catalizador.

TABLA 15b. Especificaciones del óxido de zinc utilizado como catalizador.

Parámetro	Valor
Ensayo, %	99.6
Tamaño de partícula promedio, mm	0.053 (mesh 300)

1.5 Análisis de resultados

Los resultados obtenidos del desarrollo del experimento son datos de tiempo (en horas) y concentración de glicerol (en mol/L). Esta información fue obtenida de la integración de las áreas bajo la curva de los cromatogramas de cada una de las muestras obtenidas cada hora de reacción. Las áreas fueron a su vez traducidas a unidades de concentración en mol/L utilizando la curva de calibración presentada en el Anexo D. Los datos tiempo-concentración (hrs, mol/L) de las cuatro reacciones llevadas a cabo para adquirir información para el análisis cinético posterior se muestran resumidos en la tabla 16. Los mismos datos se presentan en forma gráfica en la figura 6.

Tabla 16. Datos de tiempo-concentración de glicerol de las cuatro reacciones de hidrólisis de aceite de soya a 185 °C.

Tiempo, hrs	Concentración, mol/L				Promedio
	Experimento 1	Experimento 2	Experimento 3	Experimento 4	
0	0	0	0	0	0
0.5	0.107	0.089	0.112	0.1	0.143
1	0.133	0.147	0.142	0.128	0.165
1.5	0.23	0.217	0.246	0.233	0.259
2	0.293	0.276	0.311	0.302	0.325
3	0.467	0.461	0.487	0.448	0.49
4	0.514	0.534	0.487	0.531	0.544
5	0.547	0.55	0.563	0.529	0.551
6	0.479	0.538	0.546	0.504	0.536
7	0.499	0.53	0.55	0.486	0.524
8	0.495	0.539	0.545	0.492	0.511

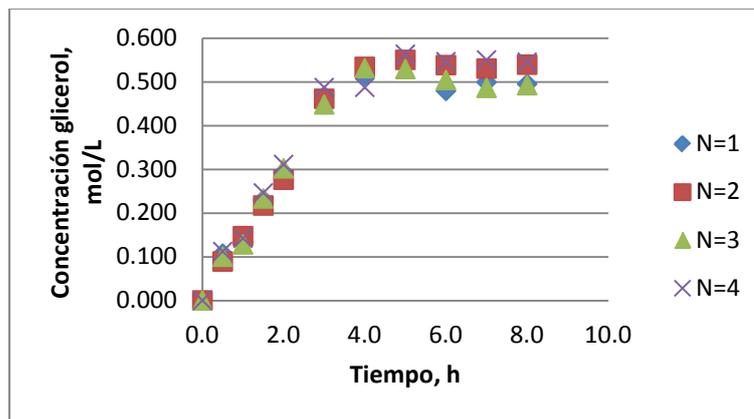


Figura 6. Datos de concentración-tiempo de glicerol de las cuatro pruebas de hidrólisis de aceite de soya a 185 °C.

Finalmente, se tomó el promedio de las concentraciones de las cuatro reacciones. Los datos promediados se presentan en forma gráfica en la figura 7.

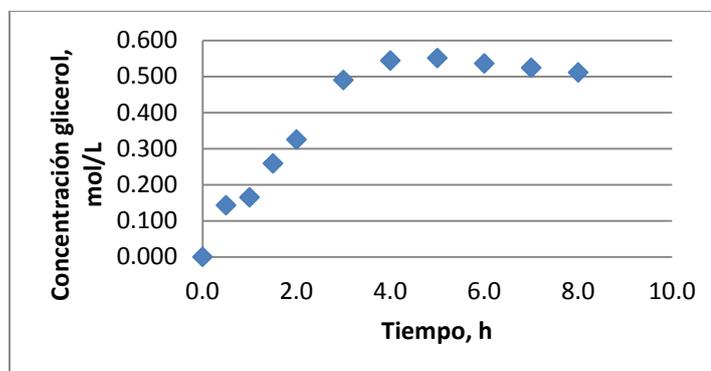


Figura 7. Datos promedio concentración-tiempo de glicerol de la hidrólisis de aceite de soya a 185 °C.

Es posible observar en la figura 7 que, de acuerdo con lo que se expone en el capítulo 2, la reacción de hidrólisis de aceite de soya exhibe un máximo en la formación de productos, en este caso, de glicerol. Este hecho ocurre a partir de la hora seis.

La conversión parcial del aceite de soya obligó a que todo el producto de todas las reacciones se sometieran a dos hidrólisis más, siguiendo un proceso semejante al Twitchell (pero prescindiendo del uso del catalizador ácido) para obtener una conversión final mayor. Esto es, reaccionando una sola vez, que fue el caso para la obtención de datos cinéticos, se obtuvo una conversión cercana al 80%. Realizando una segunda hidrólisis retirando glicerol y añadiendo agua fresca se obtuvo una conversión alrededor de 86%. La tercera hidrólisis dio como resultado final una conversión de 94%.

Por último, los datos de concentración de glicerol promedio mostrados en la tabla 16 se transformaron a concentración de aceite sin reaccionar utilizando la estequiometría de la reacción química. Esta información, presentada en forma gráfica en la figura 8, es la que se emplea para el análisis cinético presentado en la sección cuatro de este capítulo.

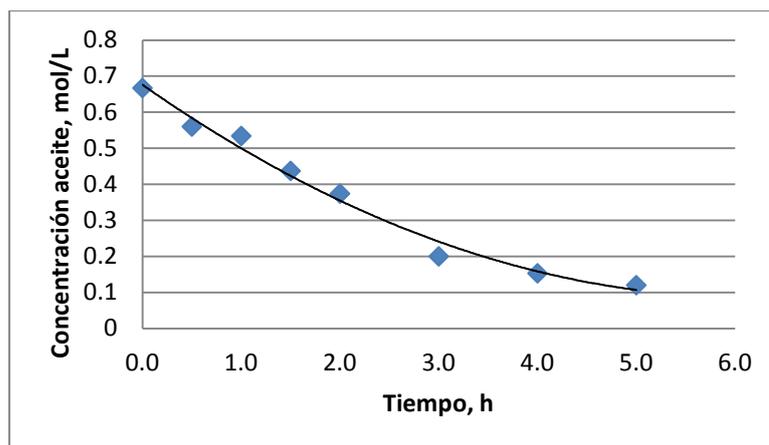


Figura 8. Concentración-tiempo de aceite de la hidrólisis de aceite de soya a 185 °C y 6 barg.

2. HIDROGENACIÓN DE ÁCIDOS GRASOS DE ACEITE DE SOYA

2.1 Definición de los objetivos del experimento.

- Definir la cantidad mínima de catalizador requerida para hacer máxima la rapidez de reacción.
- Fijar la temperatura de reacción que haga máxima la rapidez de hidrogenación.
- Establecer la constante de rapidez de reacción k' , y el orden de reacción respecto a los ácidos grasos.
- Determinar el factor de efectividad interno, η .

2.2 Selección de las variables a medir

Se midieron dos variables: la presión parcial de hidrógeno y la concentración de dobles enlaces.

La medición de la presión de hidrógeno al interior del reactor se realizó en los experimentos para fijar la cantidad mínima de catalizador y la temperatura.

La concentración de enlaces dobles a través del número de yodo se empleó en los experimentos cuyo objetivo fue el de establecer el factor de efectividad interno y los parámetros cinéticos.

El problema de muestrear el interior del reactor debido a la peligrosidad del hidrógeno a altas temperaturas se resolvió de la siguiente manera: se cargaba hidrógeno y se dejaba reaccionar por espacio de seis horas, se dejaba enfriar la mezcla reaccionante, se desfogaba el hidrógeno sin reaccionar y se volvía a alimentar hidrógeno para proseguir la reacción. Entre cada carga se tomaba una pequeña muestra de ácidos grasos, a la cual se determinaba el índice de iodo. Se añadía la misma cantidad de hidrógeno cada vez.

2.3 Diseño del experimento

En reacciones controladas de hidrogenación en laboratorio [22] usando ácido graso de sebo destilado, concentración constante de catalizador y temperatura constante, se encontró que la presión dentro de un rango de 300 a 400 psig (20 a 27 atm) es el rango ideal para la hidrogenación de ácidos grasos cuando se consideran mejoras únicamente debidas a la presión.

Incrementos en la temperatura incrementan la rapidez de hidrogenación de ácidos grasos hasta un máximo, por arriba del cual se presentan efectos negativos. La temperatura óptima se encuentra normalmente en el rango de 149 a 205 °C. Bailey [1] reportó que esta temperatura máxima es considerablemente mayor para triglicéridos que para aceites de ácidos grasos.

El incrementar la rapidez de agitación incrementa la rapidez de reacción. En estudios de laboratorio, Coenen [29] exploró los efectos de la agitación en la rapidez de hidrogenación de ácidos grasos. Cuando se obtuvo una rapidez de agitación de 900 a 1000 rpm, se observó un estancamiento en la rapidez; incrementos sucesivos por arriba de 1000 rpm tuvieron poco o ningún efecto adicional en la rapidez de reacción.

Comercialmente, la concentración de catalizador para hidrogenación de ácidos grasos varía en un rango de 0.04 a 3%. La cantidad depende del tipo de ácido, la cantidad de inhibidores presentes en el ácido graso, las condiciones de reacción y el producto deseado [3].

Con base en la información anterior es posible construir la tabla 17, que contiene el resumen de los rangos de las condiciones para llevar a cabo la reacción de hidrogenación de ácidos grasos de aceite de soya. Las condiciones específicas utilizadas se exponen a lo largo de esta sección.

Tabla 17. Rangos de condiciones para la hidrogenación de ácidos grasos de aceite de soya.

Condición de reacción.	Valor.
------------------------	--------

Temperatura, °C	149-205
Concentración de catalizador, % peso, Pd sobre Al ₂ O ₃ al 0.3%.	0.04-3.0
Velocidad de agitación, rpm	900-1000

De acuerdo con la información colectada, la rapidez óptima de agitación ronda las 1000 rpm, sin embargo, la rapidez máxima a la que es posible agitar el contenido del reactor con el que se dispuso para realizar las experiencias es sólo de 500 rpm.

Para determinar el factor de efectividad interno se emplearon dos tamaños diferentes de partícula del mismo catalizador. Los resultados se muestran en la sección 2.3.3.

Como se muestra más adelante, se determinó en primer lugar la cantidad mínima necesaria de catalizador. Después se definió la temperatura que hacía máxima la rapidez de reacción, luego se calcularon los parámetros cinéticos y por último se calculó el factor de efectividad interno. El diseño de los experimentos se expone en las secciones 2.3.1, 2.3.2, 2.3.3 y 2.3.4.

2.3.1 Determinación experimental de la cantidad mínima necesaria de catalizador.

El diseño del experimento para determinar la cantidad mínima necesaria de catalizador se muestra en la tabla 18. La ficha técnica del catalizador utilizado se muestra en el Anexo G.

Se tomó la temperatura más baja del rango recomendado para hidrogenar ácidos grasos, para observar solamente el efecto del aumento paulatino de la concentración de catalizador. Las concentraciones iniciales de los reactivos también se fijaron en un valor único. Como se muestra más adelante, se determinó el índice de yodo para los ácidos grasos a hidrogenar, que resultó en 133 mg yodo/g de muestra. En cada experimento se hidrogenaron 100 mL de ácidos grasos, que equivalen a 94 g, aproximadamente. Con estos datos y conociendo el volumen del reactor (460 mL) se calculó la concentración de enlaces dobles y que se muestra en la tabla 18, 20 y N. Los detalles de este cálculo se muestran en el Apéndice.

Tabla 18. Condiciones de reacción para determinar la cantidad mínima necesaria de catalizador.

Temp, °C	Presión inicial H ₂ , bar*	Agitación, rpm	Concentración inicial, mol/L		Concentración inicial, %p		
			Enlaces dobles	Hidrógeno	Ácidos insaturados	Hidrógeno	Catalizador
150	15	500	0.107	0.61	99.5	0.5	0.04
150	15	500	0.107	0.61	99.4	0.5	0.10
150	15	500	0.107	0.61	99.0	0.5	0.50
150	15	500	0.107	0.61	98.5	0.5	1.00
150	15	500	0.107	0.61	97.5	0.5	2.00
150	15	500	0.107	0.61	96.5	0.5	3.00

*Presión manométrica a 25 °C.

Los resultados obtenidos del diseño experimental planteado en la tabla 18 se muestran en la tabla 19.

Tabla 19. Determinación de la cantidad mínima necesaria de catalizador.

No.	Temp, °C	Catalizador, %p	Presión H2, bar*
1	150	0.04	17.0
2	150	0.10	15.5
3	150	0.50	14.0
4	150	1.00	13.0
5	150	2.00	12.8
6	150	3.00	12.8

*Presión manométrica a 150 °C.

En la tabla 19 se enlistan las presiones de hidrógeno después de siete horas de reacción. En todos los experimentos la presión inicial fue la misma. Se observa que aumentos sucesivos en la cantidad de catalizador, por arriba de 1.00%p, no producen cambios considerables en la cantidad de hidrógeno consumido. Por lo tanto, se determina que la cantidad mínima de catalizador requerida para realizar la reacción de hidrogenación de ácidos grasos de aceite de soya es 1.00% en peso.

2.3.2 Establecimiento experimental de la temperatura que hace máxima la rapidez de reacción

La cantidad mínima requerida de catalizador se ha mostrado en la sección anterior. En esta parte se presenta el experimento y los resultados que permitieron establecer la temperatura que hace máxima la rapidez de hidrogenación de ácidos grasos de aceite de soya. Sólo resta hallar los cambios en la presión parcial del hidrógeno a los mismos tiempos cuando la temperatura es variada dentro del rango señalado en la tabla 20, *ceteris paribus*.

El diseño del experimento para establecer la temperatura que hace máxima la rapidez de reacción se muestra en la tabla 20.

Tabla 20. Experimento para establecer la temperatura que hace máxima la rapidez de reacción de hidrogenación de ácidos grasos insaturados de aceite de soya.

