



# **Aprovechamiento de *Tall Oil* mediante reacciones de esterificación**

**Alfonso Martínez Andrade**

Universidad Nacional de Colombia  
Facultad de Ingeniería  
Departamento de Ingeniería Química y Ambiental  
Bogotá, Colombia  
2017



# **Aprovechamiento de *Tall Oil* mediante reacciones de esterificación**

**Alfonso Martínez Andrade**

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de  
**Magíster en Ingeniería – Ingeniería Química**

Director:  
Julio César Vargas Sáenz

Línea de investigación:  
Biorefinerías  
Grupo de Investigación:  
Grupo de Investigación de Procesos Químicos y Bioquímicos

Universidad Nacional de Colombia  
Facultad de Ingeniería  
Departamento de Ingeniería Química y Ambiental  
Bogotá, Colombia  
2017



*A mis padres, la bendición más  
grande y bella que me ha dado  
Dios*



## Agradecimientos

A Dios, un ser a quien siento y necesito que sea parte de mi vida como siento y necesito el aire para respirar.

A mi padres, quienes son mi consejo en la incertidumbre, mi fuerza en mi debilidad, el abrazo en mi tristeza, mi apoyo incondicional y mi ejemplo de la vida que quiero llevar.

A mi hermana y sobrina, su presencia será siempre motivo de alegría en mi vida

Al ingeniero Julio César, mi director de tesis, este trabajo no se hubiera logrado sin su apoyo incondicional y su consejo en los momentos de duda. Gracias por su voto de confianza en mí.

A los profesores del Departamento de Ingeniería Química y Ambiental que colaboraron a lo largo del desarrollo del proyecto, en especial al ingeniero Juan Carlos Serrato quien me colaboró de manera incondicional durante el desarrollo de la técnica de cromatografía en fase líquida (HPLC) y al ingeniero Luis Ignacio Rodríguez quien siempre se interesó por el avance y desarrollo de este trabajo. Gracias por sus consejos.

A los laboratoristas de los Laboratorios de Ingeniería Química, en especial a Ricardo quien siempre estuvo dispuesto a colaborarme siendo un par extra de manos en el desarrollo de este trabajo.

A Juan Camilo Gordillo, quien trabajo con mucha dedicación para ayudar a alcanzar los objetivos de esta tesis. Gracias por la ayuda y total disposición.

A la empresa CECOLOR SAS, a Nelson y Marco León, quienes apoyaron y colaboraron en el desarrollo de este trabajo. Gracias por su confianza.

A mis colegas: Nina, Astrid, Karen, Fabián, Mario y César, personas con quienes compartí durante distintos tiempos de la investigación y siempre fueron una fuente de consejo y

apoyo. A Andrés, amigo y colega con quien compartí no solo los temas de este trabajo, gracias por escucharme, aconsejarme y hacer más ameno los malos ratos.

A los amigos que siempre me estuvieron apoyando y más aún importante, me animaron a lograr esta meta.

A la División de Investigación de Sede Bogotá (DIB) por los recursos económicos brindados mediante la Convocatoria “Programa Nacional de Proyectos para el Fortalecimiento de la Investigación, la Creación y la Innovación en Posgrados de la Universidad Nacional de Colombia 2013-2015”.

Al Consejo de Sede Bogotá de la Universidad Nacional de Colombia por el apoyo económico otorgado mediante la Beca Asistente Docente.

Por último, y no menos importante, a la Universidad Nacional de Colombia, donde obtuve mucho más que mi título de Ingeniería Química, obtuve enseñanzas de vida.



## Resumen

Con el fin de buscar materias primas alternativas para la obtención de tensoactivos, se plantea el aprovechamiento de un subproducto de la industria papelera conocido como *Tall Oil*. Para tal fin, se realizó la esterificación de la fracción de ácidos grasos del *Tall Oil*, conocida como Ácidos Grasos de Tall Oil (*TOFA* por sus siglas en inglés) y glicerol. Se evaluó el comportamiento de la esterificación en función de la temperatura, la relación molar y el contenido de catalizador ( $H_2SO_4$ ). Teniendo presente el enfoque de aplicación industrial de este trabajo, se presentan estrategias para la separación de la mezcla final del reactor. Por último, se realiza la caracterización y determinación de las propiedades como tensoactivos de los productos de la esterificación.

**Palabras clave:** Tall Oil, TOFA, Esterificación, Tensoactivos.

## Abstract

To find alternative raw materials for the production of surfactants, the use of a byproduct of the paper industry known as Tall Oil is proposed. The esterification of the fatty acid fraction of Tall Oil known as TOFA (short English for Tall Acid Fatty Acids) with glycerol is performed. The influence of the temperature, molar ratio and the content of catalyst on the esterification reaction behavior was evaluated. Bearing in mind the focus of industrial application of this work, strategies are presented and evaluated for separation of the final mixture reactor. Finally, the characterization and determination of the properties as surfactants of the esterification products is performed.

**Keywords:** Tall Oil, TOFA, esterification, Surfactants.



# Contenido

Agradecimientos .....	VII
Resumen.....	IX
Abstract.....	IX
Contenido.....	XI
Lista de figuras.....	XV
Lista de Tablas.....	XVII
Introducción .....	1
1. Generalidades .....	3
1.1. Antecedentes Tall Oil .....	3
1.1.1. Industria del Pino .....	3
1.1.2. Proceso de Kraft .....	5
1.1.3. Transformaciones químicas del Tall Oil .....	7
1.1.4. Mercado Tall Oil.....	9
1.2. Agentes Tensoactivos .....	11
1.3. Polialcoholes .....	12
1.4. Reacción de Esterificación .....	14
1.4.1. Esterificación de ácido oleico y glicerol .....	17
1.4.2. Esterificación de ácido linoléico y glicerol.....	19
1.5. Alcance de la tesis .....	20
2. Evaluación de las condiciones de la esterificación de TOFA y glicerol.....	21
2.1. Materias primas y catalizador .....	21

2.2. Montaje y protocolo experimental .....	22
2.3. Determinación de las variables de operación .....	24
2.4. Diseño de Experimentos .....	27
2.4.1. Diseño experimental Box-Behnken [58] .....	27
2.1. Análisis de Resultados .....	28
2.1.1. Efecto de la temperatura.....	30
2.1.2. Efecto de la relación molar.....	31
2.1.3. Efecto del porcentaje de catalizador .....	32
2.1.4. Análisis Estadístico .....	33
2.2. Caracterización de los productos de la esterificación .....	36
2.2.1. Punto de ebullición.....	37
2.2.2. Contenido de agua.....	37
2.2.3. Índice de yodo .....	38
2.2.4. Contenido de $\alpha$ -monoglicéridos.....	38
2.2.5. Tensión superficial y concentración micelar crítica.....	39
3. Aproximación cinética para la esterificación de TOFA y glicerol.....	41
3.1. Modelo cinético .....	41
3.2. Técnica de Cromatografía de HPLC .....	45
4. Estrategias de separación de los productos de la esterificación.....	47
4.1. Simulación del proceso .....	47
4.1.1. Equilibrio de fases.....	47
4.1.1. Estrategias de separación.....	49
4.2. Análisis de resultados.....	52
5. Conclusiones y Recomendaciones .....	53
5.1. Conclusiones.....	53
5.2. Recomendaciones.....	54
6. Bibliografía.....	55

7. Anexo A. Procedimientos Experimentales .....	65
7.1. Índice de saponificación .....	65
7.2. Valor Ácido.....	66
7.3. Determinación de contenido de agua por el método de Karl Fischer .....	66
7.4. Índice de yodo.....	67
7.5. Determinación de $\alpha$ -monoglicéridos .....	69
7.6. Concentración micelar crítica .....	71
8. Anexo B. Muestra de Cálculos.....	73
8.1. Calculo del peso molecular de los ácidos grasos libres presentes en TOFA .....	73
8.2. Muestra de cálculo para la concentración de ácidos grasos libres del TOFA y su incertidumbre .....	74
8.3. Calculo de los parámetros cinéticos por el método integral .....	78
8.4. Calculo de las velocidades iniciales.....	80
9. Anexo C. Diseño técnica en HPLC .....	83



## Lista de figuras

Figura 1-1. Estructura y comportamiento de los tensoactivos en distintos medios [27] ....	11
Figura 1-2 Mercado mundial del glicerol [32] .....	13
Figura 1-3 Mecanismo de reacción de la esterificación catalizada por un ácido.....	16
Figura 1-4. Esterificación de ácido oleico y glicerol.....	17
Figura 1-5. Esterificación de ácido linoléico y glicerol .....	19
Figura 2-1. Montaje Experimental: (1) Baño termostático, (2) Reactor 250 ml, (3) Condensador, (4) Termómetro de mercurio (-10 a 180 °C), (5) Agitador mecánico, (6) Bomba de vacío y (7) Trampa de agua .....	23
Figura 2-2. Detalle del reactor.....	23
Figura 2-3 Efecto de la temperatura en la concentración de TOFA.....	30
Figura 2-4. Efecto de la relación molar sobre la concentración de TOFA a 130°C .....	31
Figura 2-5. Efecto de la relación molar sobre la concentración de TOFA a 120°C .....	31
Figura 2-6. Efecto de porcentaje de catalizador sobre la concentración de TOFA a 130°C .....	33
Figura 2-7. Diagrama de Pareto Estandarizada para la velocidad inicial de reacción .....	35
Figura 2-8. Grafica de efectos principales para la velocidad inicial de reacción .....	36
Figura 2-9. Comportamiento de la tensión superficial en función de la concentración de tensoactivo [59].....	39
Figura 2-10. Determinación de la concentración micelar crítica .....	40
Figura 3-1. Reacción de esterificación entre ácidos grasos libres y glicerol .....	41
Figura 3-2. Cambio del área en el tiempo de los picos para el ensayo EG#3. ....	45
Figura 3-3. Seguimiento de la reacción por medio de HPLC, ensayo EG#3. ....	46
Figura 4-1. Equilibrio de fases para el sistema ácido oleico (C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub> ), glicerol (C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub> ) y monoleato de glicerilo (C <sub>21</sub> H <sub>42</sub> O <sub>4</sub> ).....	50
Figura 4-2. Estrategia de separación #1 .....	51
Figura 4-3. Estrategia de separación #2 .....	51
Figura 4-4. Diagrama de bloques para la producción de ésteres a partir de TOFA .....	52
Figura 7-1. Montaje para la determinación de la tensión superficial [27] .....	71
Figura 7-2. Comportamiento ideal de un fluido en un capilar .....	72

---

Figura 8-1. Resultados del experimento EG#1.....	78
Figura 8-2. Método integral Orden Cero ensayo EG#1 .....	79
Figura 8-3. Método integral primer orden EG#1 .....	80
Figura 8-4. Método integral segundo orden EG#1 .....	80
Figura 8-5. Determinación de la velocidad inicial ensayo EG#1.....	81
Figura 9-1. Análisis espectral del glicerol.....	84
Figura 9-2. Análisis espectral de TOFA .....	84
Figura 9-3. Análisis espectral para la fase oleosa neutralizada del ensayo EG#4.....	85
Figura 9-4. Comparación de las cromatografías de los reactivos y productos de la reacción. A: insaponificables, B: monoglicéridos, C: TOFA. D: diglicéridos, E: triglicéridos.....	85



## Lista de Tablas

Tabla 1-1 Composición típica del CTO en Estados Unidos, Canadá y Francia [7] .....	6
Tabla 1-2 Aplicaciones para el TOR, DTO y TOFA [3] [7] y [8] .....	7
Tabla 1-3 Productos de la destilación de una tonelada de CTO en EUA y Europa [21]....	10
Tabla 2-1. Composición química Sylfat ® FA1 TOFA (Fuente: Ficha técnica del producto). .....	21
Tabla 2-2. Valor ácido e índice de saponificación de TOFA.....	22
Tabla 2-3. Ensayos previos.....	26
Tabla 2-4. Definición de los factores .....	27
Tabla 2-5. Diseño experimental Box-Beknken para el glicerol .....	28
Tabla 2-6. Conversiones logradas en cada uno de los experimentos. ....	29
Tabla 2-7. Valores de los coeficientes del modelo estadístico .....	34
Tabla 2-8. Ajuste del modelo estadístico.....	35
Tabla 2-9. Análisis de Varianza para conversión .....	35
Tabla 2-10. Intervalos de ebullición identificados .....	37
Tabla 2-11. Condiciones para la prueba de tensión superficial .....	40
Tabla 2-12. Resultados de la determinación de la tensión superficial .....	40
Tabla 3-1. Resultados modelo cinético método integral .....	42
Tabla 3-2. Velocidades iniciales para cada ensayo.....	43
Tabla 3-3. Parámetros de la regresión no lineal del modelo cinético para todos los ensayos .....	44
Tabla 3-4. Parámetros de la regresión no lineal del modelo cinético para los ensayos @ 120 y 130°C.....	44
Tabla 4-1. Valores de las constantes para el método de Marrero-Gani [66].....	48
Tabla 4-2. Resultado del cálculo de las propiedades con el método de Marrero-Gani .....	49
Tabla 4-3. Temperatura de ebullición de los efluentes de la esterificación.....	50
Tabla 8-1. Calculo del peso molecular del TOFA a partir del perfil de ácidos grasos .....	73
Tabla 8-2. Condiciones experimento EG#1.....	75
Tabla 8-3. Resultados para el experimento EG#1.....	77



## Introducción

En el desarrollo industrial que se ha generado en las últimas tres décadas, en especial en procesos químicos, se resalta la búsqueda de nuevos procesos que utilizan subproductos y/o residuos de otros procesos como materias primas. Esto se realiza esencialmente con dos fines: 1) Lograr una industria más amigable con el ambiente reduciendo la disposición de residuos; 2) Obtener productos más económicos al reutilizar residuos de otros procesos, los cuales tienen precios más bajos, que las materias primas tradicionales.

El Tall Oil, subproducto de la industria papelera, se obtiene del proceso de Kraft por el cual se fabrica la pasta de papel. En este proceso se utiliza generalmente como materia prima la madera de pino, cortada en astillas (chips), a la que se le extrae la celulosa utilizando una mezcla de hidróxido de sodio y sulfuro de sodio (llamado licor blanco). Durante el proceso de cocción de las astillas, los ácidos grasos y las resinas reaccionan con las sales de sodio, dando lugar a jabones de sodio que se retiran y se tratan con ácido sulfúrico para recuperarlas, obteniéndose como subproducto el Tall Oil crudo o CTO (por sus siglas en inglés). El CTO es destilado y de dicho proceso se obtiene una fracción rica en ácidos grasos, la cual es conocida como ácidos grasos de Tall Oil o TOFA (por sus siglas en inglés).

En la actualidad, Colombia importa TOFA a 1,75 USD/galón [1]. Dada la composición de éste (96% de ácidos grasos), es una materia prima potencial y económica para la producción de tensoactivos, que puede ser utilizado en la industria textil.

La industria de textiles y confecciones es una industria con impacto a nivel internacional y es considerada como una fortaleza económica de Colombia, ya que representa el 9,2% del PIB manufacturero, el cual a su vez representa el 12,3% del PIB nacional. Esta industria ha presentado una contractura en sus exportaciones durante la última década; exhibiendo, para el tiempo comprendido entre el 2013 y 2014, una contracción negativa del 22% en preparación e hilatura de fibras textiles, 16,6% en fabricación de vestidos y 11,4% en

fabricación de prendas de vestir. La industria textil y confecciones necesita de una diversidad de productos químicos (i.e. tensoactivos) que en Colombia son fabricados por empresas locales, las que se han visto obligadas a disminuir producción debido a falta de competitividad, a causa de los costos de producción superiores en comparación a los de empresas internacionales [2]. Una alternativa viable para disminuir los costos de producción, es el uso de materias primas económicas, lo que impactaría directamente en la competitividad de la industria textil colombiana.

Esta tesis de maestría se constituye en un primer aporte para el desarrollo, desde un punto de vista industrial, de un producto con propiedades de tensoactivo derivado del Tall Oil, por la esterificación directa con glicerol.

El documento está constituido por 5 capítulos y anexos. En el capítulo 1 se presentan las generalidades del Tall Oil, de la esterificación y de los tensoactivos. En el capítulo 2 se detallan los materiales y métodos empleados para el desarrollo de la fase experimental y los resultados de las diferentes etapas de la experimentación de la reacción de esterificación de TOFA con glicerol, mientras que en el capítulo 3 se presenta el desarrollo de una aproximación al modelo cinético de la reacción de esterificación de TOFA y glicerol. En el capítulo 4 se presentan estrategias para la separación de la mezcla reaccionante que se obtiene después de la reacción y finalmente en el capítulo 5 se presentan las conclusiones y recomendaciones asociadas al trabajo desarrollado.

# 1. Generalidades

En el presente capítulo se presenta las generalidades concernientes a la industria del pino (*Naval Store*), proceso Kraft del cual se obtiene el Tall Oil Crudo (CTO por sus siglas en inglés) y una revisión bibliográfica de las investigaciones enmarcadas en el aprovechamiento del Tall Oil. También se presentan los conceptos necesarios para comprender la reacción de esterificación de ácidos grasos con polialcoholes y las propiedades de los ésteres que pueden ser utilizados como tensoactivos. A partir del análisis de la información, se delimita el alcance de la fase experimental desarrollado durante este trabajo.

## 1.1. Antecedentes Tall Oil

El Tall Oil es un producto proveniente, principalmente, de la madera del pino. El proceso necesario para su obtención, fue desarrollado en la medida en que la industria del pino se hizo importante para la economía mundial y, por lo tanto, se avanzó tecnológicamente para poder aprovechar en su totalidad esta materia prima. El primer uso que tuvo este árbol fue como fuente de madera, seguido por la obtención de productos intermedios, como breas, alquitranes y principalmente trementina. Finalmente, esta materia prima, alcanzó su máximo potencial al desarrollar los procesos que permiten extraer la celulosa del pino y al mismo tiempo, obtener subproductos como el Tall Oil, el cual es una fuente de ácidos grasos libres y resinas.

### 1.1.1. Industria del Pino

La industria que engloba el aprovechamiento del árbol de pino es conocida como *Naval Store* y puede considerarse como una de las más antiguas industrias en el mundo. Uno de los registros más antiguos del uso de los diferentes productos que se obtienen de este árbol se encuentra en la biblia, Génesis (6:14), cuando Dios le ordena a Noé utilizar madera de pino para construir un arca y recubrirla con brea (*pitch* en inglés) con el fin de hacerla

impermeable; la brea igualmente era obtenida a partir del látex que produce el pino o de su madera [3]. Históricamente, los países que han tenido influencia en la industria del pino, tanto en la producción como en su comercialización, han sido las regiones correspondientes a países europeos y norteamericanos, entre ellos los más importantes son: Estados Unidos, Reino Unido, Francia, Alemania, Portugal y Países Bajos, y Rusia. Actualmente, se han unido a esta lista Canadá y China, entre otros. Respecto a países suramericanos, se puede nombrar a Brasil y Argentina [4].

Hasta finales del siglo XIX, además del aprovechamiento de la madera del pino para la construcción, los primeros productos que iniciaron la industria alrededor de este árbol fueron el alquitrán (*tar* en inglés) y la brea. Dependiendo de la localización geográfica, la especie del árbol de pino y de los intereses económicos propios de cada país, estos productos se obtenían de distintas formas. El alquitrán se podía obtener usando la madera del pino y por medio de una pirólisis en excavaciones hechas en el suelo, se obtenía un líquido oscuro y aguado llamado alquitrán. Este producto era utilizado en la producción de cuerdas y estopa, además para recubrir los cueros y ayudar en su conservación. Además del alquitrán, la pirólisis de la madera producía carbón vegetal que era igualmente comercializado. La brea se obtenía a partir de la evaporación del agua que contiene el alquitrán, lo cual produce un líquido negro y altamente viscoso, similar a una plastilina. Éste era utilizado, principalmente, junto con estopa de cáñamo, para rellenar los maderos que conformaban los cascos de los barcos, este procedimiento se conocía en la construcción naval como calafatear. Precisamente, la aplicación y alta demanda que tuvo este producto en la industria naval en dicha época, causó que nombrarán a esta industria como “*naval stores*” y permitió uno de los primeros crecimientos de la industria del pino [4].

La segunda forma de obtener la brea es a partir del látex que es secretado por el pino. Para la obtención de este látex, se realiza una herida en la corteza del árbol, el cual, en respuesta al corte, secreta dicho líquido. Este látex es posteriormente destilado para obtener por cima un producto conocido como trementina, el cual es usado como solvente para pinturas y barnices, producto que llegó a ser más importante y rentable que la brea en las últimas décadas del siglo XIX y dio un nuevo impulso a la industria del pino. Para dicha época, el alquitrán y la brea fueron reemplazados por productos similares obtenidos a partir del petróleo. Por los fondos de la destilación del látex se obtienen dos compuestos, resinas y brea. Al igual que la trementina, las resinas fueron otro producto que impulsó la industria del pino; inicialmente fue usado como lubricante, para posteriormente comenzar a producir

jabones y encontró su principal aporte en la industria papelera al ser usado en el encolado, proceso en el cual el papel se vuelve parcialmente repelente al agua, lo cual evita que se corra la tinta [5].

Para la segunda mitad del siglo XX, la extracción de los distintos productos que se pueden conseguir del pino, estaban siendo obtenidos por la industria papelera usando el proceso de Kraft, el cual permite obtener la celulosa para la fabricación del papel y como subproductos obtienen trementina, resinas, ácidos grasos y brea. De esta forma, la industria papelera desplaza a las demás industrias que aprovechaban solo el látex que extraían de los árboles [5]. Con el crecimiento de la industria papelera, se introdujo el término de *Tall Oil* para referirse al subproducto obtenido del proceso Kraft y a partir del cual es posible obtener resinas y ácidos grasos. Respecto al origen del término "*Tall Oil*", este proviene de la palabra sueca "*tallolja*" que significa aceite de pino y se decide evitar la traducción literal, para no confundirlo con el aceite esencial conocido como aceite de pino (*pine oil* en inglés). Finalmente, cabe resaltar que para la década de 1930, el Tall Oil comienza a ser considerado como un "commodity" para Estados Unidos para la obtención de aceites y ácidos grasos [3].

### **1.1.2. Proceso de Kraft**

El proceso de Kraft (que significa "fuerza" en alemán), fue patentado en 1884 por el alemán Carl Ferdinand Dahl y denominado de dicha forma en alusión a la fuerza superior del papel resultante [6]. Este proceso, por medio del cual se obtiene la celulosa para la fabricación de papel, utiliza la madera de pino como materia prima, la cual es cortada en astillas (chips) y se somete a una mezcla de hidróxido de sodio y sulfuro de sodio (llamado licor blanco), con el fin de extraer la celulosa y la lignina. Los chips de madera y el licor blanco se alimentan en los digestores, que operan a una presión de 1,5 atm y temperatura entre 160 y 170°C. Durante esta etapa, los vapores generados son retirados y condensados para obtener posteriormente la trementina. Del proceso de digestión se obtiene un líquido denominado licor negro, y un sólido, denominado pasta. Después de la separación de las fracciones líquida y sólida, la pasta es tratada para poder ser utilizada como base para la producción de papel. El licor negro se concentra por medio de evaporadores y luego se pasa a un tanque de sedimentación para dar inicio al proceso de recuperación del hidróxido y sulfuro de sodio, que se reincorporan en el proceso. Durante la digestión de las astillas, los ácidos grasos y las resinas presentes en la madera son saponificados por las sales de sodio, dando

lugar a la formación de jabones; estos compuestos ascienden a la superficie del licor negro después de ser concentrado y son retirados por medio de desnatadoras (*skimmers*) instalados en los tanques de sedimentación. Estos jabones son tratados con ácido sulfúrico para recuperar las sales de sodio, liberando los ácidos grasos y las resinas que conforman el denominado Tall Oil Crudo (CTO por sus siglas en inglés) [7]. En otras fuentes, el CTO es denominado simplemente como Tall Oil, por lo tanto, se usarán indistintamente estos dos términos a lo largo del documento para referirse a este producto.

El Tall Oil es un líquido de color amarillo oscuro y de olor característico. Está compuesto por una mezcla de resinas, ácidos grasos, esteroides, alcoholes de alto peso molecular y compuestos de cadena alquílica. Es insoluble en agua y tiene densidad menor que ésta. La composición varía de acuerdo con la especie de madera, la edad de los árboles y la localización geográfica de la plantación. También influyen las operaciones aplicadas en el proceso de deslignificación, tanto antes como durante el proceso de fabricación de la pasta. Este aceite es una mezcla compleja compuesta por un 40 a 60% de ácidos grasos, de los cuales el ácido oleico y linoléico son los mayoritarios, 40 a 55% de ácidos resinosos y 5 a 30% de componentes neutrales insaponificables (hidrocarburos pesados, alcoholes superiores y esteroides) .En la Tabla 1-1 se presenta las distintas composiciones para el CTO en tres países, a manera de ejemplo.

**Tabla 1-1 Composición típica del CTO en Estados Unidos, Canadá y Francia [7]**

	<b>Estados Unidos</b>	<b>Canadá</b>	<b>Francia</b>
<b>Ácidos Grasos (%)</b>	<b>45</b>	<b>42</b>	<b>40</b>
Palmítico	3	2	2
Esteárico	1	1	1
Oleico	20	10	15
Linoléico	13	15	11
Linolénico	1	3	1
Araquídico	0,5	1	0,5
Otros	6,5	10	9,5
<b>Ácidos Resínicos (%)</b>	<b>42</b>	<b>30</b>	<b>50</b>
Pimárico	3	2	5
Palústrico	7	5	7
Isopimárico	4	4	4
Abiético	15	10	18
Dehidro-abiético	4	4	5
Neo-abiético	6	3	6
Otros	3	2	5
<b>Neutrales (%)</b>	<b>13</b>	<b>28</b>	<b>10</b>



En el proceso de Kraft se incluye un proceso adicional de destilación a vacío del CTO, con el fin de separar, principalmente, los ácidos resínicos y los ácidos grasos, obteniendo como resultado los siguientes productos:

- Ácidos Grasos del Tall Oil (TOFA por sus siglas en inglés), con una composición de ácidos grasos del 95 al 98%.
- Resinas del Tall Oil (TOR por sus siglas en inglés), con una composición del 85 al 96% de ácidos resínicos.
- Destilado de Tall Oil (DTO por sus siglas en inglés), con una composición de 65-70% de ácidos grasos y 20-30% de ácidos resínicos.

Las cabezas y los fondos, o colas, de la destilación, son usados como combustible para el mismo proceso. Tanto el aceite crudo (CTO), como los derivados (TOFA, TOR y DTO), son comercializados por la industria papelera, con el fin de satisfacer la amplia gama de materias primas demandadas por otras industrias. El CTO, es usado como fuente de combustible en las industrias papeleras que no cuentan con el proceso de destilación a vacío. Para los derivados, en la Tabla 1-2 se presentan las aplicaciones que estos pueden tener.