Temp, °C	Presión H ₂ , bar*	Agitación, rpm	Concentración, mol/L		Concentración, %p		
			Enlaces dobles	Hidrógeno	Ácido insaturado	Hidrógeno	Catalizador

150	15	500	0.107	0.61	98.5	0.5	1.0
160	15	500	0.107	0.61	98.5	0.5	1.0
170	15	500	0.107	0.61	98.5	0.5	1.0
180	15	500	0.107	0.61	98.5	0.5	1.0
190	15	500	0.107	0.61	98.5	0.5	1.0

*Presión manométrica a 25°C antes del calentamiento.

En esta ocasión se prefirió presentar la presión de hidrógeno inicial o a tiempo cero a 25 °C, para hacer énfasis que el reactor fue cargado con la misma cantidad de hidrógeno cada vez. Las presiones son, por supuesto, diferentes al tiempo cero puesto que cada prueba se realizó a diferente temperatura.

Los datos del experimento presentado en la tabla 20 se muestran por su parte en la figura 9. Las concentraciones se calcularon utilizando la ecuación de estado de Peng-Robinson a partir de los datos de presión tiempo recolectados durante los experimentos.

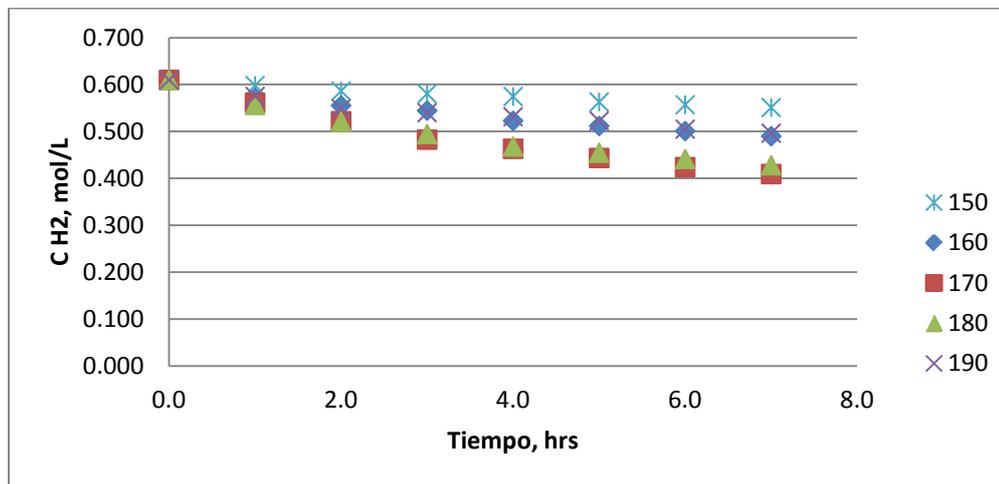


Figura 9. Datos de concentración-tiempo obtenidos del experimento de la tabla 20.

Se aprecia en la figura 9 que la concentración es menor, tomando como punto de comparación la hora siete, cuando la hidrogenación procede a 170 °C y que, inclusive la concentración disminuye más que en las reacciones llevadas a cabo por arriba de 180 °C. En la sección 2.7 Análisis de resultados se profundizará en este hecho.

2.3.3 Establecimiento de los parámetros cinéticos.

En este punto se han fijado ya: la presión, la temperatura, la velocidad de agitación y la cantidad de catalizador. Como se explicó al inicio de la sección diseño del experimento, se empleó un método de cargas sucesivas iguales de hidrógeno, las condiciones al inicio de cada carga se resumen en la tabla 21.

Tabla 21. Condiciones al inicio de cada carga de hidrogenación.

	Concentración, %p
--	-------------------

Temp, ° C	Presión H ₂ , bar*	Hidrógeno, mol/L	Ácido insaturado	Hidrógeno	Catalizador
170	15	0.61	98.5	0.5	1

*Presión manométrica a 25°C antes del calentamiento.

En realidad el por ciento en peso del ácido insaturado fue disminuyendo debido a la toma de muestras, pero la disminución no fue lo suficientemente grande como para hacer una tabla que incluyera la nueva concentración después de la toma de muestra. Se extrajeron menos de 10 g de muestras en total.

Cada seis horas se alimentó (en cantidades iguales) más hidrógeno al reactor y se midió el índice de yodo. Se eligió alimentar más hidrógeno en lugar de esperar a que éste se consumiera totalmente, ya que al quedar poco hidrógeno la lectura en la carátula del manómetro se torna difícil.

Los resultados de los experimentos de esta sección se muestran en la tabla 22 y la figura 10.

Tabla 22. Datos de índice de yodo y tiempo.

T, hr	Índice Iodo
0	133
6	80
12	47
18	36
24	32
30	30
36	28

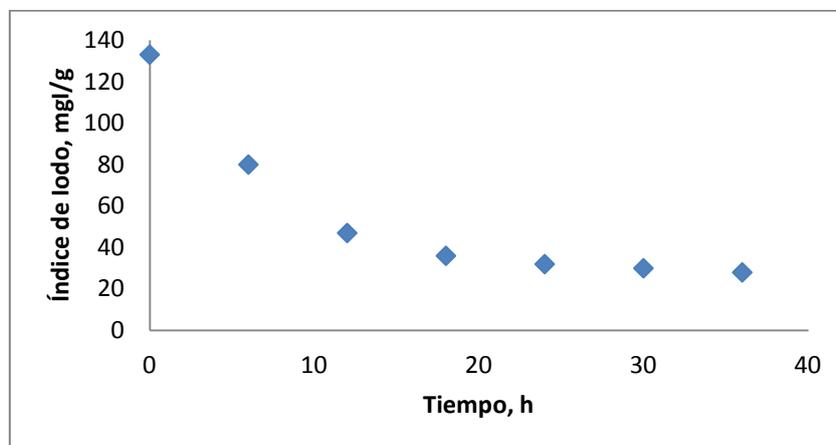


Figura 10. Datos de índice de yodo contra tiempo.

2.3.4 Determinación del factor de efectividad interno, η .

Como se vio en el capítulo marco teórico, el factor de efectividad es función, entre otros, del radio de partícula. Con esto en mente se diseñó el experimento calculando las rapidezces instantáneas a la hora tres de dos experimentos distintos cambiando el diámetro de las partículas de catalizador, *ceteris paribus*. Las hidrogenaciones se dejaron transcurrir por seis horas y se utilizó el método descrito antes de cargas consecutivas de hidrógeno. Esta vez, se tomaron sólo tres muestras

por reacción, la inicial, a la tercera hora y a la hora seis. En resumen, las pruebas se muestran en la tabla 23.

Tabla 23. Experimento para determinar el factor de efectividad interno para la hidrogenación.

Exp. No.	Temp, °C	Presión H ₂ , bar*	Tamaño partícula, mm	Concentración, mol/L		Concentración, %p		
				Enlaces dobles	Hidrógeno	Ácido insaturado	Hidrógeno	Catalizador
1	170	15	2.0	0.107	0.61	98.5	0.5	1.0
2	170	15	0.0925	0.107	0.61	98.5	0.5	1.0

*Presión manométrica a 25°C antes del calentamiento.

El catalizador es comercializado con un tamaño de partícula de 2.0 mm. Con ayuda de un mortero se pulverizó el mismo catalizador de forma tal que el material pulverizado pasó por un tamiz malla 150 (0.095 mm de luz) pero fue detenido en un tamiz malla 160 (0.090 mm de luz). Se escogió el promedio de estas dos medidas como el valor del tamaño de partícula y se asumió que dichos corpúsculos tenían forma esférica.

Los datos obtenidos del experimento se muestran en la tabla 24 y la figura 11.

Tabla 24. Datos del experimento de factor de efectividad interno.

	Experimento	
	1	2
Tiempo, h	Índice yodo	Índice yodo
0	133	133
3	102	34
6	84	19

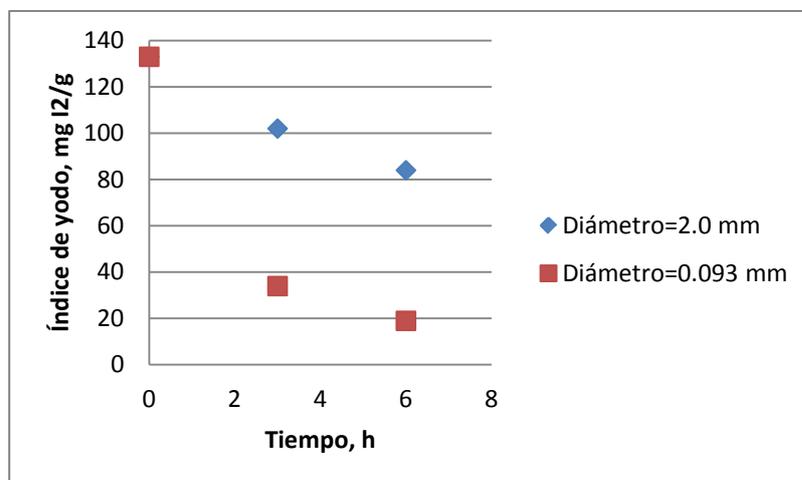


Figura 11. Datos del experimento de factor de efectividad interno.

2.4 Desarrollo del experimento

Los reactivos que se utilizaron para llevar a cabo la reacción estudiada en esta sección fueron: Hidrógeno de cilindro de alta pureza, 99.98%; Paladio como catalizador soportado en alúmina (Al_2O_3), cuyos datos característicos se muestran en la tabla 26; ácidos grasos de aceite de soya obtenidos de las reacciones discutidas en la Sección 1 de este capítulo.

Los ácidos obtenidos de la reacción de hidrólisis de aceite de soya se calentaron a vacío por espacio de media hora. Después se purificaron por cristalización utilizando metanol como disolvente. Los datos que caracterizan a los ácidos obtenidos después de la purificación se muestran en la tabla 25.

Tabla 25. Datos característicos de los ácidos grasos insaturados usados como reactivos para la hidrogenación.

Característica	Valor
Índice de yodo, mg I/g	133
Número de acidez, mg KOH/g	127
Color	Blanco

Tabla 26. Datos característicos del catalizador usado para la hidrogenación.

Característica	
Metal	Paladio
Soporte	Alúmina
Concentración Pd	0.3%p de carga
Forma	Esfera
Diámetro	1 mm
Otros	Reducido y seco

El reactor que se utilizó fue el mismo que se usó para la reacción de hidrólisis: el Reactor por lotes Parr con contenedor agitado para presiones máximas de 1800 psig a 300 °C y 460 mL de volumen.

El desarrollo experimental de la reacción de hidrogenación de ácidos grasos de aceite de soya se enumera a continuación:

1. Se carga con 25 barg de nitrógeno el reactor Parr y se buscan fugas en juntas, válvulas y conexiones. Se debe asegurar que no existen escapes de gas de ningún tipo. Se expulsa el nitrógeno por la válvula de venteo.
2. Se monta, con ayuda de las conexiones pertinentes, el circuito de agua que permita enfriar los fluidos de reacción.
3. Se cargan al contenedor de reacción 100 mL de ácidos grasos insaturados de aceite de soya; se alimentan 0.94 g de catalizador de paladio.

4. Se cierra el reactor herméticamente. Se burbujea nitrógeno, a una presión alrededor de 5 bar, al interior del reactor de tal forma que todo el oxígeno salga expulsado por la válvula de venteo abierta.
5. Se desconecta el reactor de la toma de nitrógeno y se cierra herméticamente.
6. Se cargan 15 bar de hidrógeno al interior del vaso de reacción. La mezcla de las cantidades señaladas en este y en el punto 2 dan como resultado las concentraciones señaladas en la tabla 20.
7. La presión que se alcanza con el calentamiento en cada experimento realizado ronda el rango de presiones sugeridas como óptimas para la reacción de hidrogenación.
8. Se asegura una vez más que el hidrógeno no escapa del interior del sistema.
9. Se monta el reactor en su base respectiva y se conectan todos los cables de los controladores.
10. Se enciende el agitador a rapidez máxima: 500 rpm.
11. Se fija el punto de control en la temperatura a la cual se realiza la prueba experimental, de acuerdo con lo establecido en la tabla 20.
12. Se inicia el calentamiento del sistema reaccionante.
13. Se toma como tiempo cero e inicio de la reacción el instante en que los reactivos al interior del reactor alcanzan la temperatura de 170 °C.
14. Durante las dos primeras horas de reacción será necesario hacer uso del circuito de agua de enfriamiento para mantener la temperatura de reacción constante. Recuérdese que se trabaja con una reacción exotérmica.
15. Se registra periódicamente y con frecuencia de una hora la presión manométrica del hidrógeno al interior del sistema de reacción.
16. Tras seis horas de reacción, se suspende el calentamiento y se enfría la mezcla reaccionante con ayuda del circuito de agua de enfriamiento.
17. Se desfoga el hidrógeno que no reaccionó.
18. Se abre el reactor y se toma una muestra de 2 g de ácidos grasos.
19. Se inicia nuevamente como en el punto 4.
20. Se suspende la reacción a la hora 36. Se desfoga el hidrógeno y se extraen los ácidos grasos.
21. Se calientan los ácidos grasos hidrogenados en un vaso de precipitados hasta su punto de fusión (~70 °C) y se filtran a través de papel filtro para remover el catalizador.
22. Se convierten los datos de índice de yodo a concentración en moles por litro como se muestra en el Apéndice.
23. Se grafican los datos obtenidos: concentración en función del tiempo.

2.5 Análisis de resultados

El análisis de resultados se dividió en dos etapas: la primera, en la que se analizan los efectos de la temperatura en la rapidez de reacción y la segunda en la que se analizan los datos para obtener el factor de efectividad y los parámetros cinéticos.

2.5.1 Análisis de resultados de los experimentos de variación de temperatura

Los datos obtenidos en la sección desarrollo del experimento fueron presiones manométricas, en bar, a diferentes tiempos; cada conjunto de datos de presión se obtuvo a una temperatura diferente. Las unidades de la presión medida se convirtieron a otras más convenientes mediante la ecuación de estado de Peng-Robinson. En esta sección se muestra el tratamiento cuantitativo de los datos cinéticos para cuantificar la rapidez con la que ocurren las reacciones de hidrogenación a diferentes temperaturas.

Los datos obtenidos son los mostrados en la figura 7.

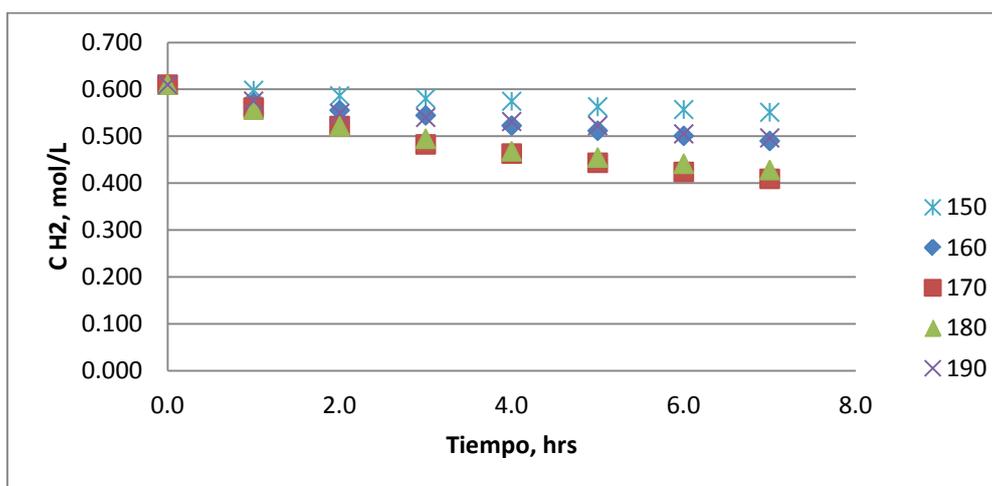
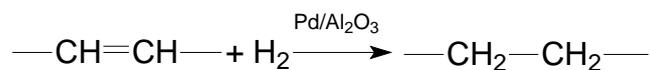


Figura 7. Datos obtenidos del experimento para establecer la temperatura de hidrogenación.

El índice de yodo no permite determinar la naturaleza de los ácidos grasos involucrados, esto es, se desconoce si se trata de ácido linolenico, linoleico u oleico, por lo que la ecuación de la hidrogenación que se analiza es la siguiente:



Por las mismas razones, el tipo de ácido graso obtenido como producto final no se conoce. En esta primera etapa de análisis se utilizan los datos de variación de presión parcial de hidrógeno con el tiempo. El análisis cinético gráfico se presenta en las figuras 12, 13, 14, 15 y 16.

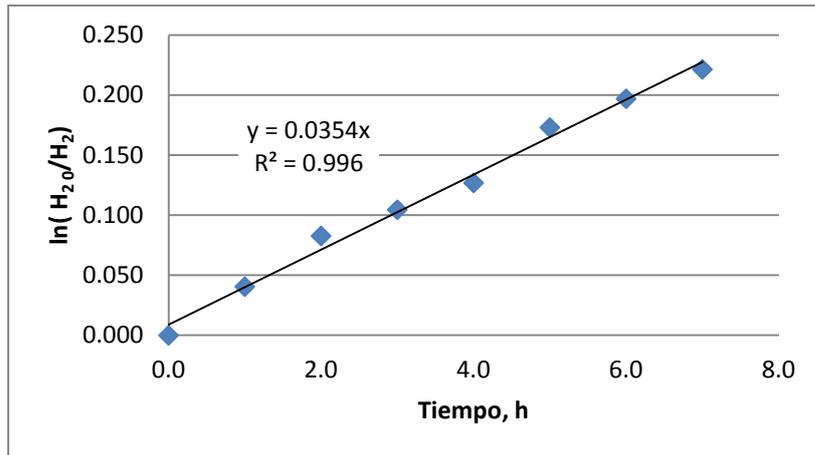


Figura 12. Aplicación del método integral para la hidrogenación de ácidos grasos de aceite de soya a 150 °C.

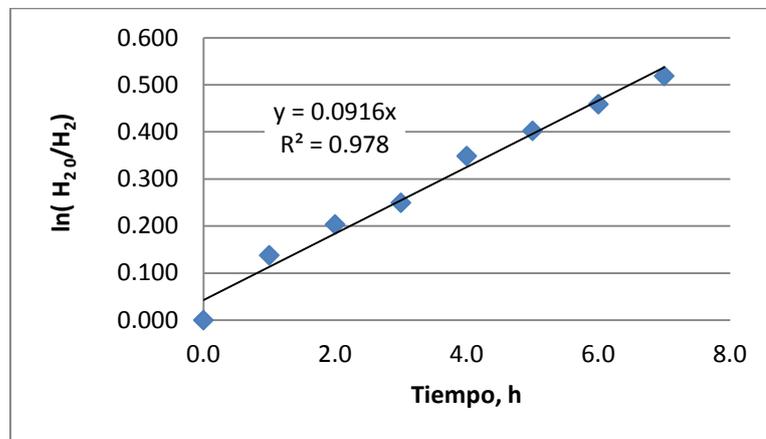


Figura 13. Aplicación del método integral para la hidrogenación de ácidos grasos de aceite de soya a 160 °C.

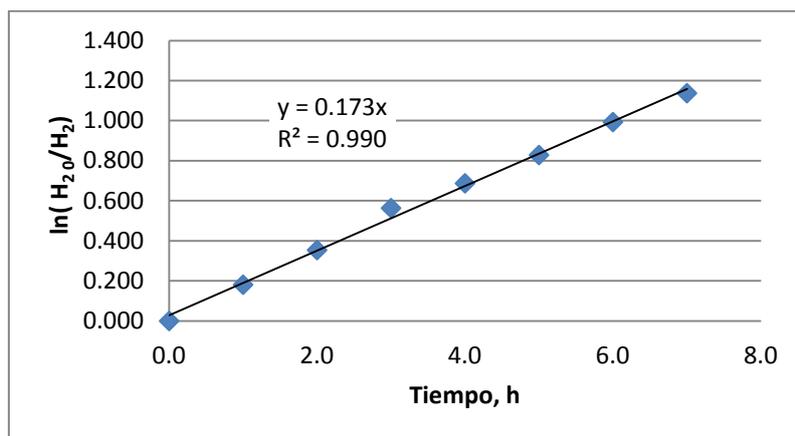


Figura 14. Aplicación del método integral para la hidrogenación de ácidos grasos de aceite de soya a 170 °C.

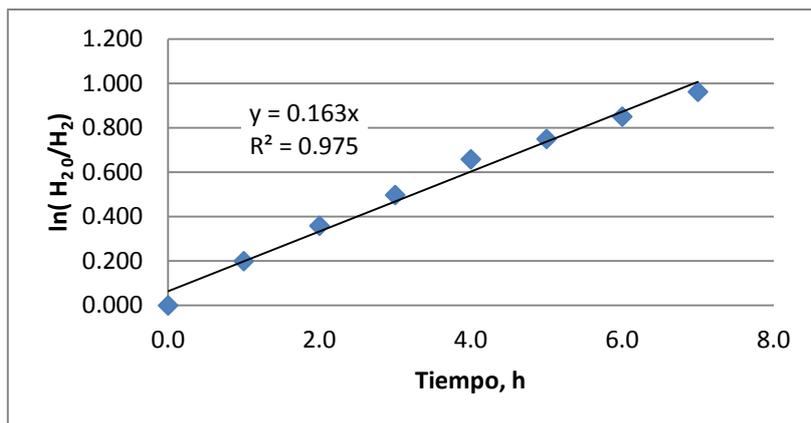


Figura 15. Aplicación del método integral para la hidrogenación de ácidos grasos de aceite de soja a 180 °C.

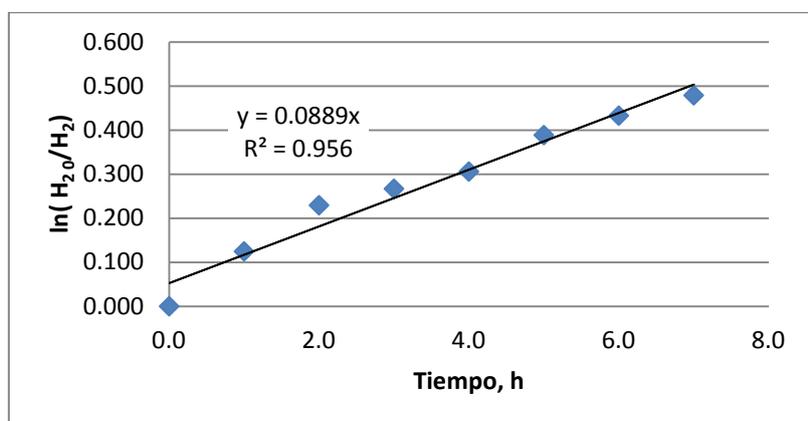


Figura 16. Aplicación del método integral para la hidrogenación de ácidos grasos de aceite de soja a 190 °C.

En las figuras anteriores se aplicó el método integral de análisis, asumiendo que la reacción de hidrogenación es de primer orden respecto al hidrógeno, como lo señala Buehler [30]. De hecho, esta aceptación es correcta en vista de los buenos ajustes de las líneas rectas a los datos experimentales. La ecuación graficada aplicando el método integral para una reacción de primer orden (y recordando que los ácidos grasos insaturados se encuentran presentes en exceso durante las primeras seis horas) es:

—

La segunda parte del análisis de resultados se centra en la idea de que en la realización industrial de la hidrogenación de ácidos grasos se utiliza en exceso al reactivo hidrógeno, ya sea que la reacción se lleve a cabo en reactor por lotes, continuo agitado o de cama fija [3]. El hidrógeno que no reacciona es recuperado y recirculado al interior del reactor. Por lo tanto, los datos de k' y α deben ser obtenidos monitoreando los cambios en la concentración de insaturaciones con el tiempo.

2.5.2 Análisis de resultados para obtener los parámetros cinéticos.

Los datos obtenidos en la sección 2.3.3 se usan aquí para aplicar el método diferencial de análisis. Previamente, se convirtieron los valores del índice de yodo en $\text{mg I}_2/\text{g}$ a unidades de concentración de enlaces dobles en mol/L . Estos datos son ajustados a un polinomio de grado tres, como se aprecia en la figura 17.

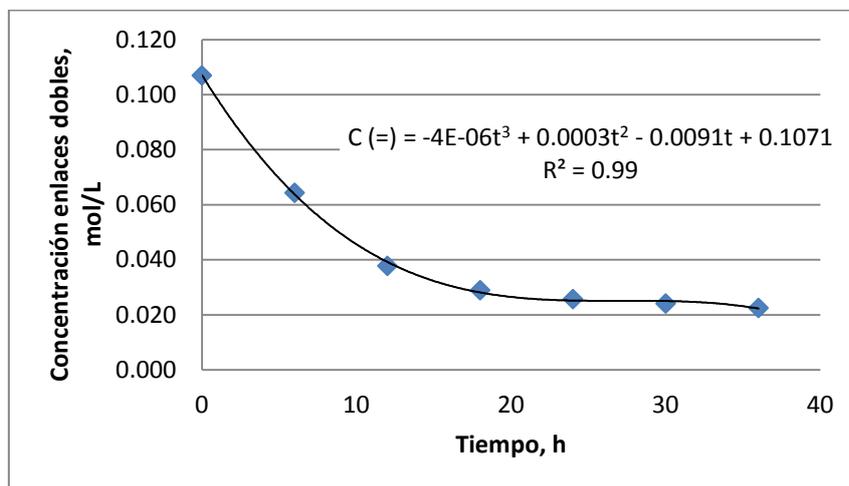


Figura 17. Polinomio de grado tres que ajusta los datos concentración enlaces dobles tiempo.

3. AMIDACIÓN DE ÁCIDOS GRASOS

3.1 Definición de los objetivos del experimento

- Determinar experimentalmente los parámetros cinéticos k , α y β para la reacción de obtención de N, N'-etilenbis (estearamida) a la temperatura de 185°C .
- Producir 250 g de N, N'-etilenbis (estearamida) con las características deseables de un desmoldante para PVC.

3.2 Selección de las variables a medir

Durante el proceso de estudio de la reacción de amidación, la variable medida fue el número de ácido, técnica analítica que se describe en el Anexo B. Aunque existe un método analítico para medir el número de amida, éste no tiene aplicación justamente para la caracterización de bis amidas, ya que ellas no son solubles en el disolvente empleado en el método analítico mencionado.

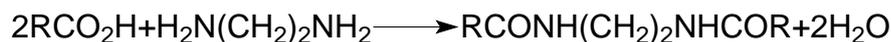
3.3 Diseño del experimento

La reacción de obtención de diamidas se lleva a cabo de 180 a 185°C a presión moderada con remoción continua de agua y dentro de una atmósfera de nitrógeno. La

reacción de ácidos grasos con poliaminas como la etilendiamina o la dietilentriamina produce amidas sustituidas e imidazolinas dependiendo de las condiciones de reacción [1].



Como se dijo antes, cuando se hace reaccionar ácido esteárico, etilendiamina y acetato de metilo durante 6 horas a 180 °C bajo nitrógeno, el rendimiento es 56% de N, N etilenbis (estearamida) [31]. La reacción que se lleva a cabo es:



Tomando en cuenta la información expuesta arriba, el experimento de amidación de ácidos grasos se diseñó como se indica en la tabla 27.

Tabla 27. Diseño del experimento de amidación de ácidos grasos.

No.	Temp, ° C	Presión inicial N ₂ .	Concentración inicial, mol/L		Concentración inicial, %p		
			Ácido esteárico	Amina	Ácido esteárico	Amina	Ácido hipofosforoso
1-5	185	atmosférica	3.01	1.51	90.0	9.70	0.300

Las concentraciones de los reactivos se eligieron de tal forma que el producto obtenido fuera la amida di sustituida y no la mono sustituida. El ácido hipofosforoso no es un reactivo. La reacción se lleva a cabo sin su presencia, sin embargo, se añade para estabilizar el color final del producto obtenido. Se habla más de este hecho en la sección 4.3, resultados de la amidación de ácidos grasos.

De acuerdo con la bibliografía [1] y [3], la reacción debió llevarse a cabo dentro del rango de presión moderada (50 a 100 psi), sin embargo debido a la necesidad de la remoción continua de agua, la transformación se realizó en un reactor de vidrio, el cual, debido a su fragilidad, obligó a trabajar sólo a presión atmosférica.