**Tabla 1-2 Aplicaciones para el TOR, DTO y TOFA [3] [7] y [8]**

<b>Aplicación</b>	<b>TOR</b>	<b>DTO</b>	<b>TOFA</b>
<b>Como compuestos intermedios en distintos procesos</b>	Dimerización, isomerización, esterificación,	Formación alquídica, esterificación, saponificación, epoxidación	Dimerización, isomerización, esterificación, saponificación, etoxilación
<b>Uso final</b>	Encolado del papel, revestimientos protectores, adhesivos, tintas, caucho	Jabón, cubrimientos, flotación,	Revestimiento, jabones, tintas

### 1.1.3. Transformaciones químicas del Tall Oil

El Tall Oil presenta diversas aplicaciones y por lo tanto transformaciones, que incluye su uso como agente nutritivo [9] y preservante natural de la madera [10]. En este último caso, permite el reemplazo de los preservantes convencionales que contienen arsénico y cromo, los cuales son altamente tóxicos para el ser humano y el ambiente. Aunque el Tall Oil

presenta un alto contenido de ácidos grasos, se considera como aceite no consumible y no compete en el mercado de aceites comestibles [11].

La velocidad de reacción que presenta la esterificación de los ácidos grasos es mayor respecto a los ácidos resínicos, de tal forma que a temperaturas por debajo de los 250°C, estos no reaccionan. La esterificación de Tall Oil con el polialcohol pentaeritritol (este último en exceso), sin el uso de catalizadores, a temperaturas entre los 180 a 300°C y de 6 a 8 horas de reacción, permite obtener ésteres exclusivamente de los ácidos grasos con conversiones cercanas al 90%. Si bien es conocido que la esterificación es favorecida usando catalizadores ácidos, en ausencia de estos, la reacción es auto catalizada por el ácido orgánico presente. Al utilizar catalizadores ácidos (ácido sulfúrico, ácido p-toluensulfónico), los tiempos de reacción disminuyen a dos horas y con conversiones similares. La mezcla de ésteres es separada de los ácidos resínicos, previa neutralización de la mezcla con hidróxido de sodio, usando éter como solvente. Aunque esterificar Tall Oil con polialcoholes permite separar la fracción de ácidos grasos de la mezcla, no es viable económicamente en comparación a métodos físicos (como destilación a vacío). Los ésteres obtenidos con polialcoholes y ácidos grasos son usados como agente de secado para pinturas y barnices. Del mismo modo, estos pueden reaccionar con mono ésteres de ácidos di-carboxílicos, en presencia de ácido p-toluensulfónico como catalizador, formando una mezcla de ésteres que puede ser usado como recubrimiento decorativo y protector, tanto para secado en horno como al aire libre [12] [13].

El uso de CTO como materia prima para la producción de biodiésel, previa purificación para incrementar el contenido de ácidos grasos por medio de una destilación por lotes [14], es sostenible y presenta menores costos comparados con la producción a partir de aceites vegetales [15]. La esterificación con metanol se lleva a cabo a una relación másica 5:1 (metanol: Tall Oil) en presencia de catalizadores ácidos líquidos (ácido fosfórico o ácido sulfúrico), alcanzando conversiones cercanas al 80%. Este proceso requiere de una etapa de separación para obtener el biodiésel puro y eliminar los reactivos en exceso que no reaccionaron [16]. Recientemente, se ha avanzado en miras a procesos supercríticos, la transesterificación con metanol a condiciones supercríticas, permite alcanzar conversiones entre el 75 y el 81%, sin necesidad de usar de un catalizador, simplificando los procesos de purificación [14]. El biodiésel obtenido a partir de Tall Oil permite un aumento en el torque de los motores diésel del 15% y una disminución en las emisiones contaminantes entre el

30 y el 60%, en presencia de aditivos a base de níquel-manganeso y magnesio-molibdeno [15] [16].

Las fracciones del Tall Oil, TOFA y DTO, son materias primas renovables para la obtención de líquidos parafínicos, de los cuales, al ser usados en unidades convencionales de craqueo con vapor, es posible obtener olefinas como el etileno y el propileno, compuestos químicos que son base para la producción de la mayoría de polímeros y solventes. Convencionalmente, estos productos son obtenidos del craqueo con vapor de materias primas fósiles. Los líquidos parafínicos se obtienen mediante la hidrogenación de TOFA y DTO, usando catalizadores como Níquel-Molibdeno (NiMo), a temperaturas entre 320 y 360°C y una presión de 50 bar. El craqueo con vapor del producto de la reacción, permiten obtener mayores cantidades de etileno y propileno, con un menor consumo de calor en el proceso, en comparación con las materias primas fósiles. El CTO igualmente puede ser usado como materia prima para este proceso, pero genera menores conversiones hacia la obtención de líquidos parafínicos y complicaciones operacionales (ensuciamiento, formación de gomas) [17] [18].

La esterificación de TOFA y metanol, con catalizadores comerciales (Fascat ® 4201), a 240°C y presión atmosférica, permite obtener ésteres metílicos que son materia prima para la obtención de surfactantes. Los ésteres son epoxidados con peróxido de hidrógeno, usando como catalizador Ishii-Venturello y controlando la temperatura entre 60 y 72°C (reacción exotérmica) a presión atmosférica. Posteriormente, los ésteres metílicos monoepoxidados, reaccionan con polietilenglicol (PEG), en presencia de trifloruro de boro, para obtener los ésteres metílicos hidroximonometil-PEG de TOFA. Los surfactantes obtenidos presentan mejor alineación, en la interface aire-agua, que los surfactantes convencionales; además, sus propiedades son similares a los éteres alquílicos de polioxietilenglicol [19].

Respecto a la esterificación de Tall Oil con otros polialcoholes (como glicerol o propilenglicol), o su uso como materia prima para la obtención de tensoactivos, no se encontró información en la literatura abierta.

#### **1.1.4. Mercado Tall Oil**

En el 2013, el proceso de Kraft dominaba el mercado global de producción de pulpa de madera con una producción cercana a los 120 millones de toneladas, y una producción de

CTO cercana a las 40 millones de toneladas al año, lo cual permite tener una relación entre 40 y 50 Kg de CTO por tonelada de pulpa obtenida. Se estima que la demanda de la pulpa por este proceso incrementa entre un 1 y 2% hasta el 2018. Respecto al CTO disponible, 1,2 millones de toneladas están siendo fraccionadas, lo cual permite obtener 350 mil toneladas de TOFA. En la Tabla 1-3 se comparan los productos que son obtenidos de la destilación de una tonelada de CTO en las biorefinerías en Estados Unidos y Europa. El crecimiento del portafolio de aplicaciones para el TOFA (biodiésel, aditivos para combustibles, oleoquímica), al igual que el aumento de su demanda para la producción de pinturas y revestimientos, permite estimar que para el 2018, la producción de TOFA llegue a las 500,000 toneladas [20]. Aunque los datos de producción mundial en otros países no están disponibles, es posible asumir que aquellos países con una industria maderera bien establecida, como Turquía, Noruega y Canadá, también son productores de Tall Oil.

**Tabla 1-3 Productos de la destilación de una tonelada de CTO en EUA y Europa [21].**

<b>Productos</b>	<b>EUA (tonelada)</b>	<b>Europa (tonelada)</b>
<b>Cabezas</b>	0.07	0.05
<b>Fondos</b>	0.16	0.27
<b>TOR (Tall Oil Rosin)</b>	0.40	0.27
<b>TOFA (Tall Oil Fatty Acids)</b>	0.06	0.34
<b>DTO (Distilled Tall Oil)</b>	0	0.07
<b>Cabezas, usadas como combustible en el proceso</b>	0	0.03
<b>Fondos, usados como combustible en el proceso</b>	0	0.04
<b>DTO, usado como combustible en el proceso</b>	0	0.01

Colombia cuenta con 17 millones de hectáreas aptas para reforestación, de las cuales se está usando el 2,06% en plantaciones forestales (350,000 ha aproximadamente). Dichas plantaciones se encuentran distribuidas principalmente en la Orinoquía, Eje Cafetero, Región Caribe y Alto Magdalena [22]. Los principales productos forestales que se obtuvieron de dichas plantaciones para 2014 fueron [23]:

- Leña y troncos con una producción de 9 millones de toneladas
- Derivados de la transformación de los troncos de madera: madera aserrada, postes inmunizados, tableros y paneles, madera compactada y la pasta o pulpa química de madera; generaron una producción de 660 mil toneladas.
- Productos no maderables como látex natural, goma y corcho natural, con una participación de 28 mil toneladas.

En Colombia, la industria papelera, centrada en la producción de cartón, materiales para envases, papel Kraft y Tisú a partir de fibra virgen y reciclada [24], no produce CTO ni refinado (TOFA ó TOR), por lo que todo el Tall Oil usado en Colombia es importado de Estados Unidos, China y Belice [25].

## 1.2. Agentes Tensoactivos

Los tensoactivos son compuestos que presentan en su estructura molecular un grupo hidrofílico, de carácter polar y denominado cabeza del tensoactivo y un grupo hidrofóbico, de carácter apolar y denominado tallo. La capacidad anfifílica se relaciona con la capacidad para modificar la tensión superficial de los líquidos, por lo que pueden ser usados como detergente, estabilizante, emulsionante y solubilizante. En la Figura 1-1, se muestra la estructura de un tensoactivo y su comportamiento en la presencia de distintos medios [26].

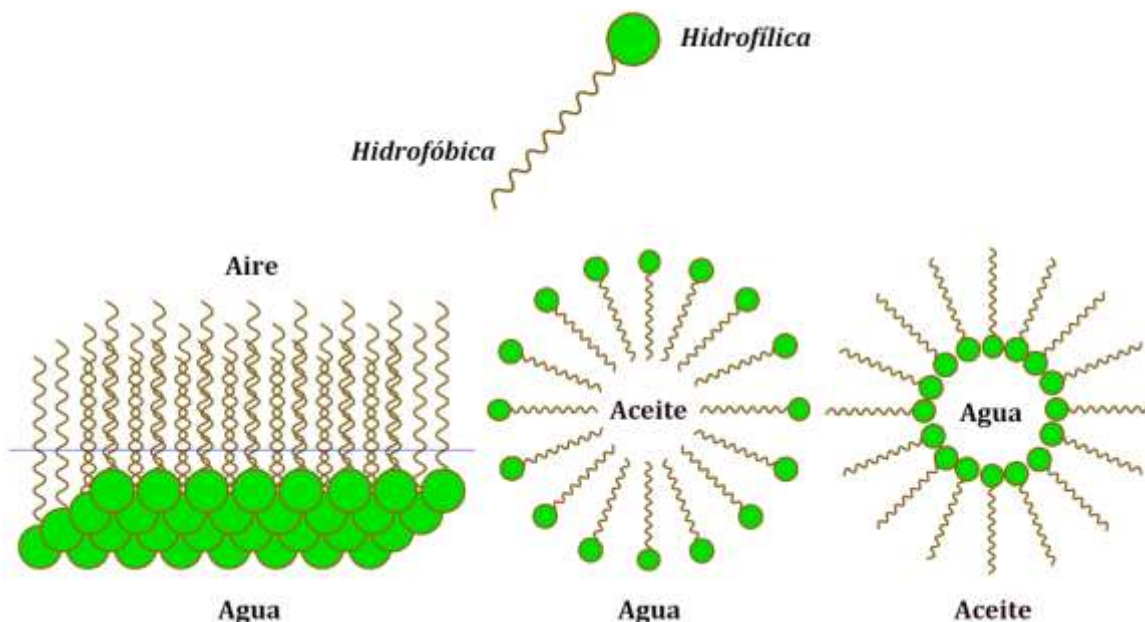


Figura 1-1. Estructura y comportamiento de los tensoactivos en distintos medios [27]

La configuración que toman las moléculas del tensoactivo cuando se encuentran en un medio compuesto por una sustancia polar pura, es de un ordenamiento en el cual la parte hidrofílica se direcciona en el medio acuoso y la parte hidrofóbica se orienta en la dirección opuesta; esta configuración produce una disminución de la tensión superficial del medio polar. Cuando el medio está compuesto por dos fases, una polar y otra apolar, la parte polar de las moléculas se alinea con la fase acuosa y la parte apolar con la fase orgánica. Cuando la fase polar queda encapsulada por el tensoactivo, al estar en una matriz polar, se genera

una estructura denominada micela; en el caso contrario, si la fase polar queda encapsulada por el tensoactivo al estar en una matriz apolar, que se conoce como micela inversa.

De acuerdo al tipo de disociación de la molécula, es posible clasificar los tensoactivos en las siguientes categorías [28]:

- **Tensoactivos aniónicos:** corresponde a las moléculas que en solución acuosa se disocian en un anión anfífilo y un catión. Por lo general un metal alcalino o un amonio cuaternario es el catión. Entre esta categoría se encuentran los detergentes como los jabones y las sales de ácidos carboxílicos grasos.
- **Tensoactivos no-iónicos:** corresponde a las moléculas que en solución acuosa no forma iones. Por lo general, la parte hidrofílica están conformado por grupos polares no ionizados como alcohol, tiol, éter o éster.
- **Tensoactivos catiónicos:** corresponde a las moléculas que al disociarse forman un catión anfífilo y un anión halogenado. Estos tensoactivos son productos especiales en los cuales se busca que la carga positiva del anfífilo facilite una emulsión, como es el caso de las emulsiones asfálticas.

En los tensoactivos que se desean obtener, la parte hidrofílica en la molécula se obtendrá de los polialcoholes, y la parte hidrofóbica la aportará los ácidos grasos de Tall Oils.

### 1.3. Polialcoholes

Los polialcoholes son compuestos que consisten en una cadena carbonada, en cuya estructura, un grupo hidroxilo (OH) se encuentra unido a cada uno de los carbonos. A continuación se presenta las generalidades relacionadas al glicerol y el propilenglicol, los cuales son de los principales glicoles usados en la producción de compuestos con características de tensoactivos o surfactantes no iónicos, a nivel industrial [29].

En la producción de tensoactivos, es de especial interés comercial los monoglicéridos, los cuales son obtenidos a partir de la alcoholisis de aceites o grasas naturales y glicerol. Estos compuestos también son usados como emulsionantes y estabilizantes para la industria alimenticia. En la industria de cosméticos y farmacéutica, son preferidos gracias a que son no-iónicos y no presentan toxicidad [30].

El glicerol es una sustancia líquida, incolora, inodora, viscosa y con un sabor dulce; se puede obtener de fuentes naturales o petroquímica. El uso tradicional del glicerol se enmarca en su aplicación como un aditivo o como materia prima en la industria alimenticia, tabacalera y farmacéutica, aprovechando su función primaria como humectante, es decir, como una sustancia que retiene la humedad. En la Figura 1-2 se detalla las demás aplicaciones del glicerol a nivel mundial con su respectivo porcentaje de participación. En Colombia, la principal fuente de glicerol proviene de la industria del biodiesel obtenido principalmente de aceite de palma. Se estima que aproximadamente a partir de una tonelada de aceite y 0,12 toneladas de metanol se obtiene 0,1 toneladas de glicerina. En el año 2014 y 2015 la producción de biodiesel fue de 518.092 y 513.354 toneladas respectivamente, lo cual permite estimar que la producción de glicerina esta alrededor de 51.000 toneladas/año [31].

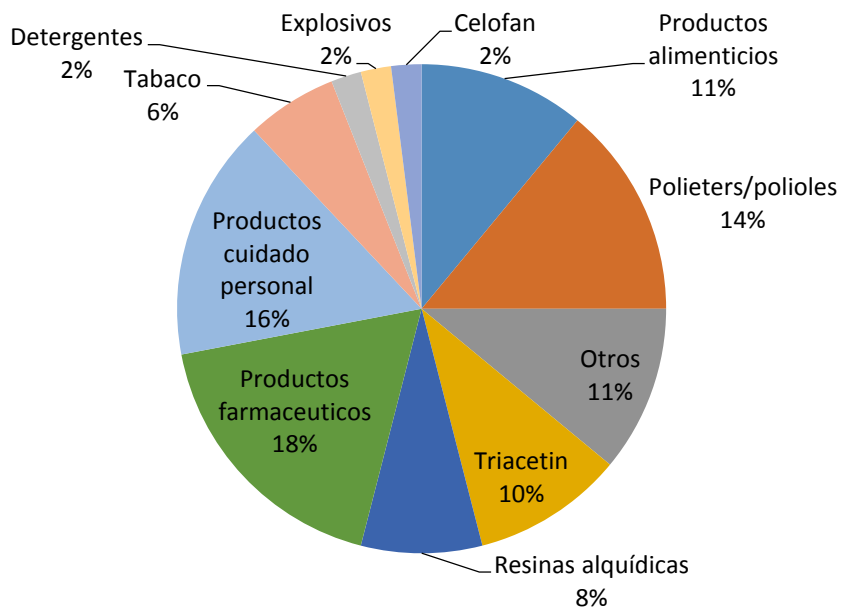


Figura 1-2 Mercado mundial del glicerol [32]

El propilenglicol es una sustancia líquida, incolora e inodora y es obtenido industrialmente a partir de la hidratación catalítica de óxido de propileno y una posterior rectificación para retirar otros glicoles producidos como lo son el di y tri-propilenglicol; como catalizadores se suelen usar resinas de intercambio iónico o ácido sulfúrico. Sus principales aplicaciones se encuentran en la industria química como materia prima para la producción de resinas de poliéster; entre otras aplicaciones se encuentran su uso como sustancia hidratante para la industria farmacéutica y tabacalera, y también es posible ubicar su uso como anti

congelante [33]. Los productos obtenidos a partir de la esterificación de ácidos grasos con propilenglicol se clasifican como tensoactivos no iónicos, los cuales, al igual que los monoglicéridos, se caracterizan por ser de especial interés en la industria farmacéutica como aditivos; en la industria alimenticia como emulsionantes y estabilizantes; y en la industria farmacéutica son usados como tensoactivos [34].

Respecto al mercado mundial de propilenglicol, es de notar que Colombia no se encuentra dentro de la lista de países productores. Para el 2014, los mayores productores eran Alemania, Estados Unidos y China, entre los cuales suman una producción de 2 millones de toneladas, con una proyección de la oferta para el 2017 de 2,56 millones de toneladas [35]. Respecto al mercado del propilenglicol en Colombia, se debe destacar que dicho producto se encuentra dentro de los tratados de libre comercio con Corea del Sur y la Unión Europea. Aunque es posible obtener propilenglicol a partir del glicerol proveniente de la producción de biodiesel, Colombia no tiene ninguna industria desarrollada con este producto, por lo tanto, en el año 2014, se importaron cerca de 6 mil toneladas [36].

Comparando los precios de compra tanto del glicerol como del propilenglicol, es de notar que este último presenta un mayor costo, pero la diferencia no es tan marcada como para descartar el propilenglicol como candidato para la obtención de los tensoactivos. Aun así, teniendo en cuenta la producción de dichos alcoholes en Colombia, se decide realizar la esterificación de Tall Oil con glicerol, buscando favorecer su producción de nuestro país.

Es de aclarar que los polialcoholes mencionados no son los únicos usados para la producción de surfactantes, existen investigaciones que buscan usar sacarosa, sorbitol o glucosa para la obtención de ésteres grasos con características de surfactantes, usando lipasas como catalizadores [27]. Siendo este trabajo una primera aproximación en la obtención de tensoactivos usando Tall Oil como materia prima, se dejará para futuras investigaciones su uso en estos nuevos procesos.

#### **1.4. Reacción de Esterificación**

La esterificación es la reacción entre un ácido carboxílico y un alcohol, en presencia de un catalizador. En la reacción de equilibrio, la velocidad de reacción directa (esterificación) es igual a la reacción inversa (hidrólisis), lo que limita la conversión total de los reactantes. En la esterificación, el grupo alcoxi del alcohol, que se une al grupo carboxílico del ácido, aporta



el oxígeno necesario para la formación de agua. En la Figura 1-3 se presenta el mecanismo de reacción para la esterificación, en presencia de un catalizador ácido.

La velocidad de reacción disminuye con el aumento del impedimento estérico entre el alcohol y el ácido y es influenciada, en menor medida, por la fuerza ácida del ácido carboxílico [37]. La estructura del alcohol influye en la velocidad de la reacción y por lo tanto en la conversión, de tal manera que alcoholes primarios facilitan la reacción en comparación con los alcoholes secundarios y terciarios; siendo estos últimos los más complicados de reaccionar, logrando conversiones del 1 al 10% en el equilibrio [38].

Para incrementar la conversión de la reacción, con base en el principio de Le-Chatelier, es posible implementar diferentes estrategias para desplazar el equilibrio [38]:

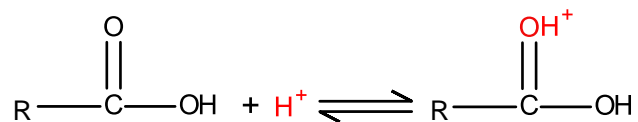
- Uso en exceso de uno de los reactivos.
- Aumento de la temperatura con el fin de favorecer el contacto entre los reactivos.
- Adición de un componente externo (solvente) para promover el contacto entre los reactivos.
- Remoción de uno de los productos para desplazar el equilibrio hacia la reacción directa.

Generalmente, la esterificación se realiza con un exceso del alcohol, lo cual permite desplazar el equilibrio y aumentar la conversión. La desventaja de esta estrategia, es la necesidad de implementar una etapa de separación para recuperar el alcohol que no reaccionó, y poder reutilizarlo. Esta operación posterior a la reacción puede ser tan sencilla, como una decantación, o compleja, como una destilación o extracción con solventes; esto depende de las propiedades fisicoquímicas de la mezcla resultante de la esterificación. Para mejorar la conversión de esta reacción, también es posible implementar dos o más estrategias de forma simultánea, como por ejemplo, usar reactivos en exceso e ir retirando uno de los productos. La selección de la mejor estrategia dependerá de un análisis, técnico y económico, del efecto de las diferentes variables sobre el desplazamiento del equilibrio [14] [16].

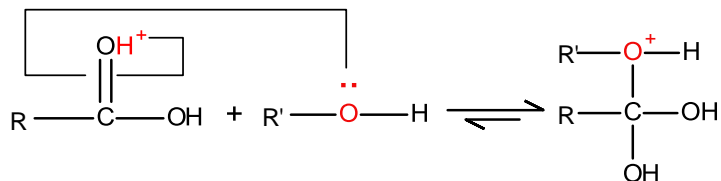
Para la esterificación se busca utilizar catalizadores con alta capacidad de acidificación, de forma que inicie el primer paso de la esterificación que corresponde a la protonación del ácido; por esta razón se consideran como posibles catalizadores los tipo Lewis, acepta un

par de electrones, o tipo Bronsted, dona un protón. La selección del catalizador dependerá de los requerimientos de acidez de cada reacción en particular [38].

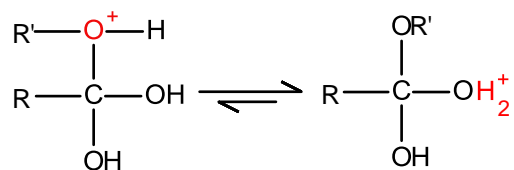
- a) Protonación del ácido carboxílico en el oxígeno del grupo carbonilo lo que le da más reactividad



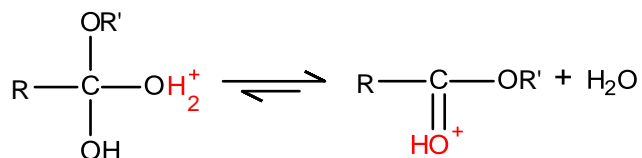
- b) Ataque nucleofílico por el alcohol. El carbono del grupo carbonilo pasa de  $sp^2$  a  $sp^3$



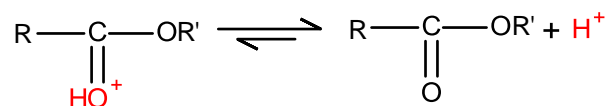
- c) El protón cambia hacia uno de los grupos hidroxilo pues estos son más electronegativos que el grupo  $\text{OR}'$



- d) Se libera la molécula de agua pasando el protón al hidroxilo residual



- e) Liberación del protón



**Figura 1-3 Mecanismo de reacción de la esterificación catalizada por un ácido**

Se han realizado múltiples estudios buscando utilizar catalizadores alternos a los ácidos minerales, con el fin de disminuir la posibilidad de reacciones colaterales y disminuir la corrosión que estos pueden causar a los equipos. Entre estos catalizadores se encuentra el uso de resinas de intercambio iónico, zeolitas o el uso de catalizadores enzimáticos tipo

lipasas. Si bien se ha demostrado que estos catalizadores funcionan, aún falta más desarrollo para lograr la conversión y velocidad de reacción, obtenida con los ácidos minerales [39] [40].

Dada la composición de ácidos grasos de Tall Oil, se presentan las investigaciones previas respecto a la esterificación de los principales ácidos grasos con glicerol, para la obtención de ésteres con propiedades tensoactivas.

### 1.4.1. Esterificación de ácido oleico y glicerol

Entre los diferentes ácidos grasos que se encuentran en el Tall Oil, el ácido oleico es el de mayor presencia, entre 10 a 20%; mientras que en el TOFA, la concentración de este ácido esta entre el 40 al 60% [17] [21]. Los ésteres obtenidos de la esterificación de Tall Oil con polialcoholes, estarán constituidos por una serie de ésteres de los diferentes ácidos grasos presentes en la materia prima, mayoritariamente ésteres de ácido oleico. Para este trabajo, es de interés analizar la esterificación del ácido oleico con glicerol, en el cual se obtendrían como productos el monooleato de glicerilo (MOG), dioleato de glicerilo (DOG) y trioleato de glicerilo (TOG); en la Figura 1-4 se detalla la reacción. De esta mezcla de ésteres, el MOG es un compuesto con características tensoactivas, los cuales son el objetivo de este trabajo, como se explicará más adelante.

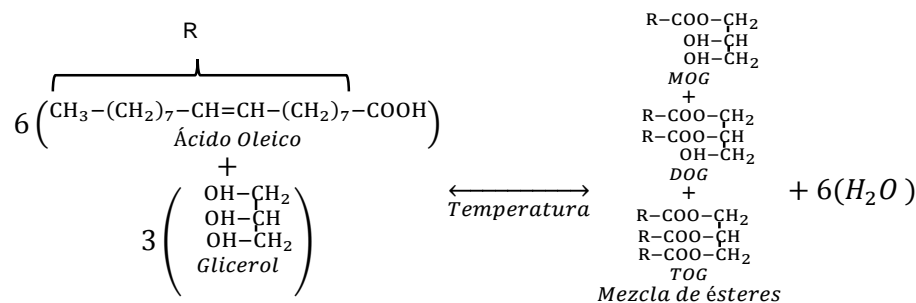


Figura 1-4. Esterificación de ácido oleico y glicerol

Realizar la esterificación del ácido oleico y glicerol, sin usar catalizadores, implica manejar temperaturas de reacción entre 175 y 250°C, debido a que la energía de activación de esta reacción es muy alta (21,32 kcal/mol). Bajo estas condiciones, es posible la formación de poligliceroles y glúcidos, lo cual afecta la obtención de ésteres. La reacción se lleva a cabo usando un exceso de glicerol en una relación de 1:3 respecto al ácido oleico y retirando el agua formada. Con un tiempo de reacción de 6 horas, se obtienen conversiones cercanas al 80% y una composición del 53.2% del MOG, 43.1% de DOG y 3.7% de TOG, después de separar el glicerol que no reaccionó. Bajo las mismas condiciones, y usando como

catalizador 0.1% hidróxido de sodio (porcentaje en peso respecto al ácido), la conversión aumenta al 90% después de las 6 horas y una composición de 61.2% de MOG, 37.0 de DOG y 1.8% de TOG. A pesar del aumento en la conversión, el uso de catalizadores alcalinos está limitado a máximo 0.1%, con el fin de evitar la formación de jabones [41]. Los jabones de ácidos grasos generados al usar catalizadores alcalinos, hidróxido de sodio o potasio, facilitan la solubilidad de las dos fases (ácido y polialcohol) y aumenta la velocidad de la reacción, alcanzando conversiones del 90% en 4 horas, cuando la relación molar de ácido, glicerol y jabones es 1:1:0.15 y temperatura de 160°C. A las condiciones mencionadas se obtiene una composición de 50% en MOG y la mezcla del reactor tiene un mayor carácter hidrofílico, gracias a los jabones de los ácidos grasos. A mayores concentraciones de jabones, se forma una emulsión que no permitiría la obtención de MOG, DOG y TOG [42].