El número de repeticiones del experimento-cinco corridas-se calculó usando el procedimiento estadístico discutido por Hendrix [28]. Los detalles del procedimiento citado se exponen en el Anexo E, el cálculo es el siguiente:

3.3.1 Arreglo para llevar a cabo la reacción

La necesidad de remover continuamente el agua del medio reaccionante representó un problema con cierto grado de dificultad. Por un lado, la atmósfera debía mantenerse inerte y dentro del rango 50 a 100 psig; por otro, la temperatura de reacción tenía que ser 185 °C, temperatura a la cual la amina es vapor (punto de ebullición 117 °C) dentro del rango de presión mencionado; además, la concentración

de amina debía permanecer en relación dos a uno para evitar obtener mono amida; y por último el reactor Parr permitía mantener la presión dentro del rango recomendado pero no era posible remover el agua sin que la presión disminuyera y sin que la amina escapara del interior.

El problema de la remoción continua de agua se resolvió conectando un condensador en una de las salidas del reactor de tres bocas. La atmósfera se hizo inerte burbujeando nitrógeno antes de iniciar el calentamiento. La presión de trabajo fue la atmosférica.

La amina se adicionó con ayuda de una bureta que permitió añadir cantidades conocidas de amina sin afectar la atmósfera inerte. Inicialmente, se mezclaban los ácidos grasos y la amina y se calentaba hasta la temperatura de reacción. La amina se evaporaba durante el calentamiento, al alcanzar la temperatura de reacción buena parte de la amina se había separado de los ácidos y la reacción no se llevaba a cabo. Se decidió entonces añadir lentamente, con ayuda de la bureta, la amina al interior del reactor cuando los ácidos grasos alcanzaban la temperatura de reacción. Las primeras gotas se evaporaban rápidamente, pero una vez que el reactor se saturaba con el vapor, la amina no se evaporaba más y se mezclaba con los ácidos líquidos. Conforme la reacción avanzaba era posible notar a simple vista un aumento en la viscosidad del fluido reaccionante.

La figura 18 muestra el reactor de vidrio con los accesorios que permitieron realizar la reacción de amidación.

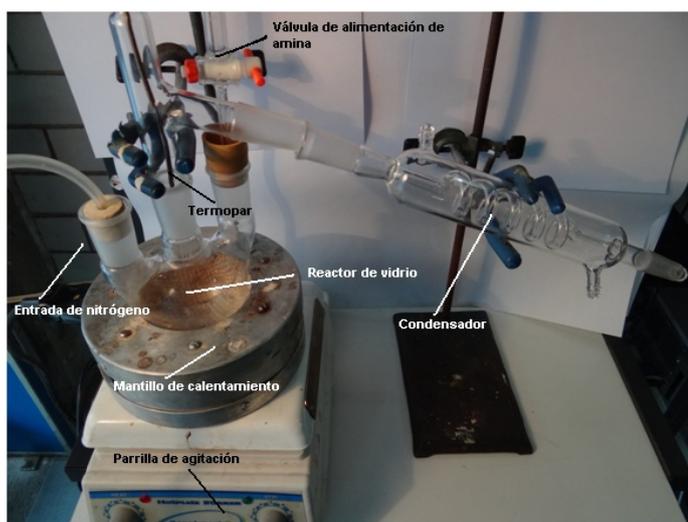


Figura 18. Arreglo para llevar a cabo la reacción satisfactoriamente.

3.4 Desarrollo del experimento

Los reactivos utilizados para llevar a cabo la reacción de amidación de ácidos grasos fueron: el ácido esteárico obtenido de los experimentos de la sección 2; etilendiamina grado reactivo marca Golden Bell; disolución acuosa al 50% en peso de ácido hipofosforoso; y nitrógeno comprimido grado industrial para obtener atmósfera inerte.

Los parámetros característicos del ácido esteárico utilizado como reactivo en la presente sección se enlistan a continuación en la tabla 28.

Tabla 28. Datos característicos del ácido graso utilizado como reactivo en la reacción de amidación.

Parámetro.	Valor.
Índice de yodo, mg l/g	28
Número de acidez, mg KOH/	123
Punto de fusión, °C	53
Color	Blanco

En la tabla 28 el punto de fusión del ácido saturado (53 °C) obtenido en el laboratorio es inferior al punto de fusión del ácido esteárico comercial (70 °C). Este hecho se atribuye al índice de yodo de 28 mg l/g que es mayor que el índice de yodo de 5 a 10 mg l/g que exhibe el ácido esteárico comercial.

El reactor que mejor se adaptó a las necesidades de reacción fue un reactor de vidrio de 250 mL de capacidad con tres bocas esmeriladas. El desarrollo del experimento de esta sección se enumera a continuación.

1. Se cargan 35 g de ácido esteárico y 0.1 mL de disolución acuosa de ácido hipofosforoso dentro de un reactor de vidrio de tres bocas esmeriladas de 250 mL de capacidad. Estas cantidades más el volumen de amina que se carga en el punto 5, dan las concentraciones indicadas en la tabla 27.
2. Se montan los accesorios como se muestran en la figura 18.
3. Se burbujea nitrógeno al interior del sistema reaccionante desde el cilindro de nitrógeno comprimido. El gas se deja pasar a una presión cercana a 20 psig durante un minuto aproximadamente.
4. Se calienta el ácido esteárico y el ácido hipofosforoso hasta 185 °C. Se inicia la agitación cuando el ácido esteárico se funde (~50-60 °C).
5. Cuando la temperatura de los reactivos alcance los 185 °C se añaden lentamente 4.18 mL de etilendiamina con ayuda de la bureta. La válvula ayuda a dosificar la rapidez con la que la amina entra en contacto con el ácido esteárico.
6. Se mantiene la temperatura en 185 °C durante todo el experimento.
7. Se muestrea periódicamente y con frecuencia de una hora la mezcla reaccionante. El muestreo se realiza con ayuda de una pipeta. Dos o tres gotas son suficientes para la determinación del número de ácido.
8. La muestra debe depositarse inmediatamente en un matraz Erlenmeyer mientras aquella permanece caliente. De lo contrario se solidifica dentro de la pipeta.
9. Se determina el número de ácido de cada una de las muestras tomadas como se indica en el Anexo B.
10. Se repite el procedimiento anterior cinco veces.
11. Se registran y se grafican los datos obtenidos de todas las corridas realizadas.

3.5 Análisis de resultados

Los resultados obtenidos fueron cinco conjuntos de datos de número de ácido relacionados con el tiempo en horas de cinco corridas diferentes bajo las mismas condiciones de reacción. La reacción se llevó a cabo durante seis horas. Todos los datos fueron obtenidos para la misma temperatura: 185 °C. El parámetro número de ácido se utilizó para calcular la conversión de reacción, lo que permitió a su vez calcular las cantidades de ácido esteárico y de etilendiamina presentes en cada muestra.

Los datos experimentales de la amidación de ácidos grasos obtenidos se muestran en la tabla 29 y en la figura 19.

Tabla 29. Datos experimentales de la amidación de ácidos grasos.

Tiempo, hr	Número de ácido					Promedio
	Experimento					
	1	2	3	4	5	
0	123	123	123	123	123	123
1	68	62	66	64	60	64
2	36	42	43	38	41	40
3	31	32	27	29	26	29
4	23	24	26	27	25	25
5	15	23	22	21	19	20
6	16	16	18	17	16	16.6

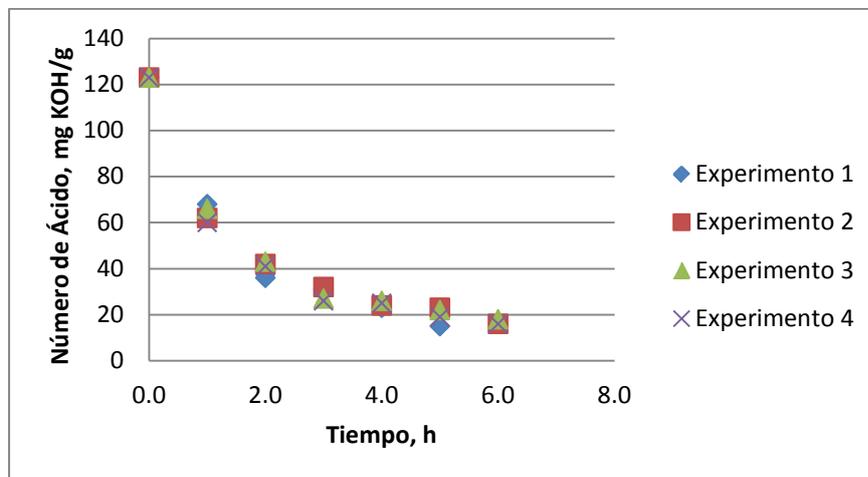


Figura 19. Datos experimentales de la amidación de ácidos grasos.

Los datos presentados en la tabla 29 fueron promediados para obtener un conjunto único de datos experimentales. Con estos datos se realizó el análisis cinético. Los datos promedio se muestran en la tabla 30 y en la figura 20. Los datos presentados han sido convertidos a datos de concentración en mol/L contra tiempo en horas. Estos datos se obtuvieron a partir de cálculos de conversión y estequiometría. Ver apéndice.

Tabla 30. Datos empleados para el análisis cinético de la reacción de amidación.

Tiempo, hr	Número de ácido, mgKOH/g	Conversión X_{Acido}	Concentración, mol/L	
			Ácido esteárico	Etilendiamina
0	123	0.00	3.01	1.51
1	64	0.48	1.57	0.78
2	40	0.67	0.98	0.49
3	29	0.76	0.71	0.35
4	25	0.80	0.61	0.31
5	20	0.84	0.49	0.24
6	16.5	0.87	0.40	0.20

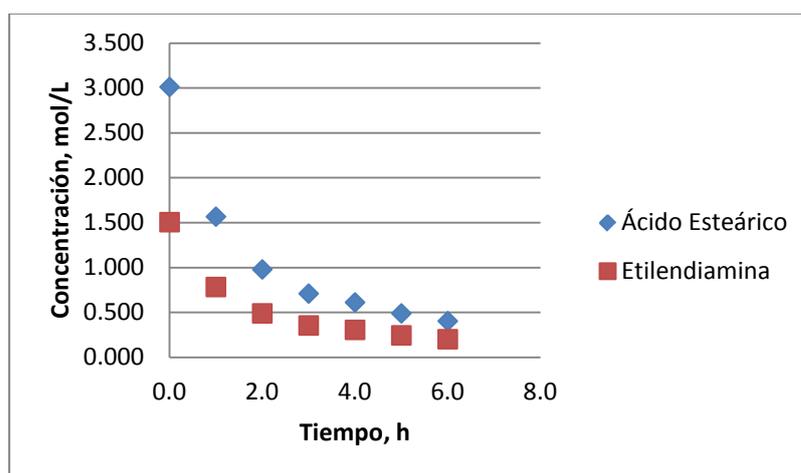


Figura 20. Datos empleados para el análisis cinético de la reacción de amidación.

Debido a la naturaleza de la reacción química ninguno de los reactivos pudo ser alimentado en exceso. Exceso de amina produce mono amida y no bis amida, que es el producto deseado. Por otro lado, las bis amidas son insolubles tanto en anhídrido acético como en ácido acético, lo que imposibilita medir la cantidad de amidas en la

mezcla de reacción. Por lo que tampoco fue posible utilizar ácido graso en exceso, ya que esto implicaba medir la cantidad de aminas y amidas consumidas y producidas, respectivamente. La basicidad total de una mezcla de aminas y amidas se determina con titulación en anhídrido acético a 0 °C. Realizando la misma reacción pero en ácido acético glacial da la basicidad debido a la amina. La diferencia representa el contenido de amida. En resumen: no fue posible aplicar el método en exceso para ninguno de los dos reactivos. Sin embargo, sí es posible obtener los parámetros cinéticos para la amidación.

En esta etapa además de los datos cinéticos, se prestó mucha atención a las propiedades fisicoquímicas del producto obtenido de las reacciones de amidación. El color, el estado de agregación y el punto de fusión fueron características que se observaron durante la experimentación. El posterior uso de la bis amida como desmoldante requería que sus propiedades quedaran dentro de los rangos que presentan las amidas comerciales. Más sobre este asunto se abunda en la sección de resultados.

4. RESULTADOS.

4.1 Resultados de la hidrólisis de aceite de soya

Los datos obtenidos se tratan con el método diferencial de análisis de datos.

El análisis parte del hecho de que la hidrólisis de grasas y aceites se realiza en presencia de exceso de agua, por lo que los métodos diferencial y de reactivo en exceso se pueden aplicar directamente para obtener tanto k' como el orden de reacción respecto al aceite.

Como se mencionó en la sección 1.3, diseño del experimento, se ignoró la formación de mono y di glicéridos y se midió la formación de glicerol. Esta decisión condujo entonces a tratar la reacción de forma simplificada: en vez de tratarse como una reacción consecutiva de tres reacciones

se manejó como una reacción simple del tipo

Este tratamiento se justificó con el razonamiento planteado en la sección 1.3 y con la información presentada en [34] en donde se indica que la rapidez de reacción con exceso de agua corresponde aproximadamente a una reacción de primer orden del tipo

En donde C es la concentración de triglicérido o aceite. Además, Sonntag [33] declara que la reacción es lenta al inicio, rápida en las etapas intermedias y se hace lenta cuando la concentración de glicerol aumenta.

Los datos tiempo-concentración de aceite se utilizan para obtener un polinomio mediante regresión polinomial. Los datos y la expresión matemática de la función que pasa por los puntos experimentales se presentan en la figura 21.

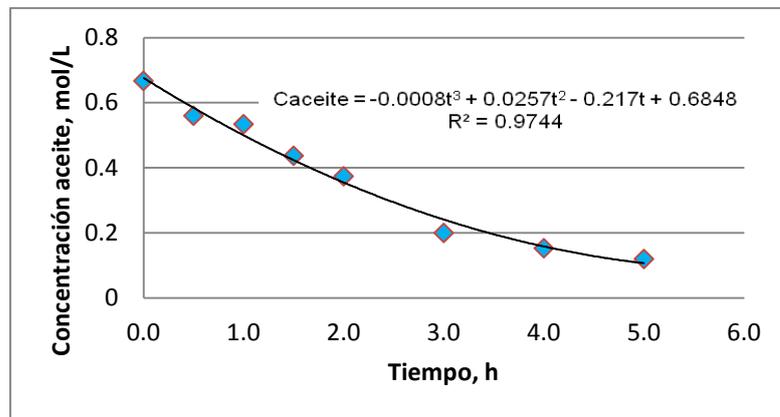


Figura 21. Polinomio de grado tres que ajusta los datos experimentales promedio de la reacción de hidrólisis de aceite de soya.

El polinomio $-0.0008t^3 + 0.0257t^2 - 0.217t^2 + 0.6845$ se utiliza entonces para obtener la rapidez instantánea para cada una de las coordenadas obtenidas durante la experimentación. Esta rapidez se obtiene derivando el polinomio con respecto al tiempo t. El logaritmo natural es aplicado a los datos de concentración y de rapidez instantánea. Entonces es posible utilizar la ecuación:

La información necesaria para el uso de la ecuación anterior se muestra en la tabla 31.

Tabla 31. Tratamiento cinético con el método diferencial de los datos de hidrólisis de aceite de soya.

Tiempo, hr	C_{Aceite} , mol/L	$-dC_A/dt$, mol/L hr	$\ln(C_A)$	$\ln(-dC_A/dt)$
0.0	0.667	0.217	-0.405	-1.53
0.5	0.56	0.191	-0.580	-1.66
1.0	0.534	0.168	-0.627	-1.78

1.5	0.437	0.145	-0.828	-1.93
2.0	0.374	0.123	-0.983	-2.10
3.0	0.200	0.084	-1.61	-2.48
4.0	0.153	0.0498	-1.88	-3.00
5.0	0.120	0.0200	-2.12	-3.91

Los valores de $\ln(-dC_A/dt)$ se grafican en función de $\ln(C_A)$ para conocer el orden de reacción y la constante específica de rapidez de reacción. Estos resultados se muestran en la figura 22. Se recuerda que la reacción química tratada es:

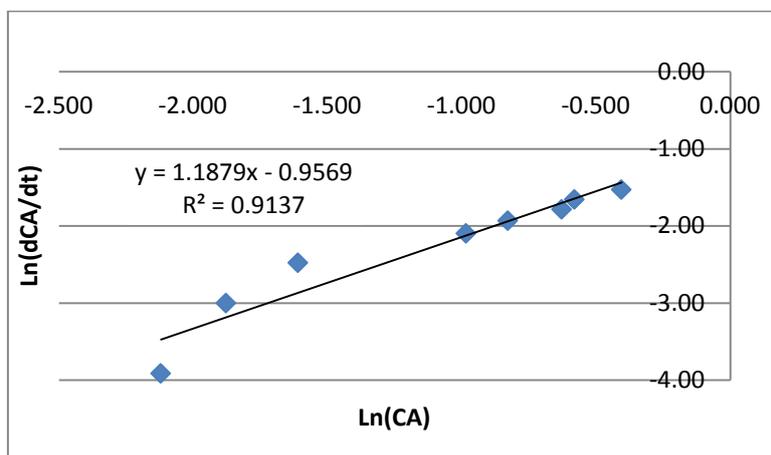
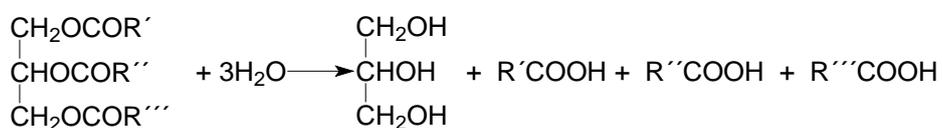


Figura 22. Aplicación del método gráfico para conocer el orden de reacción y la constante específica de rapidez de reacción.

Este resultado coincide con lo expuesto por Brockmann [34] en el sentido de que la rapidez con la que se alcanza el equilibrio corresponde aproximadamente con una reacción de primer orden. Sin embargo, al inicio y al final, la reacción no procede en la forma mencionada. Esto se debe a que el exceso de agua se presenta después de un periodo de inducción (el tiempo requerido para disolver el aceite en el agua). Mientras que al final de la reacción, la concentración de glicerol (la cual no es considerable al inicio) exhibe una influencia creciente conforme avanza la reacción. Esto podría explicar la ligera curvatura que se observa en los tres puntos más alejados del origen de la gráfica de la figura 22.

Para apreciar la apariencia de los ácidos grasos obtenidos de las reacciones anteriores, ver el Anexo F.

4.2 Resultados de la hidrogenación de ácidos grasos insaturados

El empleo del método integral para una reacción de primer orden con respecto al hidrógeno y de la ecuación

Permitió obtener las gráficas de las figuras 10-14. La pendiente de cada una de las líneas que pasan por los datos experimentales es igual al valor de la constante de rapidez específica k' para cada temperatura. Los valores de k' con sus correspondientes temperaturas se muestran en la tabla 32. La misma información, pero en forma gráfica se presenta en la figura 23.

Tabla 32. Relación entre la temperatura y la constante de rapidez específica k' .

T, °C	k' , 1/h
150	0.0354
160	0.0916
170	0.173
180	0.163
190	0.0889

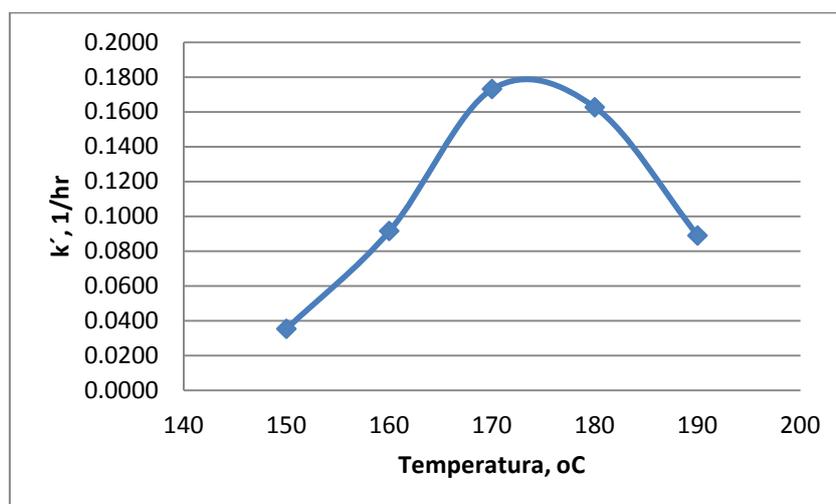
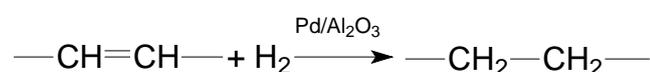


Figura 23. Representación gráfica de la relación entre la temperatura y la constante de rapidez específica k' .

El polinomio de la figura 17 es utilizado para obtener rapidezces instantáneas que, junto a sus respectivas concentraciones, les es obtenido el logaritmo natural. Estos valores son graficados para obtener la figura 24. La ecuación química que representa la reacción estudiada es, como ya se mencionó antes:



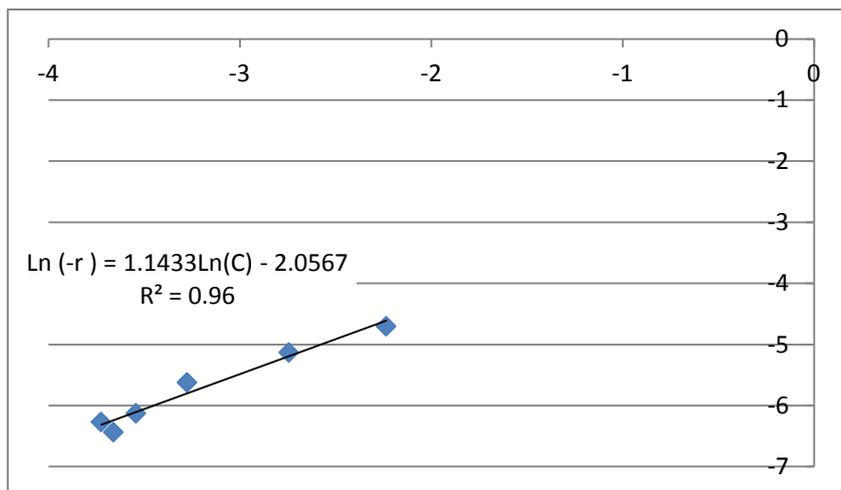


Figura 24. Aplicación del método gráfico a los datos de concentración-tiempo de la hidrogenación.

Los datos mostrados en la figura 11, son ajustados a polinomios de grado dos como se muestra en la figura 25, estos polinomios se utilizan para obtener la rapidez de reacción a la hora tres.

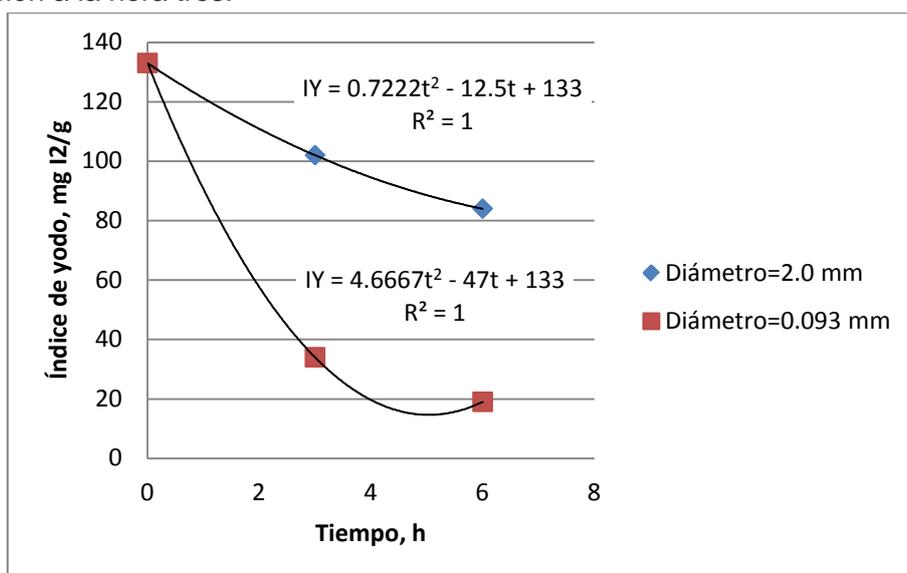


Figura 25. Polinomios que ajustan los datos del experimento de factor de efectividad interno.

Los datos de la figura anterior se tratan con el método diferencial para obtener la rapidez instantánea. Los resultados de dicho tratamiento se muestran en la tabla 33.

Tabla 33. Datos para determinar el factor de efectividad interno.

Experimento No.	Diámetro, mm	t, h	-dIY/dt, mg I ₂ /g h
1	2.0	3.0	8.17
2	0.0925	3.0	19.0

Existe una expresión que relaciona el factor de efectividad interno, η , con un término conocido como módulo de Thiele Φ , que, a su vez, relaciona la rapidez de reacción con la difusividad, el radio de partícula, la densidad del catalizador y la concentración de reactivos en la superficie del catalizador. Dicha expresión es:

Por su parte, el módulo de Thiele es _____

Si los subíndices 1 y 2 hacen referencia a los experimentos 1 y 2 se tiene

Por lo tanto

Si ahora obtenemos la razón de las expresiones que relacionan _____ con η para cada una de las corridas y recordando lo expuesto en el capítulo marco teórico se obtiene una ecuación con una incógnita:

Se resuelve para _____, dando como resultado

Para $R_2=0.0925$ mm. Por lo que para $R_1=2.0$ mm el módulo de Thiele es

Los factores de efectividad correspondientes son

Por último, se muestra una imagen de los ácidos grasos saturados obtenidos de las reacciones de hidrogenación en el Anexo F.

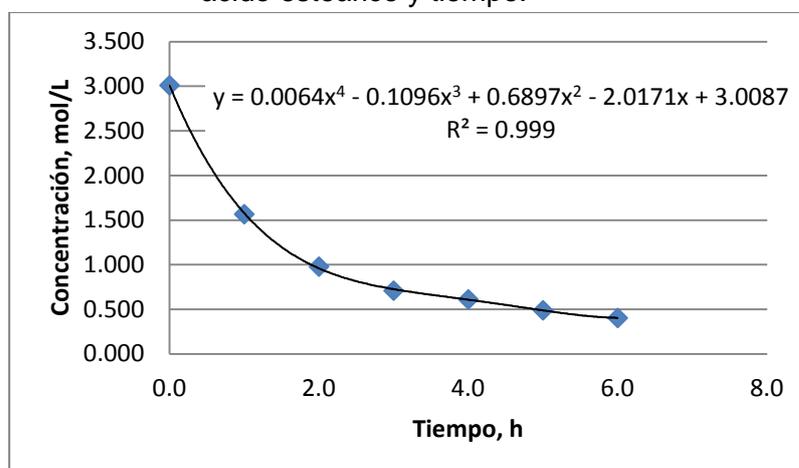
4.3 Resultados de la amidación de ácidos grasos saturados.

El método del reactivo en exceso no pudo aplicarse para ninguno de los dos reactivos, se empleó el Método de Regresión No Lineal (RNL) para obtener los tres parámetros cinéticos: k' , α y β . La suma que se minimizó fue la diferencia

La rapidez de reacción experimental utilizada en la regresión fue la rapidez instantánea con la que se consume el ácido esteárico, que en realidad también fue calculada a partir del polinomio que pasa por los datos experimentales, como se muestra en la figura 26. La rapidez de reacción calculada se definió de la siguiente forma:

Se procedió después a calcular la rapidez con los datos disponibles para cada hora. Los valores encontrados se presentan en la tabla 28. La rapidez para cada hora obtenida a partir del polinomio de los datos experimentales se muestra en la columna r_{AE} . La rapidez calculada utilizando los parámetros cinéticos k' , α y β se lee en la columna $-r_{AC}$. La diferencia entre los valores de la rapidez a partir de datos experimentales y la rapidez calculada se elevó al cuadrado y se apunta en la hilera $(r_{AE}-r_{AC})^2$.

Figura 26. Polinomio de grado cuatro que ajusta los datos de concentración de ácido esteárico y tiempo.



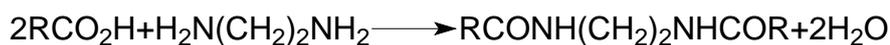
Los parámetros obtenidos con la RNL se muestran en la tabla 34.