Como catalizadores para esta reacción, se han estudiado el uso de sales de metales divalentes (acetato de zinc, magnesio, calcio), a temperaturas entre 120 y 140°C, con una mezcla equimolar de los reactivos y retirando el agua formada. Estos catalizadores mostraron ser efectivos al obtener conversiones cercanas al 90% después de tres horas, pero las velocidades de reacción obtenidas son menores a las logradas usando ácidos fuertes (ácido p-toluensulfónico) [43] [44]. A similares condiciones de reacción, pero con temperaturas entre 180 y 220°C, el uso de óxido de hierro sulfatado como catalizador, con diferentes contenidos de sulfato (entre 5.1 a 7.62%), permiten obtener mayores velocidades de reacción, en comparación a las sales, en la medida en que el contenido de sulfato aumenta [45].

El uso de co-solventes, permite aumentar la solubilidad del ácido oleico y el glicerol, de forma que no es necesario el uso de catalizadores. Usando entre 22.57 y 28.28% de piridina, basado en el peso de la mezcla en cantidades equivalentes de reactivos, como co-solvente, a una temperatura de 180°C y retirando el agua producida, se obtiene la mayor constante de velocidad de reacción, lo cual permite obtener conversiones cercanas al 90% en dos horas [46]. El uso de difenil éter como co-solvente, permite lograr conversiones del 13% después de 72 horas de reacción, a una temperatura de 180°C, cuando reaccionan cantidades equivalentes de reactivos; a las mismas condiciones pero alimentando cantidades equimolares de reactivos, la conversión aumenta al 29.4% [47].

El uso de catalizadores para la esterificación de ácidos grasos, presenta complicaciones como la formación de compuestos (acroleína) y colores indeseados en el producto, además de posibles inactivaciones de los catalizadores debido a impurezas en los reactivos. Realizar la esterificación de ácido oleico y glicerol, en un medio de dióxido de carbono supercrítico, permite evitar el uso de catalizadores y obtener conversiones del ácido graso cercanas al 95% en el equilibrio, a una temperatura de 250°C y 10 MPa. El efecto de la presión, realizando la reacción en un medio a condiciones supercríticas, es poco significativo en comparación a la temperatura, encontrando que al incrementar el valor de esta variable, igualmente lo hace la conversión. La selectividad de esta reacción hacia la obtención de MOG, se ve favorecida al utilizar un exceso de glicerol, mientras que la selectividad hacia la obtención de TOG se favorece usando un exceso del ácido [48].

### 1.4.2. Esterificación de ácido linoléico y glicerol

En orden de mayor a menor composición de ácidos grasos en el Tall Oil, el ácido linoléico es el segundo, después del ácido oleico, con una composición entre el 11 y el 15%. En el TOFA, su composición varía entre 27 a 45%. A diferencia del ácido oleico que presenta una insaturación, este ácido presenta dos; cuando los dobles enlaces están entre los carbonos 9-10 y 12-13, se conoce como ácido linoléico no conjugado y corresponde a un 75-80% de la fracción de ácido linoléico. Si estas insaturaciones se encuentran en otras posiciones de la cadena, se conoce como ácido linoléico conjugado, y corresponde a una mezcla de 28 isómeros, presentando una composición entre el 15 y 20% de la fracción total de dicho ácido [17] [21]. Su esterificación con glicerol obtendrá como productos una mezcla de ésteres compuesta por monolinoleato de glicerilo (MLG), dilinoleato de glicerilo (DLG) y trilinoleato de glicerilo (TLG); en la Figura 1-5 se detalla esta reacción.

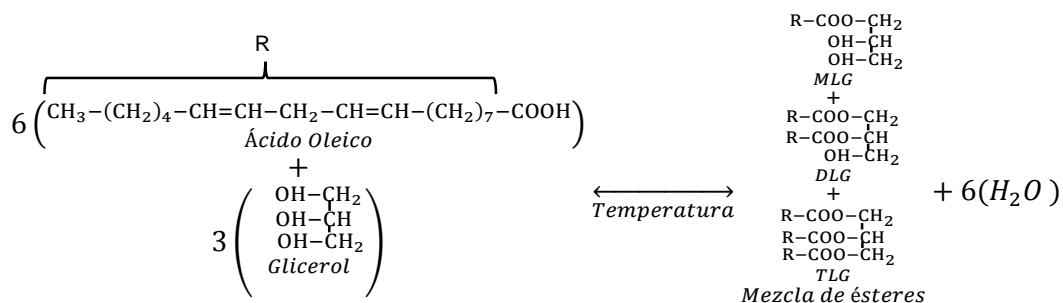


Figura 1-5. Esterificación de ácido linoléico y glicerol

La esterificación de ácido linoléico y glicerol usando catalizadores enzimáticos tipo lipasas, permite obtener conversiones cercanas al 50%, a una temperatura de 40°C y 12 horas de

reacción. Manejando un exceso molar de ácidos grasos respecto al glicerol, la selectividad de esta reacción es hacia la formación de los triacilgliceroles (TLG) [49] [50]. Para la industria alimenticia es de especial interés la obtención de TLG, ya que al suplementar ácido oleico, (el cual tiene múltiples beneficios en la salud) en sus productos, presenta problemas del sabor, lo cual se disminuye al suplementar dicho ácido en forma de triacilgliceroles. Para este fin se ha estudiado el uso de levaduras, las cuales puede incorporar ácidos grasos libres y esterificarlos en forma de triacilgliceroles celulares [51].

Dado el mayor interés nutritivo que tiene el ácido linoléico, en especial el conjugado, no se encuentra información de la esterificación de este ácido y glicerol con otros catalizadores, diferentes a los enzimáticos, u otras condiciones diferentes. Varios autores han reportado que el comportamiento de esta reacción es similar, tanto en constantes de reacción como en conversión y selectividad, a la esterificación de ácido oleico y glicerol, bajo las mismas condiciones de reacción (temperatura, catalizador, relación molar). A pesar de la diferencia en el número de insaturaciones, el mecanismo de reacción es el mismo para los dos casos, y la reacción se ve influenciada en mayor medida por la solubilidad del ácido en el glicerol, la cual se ha reportado que difiere en una décima entre estos dos ácidos [41] [42] [47] [52].

## 1.5. Alcance de la tesis

En el presente trabajo se busca responder a una necesidad de la industria de químicos auxiliares para el sector de textiles y de confecciones en Colombia, representada por la empresa CECOLOR S.A.S, en la búsqueda de materias primas alternativas para la obtención de sus productos, como lo son los compuestos con propiedades tensoactivas. La composición química de la fracción de ácidos grasos del Tall Oil, conocida como TOFA, es una materia prima para la obtención de una mezcla de ésteres con posibles propiedades de tensoactivos, obtenidos por medio de la esterificación con polialcoholes. Se evalúa la esterificación de TOFA con glicerol y se estudia la reacción con ácido sulfúrico como catalizador, siguiendo la evolución de la conversión en el tiempo y modificando la temperatura, relación molar y porcentaje de catalizador. La esterificación se realiza lejos del equilibrio, favoreciendo la reacción directa, usando un exceso del polialcohol y removiendo el agua producida. Con fines de aplicación industrial, se plantean estrategias para la separación de los productos, para purificar la mezcla de ésteres que son el producto deseado. Finalmente se evalúan las propiedades químicas y como tensoactivo de la mezcla del efluente del reactor, previa separación por decantación del glicerol y neutralización de la mezcla.

## 2. Evaluación de las condiciones de la esterificación de TOFA y glicerol

En este capítulo se presentan las materias primas utilizadas para el trabajo experimental realizado y sus características fisicoquímicas, el diseño de experimentos propuesto y la descripción de los métodos experimentales utilizados para la evaluación de la reacción de esterificación de Tall Oil con glicerol. Se incluyen las técnicas analíticas para el seguimiento del avance de la reacción y la determinación de las propiedades fisicoquímicas del producto obtenido. Finalmente, se presenta un análisis del efecto de las distintas variables sobre la conversión en la esterificación.

### 2.1. Materias primas y catalizador

El ácido graso del Tall Oil, TOFA (Sylfat® FA1 Tall Oil Fatty Acid, Arizona Chemicals Inc.) fue suministrado por la empresa CECOLOR SAS; está constituido principalmente por ácidos grasos (95,8%), en mayor proporción ácido oleico y linoléico (Tabla 2-1).

Tabla 2-1. Composición química Sylfat® FA1 TOFA (Fuente: Ficha técnica del producto).

Ácido graso	Composición (%)
Ácidos grasos saturados	3
Ácido oleico	47
Ácido linoléico no conjugado	35
Ácido linoléico conjugado	9
Otros ácidos grasos	6

El valor ácido (VA) y el índice de saponificación (IS) del TOFA se determinan experimentalmente siguiendo las normas NTC 218 (Norma Técnica Colombiana) y NTC 335, respectivamente. En la Tabla 2-2 se resumen los valores obtenidos, en el anexo A (sección 8.1 y 8.2) se detalla el procedimiento para la determinación de estos valores.

Comparando los resultados de la tabla 2-2 y la ficha técnica del TOFA, es posible concluir que se encuentra en los valores reportados. La diferencia entre el valor ácido y el índice de

saponificación, permite afirmar que TOFA está compuesto principalmente de ácidos grasos libres.

**Tabla 2-2. Valor ácido e índice de saponificación de TOFA**

	<b>VA (mgKOH/g)</b>	<b>IS (mgKOH/g)</b>
Muestra #1	191,4	198,1
Muestra #2	194,9	199,7
Muestra #3	192,6	197,2
Muestra #4	199,9	210,5
Promedio	194,7	201,4

El polialcohol utilizado para la esterificación del Tall Oil es glicerol (Chemi, grado analítico, 99.7%), utilizado tal y como fue recibido sin purificación previa adicional.

El catalizador utilizado para la esterificación de los ácidos grasos del Tall Oil con glicerol es el ácido sulfúrico (Panreac, grado farma, 98%), ya que presenta altas conversiones en tiempos de reacción relativamente cortos.

## **2.2. Montaje y protocolo experimental**

En la esterificación el equilibrio se vuelve un obstáculo al momento de buscar una mayor conversión. Para superar dicho obstáculo se manejarán dos estrategias de forma simultánea; primero se empleará un exceso de uno de los reactivos, en este caso del glicerol, y segundo se retirará uno de los productos, el agua. Para retirar el agua se aprovechará el bajo punto de ebullición que tiene este compuesto en comparación con los demás, y con la ayuda de un sistema de vacío se realizará su separación inmediata, de forma que se pueda considerar que la reacción es irreversible. El esquema del montaje de reacción utilizado se presenta en la Figura 2-1.

El montaje cuenta con un reactor de vidrio de 250ml, el cual tiene una chaqueta del mismo material por el cual pasa un aceite térmico proveniente de un baño termostático con el cual se controla la temperatura. La tapa del reactor, igualmente de vidrio, tiene cinco bocas a las cuales se acopla un agitador de motor, el cual cuenta con una hélice de 4 aspas en acero inoxidable. En las demás boca se instala un termopozo, una tapa con rosca y septa para la toma de muestras, y un sistema de condensación conectado a una bomba de vacío por medio de una trampa, para realizar la extracción y condensación del agua producida durante la reacción. En la Figura 2-2 se observa en detalle el reactor utilizado.



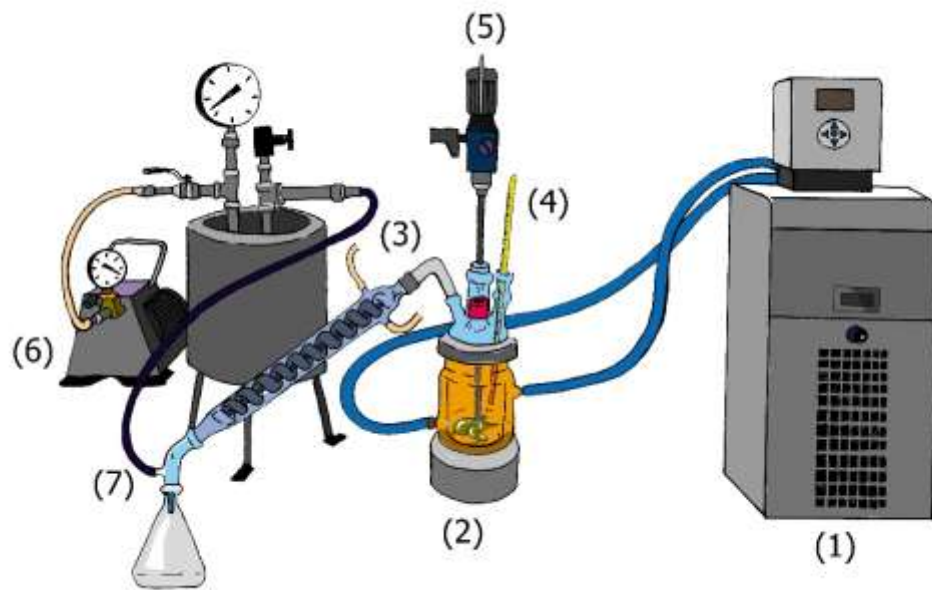


Figura 2-1. Montaje Experimental: (1) Baño termostático, (2) Reactor 250 ml, (3) Condensador, (4) Termómetro de mercurio (-10 a 180 °C), (5) Agitador mecánico, (6) Bomba de vacío y (7) Trampa de agua

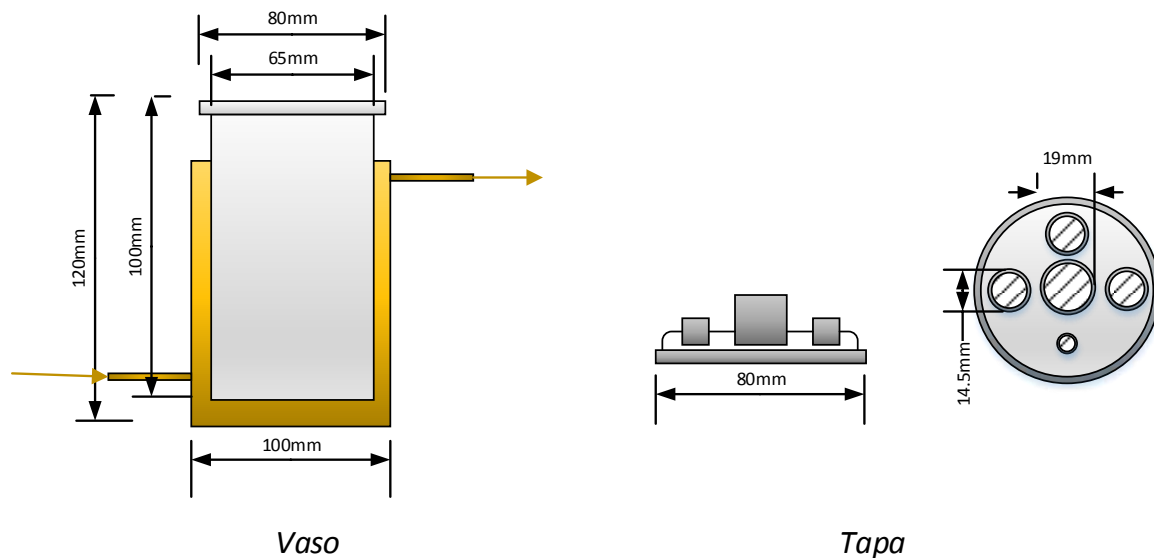


Figura 2-2. Detalle del reactor

El procedimiento para realizar cada reacción, consiste en cargar inicialmente el volumen de TOFA, encender el sistema de agitación y el baño térmico, ajustando una temperatura 5°C por encima de la especificada para cada ensayo. Se verifica la temperatura deseada en el reactor por medio del termómetro colocado en el termopozo, en caso de que esta difiera se

ajusta el valor del baño térmico. En un vaso de precipitados se realiza la mezcla del volumen del glicerol y catalizador, y cuando se ha alcanzado la temperatura del ensayo, se agrega la mezcla al reactor e inmediatamente se enciende sistema de vacío, se permite el flujo de agua de enfriamiento en el condensador y se inicia el cronómetro. Para realizar el seguimiento de la reacción, se toman muestras de 2 mL a lo largo de las dos horas de reacción, de acuerdo al siguiente procedimiento:

- Durante la primera media hora de reacción, una muestra cada cinco minutos.
- Durante la siguiente hora, una muestra cada diez minutos.
- Durante la siguiente media hora, una muestra cada quince minutos.

Con el fin de detener la reacción y además promover la separación de las dos fases que se obtienen de la esterificación, las muestras son llevadas a un congelador, a una temperatura de  $-2^{\circ}\text{C}$ , inmediatamente después de ser tomadas. A las muestras obtenidas durante la reacción se realiza el procedimiento experimental para determinar el valor ácido a la fase rica en ésteres y TOFA

El producto que es obtenido en el reactor, se pasa a un decantador para separar las dos fases. La fase más pesada, el glicerol, se obtiene como fondo, y la fase más liviana, ésteres y TOFA que no reaccionó, quedan en la parte superior. Se necesita de por lo menos dos horas para lograr diferenciar las dos fases y realizar la respectiva separación. La neutralización de la fase orgánica se realizó usando una solución alcohólica (etanol) de hidróxido de sodio; dicha solución no puede ser acuosa ya que se favorecería la hidrólisis de los esteres obtenidos. El cálculo de la concentración de la solución alcohólica se realizó usando el valor ácido de la fase orgánica obtenida después de la decantación y usando un exceso de 10%. Se mezcla todo el volumen preparado de esta solución con la fase orgánica en varias alícuotas y se realiza una filtración de la mezcla. Finalmente, por medio de una destilación simple se retira el etanol.

### **2.3. Determinación de las variables de operación**

Teniendo como objetivo obtener la mayor conversión del TOFA en la esterificación con glicerol, se hace necesario realizar un trabajo experimental previo para analizar las variables que influyen durante la esterificación y determinar el rango de trabajo para el respectivo diseño de experimentos.

En lo que se refiere a la agitación, es de notar que los factores que interfieren en dicha variable son la viscosidad y la miscibilidad de los reactivos y productos; la viscosidad del glicerol es de 1410cP @20°C [53], la cual es muy superior a la viscosidad del TOFA reportada en su ficha técnica, que es de 20cP @25°C. Respecto a la miscibilidad, se reporta que el porcentaje en peso de glicerol disuelto en ácido oleico y linoléico, a 180°C, es del 5.9 y 6%, respectivamente, [47]. La alta viscosidad del glicerol y la baja miscibilidad de los reactivos, obliga a manejar una alta agitación para facilitar la transferencia de masa entre las distintas fases que se forman durante la reacción. Se debe evitar la formación de vórtice, el cual crea un efecto de centrifugación que envía la fase más pesada a las paredes del reactor, dificultando la transferencia de masa. Probando distintas configuraciones, se logró obtener el mejor efecto, de acuerdo a los factores mencionados, a una velocidad de 800rpm con la configuración del agitador seleccionado. Este parámetro se mantendrá constante durante todo el trabajo experimental.

De acuerdo con la revisión bibliográfica presentada en el capítulo 1 del presente documento, se decidió realizar la esterificación usando catálisis homogénea teniendo presente que industrialmente es la que aún se utiliza. Con el fin de decidir cuál será el catalizador a utilizar para la catálisis homogénea, se realizaron pruebas con ácidos fuertes, ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) y ácido p-toluensulfónico (APTS). Se reporta la cantidad de catalizador como el porcentaje de la masa de catalizador, respecto a la masa de TOFA. Varios autores utilizaron 5% de ácido sulfúrico para la esterificación de TOFA con metanol [16] [54] y valores entre 1 y 5% para mezclas de ácidos grasos libres con triglicéridos y etanol [55]; respecto al uso de APTS, se reportan porcentajes inferiores o iguales a 1%, en la esterificación de ácido oleico y glicerol [43] [56]. Sin embargo no se encuentra información respecto a su uso con TOFA. Los ensayos previos se realizaron, como una primera aproximación, a una temperatura de 100°C, con el fin de garantizar la evaporación y retiro del agua formada en la reacción, 2.5% de catalizador, cuatro horas de reacción y una relación equimolar de los reactantes. En la tabla 2-3 se resumen los resultados de los ensayos previos, los cuales se hicieron manteniendo las demás variables constantes y con un tiempo de reacción de dos horas.

Al analizar la conversión obtenida por el  $H_2SO_4$  y APTS, solo varía un 5% y con un comportamiento similar al reportado en la bibliografía para otras esterificaciones; se decide utilizar como catalizador el  $H_2SO_4$  ya que su consecución es más sencilla. Respecto al intervalo de trabajo, se toma 2.5 % como un valor mínimo para tener una conversión

cercana al 60% en dos horas de reacción y, de acuerdo con otros autores [16] [55], un valor superior de 3,5% para garantizar una conversión cercana al 100% en el mismo tiempo de reacción.

**Tabla 2-3. Ensayos previos**

Polialcohol	Catalizador	<i>masa catalizador</i>	Valor ácido final ( $\frac{\text{mgKOH}}{\text{g}}$ )
		<i>masa TOFA</i> (%)	
<b>Glicerol</b>	-	-	160
<b>Glicerol</b>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2,5	25,5
<b>Glicerol</b>	APTS	2,5	26,8

La temperatura se encuentra limitada por la deshidratación intermolecular del glicerol o de los ésteres parciales del glicerol, lo cual produce poli-gliceroles. Para evitar este fenómeno es necesario trabajar a temperaturas inferiores a 175°C [41]. Con los ensayos previos realizados, se obtuvieron buenos resultados en la conversión, trabajando a temperaturas superiores a 110°C, por lo tanto se considera que no es necesario realizar ensayos a temperaturas cercanas a 175°C; de esta forma el intervalo de trabajo será de 110 a 130°C.

En la esterificación de ácidos grasos o de triacilgliceroles, se manejan relaciones molares con un exceso del alcohol entre 1:3 y 1:20 (ácido:alcohol), con lo cual se logra desplazar el equilibrio de la esterificación hacia los productos, pero dificulta y eleva los costos de separación. Los ensayos previos reportados en la tabla 2-3 fueron realizados con una relación molar estequiometría 1:1 (TOFA:glicerol), con lo cual se obtuvieron conversiones superiores al 90%, lo cual es de esperarse teniendo en cuenta que el agua se retira de forma continua. De la mezcla de ésteres producidos en la reacción, se busca lograr una mayor selectividad hacia la formación de mono glicéridos, ya que estos son los compuestos que presentan mejor carácter tensoactivo. Para garantizar esta condición, se ha reportado que se debe garantizar un exceso de glicerol [41] [48]. De acuerdo a las razones expuestas, se decide que el intervalo de trabajo para las relaciones molares será de 1:1 a 1:2 (TOFA:glicerol).

Por último, la presión de vacío que garantiza poder retirar el agua y posteriormente condensarla, será una variable fija, ya que el rango de trabajo de temperatura escogida garantiza que el agua siempre se evaporará. Con el equipo con el cual se cuenta para dicha tarea, es posible manejar rangos de presión pero no un valor fijo; el rango de trabajo que se garantizó en todas las corridas fue de 15-20 inHg.

## 2.4. Diseño de Experimentos

El diseño de experimentos corresponde a una metodología para diseñar una serie de pruebas que permitan caracterizar las variables explicativas o factores de mayor influencia en la variable de respuesta. Esto se hace con el fin de que llegado el caso en el que se introduzcan cambios en las variables explicativas, sea posible observar y cuantificar el cambio que esto genera en la variable de respuesta.

La metodología de superficie de respuesta (RSM por sus siglas en inglés), abarca un conjunto de técnicas matemáticas y estadísticas que permiten modelar y analizar problemas en los cuales la variable de respuesta es influenciada por diversos factores y el objetivo es optimizar dicha respuesta. El RSM emplea un esquema empírico que se fundamenta en modelos polinomiales completos de segundo orden para modelar el efecto de las variables independientes sobre la variable de respuesta. El objetivo último de la RSM es determinar las condiciones de operación óptimas del sistema o determinar una región del espacio de los factores en la que se satisfagan los requerimiento de operación [57].

Para este trabajo, el objetivo del diseño de experimentos es determinar las condiciones de temperatura, relación molar y cantidad de catalizador, que permitan la mayor conversión posible.

### 2.4.1. Diseño experimental Box-Behnken [58]

El diseño de Box-Behnken es una metodología de superficie de respuesta de tipo factorial de tres niveles que permite estimar los coeficientes de un polinomio de segundo orden. Para el caso específico del presente trabajo, el diseño consta de 3 factores ( $k=3$ ) y tres niveles ( $l=3$ ). Usando el programa Statgraphics Centurion XVI (© StatPoint Technologies), en las tablas 2-4 y 2-5 se muestra el diseño experimental realizado con la metodología expuesta.

Tabla 2-4. Definición de los factores

Factor	Límite inferior	Límite superior	Niveles		
			-1	0	1
Temperatura	110°C	130°C	110°C	120°C	130°C
Relación molar (TOFA: Polialcohol)	1:1	1:2	1:1	1:1,5	1:2
Porcentaje de catalizador ( $\frac{\text{peso catalizador}}{\text{peso TOFA}}$ )	2,5	3,5	2,50	3	3,50

Tabla 2-5. Diseño experimental Box-Beknken para el glicerol

Identificación Ensayo	Temperatura	Relación molar	Concentración de Catalizador	T (°C)	RM	Cat (%)
EG#1	0	0	0	120	1:1,5	3,0
EG#2	1	-1	0	130	1:1	3,0
EG#3	1	0	1	130	1:1,5	3,5
EG#4	1	1	0	130	1:2	3,0
EG#5	-1	-1	0	110	1:1	3,0
EG#6	0	0	0	120	1:1,5	3,0
EG#7	0	1	1	120	1:2	3,5
EG#8	0	1	-1	120	1:2	2,5
EG#9	0	-1	-1	120	1:1	2,5
EG#10	-1	0	1	110	1:1,5	3,5
EG#11	0	0	0	120	1:1,5	3,0
EG#12	-1	0	-1	110	1:1,5	2,5
EG#13	0	-1	1	120	1:1	3,5
EG#14	-1	1	0	110	1:1,5	3,0
EG#15	1	0	-1	130	1:1,5	2,5

## 2.1. Análisis de Resultados

Para determinar la variación de la concentración de TOFA, y por lo tanto la conversión, en el tiempo, en cada uno de los experimentos detallados en el anterior apartado, y con los procedimientos explicados, se realizaron las siguientes suposiciones:

- Se toma como tiempo cero, al primer tiempo en el cual se retira la primera muestra (5 minutos).
- Las fases generadas en cada muestra, son inmiscibles.
- La densidad de los compuestos de la mezcla se considera invariable en el intervalo de temperaturas trabajadas.
- La mezcla de ésteres se encuentra en la fase rica en TOFA.
- La densidad es constante e idéntica en cada fase generada en el reactor; por lo tanto se asumen volúmenes aditivos y la densidad de los ésteres producidos se asume igual a la densidad del TOFA.
- Se supone que en cada muestra la distribución másica de cada fase es proporcional a la relación molar, es decir:
  - Para la relación molar 1:1 (TOFA: glicerol) la proporción es 50% (másico) de cada fase.