Tabla 34. Parámetros cinéticos para la reacción de amidación obtenidos mediante RNL.

k , L/mol hr	α	β
0.456	1.04	0.976

Tiempo, hr	T, °C	No. ácido	X _{Ácido}	ÁC mol/L	AM mol/L	-r _{AE}	-r _{AC}	(r _{AE} -r _{AC}) ²
0	180	123	0.000	3.01	1.506	2.017	2.136	0.014
1	187	64	0.480	1.57	0.783	0.940	0.573	0.135
2	170	40	0.675	0.979	0.490	0.368	0.222	0.021
3	188	29	0.764	0.710	0.355	0.146	0.116	0.001
4	180	25	0.797	0.612	0.306	0.121	0.086	0.001
5	185	20	0.837	0.490	0.245	0.140	0.055	0.007
6	185	16.5	0.866	0.404	0.202	0.047	0.037	0.000
							S ²	0.179
							σ ²	0.060

Los datos de arriba son para la reacción



En este caso, al igual que en la hidrólisis, la reacción es, en realidad, más compleja: primero reacciona una molécula de ácido graso con la amina, después, en una reacción consecutiva otra molécula de ácido graso se une a la molécula de mono amida formada en la primera reacción. Sin embargo, los parámetros cinéticos fueron obtenidos midiendo el número de ácido, por lo que, siendo rigurosos, los datos cinéticos son para la formación de mono amida, aunque la reacción se llevó a cabo bajo condiciones para dar como producto final di amida.

Se tiene la seguridad de que se obtuvo mayormente bis amidas y no mono amida debido a la gran diferencia de puntos de fusión entre estos dos compuestos: el primero, como se muestra más adelante tiene un punto de fusión cercano a los 130 °C, mientras que el segundo funde en un rango de 52-58 °C [36].

En el Anexo F se muestran imágenes relacionadas con las bis amidas obtenidas y con el empleo del ácido hipofosforoso como estabilizante del color.

Finalmente, se realizó una breve ficha técnica para la N, N, etilenbis (estearamida) obtenida, la cual se entregó junto con 250 gramos de bis amidas para la realización de la prueba de desmolde. La información de dicha ficha se muestra a continuación.

Ficha técnica y proceso de obtención a partir de aceite de soya de N, N etilenbis (estearamida). Ciudad Universitaria, UNAM, a 7 de febrero de 2012. Elaborada por: Eduardo Torres Domínguez. Maestría en Ingeniería Química, Laboratorio 212, Conjunto E, Facultad de Química, UNAM.

Identificación del producto	
Nombre del producto	N,N etilenbis(estearamida)
No. CAS	110-30-05
Fórmula química	$C_{38}H_{76}N_2O_2$
Peso molecular	593

$$C_{17}-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-NH-CH_2-CH_2-NH-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-C_{17}$$

Identificaciones de peligros	
Peligros OSHA	Ninguno
Indicaciones en etiqueta	Provoca irritación cutánea Provoca irritación ocular grave Puede irritar las vías respiratorias Evitar inhalar el polvo

Propiedades físicas y químicas	Sigma-Aldrich	UNAM L-212
Estado físico	Perlas	Polvo malla 200
Color	Crema	Crema
pH	Sin datos disponibles	9
Punto de fusión	144-146 °C	130-135 °C
Punto de ebullición	Sin datos disponibles	Sin datos disponibles
Punto de inflamación	Sin datos disponibles	Sin datos disponibles
Solubilidad en agua	Sin datos disponibles	Insoluble
Soluble en metanol punto de ebullición	Sin datos disponibles	0.9 g/100g
Número de ácido	Sin datos disponibles	17 mgKOH/g

Uso del lubricante

A diferencia de otros lubricantes, como la silicona, que son aplicados directamente sobre la superficie del molde, la N, N etilenbis (estearamida) es incorporada al polímero a moldear. En este caso, el lubricante debe de elegirse de tal manera que éste sea compatible químicamente con el polímero. El uso recomendado (1) para la N, N etilenbis (estearamida) se indica en la siguiente tabla:

Formulaciones de lubricantes para artículos de PCV	
Artículo	
Botellas	No se recomienda
Cubiertas	0.1 a 0.5
<i>PCV plastificado</i>	
Perfiles	0.3 a 1.0
Mangueras	0.3 a 1.0
Cables	0.3 a 1.0
Hojas	1.5 a 2.0
<i>Tubos</i>	
Pared gruesa	No se recomienda
Pared delgada	No se recomienda

(1). GACHTER, R; MULLER, H. Plastic additives handbook. Tercera edición. Munich. Hansen Publishers. 1990. 970 pags.

5. PRUEBA DE DESMOLDE.

La realización de la prueba de desmolde así como los resultados que se presentan a continuación fueron facilitados y proporcionados por el Ing. Aldimir Torres, Director Comercial de Resinas y Materiales S.A. de C.V, quien también diseñó el ensayo. Para la realización del experimento se utilizó la formulación de PVC que se muestra en la tabla 35.

Tabla 35. Formulación de PVC empleada para la prueba de desmolde.

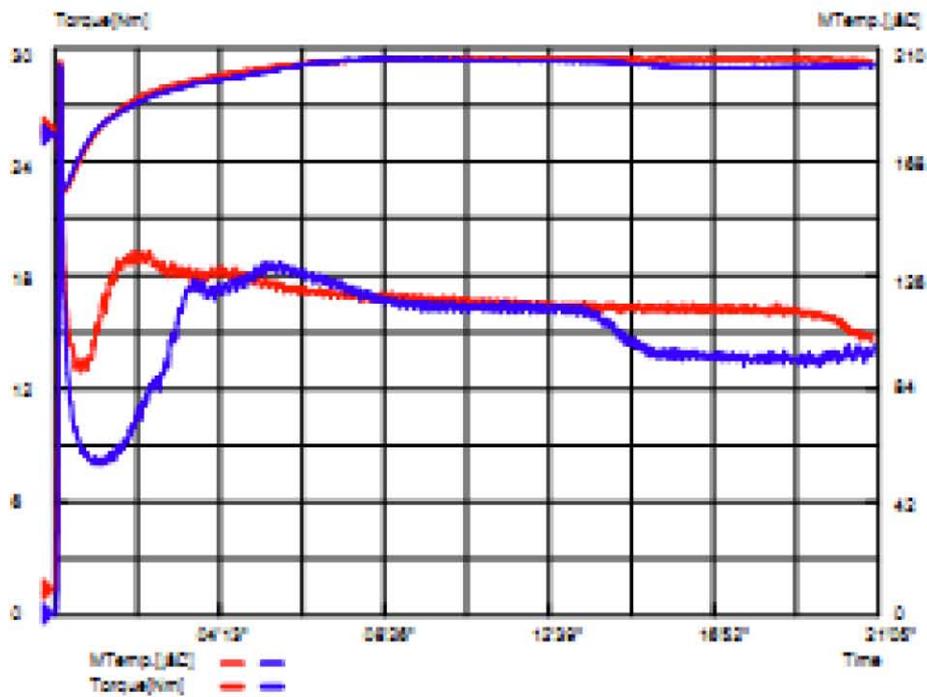
Componente	Cantidad, g	Función
Resina de suspensión PVC	100.0	Base
Plastificante	45.0	Disminución de temperatura de transición cristalina Disminución de la dureza y rigidez
Plastificante suplementario	5.0	Estabilización térmica Aumentar la dispersión Aumento de la estabilización térmica
Estabilizador térmico primario	3.0	Retardo en la degradación térmica
Etilen bis(estearamida)	0.3	Lubricación externa Acción deslizante Antibloqueo

La prueba de desmolde se realizó con un reómetro Brabender Plasti-Corder Lab Station. En este aparato se hace pasar la muestra plástica a través de un doble extrusor que gira dentro de una cámara cónica giratoria. La temperatura es medida por el aparato y es elevada hasta la temperatura de transición cristalina, T_g , del polímero en cuestión. El torque necesario para hacer fluir el plástico, el tiempo transcurrido y la temperatura de la formulación son registrados y presentados automáticamente en forma gráfica.

Dos formulaciones fueron probadas, iguales en todo respecto excepto en el desmoldante utilizado. En la primera formulación se empleó EBS Hilub 300 P, una etilen bis (estearamida) comercial, y en la segunda se utilizó la N, N etilen bis (estearamida) obtenida durante el trabajo de tesis. Las formulaciones se probaron bajo las mismas condiciones. El plastograma obtenido de la prueba se muestra en la figura 21.

Data Compare

Date : 2/22/2012 11:58:37 AM



List

	Sample	Weight(g)	Test Condition				
			T1(MC)	T2(MC)	T3(MC)	MTemp.(MC)	Speed(rpm)
0	BBB HILLS 900 P		188.1	188.9	180.8	181.8	85.0
1	N/N Bis amida AT		188.8	188.1	188.0	178.1	85.0

RM Rheometer : Harbin Hapro Electric Technology Co.Ltd.
<http://www.hapro.com.cn> Tel:86458-82137617

[D:\ORDENES DE TRABAJO 2012\MARZO\WDT-050-12 PLASTIC ADDITIVE\WDT-050-12 01 PLASTIC ADDITIVES .mix]

Figura 21. Plastograma obtenido con la prueba de desmolde.

La figura 21 expone un comparativo en el desempeño de ambos desmoldantes. La figura presenta los resultados para la bis amida comercial indicada en color rojo y para la bis amida obtenida en el laboratorio, en color azul. La parte central de la

imagen muestra una gráfica en la que el torque (Nm) está en el eje de las ordenadas y el tiempo en horas, minutos y segundos (hr:min:s) se ubican en el eje de las abscisas. En la misma imagen, pero en la parte superior, se muestra la variación de la temperatura de las formulaciones con el tiempo. En la parte inferior se observa una tabla con tres temperaturas (°C) a diferentes tiempos y la temperatura promedio. Así mismo se indica la velocidad de giro de los extrusores: en ambos casos 65 rpm.

En ambas pruebas se observa un periodo transitorio. Para la amida comercial, dicho lapso comprende del minuto cero hasta el minuto dos. Para la amida de laboratorio el periodo se extiende poco antes del minuto cuatro con trece segundos. La disminución en el torque de la mezcla polimérica con la bis amida no comercial es mucho más amplia: alrededor de 8 Nm contra 13 Nm de la amida comercial.

Ambas curvas exhiben un máximo en el torque. La amida de línea lo presenta en el minuto dos con seis segundos aproximadamente, mientras que la bis amida de tesis registra un máximo en el torque cerca del minuto cinco. Observando con cuidado la curva de la bis amida producida en el laboratorio se descubre que es ondulatoria, mientras que su similar se estabiliza una vez alcanzado el torque máximo.

Una vez transcurrido el estado transitorio y el punto máximo, el torque necesario para hacer fluir las muestras se estabiliza, esto es, pasa al estado estacionario. Este periodo es fácilmente identificable cuando las curvas se hacen horizontales. A partir del minuto ocho y veintiséis segundos hasta el minuto doce con treinta y nueve segundos, los dos desmoldantes se comportan de la misma manera: misma capacidad de desmolde. El comportamiento de la bis amida de laboratorio es bueno al no mostrar torques superiores a los de la bis amida comercial.

En el último tercio de la curva de su plastograma, la amida obtenida durante el trabajo de tesis mostró una caída, mientras que su contraparte permaneció invariable. El descenso brusco en el torque exhibido por la N, N etilen bis(estearamida) al minuto catorce, aproximadamente, se debe, de acuerdo con el Ing. Aldimir Torres, al tamaño no homogéneo de partícula de la bis(estearamida). -“Al no ser un producto del todo homogéneo en cuanto al tamaño de partícula, es probable que un gránulo de tamaño mayor dentro de la formulación plástica se desintegrara en ese instante y liberara más material desmoldante, disminuyendo así el torque”, comentó el especialista.

Respecto a la variación de la temperatura de las mezclas de PVC es importante hacer notar el hecho siguiente: las separaciones en las curvas de los plastogramas, esto es, las etapas transitoria y la del minuto trece en adelante, coinciden con separaciones en las curvas de temperatura. Al tiempo en el que el torque del desmoldante experimental es inferior al de su contraparte corresponde una curva de temperatura en posición inferior, mientras que durante el tiempo en los que las curvas de esfuerzo se traslapan, las curvas de temperatura también se superponen. A excepción de los segundos durante los cuales el torque registrado para la bis amida experimental es mayor al del torque para el aditivo comercial, el efecto desmoldante es siempre igual o superior en el compuesto experimental que en el comercial.

CONCLUSIONES

1. Es posible obtener oleamidas, específicamente N, N etilenbis (estearamida), útiles como desmoldantes de PVC rígido a partir de aceite de soya; también es posible obtener los parámetros cinéticos de las reacciones de hidrólisis, hidrogenación y amidación.
2. Se determinó experimentalmente para la hidrólisis de aceite de soya que la constante específica de rapidez de reacción k' para 185 °C, exceso de agua y óxido de zinc como catalizador es $k'=e^{-0.957}=0.384$ ($L^{0.19}/mol^{0.19} h$); y el orden de reacción con respecto al aceite es $\alpha=1.19$. Los parámetros cinéticos para la reacción quedan resumidos en la siguiente expresión:

—
3. Se estableció que la temperatura y la presión que hacen máxima la rapidez de reacción de hidrogenación de ácidos grasos insaturados, utilizando 1.0% en peso de catalizador de paladio soportado en alúmina y agitación igual a 500 rpm, son: 170 °C y 15 (bar manométricos a 25 °C).
4. Los parámetros cinéticos para la hidrogenación con exceso de hidrógeno a las condiciones dadas en el punto anterior son: constante de rapidez específica aparente, $k'=e^{-2.06}=0.128$ ($L^{0.14}/mol^{0.14}h$), orden de reacción con respecto al ácido graso es $\alpha=1.14$ y factor de efectividad interno $\eta=0.423$. Dichos parámetros se compendian en la siguiente ecuación:

—
5. Se especificaron experimentalmente los parámetros cinéticos de la reacción de amidación de ácidos grasos saturados para 185 °C, relación molar 2:1 ácido amina y presión atmosférica: $k=0.456$ ($L^{1.016}/mol^{1.016} h$), $\alpha=1.04$ y $\beta=0.976$. Los anteriores se sintetizan en la siguiente igualdad:

—
6. Se obtuvieron 250 g de oleamida siguiendo la serie de tres reacciones sucesivas propuesta en la hipótesis.
7. El desempeño de la N, N etilenbis (estearamida) como desmoldante es satisfactorio y quedó demostrada su utilidad como desmoldante para formulaciones de PVC.

BIBLIOGRAFÍA

- [1]. BAILEY, Alton Edward: Bailey's Industrial Oil and Fat Products. First ed. USA. John Wiley and Sons. 1979. 3 vol.
- [2]. BERNARDINI, E. Tecnología de Aceites y Grasas. Primera ed. Madrid. Edit. Alhambra. 1981. 499 p.
- [3]. JOHNSON, Robert W; FRITZ, Earle: Fatty Acids in Industry: Processes, Properties, Derivatives, Applications. First ed. New York. Marcel Dekker. 1989. 667 p.
- [4]. KIRK-OTHMER: Encyclopedia of Chemical Technology. Fourth ed. United States of America. John Wiley and Sons. 1991. 27 vol.
- [5]. GACHTER, R; MULLER, H: Plastic Additives Handbook. Third ed. Munich. Hansen Publishers. 1990. 970 p.
- [6]. FOGLER, H. Scott: Elements of Chemical Reaction Engineering. Third Ed. New Jersey. Prentice Hall. 1999. 967 p.
- [7]. KENDEL, John: Analytical Chemistry for Technicians. Tercera ed. USA. CRC Press. 2003. 554 p.
- [8]. WIMER, D.C: Analytical Chemistry, 30, 77, 1958.
- [9]. ELLIOTT, J. Richard; LIRA Carl T: Introductory Chemical Engineering Thermodynamics. First ed. New Jersey. Prentice Hall. 1999. 660 p.
- [10]. MUELLER, H. H.; HOLT E, K. J. Am. Oil Chem. Soc. 25(9), 305 (1948).
- [11]. MILLS, V; Mc CLAIN H. Ind. Eng. Chem. 41, 1982 (1949).
- [12]. LASCARAY, L. J. Am. Oil Chem. Soc. 29(9), 362 (1952).
- [13]. STURZENEGGER, A; STURM, H. Ind. Eng. Chem. 41(2), 510 (1951).
- [14]. COX, C.B. Trans. Inst. Chem. Eng. London 27, 123 (1949).
- [15]. KAUFMANN, H. P.; KELLER, M. C. Fette Seifen Anstrichsm. 44, 42, 105 (1937).
- [16]. KREBITZ, P. German Pat. 155, 108 (1904); U.S. Pat. 858, 295 (1907).
- [17]. BARRET, H. N. U.S. Pat. 898, 547 (1908).
- [18]. FREESTONE. British Pat. 7, 573 (1884).
- [19]. HEFTER, G. Chem. Rev. Fett Harz Ind. 17, 134 (1910).

- [20]. LASCARAY, L. Fette Seifen 46, 628 (1939).
- [21]. LASCARAY, L. Seifensieder Ztg. 64, 122 (1937).
- [22]. United Catalyst Research Report, 1980.
- [23]. COENEN, J. Fette Seifen Anstrichm. 77, 341 (1975).
- [24]. BENBASAT, N; TSANEV, D: Fatty Acids and Their Derivatives. First ed. Wiley. New York. 1948.
- [25]. BASOV, A.S.; ZELENAYA, G. M.; YAKUSHKIN, M. I.; BAZYLEVA, R. V. USSR Pat. 234-389 (1969).
- [26]. WERDEHAUSEN, A.; WEISS, H. German Pat. 2, 110, 060 (1972), to Henkel and Cie GmbH.
- [27]. KALLYANPUR, M.R.; SUBRAHMANYAM V.V.R.; KANE, J.G. Indian J. Technol. 5(1); 20 (1967).
- [28]. HENDRIX, Charles D. Chemtech. 167, March (1979).
- [29]. COENEN, J. Fette Seifen Anstrichm. 77, 341. (1984).
- [30]. BUEHLER G. Bailey's Industrial Oil and Fat Products. First ed. USA. John Wiley and Sons. 1979. 3 vol.
- [31]. KANEKO, T; HORITSUKA, O and MINAGAWA, T. Japan Pat. 73, 43089 (1973). To Nippon Kasei Company, Ltd.
- [32]. LEVENSPIEL, Octave. Chemical reaction engineering. Third ed. John Wiley and sons. New Jersey. 1999. 668 p.
- [33]. SONNTAG, N.O.V. J. Am. Oil Chem. As. 56, 729 (1979).
- [34]. BROCKMANN, R. Ullmann's Encyclopedia of industrial chemistry. Fifth ed. VCH. Weinsheim, Germany. 1996. Pag 256 Vol. A10.

Otros trabajos de investigación relacionados con el tema de esta tesis.

A continuación se presentan un par de trabajos de investigación sobre el mismo problema abordado en esta tesis. Este breve inventario permite conocer el proceso de continuidad y complementación que hay con el trabajo presente.

- [35]. ABUNDIS HERNÁNDEZ, Adriana Berenice. Análisis de la ruta de obtención de erucamida a partir de ácido erúxico. Tesis para obtener grado de Ingeniero Químico. Ciudad de México, D.F. Marzo 2010.
- [36]. SOTO ESTRADA, Jesús. Obtención de amidas de ácidos grasos a partir de aceites vegetales. Tesis para obtener grado de ingeniero químico. Ciudad de México, D.F. Octubre de 2011.

ANEXOS

ANEXO A.

MÉTODO DE ANÁLISIS.

DETERMINACIÓN DEL ÍNDICE DE YODO POR EL MÉTODO DE WIJ'S.

1. OBJETIVO.

Determinar el grado de insaturación de grasas y aceites.

2. DOCUMENTO O BIBLIOGRAFÍA DE REFERENCIA.

Norma D-5554-95; AOCS Ja-14-91.

3. DEFINICIONES.

El índice de yodo es una medida de las insaturaciones (dobles ligaduras) de grasas y aceites expresada en miligramos de yodo que se requieren para titular el contenido de dobles enlaces presentes en 1 g de muestra.

4. EQUIPOS Y APARATOS.

- 4.1 Matraces Erlenmeyer de 500 mL.
- 4.2 Una bureta de 50 mL.
- 4.3 Un matraz balón aforado de 1 L.
- 4.4 Probeta de 100 mL.
- 4.5 Balanza analítica.

5. REACTIVOS.

- 5.1 Agua destilada hervida y fría.
- 5.2 Hexano o ciclo hexano grado reactivo.
- 5.3 Almidón.
- 5.4 Disolución de almidón al 1%.
 - 5.4.1 Disolver un gramo de almidón en 100 mL de agua destilada. Es necesario hacer primero una pasta con la cantidad indicada de almidón y unas gotas de agua destilada fría.
 - 5.4.2 Agregar agua destilada hirviendo, dejar hervir otros 10 minutos.
 - 5.4.3 Enfriar y usar.
- 5.5 Yoduro de potasio (lentejas grado reactivo).
- 5.6 Ácido acético glacial grado reactivo.
- 5.7 Tiosulfato de sodio pentahidratado grado reactivo.
- 5.8 Yodo metálico grado reactivo.
- 5.9 Ácido clorhídrico concentrado grado reactivo.
- 5.10 Disolución Wij's (disolución de monocloruro de yodo).
- 5.11 Yoduro de potasio al 15%.
 - 5.11.1 Disolver 75 g de yoduro de potasio en 500 mL de agua destilada.
- 5.12 Disolución de tiosulfato de sodio 0.1 N.
 - 5.12.1 En un matraz balón de 1 L pesar 25 g de tiosulfato de sodio. Agregar 500 mL de agua destilada previamente hervida y fría, agitar vigorosamente y seguir agregando agua hasta aforar a 1 L.
 - 5.12.2 Valorar la disolución.
 - 5.12.2.1 Usar yodo metálico como sustancia patrón.

5.12.2.2 En un matraz Erlenmeyer de 250 mL, pesar con balanza analítica 6 g de yoduro de potasio, agregar 30 mL de agua destilada hervida y fría, agitar hasta completa disolución.

5.12.2.3 Pesar con exactitud de 4 dígitos de 0.4 a 0.5 g de yodo metálico. Agitar y poner al abrigo de la luz por 15 minutos.

5.12.2.4 Titular con disolución de tiosulfato de sodio previamente preparada. Cuando el color de la disolución del matraz sea de un amarillo paja, agregar 1 mL de la disolución de almidón y seguir titulando hasta que desaparezca el color oscuro.

5.13 Cálculo de la Normalidad.

En donde

W= peso de yodo metálico disuelto para preparar la disolución titulante.

$V_{\text{Tiosulfato}}$ = volumen de disolución de tiosulfato de sodio utilizado para titular los 0.4-0.5 g de yodo metálico.

6. PROCEDIMIENTO.

6.1 En un matraz Erlenmeyer de 500 mL pesar de 4 a 5 gotas de aceite o ácido graso (0.2 g).

6.2 Agregar 20 mL del disolvente (hexano o ciclo-hexano para aceites y metanol caliente para ácidos grasos), luego 25 mL de disolución Wij's y agitar.

6.3 Reposar al abrigo de la luz por 30 minutos.

6.4 Correr un blanco, el cual contiene todas las disoluciones excepto la muestra.

6.5 Titular el blanco y la disolución con muestra con la disolución de tiosulfato de sodio.

7. CÁLCULOS.

Donde:

V_M = mL de disolución de tiosulfato de sodio 0.1 N requeridos para la muestra.

V_B = mL de disolución de tiosulfato de sodio 0.1 N requeridos para el blanco.

N = normalidad de la disolución de tiosulfato de sodio 0.1 N.

ANEXO B.

MÉTODO DE ANÁLISIS.

DETERMINACIÓN DE ACIDEZ O NÚMERO DE ÁCIDO PARA ÁCIDOS GRASOS Y SUS DERIVADOS.

1. OBJETIVO.

Determinar los constituyentes ácidos en ácidos grasos y sus productos, susceptibles de disolverse en algún solvente orgánico o mezcla de éstos.

2. DOCUMENTO O BIBLIOGRAFÍA DE REFERENCIA.

Norma ASTM D-4662-98/D-974; AOCS Te 1a-64.

3. DEFINICIONES.

El número de ácido es la cantidad de base expresada en miligramos de hidróxido de potasio que se requieren para titular el contenido de ácido presente en 1 g de muestra.

4. EQUIPOS Y APARATOS.

- 4.1 Matraces Erlenmeyer de 250 mL.
- 4.2 Una bureta de 50 mL.
- 4.3 Un matraz balón aforado de 1 L.
- 4.4 Estufa de calentamiento.
- 4.5 Balanza digital con exactitud de 0.1 g.

5. REACTIVOS.

- 5.1 Disolvente para acidez.
 - 5.1.1 Se prepara una mezcla de alcohol etílico desnaturalizado y acetona, relación 1:1 en volumen.
- 5.2 Fenolftaleína en disolución alcohólica.
 - 5.2.1 Disolver un gramo de fenolftaleína en 100 mL de alcohol etílico desnaturalizado.
- 5.3 Agua destilada hervida y fría.
- 5.4 Hidróxido de sodio (lentejas grado reactivo).
- 5.5 Biftalato de potasio.
- 5.6 Disolución NaOH 0.1N.
 - 5.6.1 En un matraz balón aforado de 1 L pesar 4.3 a 4.5 g de NaOH (lentejas grado reactivo).
 - 5.6.2 Agregar 500 mL de agua destilada previamente hervida y fría, agitar vigorosamente y seguir agregando agua hasta aforar a 1 L.
- 5.7 Estandarización de la disolución de NaOH 0.1 N.
 - 5.7.1 En un matraz Erlenmeyer pesar 0.5 g de Biftalato de potasio previamente seco, (mantenerlo por 2 horas a 150 °C en la estufa de calentamiento).
 - 5.7.2 Agregar 50 mL de agua destilada hervida y fría y titular con la disolución de NaOH preparada anteriormente.
 - 5.7.3 Calcular la normalidad:

En donde

W= peso de NaOH disuelto para preparar la disolución 0.1 N.

V_{NaOH} = volumen de disolución 0.1 N de NaOH utilizado para titular los 0.5 g de Biftalato de potasio.

6. PROCEDIMIENTO.

- 6.1 En un matraz Erlenmeyer de 250 mL pesar la cantidad necesaria de muestra (Nota 1).
- 6.2 Agregar 50 mL del disolvente de acidez y 0.5 mL del indicador de fenolftaleína, si es necesario calentar un poco para que la muestra se disuelva completamente.
- 6.3 Titular con la disolución de NaOH 0.1 N hasta que aparezca el color rosa y permanezca por 20 segundos.
- 6.4 Correr un blanco, el cual contiene 50 mL de disolvente para acidez, 0.5 mL de indicador y nada de muestra; y titular de la misma forma como se hizo con la muestra.

Nota 1

Acidez	Peso
mayor de 7	4-5 gramos
menor de 4	8-10 gramos
menor de 2	10-15 gramos

7. CÁLCULOS.

En donde

A= mL de disolución de NaOH 0.1 N requeridos para la muestra.

B= mL de disolución de NaOH 0.1 N requeridos para el blanco.

N= normalidad de la disolución de NaOH 0.1 N.

W= gramos de muestra usados.

ANEXO C.

MÉTODO DE ANÁLISIS.

DETERMINACIÓN POTENCIOMÉTRICA DE AMIDAS EN ÁCIDO ACÉTICO.

1. OBJETIVO.

Determinar el número de amida, que es directamente proporcional a la cantidad de amidas presentes en la muestra.

2. DOCUMENTO O BIBLIOGRAFÍA DE REFERENCIA.

Potentiometric determination of amides in acetic anhydride¹.

3. DEFINICIONES.

El número de amida es la relación $\Delta\text{pH}/\Delta\text{V}$ máxima que se obtiene al titular con ácido perclórico las amidas disueltas en anhídrido acético.

4. EQUIPOS Y APARATOS.

- 4.1 Potenciómetro digital con resolución de 0.01, un rango de pH de -2.000 a 19.999, con electrodo de $\text{Ag}^+/\text{S}^{2-}$.
- 4.2 Matraces Erlenmeyer de 250 mL.
- 4.3 Pipeta volumétrica de 10 mL.
- 4.4 Probeta de 100 mL.
- 4.5 Una bureta de 50 mL.
- 4.6 Matraz balón de 1 L.