- Para la relación molar 1:1,5 (TOFA: glicerol), la proporción es 40% (másico) fase oleosa y 60% (másico) fase rica en glicerol.
- Para la relación molar 1:2 (TOFA:glicerol), la proporción es 33% (másico) fase oleosa y 66% (másico) fase rica en glicerol.
- No hay cambio en la relación de los ácidos grasos que constituyen el TOFA y se toma como valor ácido inicial al promedio reportado en la Tabla 2-2.

Se calcula el peso molecular (PM) de TOFA como 288,14 gramos por mol; en el anexo B (sección 8.1) se detalla la metodología empleada para obtener este valor. En el anexo B (sección 8.2) se detalla una muestra de cálculo bajo las condiciones mencionadas. Realizado el trabajo experimental, en la Tabla 2-6 se presenta un resumen de las conversiones alcanzadas en cada caso.

**Tabla 2-6. Conversiones logradas en cada uno de los experimentos.**

Identificación	T (°C)	Relación Molar	Catalizador (%)	Conversión (%)
EG#1	120	1:1,5	3,0	61
EG#2	130	1:1	3,0	90
EG#3	130	1:1,5	3,5	94
EG#4	130	1:2	3,0	91
EG#5	110	1:1	3,0	8
EG#6	120	1:1,5	3,0	65
EG#7	120	1:2	3,5	63
EG#8	120	1:2	2,5	49
EG#9	120	1:1	2,5	46
EG#10	110	1:1,5	3,5	6
EG#11	120	1:1,5	3,0	69
EG#12	110	1:1,5	2,5	6
EG#13	120	1:1	3,5	74
EG#14	110	1:1,5	3,0	7
EG#15	130	1:1,5	2,5	61

Los ensayos identificados como EG#1, EG#6 y EG#11, se realizaron a idénticas condiciones. En promedio, se obtuvo una conversión de 82,3%, con una desviación estándar de 1,5; estos resultados permiten determinar que el procedimiento realizado presenta una repetibilidad por encima del 90%.

A continuación, se presenta un análisis de los resultados obtenidos haciendo una discretización del comportamiento de la reacción según cada variable independiente. Finalmente se realiza un análisis del peso de cada una de dichas variables sobre la conversión haciendo uso de herramientas estadísticas.

### 2.1.1. Efecto de la temperatura

La esterificación de TOFA y glicerol es una reacción endotérmica, por lo tanto el aumento de la temperatura genera una mayor constante en el equilibrio y a su vez un aumento en el desplazamiento de la reacción hacia los productos. La temperatura juega otro papel importante desde el punto de vista de la miscibilidad de los reactivos, ya que el glicerol y el TOFA son altamente inmiscibles [47]. A una mayor temperatura, la solubilidad de los reactivos y la transferencia de masa entre las dos fases aumentan. La agitación, la cual fue alta y turbulenta, disminuye los problemas difusionales entre los reactivos y favorece la transmisión de energía cinética al volumen global que esta reaccionado, aumentando la probabilidad de reacción.

En la figura 2-3 se presentan el efecto que tiene el cambio de la temperatura sobre la concentración de TOFA. Con el fin de que los datos fueran comparables es necesario que solo la variable temperatura fuera diferente y las demás constantes, para tal fin se graficaron las corridas EG#2 y EG#5 realizadas a diferentes temperaturas, pero a iguales condiciones de relación molar (1:1) y porcentaje de catalizador (3%).

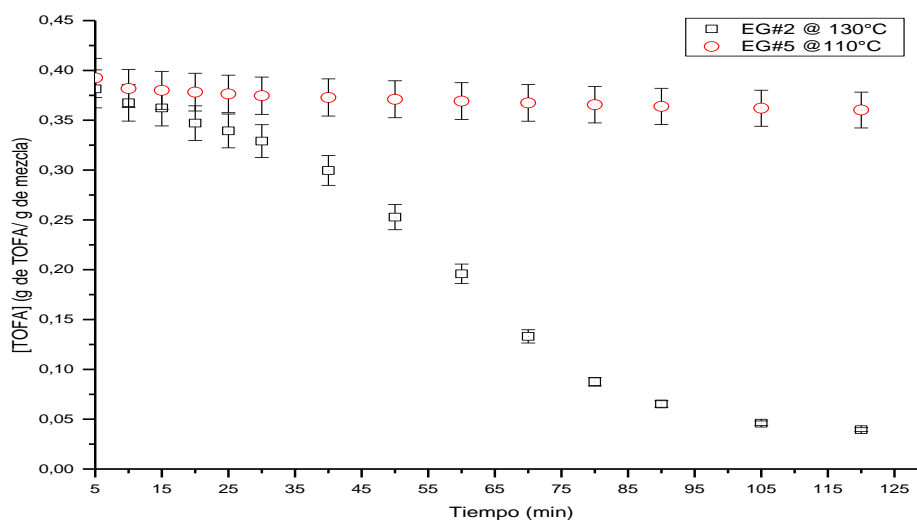


Figura 2-3 Efecto de la temperatura en la concentración de TOFA

Como era de esperarse, el aumento de la temperatura modifica de manera sustancial la conversión, obteniendo un valor de 95% a 130°C y 52% a 110°C, lo cual corresponde a una diferencia del 45%. El comportamiento de la conversión a lo largo del tiempo a 110°C, permite visualizar un comportamiento casi constante de la concentración. A 130°C se evidencia un comportamiento decreciente de la concentración, observando un cambio en



la velocidad de reacción a partir del minuto 90 (90% de conversión), después del cual la velocidad desciende hasta mantenerse casi constante la concentración.

### 2.1.2. Efecto de la relación molar

Teniendo presente el efecto de la temperatura detallado en el anterior apartado, se decide realizar un análisis comparativo del efecto de la relación molar a diferentes temperaturas. Para tal fin se escogieron las corridas EG#2 y EG#4 realizadas a 130°C y las corridas EG#8 y EG#9 realizadas a 120°C, a diferentes relaciones molares pero igual porcentaje catalizador, para cada temperatura. En las figuras 2-4 y 2-5 se muestran los resultados del seguimiento de dichas reacciones a lo largo del tiempo de reacción.

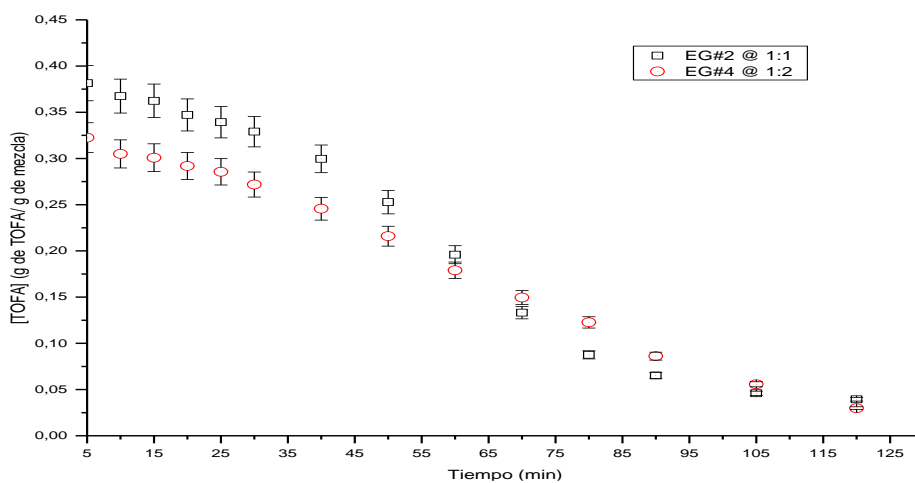


Figura 2-4. Efecto de la relación molar sobre la concentración de TOFA a 130°C

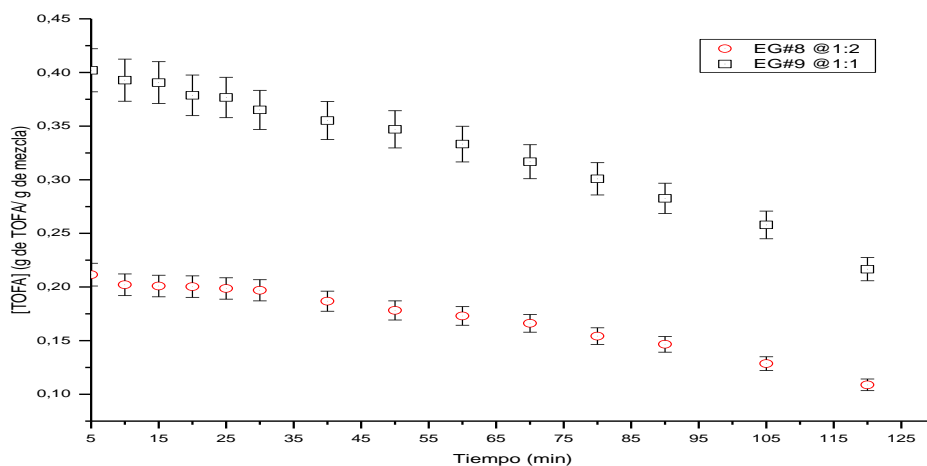


Figura 2-5. Efecto de la relación molar sobre la concentración de TOFA a 120°C

El efecto de la temperatura sobre la conversión es una vez más notable, teniendo diferencias de 30% en la conversión entre las dos temperaturas presentadas. En lo que se refiere a la relación molar, se observa una ligera mayor conversión, a mayores relaciones molares, diferencia que no es comparable al efecto de la temperatura. De esta forma, para la temperatura de 120 °C se obtiene la mayor conversión, a la mayor relación molar trabajada, con una diferencia de 11% entre los dos ensayos presentados. Para la temperatura de 130°C, se obtiene el mismo comportamiento pero con una diferencia entre las conversiones de 0,4% entre los ensayos presentados. El efecto de una mayor conversión a mayores relaciones molares, se ve justificada por el mayor exceso de uno de los reactivos que promueve el desplazamiento del equilibrio hacia lo productos.

Respecto al comportamiento de la conversión a lo largo del tiempo, es decir la velocidad de reacción, se observa que al trabajar a mayores relaciones molares se inicia desde un valor de concentración más bajo, pero es contrarrestado en la medida que pasa el tiempo de reacción, al punto de casi igualar a las conversiones logradas a relaciones molares menores e igual temperatura.

### **2.1.3. Efecto del porcentaje de catalizador**

Para realizar el análisis de esta variable se comparan los ensayos EG#3 y EG#15 (figura 2-6), los cuales se realizaron a iguales condiciones de temperatura y relación molar, pero a valores diferentes del porcentaje de catalizador. Se observa que durante los primeros 30 minutos de reacción, el comportamiento es similar para los dos ensayos. Después de este tiempo, se observa un marcado cambio en la pendiente, de forma que el ensayo con mayor porcentaje de catalizador, presenta una mayor velocidad de reacción y permite lograr una mayor conversión.

La conversión lograda a 2,5% de catalizador fue de 82%, y a 3,5% fue de 97%, lo cual corresponde a un diferencia del 15%. Comparado con las anteriores variables analizadas, el porcentaje de catalizador tiene un mayor efecto sobre la conversión, respecto a la relación molar, pero mucho menor en comparación con la temperatura. El efecto del catalizador se centra en disminuir la energía de activación, favoreciendo la velocidad de la reacción, por lo tanto, es de esperar, que a una mayor concentración del mismo se puedan obtener mayores conversiones. Aun así, es necesario recordar que aumentar el porcentaje de catalizador por encima del 3,5% respecto a la masa de TOFA, no es recomendable, ya que

se favorece reacciones colaterales, como pueden ser la polimerización, isomerización y deshidratación de alcoholes.

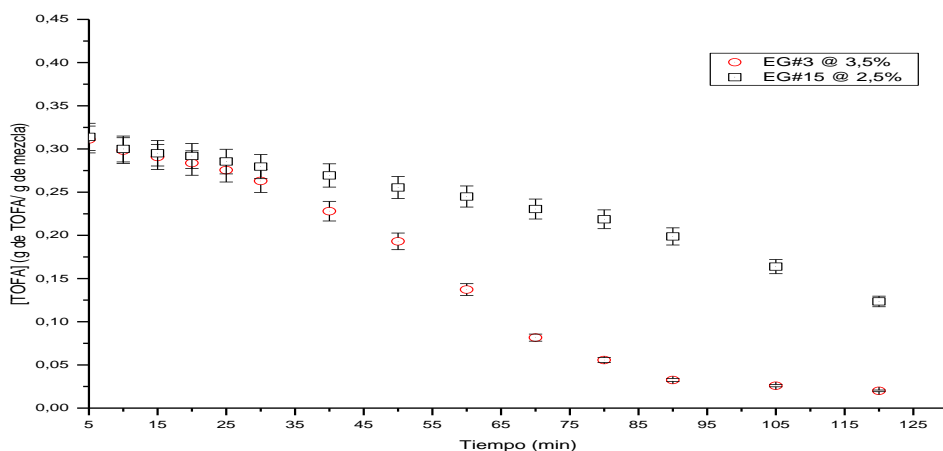


Figura 2-6. Efecto de porcentaje de catalizador sobre la concentración de TOFA a 130°C

### 2.1.4. Análisis Estadístico

En los anteriores apartados se presentó un análisis cualitativo del efecto que tiene las variables independientes sobre la variable de respuesta de acuerdo al diseño de experimentos. A continuación se muestra un análisis estadístico realizado, que permite cuantificar el peso que tiene cada variable independiente sobre la variable de respuesta y de esta forma soportar los análisis anteriormente presentados.

El porcentaje de conversión se ajustó a un modelo cuadrático el cual aplica una regresión que incluye el efecto de cada variable independiente, al igual que el efecto de la combinación de las mismas. Este modelo se resume en la ecuación 2-1 donde T, RM y %C corresponden a las variables independientes temperatura, relación molar y porcentaje de catalizador; los demás valores son los coeficientes del ajuste de la regresión.

$$\begin{aligned}
 y_j = & Z + A * T + B * RM + C * \%C + AA * T^2 \\
 & + AB * T * RM + AC * T * \%C \\
 & + BB * RM^2 + BC * RM * \%C \\
 & + CC * \%C^2
 \end{aligned}$$

**Ecuación 2-1**

Realizada la regresión con la ayuda del software, se presentan los valores de los coeficientes de la ecuación 2-1 en la tabla 2-7. En la tabla 2-8 se presenta distintos

indicadores que permiten cuantificar el ajuste del modelo a la realidad. Según el modelo, el ajuste es del 97,04% de forma que se puede inferir que las variables independientes detalladas en el modelo describen con un alto porcentaje de confiabilidad la naturaleza del mismo. Esta afirmación esta argumenta también con el error estándar el cual es de  $2 \times 10^{-4}$ , lo notablemente bajo como para confirmar el ajuste del modelo.

Por último se presenta el resultado del test de Durbin-Watson que evalúa la existencia de auto correlación en la regresión, es decir, evalúa la aleatoriedad de los valores obtenidos respecto a las variables independientes. En el caso de que exista una dependencia o conexión entre los valores y las variables independientes, no se cumpliría con las condiciones del modelo (normalidad, homogeneidad de varianzas, independencia de los datos) y por lo tanto la regresión no sería válida. Para el caso específico del modelo estadístico implementado, el test indica que no existe auto correlación con un nivel de significancia de 5%, es decir, los datos pueden ser modelados.

Para determinar el peso que tiene cada variable independiente sobre la conversión se presenta en la tabla 2-9 el análisis de varianza para los resultados experimentales obtenidos. Este análisis muestra que el error total del experimento aporta una mínima variabilidad en comparación con la variable que tiene mayor incidencia que en este caso es la temperatura. El análisis de varianza para un nivel de confianza del 95% muestra que la temperatura y su valor cuadrático son las variables que presentan una significancia estadística sobre la conversión.

**Tabla 2-7. Valores de los coeficientes del modelo estadístico**

<b>Variable independiente</b>	<b>Coficiente</b>	<b>Valor</b>
<b>Constante</b>	Z	$6 \times 10^{-4}$
<b>T</b>	A	$1,65 \times 10^{-3}$
<b>RM</b>	B	$1,25 \times 10^{-4}$
<b>%C</b>	C	$1,75 \times 10^{-4}$
<b>T<sup>2</sup></b>	AA	$5 \times 10^{-4}$
<b>T*RM</b>	AB	$2,5 \times 10^{-4}$
<b>T*%C</b>	AC	$-5 \times 10^{-5}$
<b>RM<sup>2</sup></b>	BB	$8,5 \times 10^{-4}$
<b>RM*%C</b>	BC	$7 \times 10^{-4}$
<b>%C<sup>2</sup></b>	CC	$2,5 \times 10^{-4}$

Para tener una mejor apreciación de los resultados anteriormente mencionados se presenta las figuras 2-7 y 2-8.

Tabla 2-8. Ajuste del modelo estadístico

Variable de respuesta	Conversión
<b>Variabes independientes</b>	Temperatura Relación molar % de Catalizador
<b>R2</b>	97,04
<b>Error estándar</b>	$2 \times 10^{-4}$
<b>Durbin-watson</b>	1,96 (P=0,6264)

Tabla 2-9. Análisis de Varianza para conversión

Fuente	Suma de Cuadrados	Razón-F	Valor-P
<b>A:Temperatura</b>	$5,45 \times 10^{-6}$	128,12	0,0001
<b>B:Relación molar</b>	$3,13 \times 10^{-8}$	0,74	0,4303
<b>C:Catalizador</b>	$6,13 \times 10^{-8}$	1,44	0,2837
<b>AA</b>	$2,31 \times 10^{-7}$	5,43	0,0672
<b>AB</b>	$6,25 \times 10^{-8}$	1,47	0,2794
<b>AC</b>	$2,50 \times 10^{-9}$	0,06	0,818
<b>BB</b>	$6,67 \times 10^{-7}$	15,69	0,0107
<b>BC</b>	$4,90 \times 10^{-7}$	11,53	0,0193
<b>CC</b>	$5,77 \times 10^{-8}$	1,36	0,2965
<b>Error total</b>	$2,13 \times 10^{-7}$		

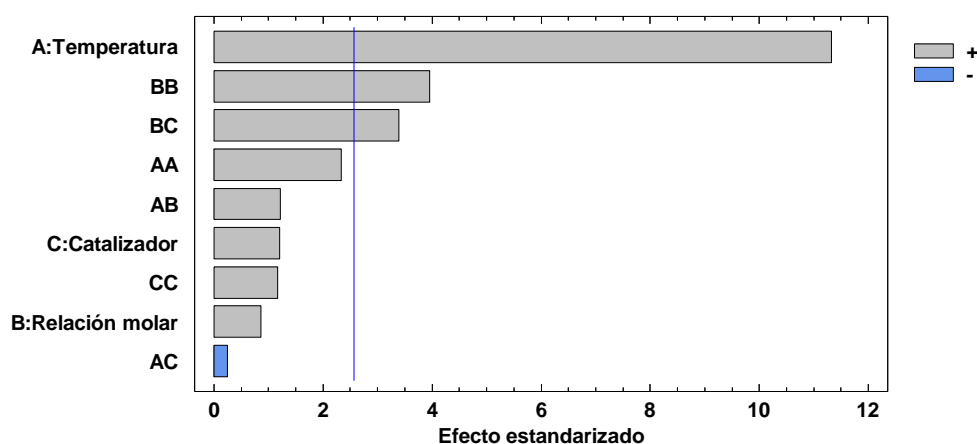


Figura 2-7. Diagrama de Pareto Estandarizada para la velocidad inicial de reacción

El diagrama de Pareto (figura 2-7) representa la influencia de cada variable independiente sobre la conversión en orden decreciente. De esta forma podemos ver que la temperatura

y su valor cuadrático son las únicas variables que superan el valor crítico de la prueba de Fisher para un 95% de confiabilidad (línea vertical azul), lo cual indica que dichas variables afectan significativamente sobre la conversión. Este diagrama también permite identificar el efecto que tiene sobre la conversión las variables independientes. Las variables con barras grises significa que un aumento en su valor tendrá un efecto positivo en la variable de respuesta; caso contrario se presenta con las variables con barras azules, un aumento en dichas variables significaría un disminución en la conversión. Limitando el análisis a las variables individuales, un aumento en la temperatura y en el porcentaje de catalizador significaría un aumento en la conversión, mientras que un aumento en la relación molar causaría una disminución.

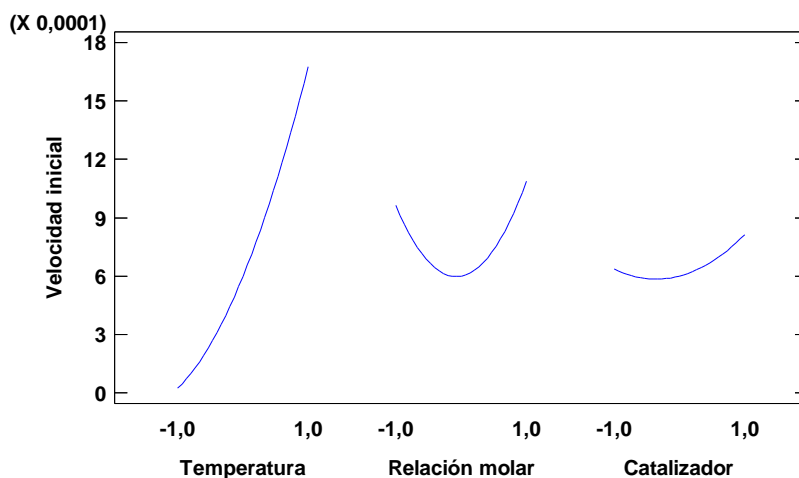


Figura 2-8. Grafica de efectos principales para la velocidad inicial de reacción

La figura 2-8 representa el peso que tiene un cambio en el valor de la variable independiente sobre la conversión. Este gráfico permite confirmar que es la temperatura la variable que afecta positiva y significativamente la conversión. El porcentaje de catalizador tiene un efecto positivo y la relación molar un efecto negativo pero con un peso insignificante en comparación con la temperatura.

## 2.2. Caracterización de los productos de la esterificación

Para evaluar las características del tensoactivo obtenido, se realiza una serie de pruebas para identificar las propiedades físicas de los productos de la esterificación y determinan sus propiedades como agentes modificadores de la tensión superficial. Para estas pruebas

se escogieron los ensayos en que se lograron las mayores conversiones, y por lo tanto la mayor concentración de ésteres.

### 2.2.1. Punto de ebullición

Se realizó la determinación del punto de ebullición basándose en la norma OECD 103. Se utilizó el método capilar para el cual se utiliza un tubo de Thiele y un termómetro con bulbo de mercurio. El procedimiento para determinar el punto de ebullición, consiste en introducir un capilar de vidrio con un extremo sellado con la muestra y calentar el aceite térmico introducido en el tubo de thiele con una rampa de calentamiento de 3K/min. Se reportan las temperaturas a la cual se aprecie un flujo continuo de burbujas saliendo del capilar

Para la prueba se utilizó una muestra de la fase orgánica (mezcla de ésteres) neutralizada de la corrida EG#15 (82% de conversión). Los resultados se detallan en la tabla 3-5, los cuales se obtuvieron a presión atmosférica, 560 mmHg.

Tabla 2-10. Intervalos de ebullición identificados

Punto	Temperatura (°C)
1	198
2	219
3	302

Se obtuvieron varias temperaturas de ebullición indicando la presencia de más de un compuesto en la muestra, situación que es de esperarse ya que el efluente del reactor corresponde a una mezcla de ésteres y ácidos grasos que no reaccionaron. Se lograron identificar solo tres compuestos debido a las limitaciones del aceite térmico, el cual se comenzó a descomponer después de 330°C y finalmente alcanzó su punto de ebullición a 380°C. Teniendo presente que la temperatura de ebullición de los monoglicéridos de los ácidos grasos del TOFA a presión atmosférica es superior a los 400°C, es posible inferir que los compuestos identificados corresponden a los ácidos grasos de TOFA que no reaccionaron.

### 2.2.2. Contenido de agua

La determinación del contenido de agua se realizó por el método de Karl Fisher y de acuerdo con la norma AOCS Ca 2e-84. El procedimiento fue llevado a cabo usando un titulador automático; en el anexo A se detalla el método utilizado.

Para la prueba se utilizó, la muestra de la fase orgánica (mezcla de ésteres) de la corrida EG#15 neutralizada. La prueba se realizó por duplicado obteniendo en promedio un 0,44% de contenido de agua en masa. Este porcentaje obtenido se considera como trazas y demuestra que el montaje usado para retirar el contenido de agua es efectivo.

### 2.2.3. Índice de yodo

La determinación del índice de yodo es una medida de las insaturaciones que posee una grasa o aceite, y se define como los gramos de yodo absorbidos por cada 10 gramos de grasa. La prueba se realizó siguiendo lo establecido en la norma NTC 283; el procedimiento se detalla en el anexo A.

La prueba se realizó a las fases orgánicas (mezclas de ésteres) neutralizada de las corridas EG#3 y EG#5 (97 y 52% de conversión, respectivamente). Para la muestra EG#3 se obtuvo como resultado 126,21 gramos de yodo por gramo de muestra, y para EG#5 117,17 gramos de yodo por gramo de muestra. La diferencia en los dos índices de yodo es mínima y evidencia que el número de insaturaciones es constante, es decir, los dobles enlaces presentes en los ácidos grasos de TOFA no desaparecen, ni se forman nuevos durante la reacción, sin importar la conversión.

### 2.2.4. Contenido de $\alpha$ -monoglicéridos

El procedimiento para determinar el contenido de  $\alpha$ -monoglicéridos se realizó de acuerdo con la NTC 5918, la cual se basa en la oxidación de los iones hidroxilos adyacentes por la reacción con el ácido periódico, es por esta razón que este método no determina los  $\beta$ -monoglicéridos. En el anexo A se detalla el procedimiento.

La prueba se realizó a las fases orgánicas (mezclas de ésteres) de las corridas EG#3 y EG#5. El contenido de  $\alpha$ -monoglicéridos fue 7,64% y 7,25% para la EG#3 y EG#5 respectivamente, lo cual permite concluir que sin importar la conversión, el contenido de  $\alpha$ -monoglicéridos es el mismo; estos resultados permiten inferir que la estructura de los demás ésteres del efluente de la reacción corresponde a di-glicéridos y triglicéridos. Respecto a la selectividad de la esterificación hacia los monoglicéridos, se puede igualmente inferir que a las condiciones escogidas, no hay una alta selectividad hacia estos compuestos.



### 2.2.5. Tensión superficial y concentración micelar crítica

Los tensoactivos son agentes que modifican la tensión superficial entre dos fases. El comportamiento de la tensión superficial en función de la concentración puede tener un comportamiento como el mostrado en la figura 2-9, en el cual la tensión superficial disminuye linealmente hasta la concentración micelar crítica (CMC) a partir de la cual, la tensión superficial se mantiene constante.

A medida que aumenta la concentración de tensoactivo, la superficie de la fase acuosa se satura de tensoactivo y éste empieza a disolverse en el seno del líquido y la tensión superficial permanece constante; este punto es llamado concentración micelar crítica. A partir de este punto, cualquier adición de tensoactivo resulta en la formación de agregados llamados micelas [59]. Se realizaron experimentos variando la concentración de tensoactivo en agua para obtener valores que permitieran generar una gráfica como la Figura 2-9

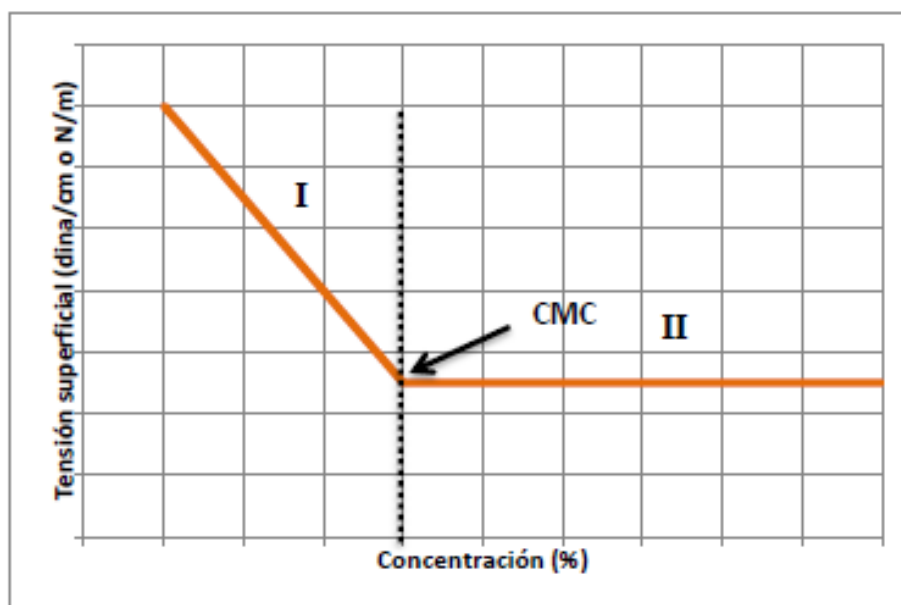


Figura 2-9. Comportamiento de la tensión superficial en función de la concentración de tensoactivo [59]

Al tener las ecuaciones de la recta para cada sección (I y II) éstas se pudieron igualar para despejar el valor de 'x' y obtener la concentración micelar crítica; en el anexo A se detalla el procedimiento. Para esta prueba se utilizó la fase orgánica (mezcla de ésteres) neutralizada de la corrida EG#3 (97% de conversión).

Las tablas 2-11 y 2-12 resumen las condiciones y resultados obtenidos. La figura 2-10 detalla el cambio de la tensión superficial en función de la concentración del producto obtenido; la línea roja corresponde a la tensión superficial del agua.

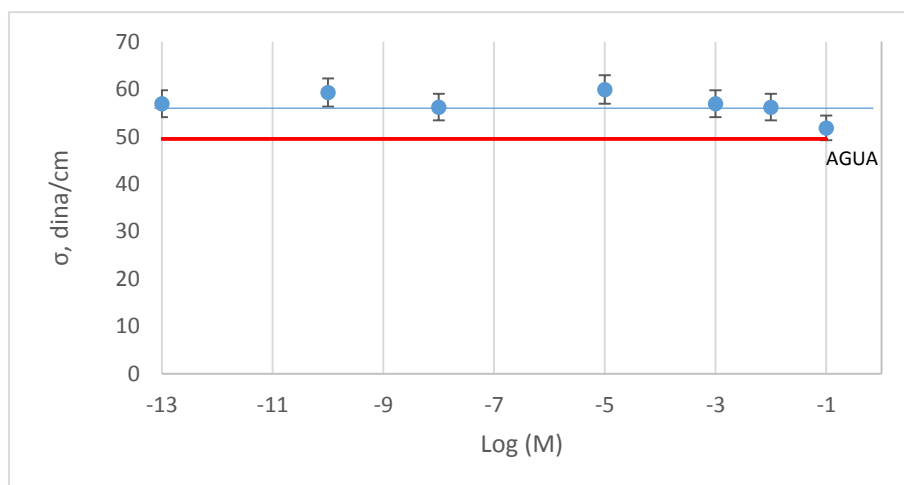
**Tabla 2-11. Condiciones para la prueba de tensión superficial**

Densidad, g/mL	0,99
Radio del capilar, cm	0,0279
Gravedad, cm/s <sup>2</sup>	980
Temperatura, °C	25

Al hallar la tensión superficial se observa que no existen dos comportamientos en función de la concentración, como lo presenta la figura 2-9. Por este motivo no es posible calcular la concentración micelar crítica. Aun así, cabe notar que sin importar la concentración del tensoactivo, se produce un aumento de la tensión superficial en comparación con el agua, lo cual nos permite concluir que la mezcla de ésteres obtenida tiene propiedades de agentes modificadores de la tensión superficial.

**Tabla 2-12. Resultados de la determinación de la tensión superficial**

Dilución	Concentración, mol/L	Log M	$\Delta h$ , cm	$\sigma$ , dina/cm
Agua	-	-	3,65	49,5
7	$1 \times 10^{-13}$	-13	4,20	56,9
6	$1 \times 10^{-10}$	-10	4,43	59,3
5	$1 \times 10^{-8}$	-8	4,15	56,2
4	$1 \times 10^{-5}$	-5	4,38	59,9
3	$1 \times 10^{-3}$	-3	4,20	56,9
2	$1 \times 10^{-2}$	-2	4,18	56,2
1	$1 \times 10^{-1}$	-1	3,85	51,8



**Figura 2-10. Determinación de la concentración micelar crítica**

### 3. Aproximación cinética para la esterificación de TOFA y glicerol

En el presente capítulo se presenta una propuesta para determinar el modelo cinético que representa la reacción de TOFA y glicerol a las condiciones descritas. Este modelo es complementado con un análisis de las cromatografías obtenidas mediante una técnica de HPLC diseñada para este trabajo.

#### 3.1. Modelo cinético

Varios autores sugieren que el mecanismo de reacción de ácidos grasos libres con glicerol, se puede modelar como tres reacciones independientes consecutivas, en la primera se forma los monoglicéridos, seguido por la formación de los diglicéridos y finalmente la formación de los triglicéridos [42] [41]. En la figura 3-1 se presenta un esquema de dicha reacción, en la cual R puede corresponder al ácido oleico, linoléico o una combinación de los dos.

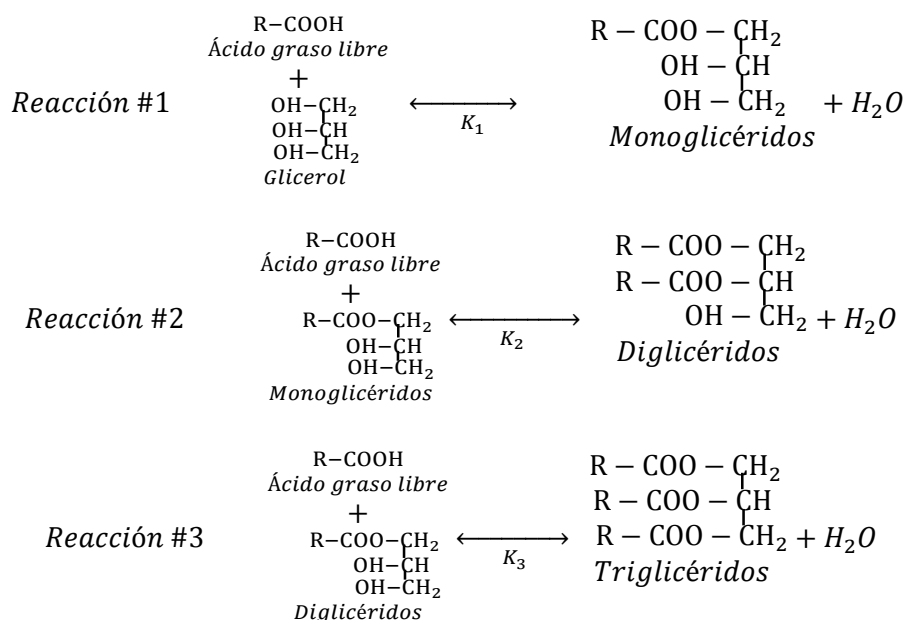


Figura 3-1. Reacción de esterificación entre ácidos grasos libres y glicerol

En la tabla 3-1, se presentan los resultados de una primera aproximación para obtener un modelo cinético usando el método integral, el cual es el más sencillo y consiste en suponer el orden de reacción, y por prueba y error determinarlo. Para esta metodología se supone que la velocidad de reacción no es dependiente de la concentración de glicerol y no hay equilibrio, como se detalla a continuación:

$$r_{TOFA} = -\frac{dC_{TOFA}}{dt} = k * (\%catalizador) * C_{TOFA}^n$$

Donde  $n$  corresponde al orden de reacción.

**Tabla 3-1. Resultados modelo cinético método integral**

Corrida	T (°C)	Conversión	Orden cero		Orden 1		Orden 2	
			K	R	k	R	k	R
EG#5	110	52,3%	2,00x10 <sup>-4</sup>	0,87	6,00x10 <sup>-4</sup>	0,88	1,60x10 <sup>-3</sup>	0,89
EG#10	110	63,0%	9,00x10 <sup>-5</sup>	0,82	3,00x10 <sup>-4</sup>	0,73	1,00x10 <sup>-3</sup>	0,98
EG#12	110	65,1%	9,00x10 <sup>-5</sup>	0,73	4,00x10 <sup>-4</sup>	0,74	1,50x10 <sup>-3</sup>	0,75
EG#14	110	70,8%	8,00x10 <sup>-5</sup>	0,79	4,00x10 <sup>-4</sup>	0,80	2,50x10 <sup>-3</sup>	0,81
EG#1	120	82,0%	1,50x10 <sup>-3</sup>	0,97	6,80x10 <sup>-3</sup>	0,91	3,31x10 <sup>-2</sup>	0,82
EG#6	120	85,1%	1,50x10 <sup>-3</sup>	0,94	7,60x10 <sup>-3</sup>	0,86	4,19x10 <sup>-2</sup>	0,75
EG#7	120	85,6%	1,20x10 <sup>-3</sup>	0,98	7,50x10 <sup>-3</sup>	0,93	5,08x10 <sup>-2</sup>	0,85
EG#8	120	82,1%	8,00x10 <sup>-4</sup>	0,98	5,10x10 <sup>-3</sup>	0,95	3,28x10 <sup>-2</sup>	0,90
EG#9	120	71,3%	1,50x10 <sup>-3</sup>	0,98	4,80x10 <sup>-3</sup>	0,95	1,56x10 <sup>-2</sup>	0,91
EG#11	120	87,1%	1,50x10 <sup>-3</sup>	0,91	8,20x10 <sup>-3</sup>	0,92	4,95x10 <sup>-2</sup>	0,70
EG#13	120	87,5%	2,00x10 <sup>-3</sup>	0,82	8,70x10 <sup>-3</sup>	0,71	4,39x10 <sup>-2</sup>	0,58
EG#2	130	94,8%	3,50x10 <sup>-3</sup>	0,96	2,19x10 <sup>-2</sup>	0,95	1,91x10 <sup>-1</sup>	0,85
EG#3	130	97,0%	3,00x10 <sup>-3</sup>	0,95	2,65x10 <sup>-2</sup>	0,95	3,79x10 <sup>-1</sup>	0,83
EG#4	130	95,1%	2,70x10 <sup>-3</sup>	0,99	1,89x10 <sup>-2</sup>	0,92	1,90x10 <sup>-1</sup>	0,69
EG#15	130	82%	1,50x10 <sup>-3</sup>	0,97	6,80x10 <sup>-3</sup>	0,91	3,31x10 <sup>-2</sup>	0,82

En el anexo B (sección 8.3) se encuentra una base de cálculo usando esta metodología. Los resultados de esta primera aproximación, muestran que la reacción presenta dos comportamientos, el primero de orden 2 para la temperatura de 110°C, y de orden cero para las demás temperaturas. Este comportamiento descrito por estos resultados, no son coherentes con los análisis presentados en el capítulo dos (sección 2.1) respecto al efecto que tiene la relación molar, además las correlaciones obtenidas no permiten dar una alta fiabilidad del modelo.

Ante los resultados obtenidos con el método integral, se realizó un análisis estadístico para determinar el modelo cinético, en función de las velocidades iniciales de reacción. Bajo esta premisa se realizan las siguientes suposiciones:

- El ácido oleico y linoléico, componentes de TOFA, reacción de forma simultánea.
- Al retirar el agua formada durante la reacción de forma inmediata, se asume que no sucede la reacción de hidrólisis, es decir, no hay equilibrio.
- Al considerar exclusivamente las velocidades iniciales de reacción, sólo está teniendo presente la primera reacción, la formación de monoglicéridos.
- Se toma como tiempo cero, al primer tiempo en el cual se retira la primera muestra (5 minutos).
- La velocidad de reacción se describe como una ecuación no lineal:

$$r_{TOFA} = -\frac{dC_{TOFA}}{dt} = k * (\%catalizador) * C_{TOFA}^n * C_{Glicerol}^m$$

Donde k se calcula según la ecuación de Arrhenius

$$k = A * \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right)$$

En el anexo B (sección 8.4) se detalla una muestra de cálculo para la obtención de las velocidades iniciales de cada ensayo. En la tabla 3-2 se presentan los resultados de las velocidades iniciales.

**Tabla 3-2. Velocidades iniciales para cada ensayo**

Corrida	-dCa/dt inicial	Conversión	[TOFA] inicial	[Glicerol] inicial
EG#1	1,40E-03	0,82	0,31	0,70
EG#2	2,10E-03	0,95	0,38	0,37
EG#3	1,70E-03	0,97	0,31	0,70
EG#4	2,40E-03	0,95	0,32	0,89
EG#5	4,00E-04	0,52	0,39	0,36
EG#6	5,00E-04	0,85	0,29	0,72
EG#7	1,70E-03	0,86	0,23	0,98
EG#8	8,00E-04	0,82	0,21	1,00
EG#9	1,30E-03	0,71	0,40	0,35
EG#10	4,00E-04	0,63	0,26	0,75
EG#11	7,00E-04	0,87	0,28	0,73
EG#12	2,00E-04	0,65	0,25	0,76
EG#13	8,00E-04	0,88	0,37	0,39
EG#14	2,00E-04	0,71	0,19	1,02
EG#15	1,60E-03	0,82	0,31	0,70

Es de resaltar que, para todos los ensayos, se observa una tendencia lineal del cambio de la concentración, durante los primeros 25 minutos de reacción; esto se corrobora con correlaciones de las regresiones lineales superiores a 0,9. En la tabla 3-3 se presentan los resultados de los parámetros de la correlación no lineal, de la ecuación de velocidad de reacción planteada, utilizando el método de Marquardt. La correlación de esta aproximación es de sólo el 32%, lo cual quiere decir que el modelo cinético planteado no ajusta los datos experimentales.

**Tabla 3-3. Parámetros de la regresión no lineal del modelo cinético para todos los ensayos**

Parámetro	Estimado	Error Estándar	Intervalo Confianza 95%	
		Asintótico	Inferior	Superior
<b>A</b>	0,776	0,117	0,517	1,033
<b>E</b>	363,887	1,57E-11	-363,887	-363,887
<b>n</b>	2,274	4,76E-07	2,274	2,274
<b>m</b>	1,0758	9,50E-07	1,076	1,076
R-Cuadrada = 32,71 %				

Bajo las observaciones hechas con el método integral, se realiza una segunda regresión del modelo sin tener en cuenta los resultados obtenidos a la temperatura de 110°C; en la tabla 3-4 se presentan los resultados de los parámetros obtenidos. La correlación lograda es del 47%, si bien mejora un poco, el modelo bajo las condiciones planteadas sigue sin ser una buena aproximación para los datos experimentales obtenidos.

**Tabla 3-4. Parámetros de la regresión no lineal del modelo cinético para los ensayos @ 120 y 130°C**

Parámetro	Estimado	Error Estándar	Intervalo Confianza a 95%	
		Asintótico	Inferior	Superior
<b>A</b>	3,290	0,387	2,295	4,285
<b>E</b>	2333,740	9,26E-12	2333,74	2333,74
<b>n</b>	2,566	3,85E-07	2,566	2,566
<b>m</b>	1,149	9,11E-07	1,149	1,149
R-Cuadrada = 45,62%				

Con los resultados obtenidos, y bajo las limitaciones del trabajo experimental realizado, no es posible presentar un modelo cinético confiable para la esterificación de TOFA y glicerol, bajo las suposiciones planteadas. Se evidencia que la temperatura causa una modificación del mecanismo de reacción, por lo cual no es posible presentar un solo modelo que

correlacione todos los datos experimentales obtenidos con la metodología planteada en este trabajo.

### 3.2. Técnica de Cromatografía de HPLC

Con el fin de cuantificar los productos obtenidos de la esterificación se diseñó una técnica de cromatografía en HPLC, en el anexo 9 se presentan los detalles del diseño. Con esta técnica, a las condiciones en que se pasaron las muestras en el equipo, los picos del glicerol son muy pequeños respecto a los demás, debido a su baja concentración, siendo imposible detallarlos a la escala manejada para los demás compuestos. En la figura 3-3 se presentan el seguimiento en el tiempo de la reacción para el ensayo EG#3 para la fase oleosa, en la cual se logró una conversión del 97%. Realizando un comparación con la bibliografía, en la cual usaron una columna, detector y solvente similar [61] [62] [63], se puede inferir que los pico A, D y E, corresponde a la mezcla de monoglicéridos, diglicéridos y triglicéridos respectivamente; el pico B corresponde a la fracción de insaponificables que contiene TOFA; la región denominada como C corresponde a la mezcla de ácidos grasos.

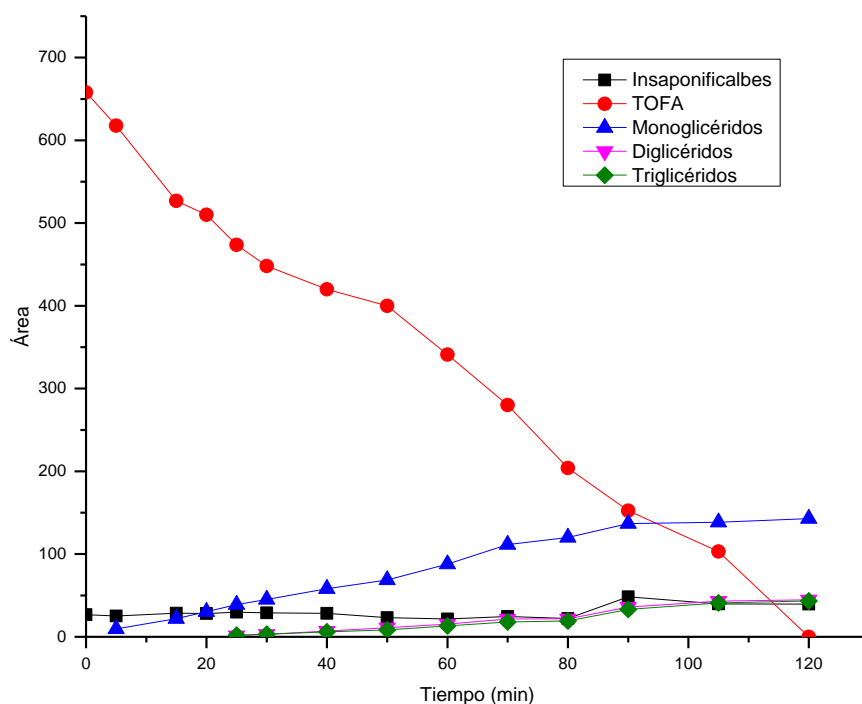


Figura 3-2. Cambio del área en el tiempo de los picos para el ensayo EG#3.

En la figura 3-2 se realiza un análisis de las áreas de los picos identificados, en el tiempo. El área de los insaponificables se mantiene constante. Los monoglicéridos se pueden

observar desde el inicio de la reacción, mientras que los diglicéridos y triglicéridos sólo se pueden observar después del minuto 20 de reacción. Los picos correspondientes a TOFA, disminuyen en su área hasta ser cero al finalizar la reacción, lo cual es de esperarse teniendo en cuenta que en este ensayo se logró una conversión del 97%. Este comportamiento en las áreas de reactivos y productos, permite corroborar el mecanismo de reacción presentado en la figura 3-1, en el cual, primero sucede la reacción de formación de monoglicéridos y a continuación inician la reacción de formación de di y triglicéridos; estas dos últimas inician casi de forma simultánea.

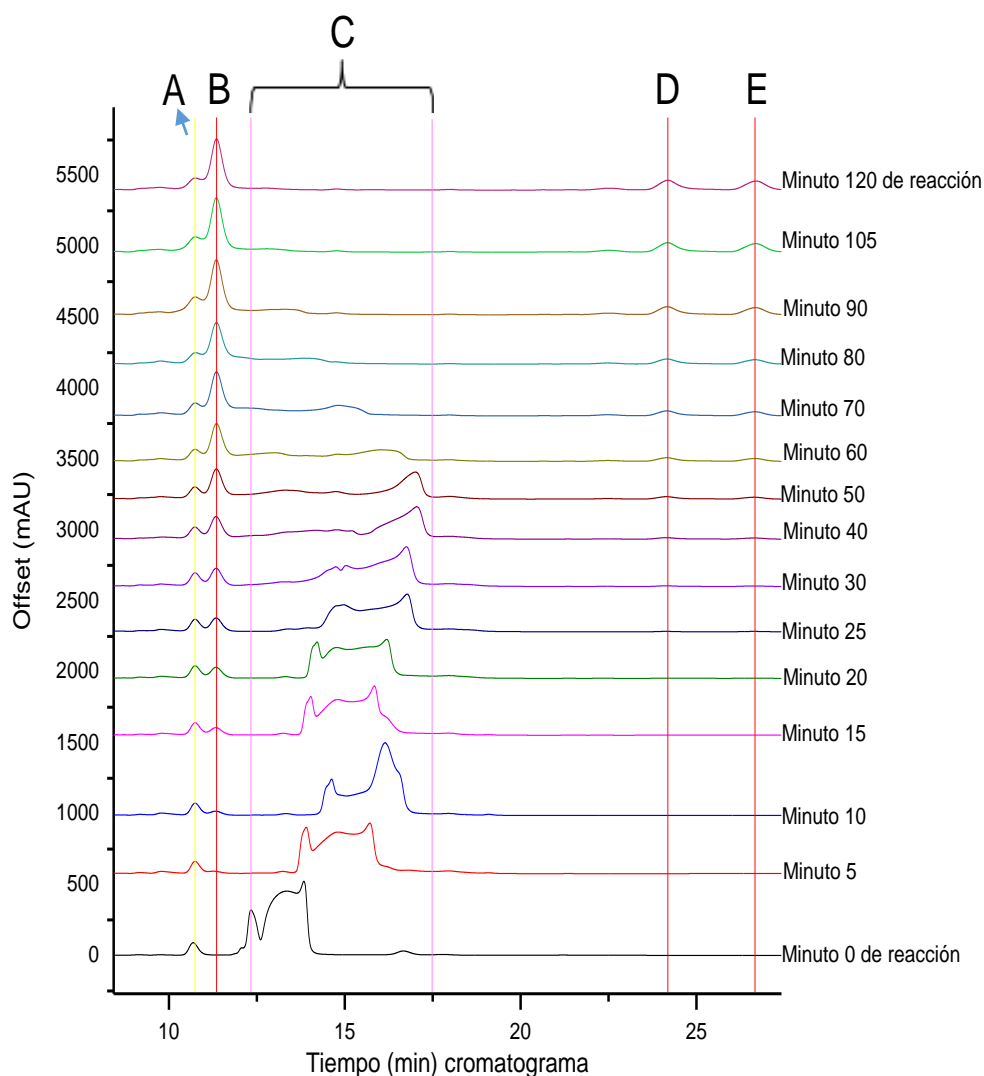


Figura 3-3. Seguimiento de la reacción por medio de HPLC, ensayo EG#3.



## 4. Estrategias de separación de los productos de la esterificación

En el presente capítulo se presentan varias estrategias para realizar la separación de los productos de la esterificación. La mezcla de los productos incluye los reactivos que no reaccionaron, TOFA y glicerol, y los ésteres obtenidos, los cuales serán una mezcla entre mono, di y triglicéridos del ácido oleico, linoléico y linolénico. Para evaluar las estrategias de separación se utilizó como herramienta de simulación el software Aspen Plus<sup>®</sup> de Aspentech versión 7.3.

### 4.1. Simulación del proceso

#### 4.1.1. Equilibrio de fases

Para la simulación se decidió utilizar el modelo termodinámico UNIQUAC que supone la idealidad para la fase vapor y coeficientes de actividad para la fase líquida. La escogencia de dicho modelo se basó en la revisión bibliográfica que muestra como es usado comúnmente para procesos de esterificación [64] [65].

Debido a que la mayoría de los ésteres no se encuentran en la base de datos del simulador fue necesario incluirlos usando el método de contribución de grupos de Marrero-Gani [66]. Este método se basa en la sumatoria de las contribuciones de los diferentes grupos funcionales de cada compuesto para poder realizar el cálculo de las propiedades químicas. Las ecuaciones 4-1 a 4-4 detallan el modelo matemático para el cálculo de las propiedades escogidas, las cuales fueron, temperatura de ebullición, energía libre de Gibbs, energía de formación estándar y calor de vaporización.

$$\exp(T_b/T_{bi}) = \sum_j N_i T_{bi}$$

Ecuación 4-1

$$G_f - G_{f0} = \sum_j N_i G_{fi}$$

Ecuación 4-2

$$H_f - H_{f0} = \sum_j N_i H_{fi} \quad \text{Ecuación 4-3}$$

$$H_v - H_{v0} = \sum_j N_i H_{vi} \quad \text{Ecuación 4-4}$$

En las anteriores ecuaciones los valores  $T_{bi}$ ,  $G_{f0}$ ,  $H_{f0}$  y  $H_{v0}$  son constantes determinadas por los autores del método y se reporta en la tabla 4-1.

**Tabla 4-1. Valores de las constantes para el método de Marrero-Gani [66]**

Constante	Valor	Unidades
$T_{b0}$	222,543	K
$G_{f0}$ ,	-34,967	kJ/mol
$H_{f0}$	5,549	kJ/mol
$H_{v0}$	11,733	kJ/mol

En la tabla 4-2 se presenta el resultado del cálculo de las propiedades por el método de Marrero-Gani. Al realizar una comparación de los valores con las fichas técnicas de los compuestos, como el caso del ácido oleico, se encontró un error del 0,63%, lo cual está por debajo de los parámetros de error permisibles para ingeniería.

Experimentalmente, se observa la formación de dos fases; razón por la cual la primera etapa del proceso de separación será una decantación. La fase más pesa corresponderá al glicerol en exceso que no reacciona y la más liviana corresponderá a los ésteres obtenidos y el TOFA que no reaccionó. Con el fin de corroborar lo observado, se realiza la simulación de los equilibrios de fases para los sistemas ácido-alcohol-éster. Para escoger el éster del sistema se tuvo en cuenta que el ácido de mayor presencia en el TOFA es el ácido oleico, por lo tanto se escogió el éster monooleato de glicerilo para realizar el equilibrio de fases. El equilibrio se presenta en figura 4-1 en la cual las curvas de color verde corresponden a las curvas residuales.

El equilibrio de fases (figura 4-1) muestra la formación de dos fases a las concentraciones trabajadas. La fase de mayor concentración corresponde al polialcohol, esto debido al exceso, y la segunda fase corresponde a los ésteres producidos y el TOFA que no

reaccionó. Las curvas residuales permiten concluir que el éster, al ser el componente más pesado de la mezcla, puede ser separado en la corriente de fondos tras una etapa de destilación.

**Tabla 4-2. Resultado del cálculo de las propiedades con el método de Marrero-Gani**

Alcohol	Ramificación	Ácido	T <sub>eb</sub> , K	G <sub>f</sub> , kJ/mol	H <sub>f</sub> , kJ/mol	H <sub>v</sub> , kJ/mol
Glicerol	mono	oleico	683,1	-396,7	-1007,7	172,5
		linoleico	684,4	-320,1	-896,4	172,1
		linolénico	685,8	-243,6	-785,1	171,7
	di	oleico	782,4	-350,6	-1437,2	242,8
		linoleico	784,1	-197,5	-1214,5	242,0
		linolénico	785,9	-44,5	-991,9	241,3
	tri	oleico	850,8	-304,5	-1866,6	313,1
		linoleico	852,7	-74,9	-1532,7	312,0
		linolénico	854,6	154,7	-1198,7	310,9

#### 4.1.1. Estrategias de separación

A la luz de los resultados obtenidos con los equilibrios de fases, se proponen dos estrategias de separación, la primera estrategia consiste en la separación de todo el efluente del reactor por medio de una sola columna de destilación. Esta estrategia se fundamenta en la amplia diferencia en los puntos de ebullición de los diferentes componentes del efluente del reactor. Este fenómeno se resume en la tabla 4-3 construida a partir de los valores calculados en la tabla 4-2.

Se realiza la simulación de la columna de destilación como se muestra en la figura 4-2. Para la simulación se utilizan dos columnas por facilidad en la configuración y cálculos del simulador. La primera columna "B6" retira el agua, que no haya sido removida con la estrategia de evaporación al vacío en el reactor, y el glicerol en exceso; la segunda columna

“B3” retira el TOFA que no haya reaccionado y se obtienen por fondo la mezcla de ésteres que corresponderían al producto con propiedades de tensoactivo.

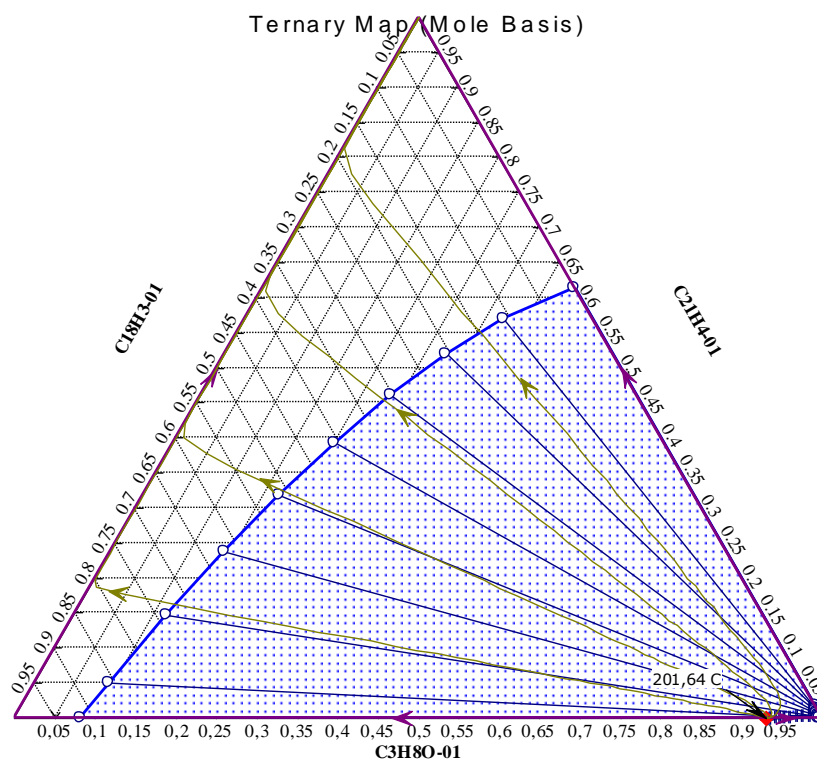


Figura 4-1. Equilibrio de fases para el sistema ácido oleico (C18H3-01), glicerol (C3H8O-01) y monooleato de glicerilo (C21H4-01)

Tabla 4-3. Temperatura de ebullición de los efluentes de la esterificación

Compuesto		T. @ Presión ambiente (°C)
Agua		100
Glicerol		290
Ácido	Oleico	360
	Linoleico	359
	Linolénico	355
Mezcla de mono ésteres		409-412
Mezcla de di ésteres		509-512
Mezcla de tri ésteres		577-581

La segunda estrategia busca aprovechar la formación de las dos fases e implementar un decantador que eliminaría el agua y el glicerol en exceso, removiendo la mayoría de la fase acuosa. La otra parte de la fase acuosa deberá ser retirada con una columna de destilación,

la cual también se encargaría de separar el TOFA que no reaccionó, y obtener por fondos la mezcla de ésteres. En la figura 4-3 se detalla la segunda estrategia.

Realizando la simulación para las dos estrategias se obtuvo que mediante la primera estrategia se obtiene una recuperación del 99,8% de los ésteres con una pureza del 99,9%; la segunda estrategia permite recuperar el 95,5% con una pureza del 99,9%. La diferencia en el porcentaje de recuperación se debe a la eficiencia del decantador.

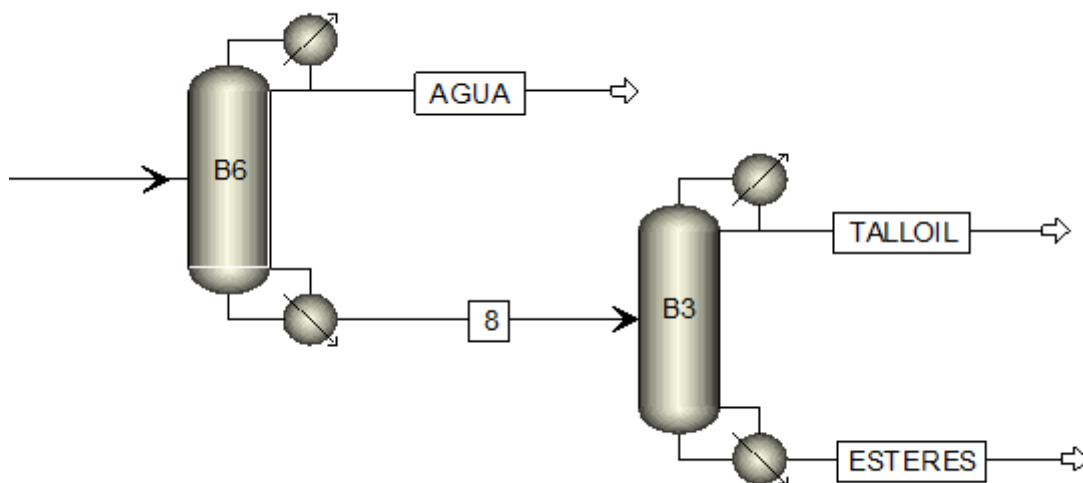


Figura 4-2. Estrategia de separación #1

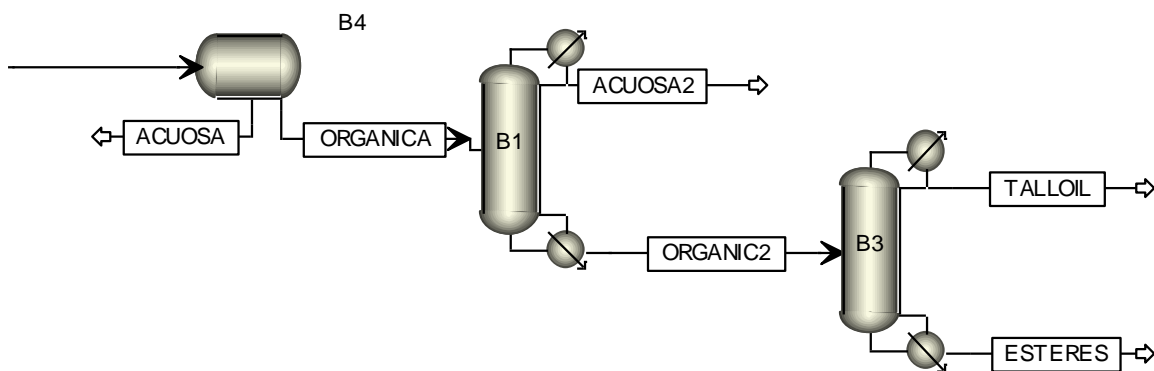


Figura 4-3. Estrategia de separación #2

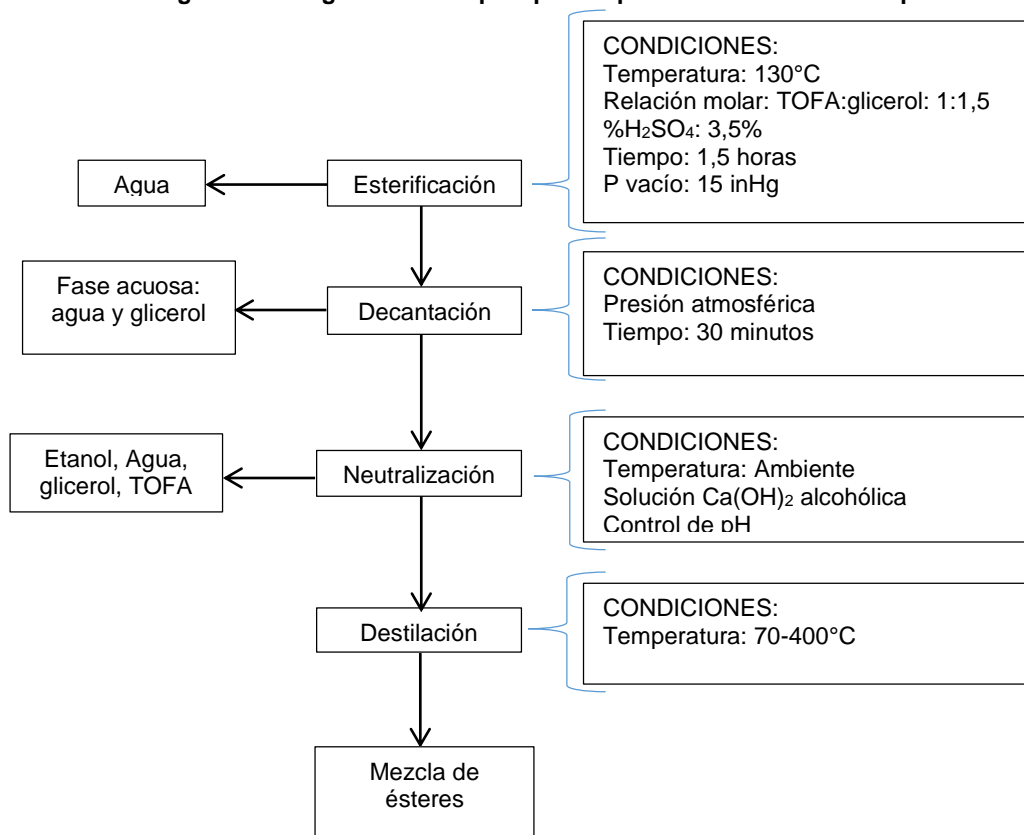
Si bien existe una diferencia en el porcentaje de recuperación de la mezcla de ésteres, la segunda estrategia se presenta como la opción más viable desde el punto de vista de consumo energético ya que este equipo disminuye, en promedio, un 50% el flujo que

entraría a la columna de destilación lo cual implicaría un menor consumo energético y tamaño para el diseño, construcción e inversión inicial. Realizando el respectivo cálculo con ayuda del simulador, se estimó que el consumo energético de la primera estrategia llega a ser 3,7 veces más que la segunda estrategia.

## 4.2. Análisis de resultados

A la luz de los resultados obtenidos en los capítulos 2 y 4 del presente documento, a continuación se presenta un diagrama de bloques del proceso de obtención de una mezcla de ésteres con propiedades de tensoactivos a partir de la esterificación de TOFA con glicerol usando como catalizador ácido sulfúrico 94% y un sistema para la extracción instantánea del agua producida durante la reacción.

Figura 4-4. Diagrama de bloques para la producción de ésteres a partir de TOFA



## 5. Conclusiones y Recomendaciones

A lo largo del presente trabajo se presentó en cada capítulo un análisis de los resultados obtenidos, a continuación se resumen las principales conclusiones de este trabajo y las sugerencias para futuras investigaciones.

### 5.1. Conclusiones

La esterificación del TOFA con glicerol, usando como catalizador ácido sulfúrico, permite la obtención de mono, di y triésteres de glicerol. La conversión está influenciada por la concentración de los reactivos y principalmente por la temperatura de reacción, obteniendo en el mejor caso conversiones cercanas al 97%.

Se estudió la reactividad de la esterificación de TOFA con glicerol en función de la temperatura, relación molar (TOFA:polialcohol) y porcentaje de catalizador con base la masa de TOFA, identificando que la temperatura es la variable que tiene mayor peso o efecto sobre la conversión. Se encontró que las mejores condiciones para esta reacción son una temperatura de 130°C, relación molar 1:1,5 y 3% de catalizador para obtener una conversión del 97%, en un tiempo de 90 minutos de reacción.

La caracterización del producto de la esterificación demostró, a las condiciones trabajadas, ser una mezcla de ésteres con un contenido cercano al 8% de  $\alpha$ -monoglicéridos, indicando que su mayor composición corresponde posiblemente a di y triglicéridos de los ácidos grasos del TOFA. Respecto a sus propiedades como tensoactivo, se demostró que la mezcla está compuesta por ésteres que se comportan como agentes modificadores de la tensión superficial, la cual es aumentada en comparación a la tensión de superficial de agua.

Se modeló el equilibrio de fases del efluente del reactor, usando el software de simulación Aspen Plus<sup>®</sup>. Con base en criterios técnicos, se determina que la decantación del efluente permite separar la fase orgánica (ésteres y TOFA que no reaccionó) y la fase acuosa (glicerol en exceso). La purificación del producto se logra por medio de una destilación de la fase orgánica, previa neutralización con una solución alcohólica de carbonato de calcio,

obteniendo la mezcla de ésteres por fondos. Esta estrategia permite lograr un 95,5% de recuperación de los tensoactivos con una pureza del 99,9%.

## 5.2. Recomendaciones

Realizar el estudio en paralelo de la esterificación de TOFA con otros polialcoholes, como propilenglicol o etilenglicol, y determinar la viabilidad técnica y tipo de tensoactivo que se obtiene.

Los monoglicéridos son tensoactivos ampliamente conocidos y utilizados comercialmente. Este compuesto fue obtenido pero con una baja selectividad debido al catalizador y relaciones molares utilizadas. Se sugiere evaluar la esterificación de TOFA y glicerol, usando resinas o catalizadores enzimáticos, a mayores relaciones molares, para mejorar la selectividad hacia la obtención de monoglicéridos y evaluar las características como tensoactivos de los productos.

Con el fin de realizar una caracterización y cuantificación de los distintos compuestos presentes en el producto de la esterificación, se logró diseñar una técnica de cromatografía de HPLC. Se sugiere el uso de esta técnica para la caracterización y cuantificación de ácidos grasos (oleico y linoléico) y sus respectivos mono, di y triglicéridos, bajo la premisa de realizar la previa estandarización de la misma. Igualmente, es posible obtener un modelo cinético acorde a la reacción.

Se sugiere evaluar la cristalización como otra estrategia de separación del efluente de la reacción de TOFA y glicerol.



## 6. Bibliografía

- [1] Quiminet, Precios Tall Oil, 2017. Revisado en: <http://www.quiminet.com/productos/acidograsos-de-tall-oil-3641424284/precios.htm>, último acceso: Marzo 2017.
- [2] Superintendencia de Sociedades, Informe: *Desempeño del sector textil y confecciones 2012-2014*, Bogotá, Colombia, 2015.
- [3] D. Zinkel, *Naval Store: silvichemical from pine*, en Proceeding of the Eight Cellulose Conference: Wood chemicals future challenge, vol. 378, pp. 309-327, 1975.
- [4] T. Gamble, *Naval Stores: history, production, distribution and consumption*, New York, EUA, Columbia Naval Stores Company, 1921.
- [5] H. Grissino, H. Blount y A. Miller, *Tree-ring dating and the ethnohistory of the naval stores industry in Southern Georgia*, Tree-Ring Research, vol. 57, pp. 3-13, 2001.
- [6] C. F. Dahl, *Process of manufacturing cellulose from wood*, Patente EUA 296935, 1884.
- [7] L. H. Norlin, *Tall Oil*, en Ullmann's Encyclopedia of Industrial chemistry, 2000.
- [8] B. F. Ward, *Tall Oil: Chemicals from a natural, renewable source*, en Proceeding of the Eight Cellulose Conference: Wood chemicals future challenge, vol. 378, pp. 329-334, 1975.
- [9] P. R. O'quin, S. I. Koo y J. Nelssen, *Effects of modified tall oil on body composition and serum and tissue levels of cholesterol, phospholipids and alpha-tocopherol in adult ovariectomized rats*, Nutrition Research, vol. 23, pp. 549-566, 2003.

- [10] A. Temiz, G. Alfredsen, M. Eikenes, y N. Terziev, *Decay resistance of wood treated with boric acid and tall oil derivates*, *Bioresource Technology*, vol. 99, pp. 2102–2106, 2008.
- [11] U.S. Department of Commerce, informe: *Fats and Oils, production, consumption and Stocks*, 2015. Revisado en: [https://www.census.gov/manufacturing/cir/historical\\_data/m311k/](https://www.census.gov/manufacturing/cir/historical_data/m311k/), último acceso: Marzo 2017.
- [12] L. Dunlap, L. Hassel y L. Maxwell, *The selective esterification of Tall Oil*, *Amercian Oil Chemists' society*, vol. 27, pp. 361-366, 1950.
- [13] B. Rust, *Tall oil esters and process of making them*, Patente EUA 2503772, 1950.
- [14] K. White, N. Lorenz y T. Potts, *Production of biodiesel fuel from tall oil fatty acids via high temperature methanol reaction*, *Fuel*, vol. 90, pp. 93-99, 2011.
- [15] A. Keskin, M. Guru y D. Altiparmak, *Influence of tall oil biodiesel with Mg and Mo based fuel additves on diesel engine performance and emission*, *Bioresource Technology*, vol. 99, pp. 34-38, 2008.
- [16] A. Keskin, M. Guru y D. Altiparmak, *Biodiesel production from tall oil with synthesized Mn and Ni based additives: effects of the additives on fuel consumpition and emissions*, *Fuel*, vol. 86, pp. 39-43, 2007.
- [17] J. Anthoykutty, J. Linnekoski, A. Harlin y J. Lehtonen, *Hydrotreating reactions of tall oils commercial NiMo catalyst*, *Energy Science & Engineering*, vol. 3, pp. 286-299, 2015.
- [18] S. Pyl, T. Dijkmans, M. Antonykutty y M. Reyniers, *Wood derived olefins by steam cracking of hydrodeoxygenated tall oils*, *Bioresource Technology*, vol. 126, pp. 48-55, 2012.

- [19] B. Hedman, P. Piispanen y E. Alami, *Synthesis and characterization of surfactants via epoxidation of tall oil fatty acids*, *Surfactants and Detergents*, vol. 6, pp. 47-53, 2003.
- [20] M. Baumassy, *The Tall oil industry: 100 years of innovation*, en PCA International Conference, Seattle, EUA, 2014.
- [21] A. Cashman, K. Moran y G. Gaglione, *Greenhouse gas and energy life cycle assessment of pine chemicals derived from crude tall oil and their substitutes*, *Industrial Ecology*, vol. 00, pp. 1-14, 2015.
- [22] Proexport, Informe, *Sector forestal en Colombia*, Bogotá, Colombia, 2012. Disponible en :[http://www.inviertaencolombia.com.co/Adjuntos/Perfil\\_Forestal\\_2012.pdf](http://www.inviertaencolombia.com.co/Adjuntos/Perfil_Forestal_2012.pdf).
- [23] DANE, Boleín técnico, *Cuenta ambiental y economica: Flujo de productos del bosque 2013-2014*, Bogotá, Colombia, 2016. Revisado en: [https://www.dane.gov.co/files/investigaciones/pib/ambientales/cuentas\\_ambientales/cuenta-ambiental-flujos-productos-del-bosque/Bol\\_bosque\\_2012\\_2014prov.pdf](https://www.dane.gov.co/files/investigaciones/pib/ambientales/cuentas_ambientales/cuenta-ambiental-flujos-productos-del-bosque/Bol_bosque_2012_2014prov.pdf).
- [24] C. Garnica, Tesis de grado, *Alternativas de gestión de lodos papeleros en la industria de papel tisú y kraft*, Bogotá, Colombia, Pontificia Universidad Javeriana, 2013.
- [25] COMEX, DIAN, Informe, *Exportaciones e importaciones de Tall Oil en Colombia*, 2016. Revisado en: <http://trade.nosis.com/es/Comex/Importacion-Exportacion/Colombia/tall-oil--lejias-residuales-de-la-fabricacion-de-pastas-de-celulosa-aunque-esten-concentradas-desazu/CO/3803>, último acceso: Marzo 2017.
- [26] K. Kosswig, *Surfactants*, en *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, Wiley, pp. 431-505, 2012.

- [27] J. F. Callejas, Tesis de grado, *Producción de un éster graso de azúcar para su utilización como surfactante*, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia, 2013.
- [28] J. Salager y A. Fernandez, *Modulo de enseñanza en fenomenos interfaciales, Surfactantes: Generalidades y materias primas*, Mérida, Venezuela, Universidad de los Andres, 2004, pp. 3-22.
- [29] T. Schmitt, *Analysis of surfactants*, Nueva York, EUA: Marcel Dekker, Inc., 2001.
- [30] B. Mora, Trabajo de grado, *Estudio de expectativas de consumo de la glicerina en los sectores farmacéuticos, petroquímicos, línea de hogar y aseo, químicos y derivados, tinturas y pinturas en Colombia*, Bucaramanga, Colombia, Universidad Pontificia Bolivariana, 2008.
- [31] FedeBiocombustibles, *Estadísticas Sector Biocombustibles, 2015*. Revisado en: [http://www.fedebiocombustibles.com/v3/estadistica-mostrar\\_info-titulo-Biodiesel.htm](http://www.fedebiocombustibles.com/v3/estadistica-mostrar_info-titulo-Biodiesel.htm), último acceso Marzo 2017.
- [32] M. Pagliario y R. Michele, *The Future of Glycerol*, RSC Publishing, 2008.
- [33] The Dow Chemical Company, *Propylene Glycols*. Revisado en: <http://www.dow.com/propyleneglycol/about/>, último acceso: Marzo 2017.
- [34] The Dow Chemical Company, *Dow Propilenglicol USP/EP*, Revisado en: [http://msdssearch.dow.com/PublishedLiteratureDOWCOM/dh\\_003b/0901b8038003bf7.pdf](http://msdssearch.dow.com/PublishedLiteratureDOWCOM/dh_003b/0901b8038003bf7.pdf), último acceso: Marzo 2017.
- [35] Merchant Research & Consulting Ltd, *World propylene glycol market to reach supply-demand balance in 2015*. Revisado en: <https://mcgroup.co.uk/news/20140418/propylene-glycol-market-reach-supplydemand-balance-2015.html>, último acceso: Marzo 2017.

- [36] J. Lombana, J. Vega, E. Britton y S. Herrera, *Análisis del sector de biodiésel en Colombia y su cadena de suministro*, Barranquilla, Colombia: Universidad del Norte, 2015.
- [37] Kirk y Othmer, *Encyclopedia of chemical technology*, Joh Wiley & Sons, Inc., 2003.
- [38] J. Otera y J. Nishikido, *Esterification: methods, reactions and aplicaciones*, John Wiley & Sons, Inc., 2010.
- [39] A. Guerra y J. A. Clavijo, Trabajo de grado, *Evaluación de catalizadores enzimáticos tipo lipasas par la obtención de monoestearato de glicerilo*, Bogotá, Colombia, Universidad Nacional de Colombia, 2002.
- [40] M. Gómez y A. Sanabria , Trabajo de grado, *Desarrollo del modelo cinético para la obtención de monoestearato de glicerilo empleando como catalizador una enzima tipo lipasa inmovilizada*, Bogotá, Colombia, Universidad Nacional de Colombia, 2005.
- [41] B. Choudhury, *The preparation and purification of monoglycerides: Direct esterification of fatty acids with glycerol*, American Oil Chemists' society, vol. 39, pp. 345-347, 1962.
- [42] H. Szelag y W. Zwiezykowski, *Esterificaciton kinetics of lgycerol with fatty acdis in the presence of sodium and potassium soaps*, Lipid science and technology, vol. 100, pp. 302-307, 1998..
- [43] L. Dunlap y J. Heckles, *Catalyzed eserification of oleic acid*, American oil chemists' society, vol. 37, pp. 281-285, 1960.
- [44] A. Erciyes , L. Dandik y O. Kabasakal, *The kinetics of the esterification reaction between castor oil and oleic acid*, American oil chemists' society, vol. 68, pp. 639-641, 1991.

- [45] F. Guner, S. Sirkecioglu y S. Yilmaz, *Esterificaciton of oleic acid with glycerol in the presence of sulfated iron oxide catalyst*, American oil chemistis' society, vol. 73, pp. 347-351, 1996.
- [46] M. Emtir, F. Guner y O. Kabasakal, *Kinetics of esterification reaction between glycerol and oleic acid in presence of pyridine*, Fat science and technology, vol. 97, pp. 347-351, 1995.
- [47] L. Hartman, *Esterification rates of some saturated and unsaturated fatty acids wirh glycerol*, Amercian oil chemists' society, pp. 536-538, 1967.
- [48] P. Moquin y F. Temelli, *Production of monoolein from oleic acid and glycerol in supercritical carbon dioxide media: a kinetic approach*, Suerpcritical fluids, vol. 44, pp. 40-47, 2008.
- [49] C. Torres, H. Garcia y J. Ries, *Esterificaction of glycerol with conjugated linoleic acid and long-chain fatty acids from fish oil*, American oil chemists' society, vol. 2001, pp. 1093-1098, 2001.
- [50] I. Kang, H. Bang y I. Kim, *Synthesis of trans-10, cis -12 conjugated linolei acid-enriched triacylglycerols via two step lipase-catalyzed esterification*, Food Science and Technology, vol. 62, pp. 249-256, 2015.
- [51] M. Vahvaselka y S. Laaksi, *Esterification of conjugated linolei acid by yeasts for increasing the value of plant materials*, Process biochemistry, pp. 1-7, 2014.
- [52] N. Sonntag, *Esterification and interesterification*, American oil chemists' society, vol. 56, pp. 751-754, 1979.
- [53] *Physical properties of glycerine and its solutions*, Nueva York, EUA, Glycerine Producers' Association, 1963.

- [54] D. Altiparmak, A. Keskin y A. Koca, *Alternative fuel properties of tall oil fatty acid methyl ester-diesel fuel blends*, *Bioresource Technology*, vol. 98, pp. 241-246, 2007.
- [55] J. Marchetti y A. Errazu, *Esterification of free fatty acids using sulfuric acid as catalyst in the presence of triglycerides*, *Biomass & Bioenergy*, vol. 32, pp. 892-895, 2008.
- [56] T. Audrey y R. Feuge, *Preparation of partial glycerides by direct esterification*, *American oil chemists' society*, vol. 41, pp. 727-731, 1964.
- [57] D. Montgomery, *Diseño y analisis de experimentos*, Arizona, EUA, Limusa Wiley, 2004.
- [58] G. Box y D. Behken, *Some new three level designs for the study of quantitative variables*, *Technometrics*, vol. 2, pp. 455-475, 1960.
- [59] J. L. Salager, *Surfactantes en solución acuosa*, Mérida, Venezuela, Universidad de los Andes, 1993.
- [60] J. Salager, *Modulo de enseñanza en fenomenos interfaciales*, en *Formulación HLB, PIT, R de Winsor*, Mérida, Venezuela, Universidad de los Andes, 1998.
- [61] E. Prah, Trabajo de grado, *Biodiesel analytical development and characterisation*, Stellenbosch, Sudáfrica, Universidad de Stellenbosch, 2010.
- [62] V. Guarrasi, M. Manfione y V. Sanfratello, *Quantification of underivatized fatty acids from vegetable oils by HPLC with UV detection*, *Chromatographic Science*, pp. 663-668, 2010.
- [63] Thermo Scientific, *Simultaneous analysis of glycerides and free fatty acids in palm oil*. Revisado en: <https://tools.thermofisher.com/content/sfs/brochures/AN->

1039-Analysis-Glycerides-Free-Fatty-Acids-Palm-Oil-AN70277-E.pdf, último acceso: Marzo 2017.

- [64] M. Banchemo, R. D. Kusumaningtyas and G. Gozzelino, *Reactive distillation in the intensification of oleic acid esterification with methanol-A simulation case study*, Industrial & Engineering Chemistry, pp. Vo. 20 pp. 4242-4249, 2014.
- [65] S. Bhatia y R. Mohamed, Production of isopropyl palmitate in a catalytic distillation column: comparison between experimental and simulation studies, *Comput. Chem. Eng.*, pp. Vol. 31 pp-183-208, 2007.
- [66] J. Marrero y R. Gani, *Group-contribution based estimation of pure component properties*, Fluid Phase Equilibrium, pp. Vol. 184 pp. 183-208, 2001.
- [67] J. L. Salager, *Métodos de medición de la tensión superficial o interfacial*, Mérida, Venezuela, Universidad de los Andes, 2005.
- [68] C. Trujillo y J. Sánchez, *Técnicas y medidas básicas en el laboratorio de química*, Bogotá, Colombia: Unibiblos, Universidad Nacional de Colombia, 2007.
- [69] M. P. Gómez y A. N. Sanabria, *Desarrollo del modelo cinético para la obtención de monoestearato de glicerilo empleando como catalizador una enzima tipo lipasa inmovilizada*, Bogotá, 2005.
- [70] G. Varhegyi y M. Antal, *Kinetics of thermal decomposition of cellulose, hemicellulose and sugar cane Bagasse*, Energy & Fuels, pp. 329-335, 1989.
- [71] M. P. Gómez y A. N. Sanabria, Tesis de grado, *Desarrollo del modelo cinético para la obtención de monoestearato de glicerilo empleando como catalizador una enzima tipo lipasa inmovilizada*, Bogotá, Colombia, Universidad Nacional de Colombia, 2005.



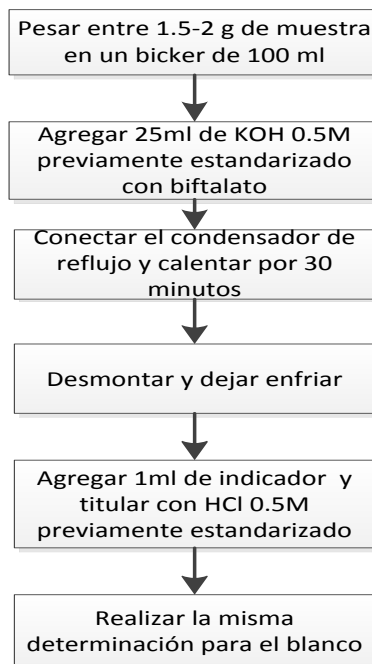
- [72] S. Bhatia y R. Mohamed, *Production of isopropyl palmitate in a catalytic distillation column: comparison between experimental and simulation studies*, Computers & Chemical Engineering, pp. Vol. 31 pp-183-208, 2007.



## 7. Anexo A. Procedimientos Experimentales

### 7.1. Índice de saponificación

Esta técnica se realizó tomando como referencia las normas NTC 335 y AOCS Cd 3-25. El método consiste en saponificar completamente una muestra pesada mediante un exceso de una solución alcohólica de hidróxido de potasio, para luego valorar el exceso de la solución alcalina con ácido clorhídrico. El procedimiento se describe a continuación:



El índice de saponificación se determina de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$IS = \frac{56,1 * M * (V_b - V_m)}{m}$$

Donde M es la molaridad de la solución de HCl,  $V_b$  es el volumen de HCl necesarios para titular el blanco,  $V_m$  es el volumen de HCl necesario para titular la muestra y  $m$  es la masa de la muestra. El índice de saponificación se expresa mg KOH/g de muestra.

## 7.2. Valor Ácido

Esta técnica se realizó tomando como referencia las normas NTC 218 y AOCS Cd 3d-63 y usando el titulador automático Mettler Toledo DL 53. La técnica consiste en la titulación de las muestras con una solución alcohólica de hidróxido de potasio. El procedimiento se describe a continuación:



El valor ácido se calcula de acuerdo a la siguiente ecuación:

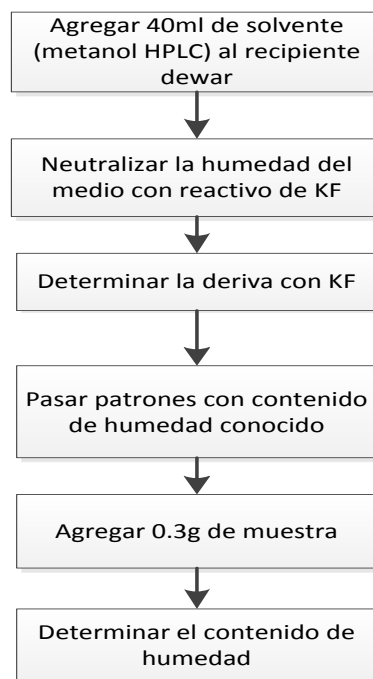
$$VA = \frac{56,1 * M * (V_m - V_b)}{m}$$

Donde M es la molaridad de la solución de HCl,  $V_b$  es el volumen de HCl necesarios para titular el blanco,  $V_m$  es el volumen de HCl necesario para titular la muestra y  $m$  es la masa de la muestra. El índice de saponificación se expresa mg KOH/g de muestra.

## 7.3. Determinación de contenido de agua por el método de Karl Fischer

Esta técnica se realizó tomando como referencia la norma AOCS Ca 2e-84 y usando el titulador automático Mettler Toledo DL 53. Este método es utilizado para determinar trazas

de agua en una muestra usando el reactivo de Karl Fisher. El procedimiento se describe a continuación:

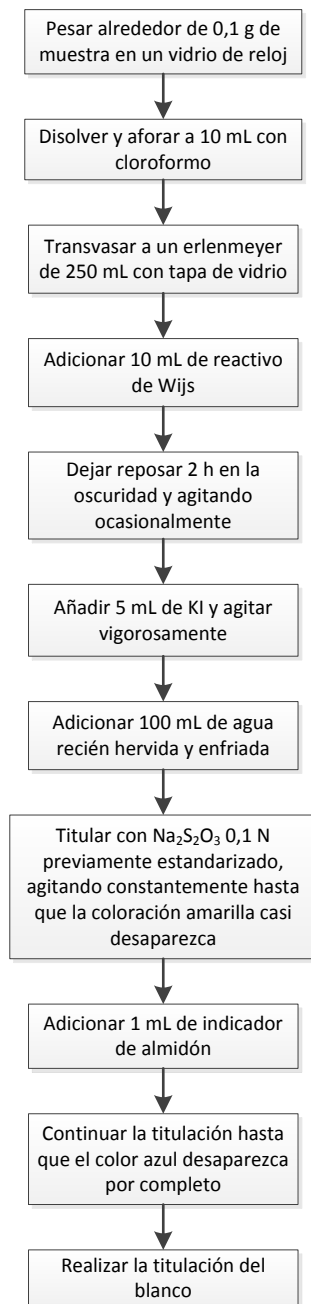


## 7.4. Índice de yodo

Esta técnica se realizó tomando como referencia las normas AOCS Cd 1-25 y NTC 283. El índice de yodo es una medida de las insaturaciones que posee una grasa. Se define como los gramos de yodo absorbidos por cada 10 gramos de grasa. Para el método se requieren los siguientes reactivos:

- Reactivo de Wijs: Consiste en una solución de monoclóruo de yodo 0,2 N en ácido acético glacial.
- Cloroformo ( $\text{CHCl}_3$ ).
- Solución de yoduro de potasio (KI) al 15 %.
- Solución de tiosulfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) 0,1 N.
- Solución indicadora de almidón al 1 %.

El procedimiento se describe a continuación:



El índice de yodo se calcula con la siguiente ecuación:

$$II = 12,00 * C * \frac{(V_2 - V_1)}{m}$$

Donde,  $C$ , concentración del Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O, M;  $V_2$ , volumen de Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O gastado para titular la muestra;  $V_1$ , volumen de Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O gastado para titular el blanco y  $m$ , masa de la muestra, g

## 7.5. Determinación de $\alpha$ -monoglicéridos

Esta técnica se realizó tomando como referencia la norma NTC 5918. El método determina los  $\alpha$ -monoglicéridos por medio de la oxidación de los iones hidroxilo adyacentes por la reacción con el ácido peryódico, los  $\beta$ - monoglicéridos no son oxidados por el ácido peryódico. Para el método se requieren los siguientes reactivos:

- Ácido peryódico ( $\text{HIO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) que se prepara disolviendo 5,4 g de ácido peryódico en 100 ml de agua destilada, luego se adicionan 1900 ml de ácido acético glacial y se mezcla bien.
- Tiosulfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) 0,1 N, disolviendo 24,8 g de tiosulfato de sodio en 1 L de agua destilada.
- Yoduro de potasio (KI) disolviendo 150 g de yoduro de potasio en 1 L de agua destilada.
- Solución indicadora de almidón, se prepara disolviendo 2 g de almidón de papa en agua destilada hasta formar una pasta, luego completar el volumen hasta 200 ml con agua destilada hirviendo.
- Ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) al 5 % en volumen mezclando 5 ml de ácido acético glacial con 95 ml de agua destilada.

El porcentaje de  $\alpha$ -monoglicéridos es calculado mediante la siguiente ecuación:

$$\% \alpha - \text{monoglicéridos} = (B - S) * N * \frac{17,927}{W} \quad (10)$$

Donde,

B= ml de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  gastados para titular el blanco

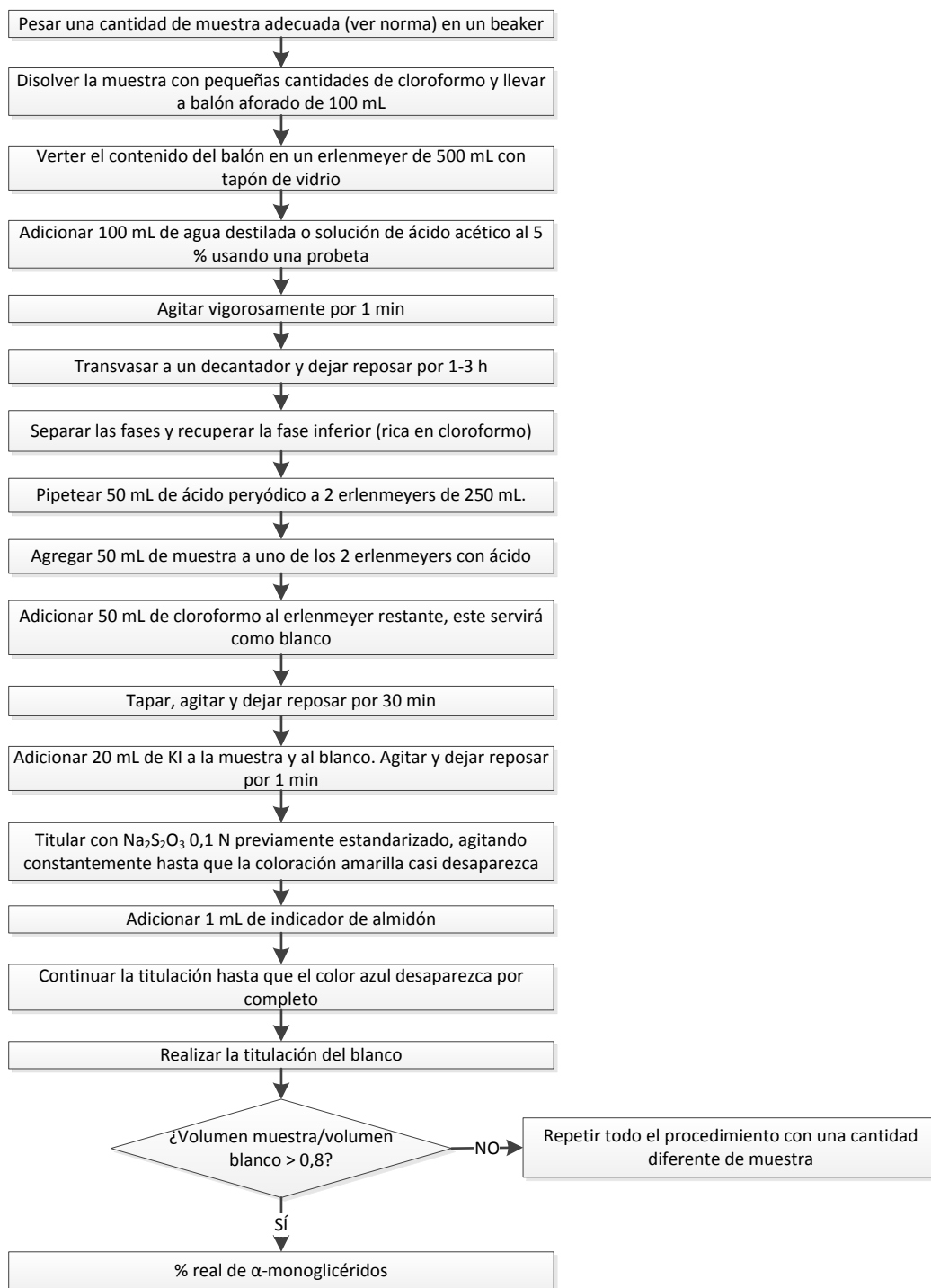
S= ml de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  gastados para titular la muestra

N= Normalidad del  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

W= Masa de la muestra, g

17,927= Peso molecular del monoestearato de glicerilo dividido por 20

El procedimiento se describe a continuación:





## 7.6. Concentración micelar crítica

Para determinar las propiedades como tensoactivos de la mezcla de ésteres obtenida, se utilizó los principios de capilaridad e hidrostática representada en la ley de Laplace [67]. La figura A-1 muestra el montaje realizado para determinar la tensión superficial.

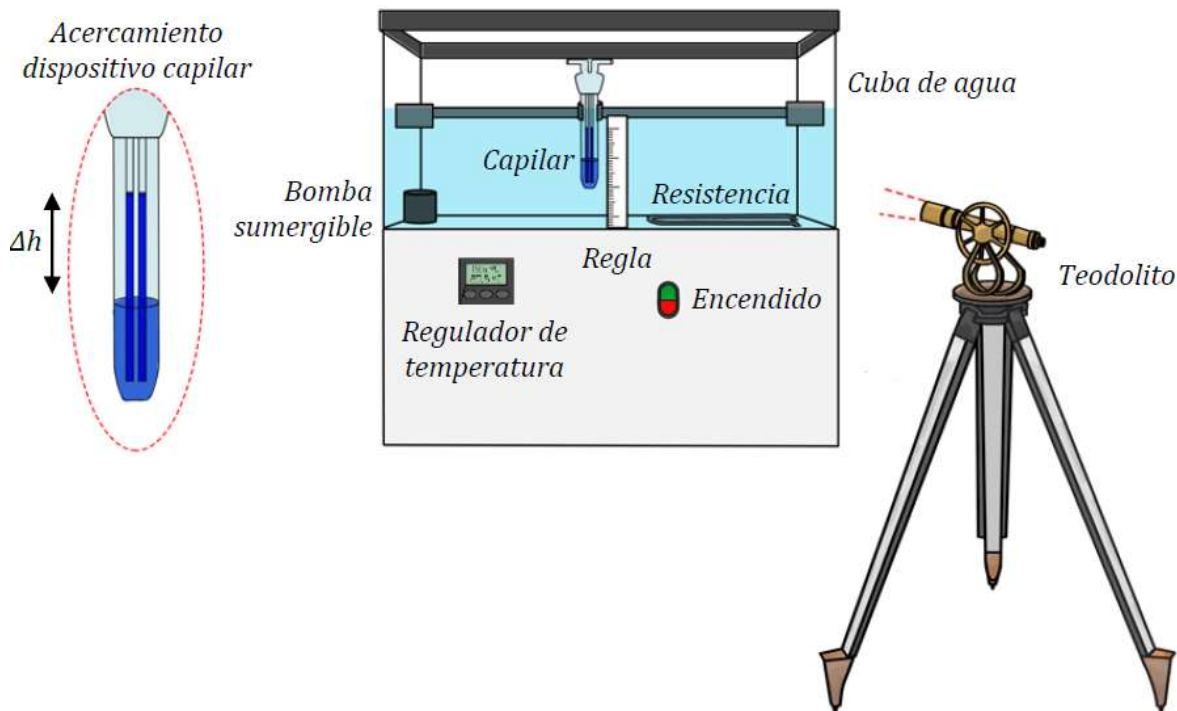


Figura 7-1. Montaje para la determinación de la tensión superficial [27]

Si la interfase del fluido es esférica, según la Ley de Laplace:

$$\Delta P = \frac{2\sigma}{R} \quad \text{Ecuación 7-1}$$

Donde  $\sigma$  es la tensión superficial y R el radio de curvatura.

Analizando la figura A-2, se pueden hacer las siguientes suposiciones:

En los puntos B y D (interfaz de los fluidos)  $\Delta P=0$ .

En los puntos C y E,  $\Delta P=0$  ya que se trata de un gas de densidad despreciable ( $\rho \approx 0$ ).

Finalmente, la ecuación de Laplace se transforma en:

$$P_E - P_D = \Delta P = \frac{2\sigma}{R} \quad \text{Ecuación 7-2}$$

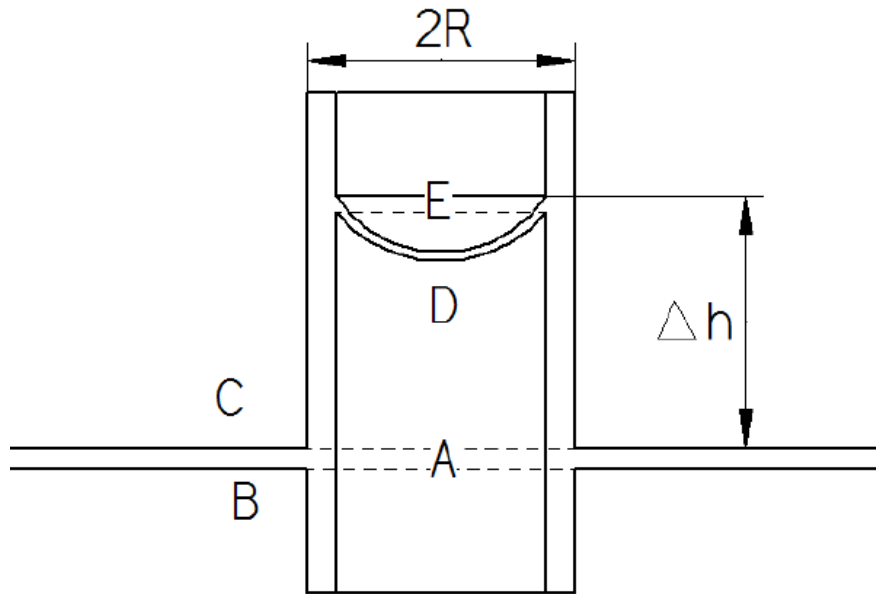


Figura 7-2. Comportamiento ideal de un fluido en un capilar

## 8. Anexo B. Muestra de Cálculos

### 8.1. Calculo del peso molecular de los ácidos grasos libres presentes en TOFA

Para realizar este cálculo se plantearon dos estrategias, la primera consiste en realizar el cálculo a partir del perfil de ácidos grasos libres (AGL) suministrado por la ficha técnica del TOFA utilizado para realizar el trabajo experimental. El cálculo se realizó de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$PM_{AGL\ del\ TOFA} = \sum_{i=0}^n x_i * PM_i$$

Donde  $x_i$  es la fracción másica del ácido graso en el TOFA y  $PM_i$  es el peso molecular de dicho ácido. En la tabla 8-1 se resume los resultados del cálculo realizado.

**Tabla 8-1. Calculo del peso molecular del TOFA a partir del perfil de ácidos grasos**

Perfil ácidos grasos TOFA		
Ácido	% másico	PM (g/mol)
Ácido Linoléico no conjugado	35	280,45
Ácido Linoléico conjugado	9	280,45
Ácido Oleico	47	282,46
PM promedio del TOFA (g/mol)	-	281,49

La segunda estrategia consistió en calcular el peso molecular del TOFA a partir del valor ácido determinado experimental para el TOFA utilizado y reportado en la Tabla 2-2. A continuación se detalla el cálculo realizado:

$$VA_{TOFA} (KOH) = \frac{56,1 \frac{g}{gmol\ KOH} * \frac{1000mg}{g} * \frac{1gmol\ KOH}{1gmol\ \acute{A}cido}}{PM_{AGL\ del\ TOFA} \frac{g}{gmol\ \acute{A}cido}}$$

Cancelando términos se obtiene la siguiente ecuación

$$VA_{TOFA} (KOH) = \frac{56100\ mg}{PM_{AGL\ del\ TOFA}}$$

Reordenando la anterior ecuación y reemplazando el  $VA_{TOFA} (KOH)$  obtenido experimentalmente se obtiene:

$$PM_{TOFA} = \frac{56100\ mg}{194,7\ \frac{mg}{g}} = 288,14\ \frac{g}{mol}$$

La diferencia entre los dos cálculos para el peso molecular de los ácidos grasos presentes en el TOFA es de 2,3%. Teniendo presente que el cálculo a partir del perfil de ácidos grasos se aleja un poco de la realidad, ya que no se reportan la estructura molecular de los ácidos grasos saturados y otros ácidos presentes, se decide utilizar para los cálculos del modelo cinético el peso molecular calculado a partir del valor ácido obtenido experimentalmente del TOFA utilizado, es decir 288,14 g/mol.

## 8.2. Muestra de cálculo para la concentración de ácidos grasos libres del TOFA y su incertidumbre

Se detalla una muestra de cálculo para obtener la concentración de TOFA en el tiempo, para el experimento EG#1; las condiciones de este experimento se resumen en la Tabla 8-2.

- o Para t=0 minutos
  - Se calcula la masa de ácidos grasos libres (AGL) en el reactor

$$masa\ de\ AGL_{Reactor\ t=0\ min} = \frac{VA_{t=0\ min} \left( \frac{mkKOH}{g} \right) * masa\ de\ muestra(g) * PM\ de\ TOFA \left( \frac{g}{gmol} \right)}{1000 * 56,1 \left( \frac{mgKOH}{gmol} \right)}$$

Tabla 8-2. Condiciones experimento EG#1

Identificación	EG1# (0 0 0)
Temperatura (°C)	120
Relación molar (TOFA/alcohol)	1:1,5
% Catalizador	3,00%
Volumen de catalizador (ml)	1,47
Volumen TOFA (ml)	100
Densidad TOFA (g/ml)	0,8988
Masa TOFA (g)	89,88
Volumen glicerol (ml)	34,7
Densidad glicerol (g/ml)	1,26
Masa glicerol (g)	43,72
PM TOFA (g/mol)	288,14
VA TOFA t=0 (mgKOH/g muestra)	194,7

$$masa\ de\ AGL_{Reactor\ t=xmin} = \frac{194,70 * 89,88 * 228,14}{1000 * 56,1} = 89,88\ g$$

Es de notar que el 100% de TOFA son AGL, de forma que la concentración de TOFA es igual a la concentración de AGL.

- Se calcula las moles de AGL en el reactor

$$moles\ de\ AGL_{Reactor} = \frac{masa\ AGL}{PM\ AGL} = \frac{89,88\ g}{288,14\ \frac{g}{gmol}} = 0,31\ gmol$$

- Se calcula el volumen de la fase reactante como

$$vol_{mezcla} = vol_{glicerol} + vol_{TOFA} = 100,0\ ml + 34,7\ ml = 134,7\ ml$$

- Se calcula la masa total en el reactor

$$masa\ total_{Reactor} = masa\ de\ TOFA + masa\ de\ glicerol = 89,88 + 43,72 = 133,60\ g$$

- La densidad de la mezcla se calcula como

$$\rho_{mezcla} = \frac{masa\ total_{Reactor}}{vol_{mezcla}} = \frac{133,60}{134,7\ ml} = 0,99\ \frac{g}{ml}$$

- Para t = 5 minutos

- Se retira un alícuota de 2 ml del reactor, de la cual, para una relación molar 1:1,5 (TOFA:glicerol), el 40% (másico) es fase oleosa (TOFA y ésteres) y 60% (másico) es la fase del glicerol.

$$masa\ total_{Alicuota} = Vol_{Alicuota} * \rho_{mezcla} = 2\ ml * 0,99 \frac{g}{ml} = 1,98\ g$$

$$masa\ fase\ oleosa_{Alicuota} = masa\ total_{Alicuota} * 40\% = 1,984\ g * 40\% = 0,79\ g$$

- Se calcula la concentración de AGL en la alícuota

$$masa\ AGL_{Alicuota\ t=5min} = \frac{VA_{t=5min} \left( \frac{mkKOH}{g} \right) * masa\ fase\ oleosa\ alicuota\ (g) * PM\ de\ TOFA \left( \frac{g}{gmol} \right)}{1000 * 56,10 \left( \frac{mgKOH}{gmol} \right)}$$

$$masa\ AGL_{Alicuota\ t=5min} = \frac{149,35 * 0,79 * 288,14}{1000 * 56,10} = 0,61\ g$$

$$[AGL]_{Alicuota\ t=5min} = \frac{masa\ AGL_{Alicuota\ t=5min}}{masa\ total_{Alicuota}} = \frac{0,61\ g}{1,98\ g} = 0,31 \frac{g\ de\ AG}{g\ de\ alicuota}$$

- Se calcula las moles de AGL en el reactor para determinar las moles de agua producidas y retiradas del reactor, y se corrige la masa del reactor

$$masa\ AGL_{Reactor\ t=5min} = [AGL]_{Alicuota\ t=5min} * masa\ total_{Reactor} = 0,24 * 133,60 = 41,00\ g$$

$$moles\ AGL_{Reactor\ t=5\ min} = \frac{masa\ de\ AGL_{Reactor\ t=5min}}{PM_{AGL\ del\ TOFA}} = \frac{41,00\ g}{288,14} = 0,14\ gmol$$

$$masa\ de\ agua\ retirada\ del\ reactor = (moles\ AGL_{Reactor\ t=0min} - moles\ AGL_{Reactor\ t=5min}) * PM_{Agua}$$

$$masa\ de\ agua\ retirada\ del\ reactor = (0,31 - 0,14) * 18 = 3,06\ g$$

$$\begin{aligned} Corrección\ masa\ total_{Reactor} &= masa\ total_{Reactor} - masa\ de\ agua\ retirada\ del\ reactor \\ &= 133,6\ g - 3,06 = 130,54\ g \end{aligned}$$

- Se calcula la concentración de AGL en el reactor

$$[AGL]_{Reactor\ t=5\ min} = \frac{41,00\ g}{130,54\ g} = 0,31 \frac{g\ TOFA}{g\ mezcla\ en\ el\ reactor}$$

- Se realiza el mismo algoritmo de cálculo para el siguiente valor de tiempo, con la nueva masa total del reactor corregida.
- Finalmente, la conversión se calcula como:

$$\% \text{ conversión} = \frac{[AGL]_{Reactor\ t=0\ min} - [AGL]_{Reactor\ t=120\ min}}{[AGL]_{Reactor\ t=0\ min}} * 100$$

En la tabla 8-3 se presentan los resultados del cambio de la concentración de los AGL del TOFA en el tiempo para el experimento EG#1, en el cual se logró una conversión del 82%.

La incertidumbre de la concentración de AGL con la muestra de cálculos presentada, se determina a partir de la incertidumbre relativa ( $I_r$ ) de la siguiente forma [68]:

$$\%I_r = \frac{\text{Incertidumbre absoluta (I)}}{\text{valor medido}} * 100\%$$

Las mediciones tomadas y sus respectivas incertidumbres absolutas son:

- Volumen de la alícuota:  $I_{r1} = \pm 0,1 \text{ ml}$ .
- Masa de la alícuota para determinar valor ácido:  $I_{r2} = \pm 0,0001 \text{ g}$ .
- Volumen reportado por el auto titulador, en la determinación del valor ácido:  $I_{r3} = \pm 0,0001 \text{ ml}$ .

**Tabla 8-3. Resultados para el experimento EG#1.**

Tiempo (min)	VA (mgKOH/g)	$\left(\frac{[TOFA]}{g \text{ mezcla}}\right)$	$\%I_{r1}^2$	$\%I_{r2}^2$	$\%I_{r3}^2$	$\%I_{r[AGL]}$
0	194,700	0,673	5,00%	0,001%	0,095%	5,00%
5	149,358	0,391	5,00%	0,001%	0,086%	5,00%
10	145,922	0,375	5,00%	0,001%	0,091%	5,00%
15	143,500	0,369	5,00%	0,001%	0,095%	5,00%
20	142,000	0,365	5,00%	0,001%	0,091%	5,00%
25	138,852	0,357	5,00%	0,001%	0,094%	5,00%
30	136,001	0,350	5,00%	0,001%	0,094%	5,00%
40	131,034	0,337	5,00%	0,001%	0,084%	5,00%
50	124,158	0,319	5,00%	0,001%	0,100%	5,00%
60	119,119	0,306	5,00%	0,001%	0,088%	5,00%
70	112,059	0,288	5,00%	0,001%	0,093%	5,00%
80	106,298	0,273	5,00%	0,001%	0,058%	5,00%
90	96,584	0,248	5,00%	0,001%	0,093%	5,00%
105	79,533	0,205	5,00%	0,002%	0,094%	5,00%
120	59,935	0,154	5,00%	0,001%	0,095%	5,00%

La incertidumbre relativa de la concentración se calcula de la siguiente forma:

$$\%I_{r[AGL]} = \sqrt{\%I_{r1}^2 + \%I_{r2}^2 + \%I_{r3}^2}$$

En la tabla 8-3, se resumen los valores de las incertidumbres relativas. De este cálculo se puede concluir que el error relativo se debe, prácticamente, al error en la medida del volumen de la alícuota. En la figura 8-1 se puede ver gráficamente los resultados obtenidos para el experimento EG#1.

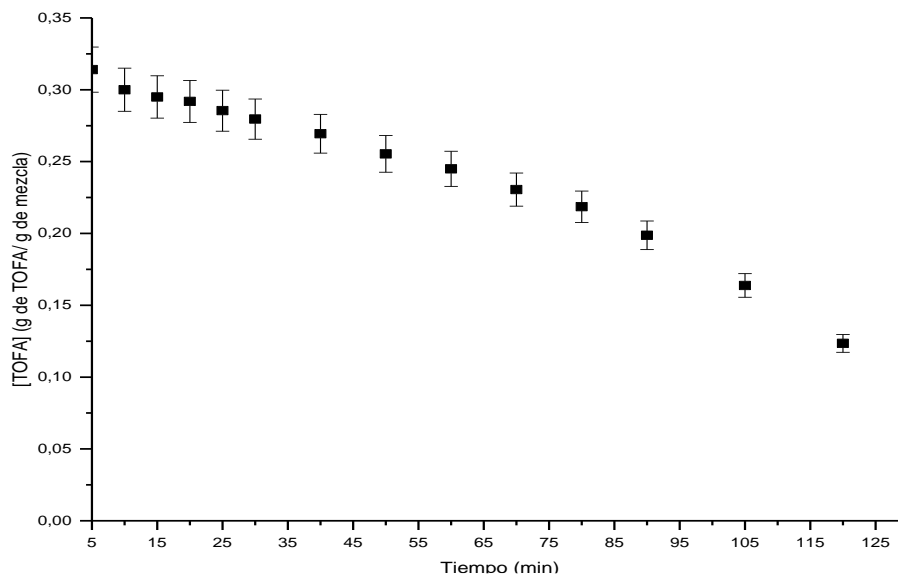


Figura 8-1. Resultados del experimento EG#1

### 8.3. Cálculo de los parámetros cinéticos por el método integral

El método integral consiste en por ensayo y error determinar el orden de reacción, para ello se supone primero el orden de reacción:

- **Reacción de orden cero:** Esta suposición implica que la velocidad de consumo del ácido es directamente proporcional al tiempo, donde la constante que los relaciona es la constante cinética  $k$ .

$$-\frac{dC_A}{dt} = k$$

Integrando la anterior expresión obtenemos:

$$C_A = -(kt + \alpha)$$

Para este cálculo se grafica el cambio de la concentración en el tiempo y se aproxima un línea de tendencia lineal, los resultados se muestran en la figura 8-2 junto con la ecuación de la línea de tendencia y el coeficiente de correlación de los datos con el modelo.



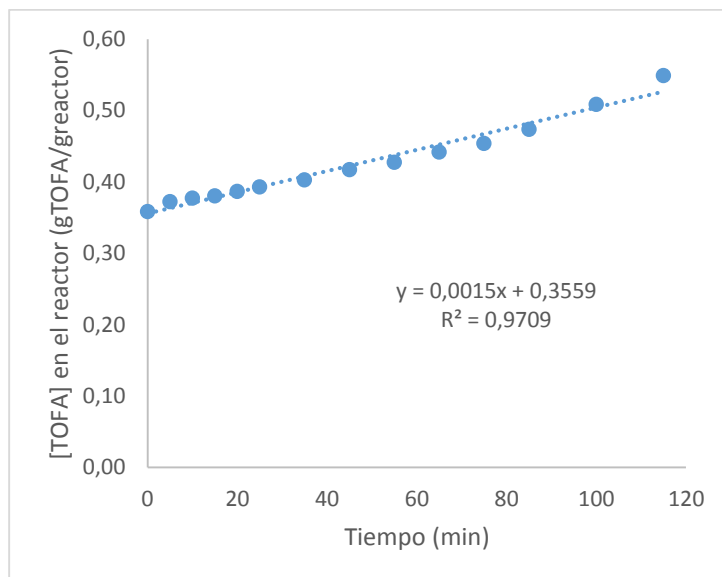


Figura 8-2. Método integral Orden Cero ensayo EG#1

- **Reacción de primer orden:** En este modelo la velocidad de consumo es afectada por la concentración del ácido en la mezcla reaccionante de forma que inicialmente se supone que:

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A$$

Integrando la anterior expresión obtenemos:

$$-\ln C_A = kt + \beta$$

El resultado del cálculo se presenta en la figura 8-3 junto a la ecuación de línea de tendencia lineal y el respectivo coeficiente de correlación.

- **Reacción de segundo orden:** Este modelo supone lo siguiente:

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A^2$$

Integrando la anterior expresión obtenemos:

$$\frac{1}{C_A} = kt + \alpha$$

El resultado del cálculo se presenta en la figura 8-4 junto a la ecuación de línea de tendencia lineal y el respectivo coeficiente de correlación.

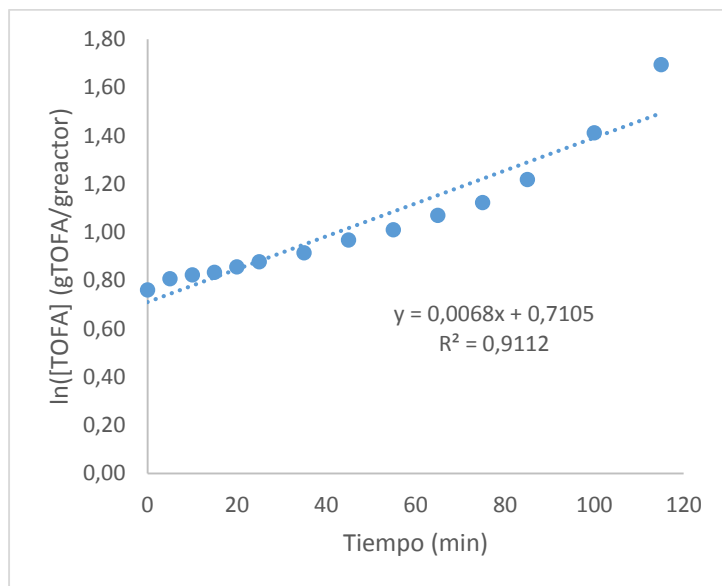


Figura 8-3. Método integral primer orden EG#1

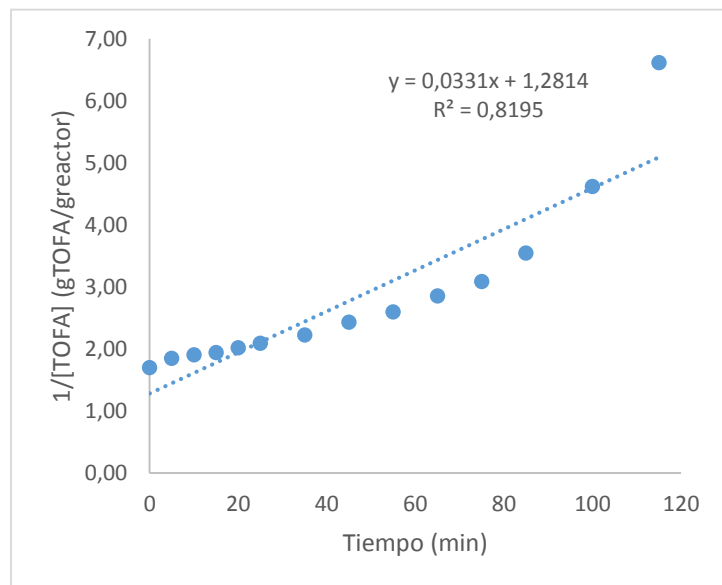


Figura 8-4. Método integral segundo orden EG#1

## 8.4. Cálculo de las velocidades iniciales

A continuación se muestra una base de cálculo para la reacción EG#1. A partir de los valores obtenidos de la concentración en el tiempo, se realiza una regresión lineal para los primeros 25 minutos de reacción, como se muestra en la figura 8-5. Con los resultados de la regresión obtenidos se obtiene la pendiente, la cual corresponderá a la velocidad inicial del ensayo. Para el ensayo EG#1 los datos obtenidos son:

- $-\frac{dca}{dt} = -0,0013199$
- $R^2 = 0,93$

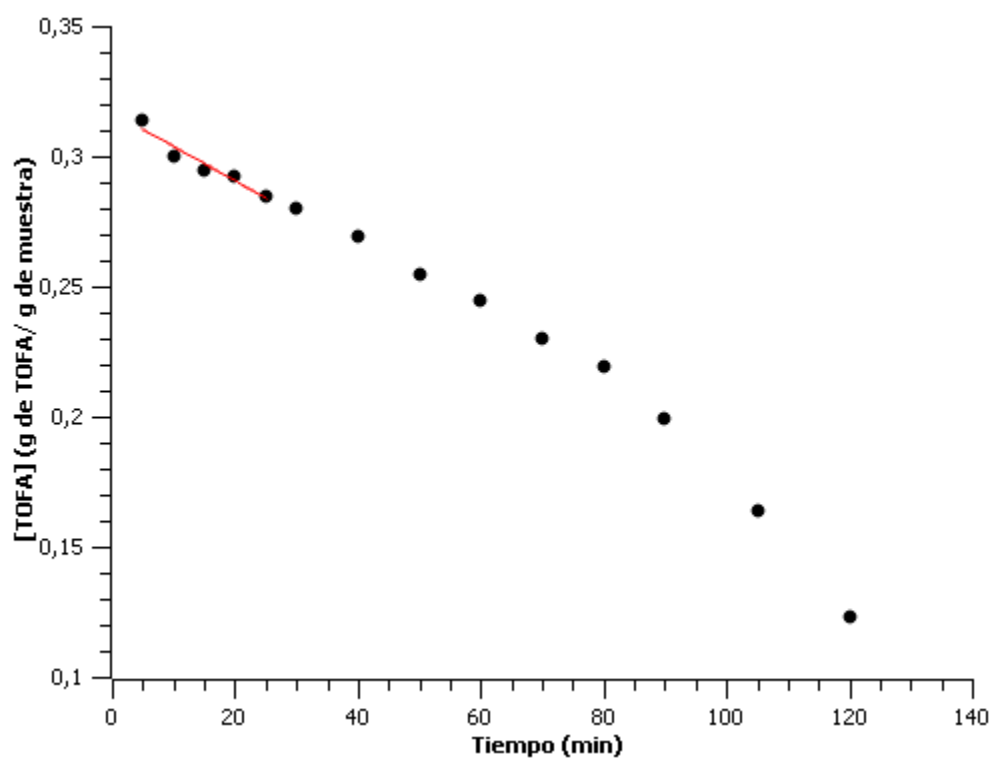


Figura 8-5. Determinación de la velocidad inicial ensayo EG#1.

Esta metodología se repite para los demás ensayos.



## 9. Anexo C. Diseño técnica en HPLC

En el presente anexo, se detallan los procedimientos y resultados obtenidos en el diseño de la técnica en HPLC para la caracterización de los diferentes compuestos presentes en la reacción. Para este fin se contó con el equipo HPLC Ultimate 3000 de Thermo Scientific. Cuenta con una bomba cuaternaria con desgasificador en línea, horno con control de temperatura, detector de diodos o DAD (Diode Array Detector) y automuestrador.

El análisis por cromatografía fue realizado a la fase oleosa, rica en los ésteres, la cual es neutralizada previa disolución en el solvente. La mezcla está compuesta por TOFA (ácido oleico y linoléico), glicerol, monoglicéridos, diglicéridos y triglicéridos de los respectivos ácidos. Para el desarrollo de la técnica se contó con la columna Phenomenex Luna C18  $5\mu\text{m}$   $100\text{\AA}$  de  $15\times 2\text{mm}$ , la cual ha sido utilizada para la identificación de ácidos grasos y glicéridos en trabajos anteriores [69].

Para encontrar el solvente adecuado, se realizó una revisión bibliográfica en la cual se obtuvieron varias opciones, de las cuales, las más destacadas son:

- Acetonitrilo y agua (99:1) [69].
- Acetona y acetonitrilo (50:50) (90:10) [63].
- Metanol y ácido acético (99,7:0,3) [61]
- Metanol [62]

El metanol fue escogido ya que disuelve por completo la muestra, sin observar la formación de otras fases, precipitados o sobrenadantes. Con las muestras disueltas en metanol, se optimizó la concentración, temperatura y flujo del solvente en el equipo, de forma que al hacer un escaneo espectral, fuera posible separar e identificar el mayor número de compuestos. A continuación se resumen estos parámetros:

- Fase móvil: 100 % metanol grado HPLC, a un flujo de 0.15 mL/min durante los primeros 18 minutos y de 0.30 mL/min durante los siguientes 14 minutos; completando 32 minutos por inyección.
- Las muestras son solubilizadas en una relación de  $5\mu\text{L}$  en 10ml de metanol.
- Temperatura del horno:  $50^{\circ}\text{C}$  durante toda la inyección.

En las figuras 9-1, 9-2 y 9-3 se presentan los análisis espectrales para el glicerol, TOFA y una muestra del ensayo EG#4 en el minuto 120 (93% de conversión). Se realizaron distintas corridas con el fin de optimizar la longitud de onda a la cual realizar la cromatografía, encontrando que el mejor valor es de 235nm. En la figura 9-4 se presenta una comparativa de los resultados obtenidos para TOFA, glicerol y la fase oleosa de la reacción EG#4 en el minuto 120. Se detalla que a las concentraciones de glicerol trabajadas en la reacción, sus picos no se puede observar claramente al quedar superpuestos por los picos de los productos.

La estandarización de la técnica fue condicionada a la disponibilidad de patrones, los cuales no se lograron obtener durante el tiempo de realización de este trabajo.

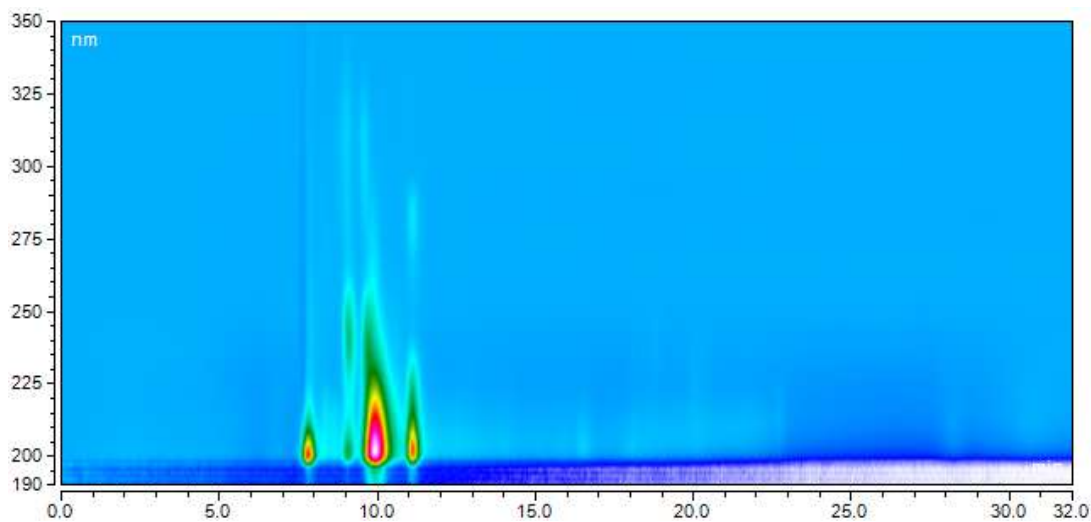


Figura 9-1. Análisis espectral del glicerol.

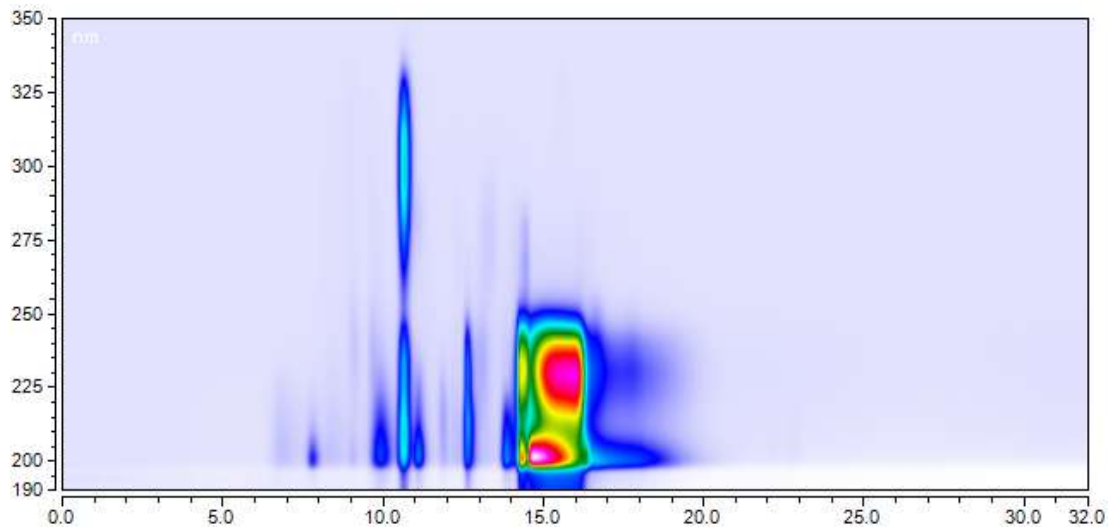


Figura 9-2. Análisis espectral de TOFA

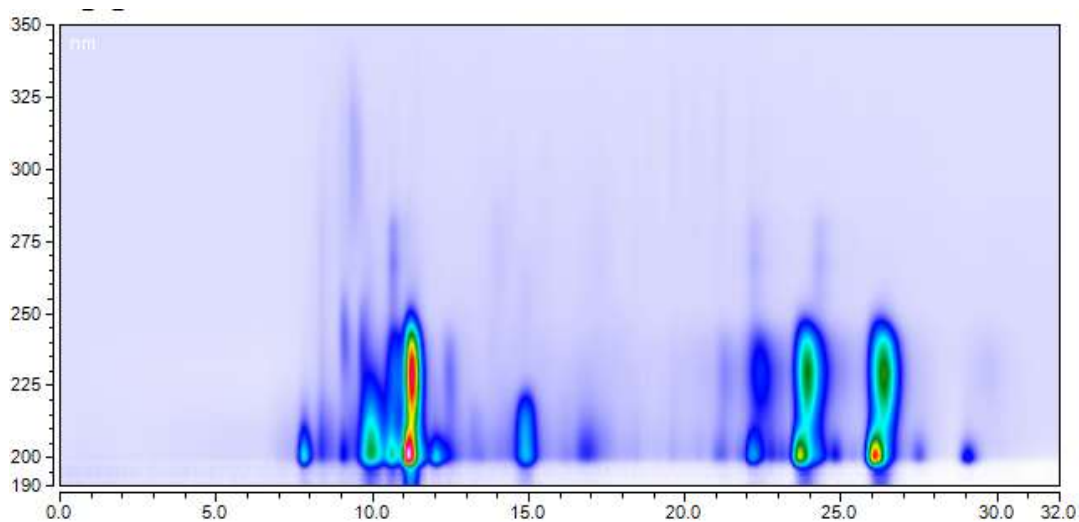


Figura 9-3. Análisis espectral para la fase oleosa neutralizada del ensayo EG#4.

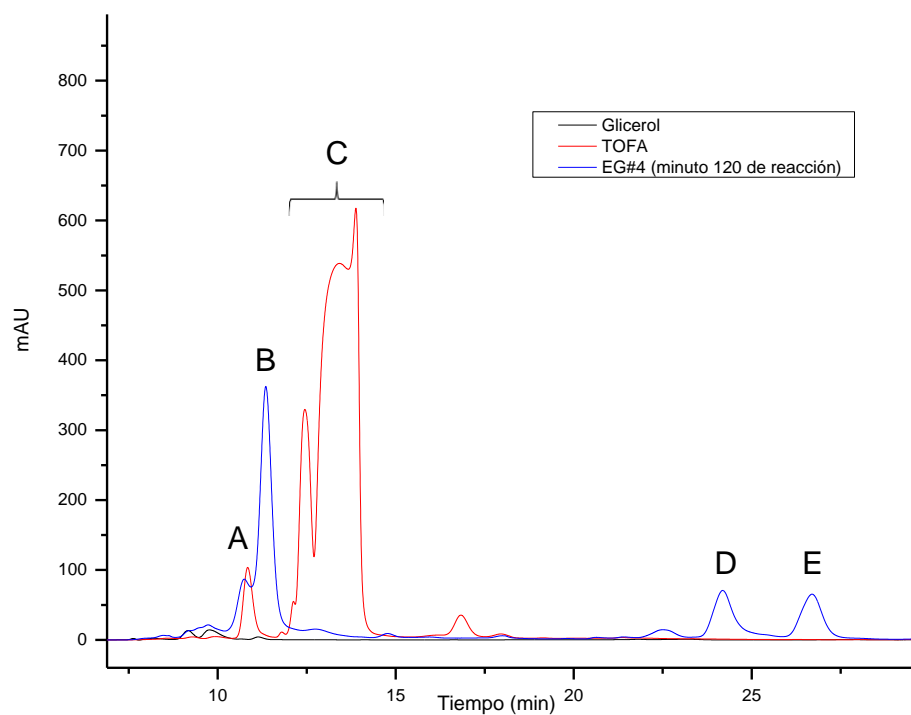


Figura 9-4. Comparación de las cromatografías de los reactivos y productos de la reacción. A: insaponificables, B: monoglicéridos, C: TOFA. D: diglicéridos, E: triglicéridos