5. REACTIVOS.

- 5.1 Agua destilada hervida y fría.
- 5.2 Anhídrido acético grado reactivo
- 5.3 Ácido acético glacial grado reactivo.
- 5.4 Ftalato ácido de potasio grado analítico.
- 5.5 Ácido perclórico 0.1 N en ácido acético.
 - 5.5.1 Disolver 9 mL de ácido perclórico al 70% en ácido acético, añadiendo 25 mL de anhídrido acético y diluyendo a 1 L con ácido acético.
 - 5.5.2 Estandarizar la disolución preparada en el punto anterior potenciométricamente contra el estándar primario Ftalato ácido de potasio disuelto en ácido acético.
- 5.6 Dioxano.

6. PROCEDIMIENTO.

- 6.1 En un matraz Erlenmeyer de 250 mL diluir de 0.006-0.009 moles de muestra con 100 mL de anhídrido acético, la disolución se realiza a 0 °C.
- 6.2 Traspasar una alícuota de 10 mL de la disolución anterior a otro matraz Erlenmeyer, añadir 100 mL de ácido acético.
- 6.3 Titular con la disolución de ácido perclórico 0.1N en ácido acético.

6.4 Determinar el punto final calculando el cambio máximo en el potencial de hidrógeno (pH) para incrementos pequeños (0.05 mL) del ácido perclórico añadido.

7. CÁLCULOS.

Donde:

Max ΔpH = cambio máximo registrado de pH de la disolución que contiene la muestra.

¹WIMMER, D.C: Analytical chemistry, 30, 77, 1958.

ANEXO D.

MÉTODO DE ANÁLISIS.

CURVA DE CALIBRACIÓN PARA MEDICIÓN DE GLICEROL CON GC.

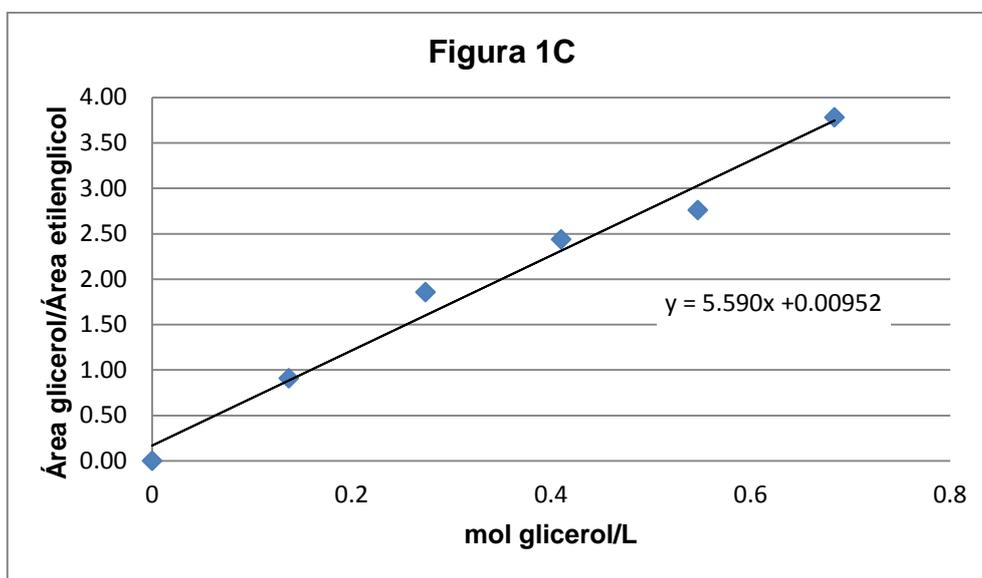
Curva estándar para glicerol. Método del estándar interno.

Analito: Glicerol

Estándar interno: Etilenglicol

Tabla 1C. Datos de la curva estándar por el método de estándar interno.

M (mol glicerol/L)	0	0.684	0.547	0.41	0.274	0.137
Área glicerol	0	38665	37774	32982	22635	14294
Área etilenglicol	16184	10223	13683	13526	12187	15725
Área gli/Área eg	0.00	3.78	2.76	2.44	1.86	0.91



ANEXO E.

DISEÑO EXPERIMENTAL [28].

El número mínimo de experimentos que deben ser realizados está relacionado con el número de variables independientes importantes que pueden afectar el experimento y la precisión con la que podemos medir los resultados del experimento. Una de las estrategias más importantes a recordar es la de llevar a cabo primero los experimentos en los extremos (valores máximos y mínimos) del rango de las variables controlables. Por ejemplo, si el rango de presiones que puede ser usado para determinar la ley de rapidez de una reacción en fase gaseosa es de 1 atm a 100 atm, es más conveniente determinar la rapidez a 1 atm y luego a 100 atm. Si la variable independiente no tiene efecto sobre las variables independientes en los extremos, es improbable que exista un efecto en la parte media del rango. Consecuentemente, mucho tiempo, dinero y esfuerzo se perdería si procediéramos desde 1 a 2 atm y no encontrar efecto, luego a 10 atm y no encontrar cambio, luego a 50 atm y 80 atm con resultados similares.

En el diseño del experimento, se escoge primero dos niveles (por ejemplo condiciones de reacción) para cada una de las variables independientes. Debido a que estos niveles están usualmente en los extremos del rango de las variables, nos referimos a estas condiciones como altas y bajas (por ejemplo, encendido/apagado, verde/rojo, 100 psi/14.7psi, 100°C/0°C, etc.). Por ejemplo, considere un programa experimental en donde la variable dependiente es función de tres variables independientes (A, B, C), cada una de las cuales puede tomar dos valores o niveles posibles.

Nombre de la variable	Niveles posibles	
A	Alto	Bajo
B	Alto	Bajo
C	Alto	Bajo

Si todas las posibles combinaciones tuvieran que ser probadas, el número de experimentos es igual al número de niveles, N, elevado a la potencia del número de variables independientes, n. Para el ejemplo de las variables A, B y C el número necesario de experimentos para probar todas las combinaciones de las variables independientes es igual a $N^n=2^3=8$ experimentos. Éstos están detallados en la tabla siguiente. (+) indica nivel alto, mientras que (-) indica nivel bajo de una variable en particular.

Tabla A. Configuración de las variables controladas.

No. Experimento	pH	Temperatura	Concentración
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	-	-	+
5	+	+	+
6	-	+	+
7	+	-	+
8	+	+	-

Por ejemplo, diseñemos una serie de experimentos para determinar el efecto del pH y la temperatura en la rapidez de la descomposición de urea catalizada con enzima.

se piensa que la degradación enzimática ocurre a temperaturas por arriba de 50 °C y valores de pH por arriba de 9.5 y debajo de 3.0. La rapidez de reacción es despreciable a temperaturas debajo de 6 °C. Para concentraciones de urea inferiores a 0.001 M, la reacción no procederá a velocidades medibles y la rapidez parece ser independiente de concentraciones superiores a 0.1 M. Consecuentemente, los valores siguientes altos/bajos fueron escogidos:

A (-) pH 4	(+) pH 8
B (-) 10 C	(+) 40 C
C (-) 0.005 M	(+) 0.1 M

Si no existe interacción entre las variables (lo que no podrá saberse de antemano), los experimentos del 1 al 4 darán toda la información necesaria (Tabla B). Que no exista interacción significa que cada una de las variables afecta la respuesta del experimento independientemente y no existen efectos de combinación de interacciones. Cuando no existe interacción, el efecto de la variable pH cambiando desde un valor alto hasta un valor bajo es siempre el mismo, sin importar si los valores de la temperatura o la concentración de la ureasa es alta o baja. Los experimentos del 1 al 4 exploran el efecto de aumentar cada variable, desde su nivel bajo hasta su nivel alto. En esta situación, el número mínimo de experimentos que deben realizarse es el número de variables independientes más uno ($3+1=4$), y podemos predecir el resultado de los otros experimentos (5 al 8) por combinación de las respuestas apropiadas. Sin embargo, si hay interacción entre las variables, no será detectado de las tablas. Por ejemplo, si hay interacción entre la temperatura y el pH, la temperatura más alta puede causar que el pH tenga un efecto más fuerte en la reacción que a baja

temperatura. Luego los ocho experimentos se requerirán para detectar una interacción de este tipo.

Tabla B. Primeros cuatro experimentos.

No. Experimento	pH	Temperatura	Concentración	Comentario
1	-	-	-	Caso básico
2	+	-	-	Revela el efecto de pH alto
3	-	+	-	Revela el efecto de temperatura alta
4	-	-	+	Revela el efecto de concentración alta

Un diseño factorial completo (los ocho experimentos en este caso) es también útil para desarrollar un modelo para predecir la respuesta de los experimentos cuyas variables independientes pueden cambiar continuamente (por ejemplo, ellas pueden asumir un rango continuo de valores y no sólo dos valores discretos). Los dos niveles (por lo menos) son examinados y los resultados pueden interpretarse en forma de un modelo para predecir la salida de experimentos futuros.

Por otro lado, si existe algún error asociado con la medida de la respuesta del experimento, debemos considerar repetir algunas de las pruebas para estar seguros de que tenemos información confiable. Pero, ¿cuántos datos son suficientes? La respuesta a esta pregunta depende de que tan precisos (reproducibles) son los experimentos y que tan pequeños son los cambios en la respuesta o resultado del experimento deseamos detectar. Obviamente, a menos precisión en la medición (por ejemplo, más errores están presentes) y más pequeños los cambios en los que estamos interesados, mayor es la cantidad de datos que debemos coleccionar y promediar para estar seguros de nuestros resultados. Promediar varias corridas bajo las mismas condiciones es la mejor manera de afrontar esta situación y asegurar resultados confiables. El número requerido de veces que cada corrida debe ser repetida antes de promediar se puede calcular fácilmente con la siguiente ecuación:

—

Por ejemplo, si queremos saber si variar el contenido de sólidos en un latex desde 40% hasta 45% hace una diferencia de 10 unidades en el rango de tersura, entonces $\Delta=10$. Si la desviación estándar σ (de medir la tersura)=5, entonces será necesario realizar $N=16 \cdot (5)^2 / 10^2 = 4$ experimentos con 40% de sólidos y 4 experimentos con 45%.

ANEXO F.

ANEXO FOTOGRÁFICO.

Fotografía 2. Ácidos grasos de aceite de soya después de separación de glicerol por decantación, calentamiento a vacío para eliminar el agua y enfriamiento para separar aceite sin hidrolizar.



Fotografía 3. Ácidos grasos hidrogenados con índice de yodo cercano a 30 mgI/g. Se observan, como manchas oscuras, restos de catalizador que se asentaron durante el enfriamiento de los ácidos.



Figura 4. La N, N'-etilenbis(estearamida) recién retirada del reactor en forma de escamas. El color amarillento se presenta únicamente en las superficies del sólido que estuvieron expuestas al aire durante el enfriamiento. La masa interna de las escamas de oleamida es blanca.



Figura 5. La N, N'-etilenbis(estearamida) molida hasta malla 200 utilizando un molino de bolas. El polvo es impalpable, color casi blanco, un tono gris muy leve fue adquirido por las amidas durante la molienda.



Figura 6. Efecto del porcentaje añadido de ácido hipofosforoso en la coloración de la N, N'-etilenbis(estearamida). Matraz 5, 0.1%; matraz 4, 0.2%; matraz 3, 0.3%, matraz 2, 0.4% y matraz 1, 0.5% en peso.



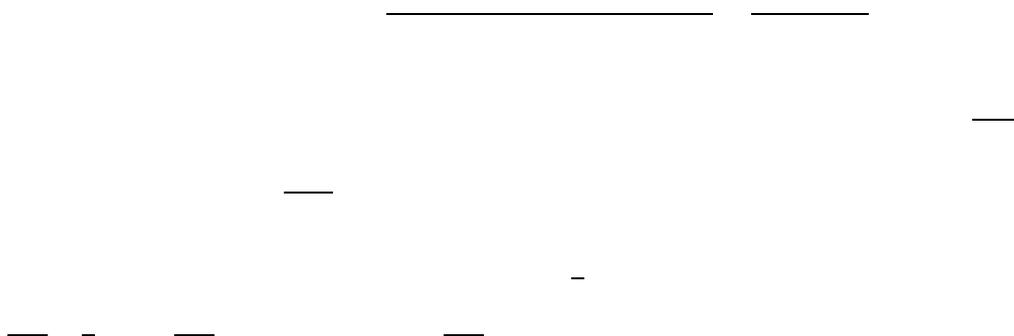
ANEXO G.

FICHA TÉCNICA DEL CATALIZADOR UTILIZADO PARA LA HIDROGENACIÓN.

Paladio, 0.3% sobre alúmina (Pd/Al ₂ O ₃)	
Fabricante	Engelhard
Lote	34140
Forma	Esfera
Diámetro (mm)	2.0
Densidad aparente (g/mL)	≥0.55
Absorción estática de agua (%p)	≥20.0
Absorción estática de n-hexano (%p)	≥12.0
Área superficial total (m ² /g)	≥120
Resistencia granular de impacto (N/partícula)	≥30.0
Distribución de tamaño de partícula (%)	≥96
Contenido de humedad (%p)	≤1.5
Contenido de paladio (%p)	0.3±0.02
CAS No.	7440-05-3

APÉNDICE.

CÁLCULOS EMPEADOS PARA OBTENER LOS DATOS DE LA TABLA 25.



En donde áe= ácido esteárico y eda= etilendiamina.

CÁLCULOS EMPEADOS PARA OBTENER LAS CONCENTRACIONES DE ENLACES DOBLES DE LAS TABLAS n.

Se parte del hecho de que un mol de yodo I₂ es equivalente a un mol de insaturación alifática (-CH=CH-).

El peso molecular del I₂ es 254.

En cada reacción se emplearon 94 g de ácidos grasos con índice de iodo igual a 133 mg de yodo/g de muestra.

El volumen total del reactor en el que se realizaron las hidrogenaciones es de 0.460 L.

Por lo tanto, la concentración de dobles enlaces (se desconoce la cantidad de enlaces dobles por molécula de ácido graso) es:
