

30
2 y'



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

**ESTUDIO SOBRE LA SAPONIFICACION DEL
ACEITE DE COCO**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A
J. JESUS ESCOBAR LUJAN

MEXICO, D.F.

1985



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

I N D I C E

	PAG.
I.- INTRODUCCION.....	5
II.- ASPECTOS TEORICOS	
II.1.- DEFINICIONES.....	7
II.2.- MECANISMO DE HIDROLISIS.....	9
II.3.- DISCUSION BIBLIOGRAFICA SOBRE CINETICA DE SAPONIFICACION.....	13
III.- PARTE EXPERIMENTAL	
III.1.- DISEÑO EXPERIMENTAL	
A).- CONSIDERACIONES.....	19
B).- DISEÑO DE EXPERIMENTOS.....	19
C).- MATERIALES Y APARATOS.....	21
D).- REACTIVOS.....	23
E).- PREPARACION DE REACTIVOS.....	23
F).- DETERMINACION DEL INDICE DE SAPONIFICACION DEL AC. DE COCO.....	24
G).- CALCULO DE CANTIDADES DE NaOH REQUERIDAS PARA SAPONIFICAR EL AC. DE COCO.....	25
H).- CORRECCION DE LA CONCENTRACION.....	26

I).- DETERMINACION DE VELOCIDAD DEL MOTOR-AGITADOR.....	27
III.2.- EXPERIMENTACION.	
A).- EFECTO DE LA AGITACION.....	28
B).- OBTENCION DE DATOS DE CONCENTRACION-TIEMPO.....	37
III.3.- TRATAMIENTO DE RESULTADOS EXPERI- MENTALES.....	46
A).- TABLA ESTEQUIOMETRICA.....	46
B).- METODO INTEGRAL.....	47
C).- METODO DIFERENCIAL.....	64
D).- ECUACIONES EMPIRICAS.....	73
IV.- CONCLUSIONES.....	92
V.- BIBLIOGRAFIA.....	95

1.- I N T R O D U C C I O N

EN NUESTRO PAIS LAS MATERIAS PRIMAS ABUNDAN, PERO NO SON EXPLOTADAS O APROVECHADAS EN FORMA ADECUADA; SOLO PARTE DE ELLAS, ENTRE LAS QUE SE ENCUENTRAN EL PETROLEO Y LA MINERIA, SE INDUSTRIALIZAN DEBIDAMENTE Y SE INVE--TIGA SU DESARROLLO.

UNAS DE LAS MATERIAS PRIMAS QUE POSEE EL PAIS, SON LOS ACEITES Y GRASAS QUE SIRVEN COMO BASE PARA LA INDUS--TRIA JABONERA PRIMORDIALMENTE, SIN OLVIDAR QUE TAMBIEN --SE UTILIZAN EN PINTURAS Y BARNICES COMO RESINAS NATURA--LES.

COMO EJEMPLO SE TIENE EL ACEITE DE COCO, QUE ES UN MATERIAL DISPONIBLE EN BUENA PARTE DE LAS COSTAS DE NUES--TRO TERRITORIO Y SOLO EN BAJA PROPORCION SE INDUSTRIALI--ZA; EL RESTO, ES UTILIZADO PARA PREPARAR ARTICULOS ELABO--RADOS EN FORMA RUDIMENTARIA, COMO POR EJEMPLO: DULCES, --BRONCEADORES PARA PIEL, ETC., EL SIMPLE HECHO DE QUE UNA EMPRESA BIEN CONSTITUIDA SE HICIERA CARGO DE ESA MATERIA PRIMA, SERIA UN AVANCE PARA LAS ZONAS DONDE SE PRODUCE.

EL ACEITE DE COCO ES MATERIA PRIMA PARA LA FABRI--CACION DE JABONES, EL JABON DE COCO TIENE IMPORTANCIA --DEBIDO A QUE COMO DERIVADO DE UN PRODUCTO NATURAL, ES --BIODEGRADABLE, EVITANDO LA CONTAMINACION QUE PRODUCEN --POR EJEMPLO LOS DETERGENTES.

PENSANDO EN UTILIZAR EL ACEITE DE COCO EN FORMA MAS INTENSIVA PARA LA FABRICACION DE JABON, SE INVESTIGO EN - DIVERSAS EMPRESAS PRODUCTORAS, ENCONTRANDOSE QUE LA TEC - NOLOGIA EMPLEADA ESTA BASADA EN LA EXPERIENCIA, ES DECIR ES EMPIRICA, NO CIMENTADA EN DOCUMENTACION CIENTIFICA Y - SI LA HUBIERA, ES RETENIDA POR LAS EMPRESAS.

POR OTRA PARTE AL INVESTIGAR EN FORMA BIBLIOGRAFICA, SE ENCUENTRA QUE NO EXISTE INFORMACION RECIENTE SOBRE CI - NETICA DE SAPONIFICACION DE ACEITES Y GRASAS, SINO SOLO - PARA ESTERES PUROS Y EN FASE HOMOGENEA.

PARA EL DISEÑO DE UNA PLANTA PRODUCTORA DE JABON, - SE DEBEN TOMAR EN CUENTA CONDICIONES TANTO FISICAS COMO - QUIMICAS DEL PROCESO Y MAS EN LO RELATIVO AL ASPECTO CI - NETICO DE LA REACCION, YA QUE DE ESTA DEPENDE EL TIPO Y - TAMAÑO DEL REACTOR; SIN EMBARGO, EN INDUSTRIA Y TRABAJOS DE TESIS, EL DISEÑO Y CALCULO DE EQUIPO SE BASA EN LA IN - FORMACION BIBLIOGRAFICA QUE SOLO ES VALIDA PARA REACCIO-- NES HOMOGENEAS.

DE LOS HECHOS ANTERIORES SURGIO LA IDEA DE TRATAR - DE CORROBORAR O INTERPRETAR LA CINETICA DE SAPONIFICACION DE ACUERDO CON LAS DISPONIBILIDADES DE EQUIPO, MATERIALES Y LA MISMA INFORMACION BIBLIOGRAFICA. SE TOMO COMO BASE - EL ACEITE DE COCO, BUSCANDO UN POSIBLE DESARROLLO EN LA - TECNOLOGIA DEL MISMO.

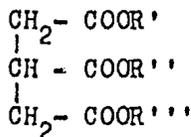
II.- ASPECTOS TEORICOS

II.1.- DEFINICIONES

SE LLAMA GRASA A LOS COMPUESTOS FORMADOS POR TRES MOLECULAS DE ACIDOS GRASOS Y UNA MOLECULA DE GLICERINA. POR ESTA RAZON, UNA GRASA ES UN ESTER AL QUE TAMBIEN - SE LE LLAMA TRIGLICERIDO.

LOS ACIDOS GRASOS SON ACIDOS CARBOXILICOS QUE CON TIENEN UN NUMERO PAR DE ATOMOS DE CARBONO (C_{10} A C_{18}). REALMENTE, LAS GRASAS ESTAN FORMADAS POR MEZCLAS DE ES TOS ACIDOS DONDE DEPENDIENDO DEL TIPO DE GRASA, PREDO MINA UNO DE ELLOS. COMO EJEMPLO, TENEMOS EL ACEITE DE- COCO QUE TIENEN LA SIGUIMNTE COMPOSICION:

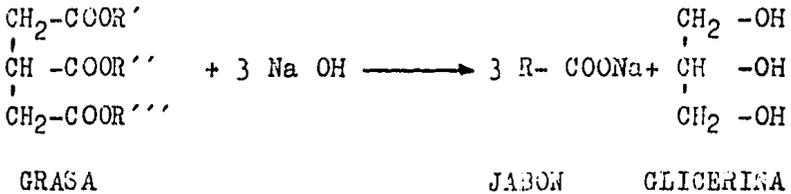
44-51 %	DE ACIDO LAURICO
7-11 %	" " PALMITICO
5-8 %	" " OLEICO
5-9 %	" " CAPRILICO
5-10 %	" " CAPRICO
1-3 %	" " ESTEARICO
1-3 %	" " PALMITOLEICO
2.5 %	" " LINOLEICO
0.2-0.8 "	" " CAPROICO
0.2-1.5 "	" " ARAQUIDICO



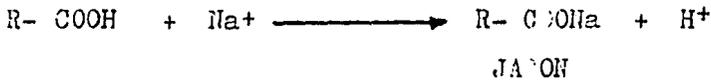
DONDE: R', R'' Y R''' PUEDEN SER IGUALES O DIFERENTES.

SAPONIFICACION.

LA REACCION QUE TIENE LUGAR AL FORMAR SALES DE SODIO DE LOS ACIDOS CARBOXILICOS (JABON) Y GLICERINA, PARTIENDO DE UNA ACIDO GRASO NEUTRO (GRASA) O DE UN ACIDO LIBRE, ES LLAMADA SAPONIFICACION E INDICA HIDROLISIS DE ESTERES EN MEDIO ALCALINO.

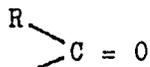


EL JABON ES UNA SAL, Y COMO TODAS LAS SALES, SE FORMA POR COMBINACION DE UN ACIDO Y UNA BASE. CUALQUIER COMPUESTO FORMADO POR LA REACCION ENTRE UN ACIDO GRASO INSOLUBLE EN AGUA Y UN RADICAL METALICO O CON UNA BASE ORGANICA, PUEDE SER LLAMADO JABON.

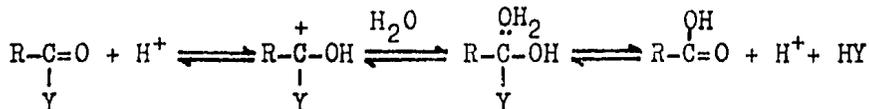


II.-2.- MECANISMO DE HIDROLISIS

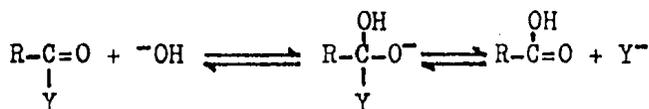
TANTO LAS GRASAS, COMO LOS ACIDOS GRASOS LIBRES, POSEEN UN GRUPO CARBONIL PLANO:



LOS ELECTRONES DE VALENCIA DE ESTE ATOMO DE CARBONO SE ENCUENTRAN HIBRIDADOS TRIGONALMENTE Y POR CONSIGUIENTE, LOS ANGULOS ENTRE LOS ATOMOS SE VEN AFECTADOS POR EL ATOMO DE OXIGENO (ELECTRONEGATIVO) QUE ATRAE ELECTRONES π (π) DE ENLACE, RETIRANDOLOS DEL ATOMO DE CARBONO EL CUAL ES DEFICIENTE DE ELECTRONES. SI SE AGREGA UN ACIDO, LOS PROTONES SERAN ATRAIDOS HACIA EL ATOMO DE OXIGENO DEL GRUPO CARBONIL, MIENTRAS QUE LOS IONES NUCLEOFILICOS ATACARAN SOBRE EL ATOMO DE CARBONO.

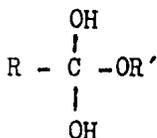


EN MEDIO BASICO:



EN DONDE R ES EL RESTO DE LA MOLECULA DE ACIDO O ESTER, POR LO TANTO, PUEDE ESPERARSE QUE LOS ESTERES SE HIDROLICEN FORMANDO ACIDOS CARBOXILICOS, YA SEA POR LA ACCION DE LOS ACIDOS O LAS BASES. ESTE TIPO DE DESPLAZAMIENTO SE FACILITA POR LA PLANARIDAD DEL GRUPO CARBONIL QUE PERMITE UN ATAQUE SOBRE ESTE GRUPO, SIN IMPEDIMENTO POR PARTE DE LOS GRUPOS ALQUILO O ARILO.

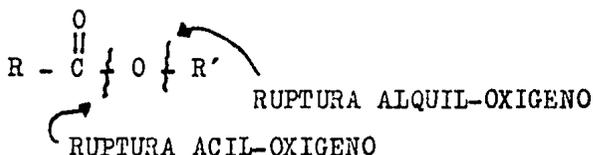
DEL ATOMO DE OXIGENO CARBONILICO. ESTE PRODUCTO INTERMEDIO, PUEDE SER EL HIDRATO DE ESTER:



O EL COMPLEJO FORMADO EN EL MECANISMO ANTERIOR.

EN LA HIDROLISIS BASICA, EL ION OXHIDRILO CARGADO NEGATIVAMENTE ES EL QUE HACE EL ATAQUE NUCLEOFILICO -- SOBRE EL CARBONO CARBONILICO, Y ES DE ESPERAR QUE EL -- EFECTO DEL SUSTITUYENTE SERA MAYOR EN LA HIDROLISIS BASICA. ADEMAS, LAS VELOCIDADES SON CONSIDERABLEMENTE MAYORES EN 5-7 Kcal. ESTO SE EXPLICA POR EL HECHO DE QUE EL ATAQUE NUCLEOFILICO ES MUCHO MAS FACIL PARA EL ION CARGADO NEGATIVAMENTE.

EN PRINCIPIO, LA RUPTURA DE UN ESTER PUEDE OCURRIR DE DOS FORMAS: ENTRE EL GRUPO ACIL-OXIGENO O ENTRE EL GRUPO ALQUIL-OXIGENO.

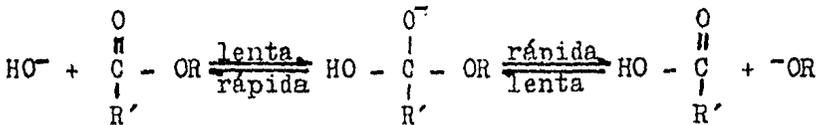


DAY E INGOLD (10), HAN SEÑALADO SEIS POSIBLES MECANISMOS EN LA HIDROLISIS DE ESTERES Y OTROS DOS POSIBLES QUE AUN NO SE HAN OBSERVADO. DICHS AUTORES HAN SUGERIDO LA SIGUIENTE NOTACION PARA ESTOS MECANISMOS:

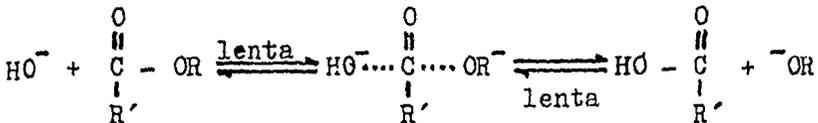
- | | |
|-------------------------------------|--|
| A - HIDROLISIS ACIDA | B - HIDROLISIS BASICA |
| I - REACCION UNIMOLECULAR | 2 - REACCION BIMOLECULAR |
| AC- SEPARACION DEL OXIGENO ACILICO. | AL - SEPARACION DEL OXIGENO ALQUILICO. |

HAY OCHO POSIBLES COMBINACIONES, QUE DAN LUGAR A LOS MECANISMOS FORMULADOS.

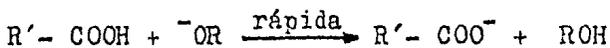
EL CASO MAS COMUN DE HIDROLISIS BASICA, SIGUE EL MECANISMO B_{AC}^2 (REACCION BIMOLECULAR, CON SEPARACION DEL OXIGENO ACILICO), QUE SE REPRESENTA COMO SIGUE:



O CONSIDERANDO AL INTERMEDIARIO UN ESTADO DE SUSTITUCION NUCLEOFILICA (TIPO TETRAHEDRICO):



QUE CON PRESENCIA DE UNA BASE:



POLANYI Y SZABO (8), POR USO DE OXIGENO ISOTOPICO EN LA HIDROLISIS ALCALINA DEL ACETATO DE AMILO, DEMOSTRARON QUE EL ENLACE ACIL-OXIGENO ERA EL QUE SUFRIA LA RUPTURA.

II.3.- DISCUSION BIBLIOGRAFICA SOBRE CINETICA DE SAPONIFICACION (3)

EN LA REACCION DE SAPONIFICACION INTERVIENEN DOS CLASES DE MOLECULAS, EL TRIGLICERIDO Y EL ALCALI. LA EXPRESION MATEMATICA DE ESTA REACCION, TIENE DIFERENTES CARACTERISTICAS DEPENDIENDO DE LA REACCION DE QUE SE TRATE, ES DECIR, DE LA DESCOMPOSICION DE UNA SOLA MOLECULA O DE LA REACCION EN QUE INTERVIENEN DOS O MAS CLASES DE MOLECULAS.

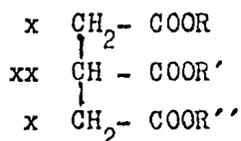
LOS ACEITES Y GRASAS ORDINARIOS, SON PRACTICAMENTE INSOLUBLES EN AGUA O EN ALCALIS CAUSTICOS Y EN CONSECUENCIA, LA MEZCLA REACCIONANTE DEBERA PERMANECER ESENCIALMENTE HETEROGENEA DURANTE LA REALIZACION DEL PROCESO. SIN EMBARGO, LAS GRASAS SE DISUELVEN EN PEQUEÑA CANTIDAD EN SOLUCIONES DE ALCALI CAUSTICO Y LA SAPONIFICACION SE LLEVA A CABO EN ESTA PARTE HOMOGENEA DEL SISTEMA.

EN ESTAS CIRCUNSTANCIAS, LA VELOCIDAD DE SAPONIFICACION DEPENDERA DE DOS FACTORES:

- a).- LA VELOCIDAD CON QUE LA GRASA SE DISUELVA EN LA SOLUCION CAUSTICA.
- b).- LA VELOCIDAD CON QUE ESTA GRASA DISUELTA SE SAPONIFICA EN LA SOLUCION HOMOGENEA.

ESTE SEGUNDO FACTOR, LA VELOCIDAD DE LA REACCION QUIMICA EN LA PORCION HOMOGENEA DEL SISTEMA, SE SUPONE QUE SIGUE LAS LEYES ESTABLECIDAS PARA TODAS LAS REACCIONES QUIMICAS.

EN LA MANUFACTURA DE JABON, LAS REACCIONES SE LLEVAN A CABO CON TRIGLICERIDOS EN LAS QUE UNA MOLECULA -- DE GLICERINA ESTA UNIDA A TRES MOLECULAS DE ACIDOS GRASOS. EN ESTOS ESTERES EXISTE UNA PORCION, LA CORRESPONDIENTE AL RADICAL OH SECUNDARIO, QUE SE COMPORTA EN -- FORMA DIFERENTE AL DE LAS DOS PORCIONES PRIMARIAS.



EN GENERAL LA VELOCIDAD DE HIDROLISIS SE INCREMENTA EN EL ORDEN DE: TRIGLICERIDOS, DIGLICERIDOS Y MONOGLICERIDOS, AUNQUE POR EXPERIMENTACION, SE HA ENCONTRADO QUE LAS CONSTANTES DE VELOCIDAD DE LOS GRUPOS PRIMARIOS Y SECUNDARIOS EN LAS GRASAS, SON CASI IDENTICAS.

DE LO ANTERIOR, SE PODRIA SUPONER QUE LA SAPONIFICACION SE EFECTUA POR MEDIO DE UN ATAQUE SIMULTANEO A LOS TRES GRUPOS ESTER, LO QUE REPRESENTARIA UN MECANISMO DE REACCION DE CUARTO ORDEN EN DONDE INTERVENDRIAN TRES MOLECULAS DE ALCALI Y UNA DE TRIGLICERIDO; SIN EMBARGO, RESULTADOS EXPERIMENTALES INDICAN MECANISMO DE SEGUNDO ORDEN, DONDE PRIMERO EL TRIGLICERIDO SE CONVIERTE A DIGLICERIDO Y FINALMENTE A MONOGLICERIDO, POR ATAQUES PARCIALES CON ALCALI. LAS VELOCIDADES DE SAPONIFICACION DE LOS TRI, DI Y MONOGLICERIDOS, SEGUN BIBLIOGRAFIA (3), ES PROBABLE QUE ESTEN EN RELACION 3:2:1, RESPECTIVAMENTE.

LA VELOCIDAD NETA, ES IGUAL A LA SUMA DE LAS VELOCIDADES DE LAS ETAPAS ELEMENTALES; ES DECIR:

$$r_{i \text{ neta}} = \sum r_i$$

EN LA SAPONIFICACION DE ACEITES Y GRASAS NATURALES CON ALCALIS CAUSTICOS NORRIS Y M^c BAIN (3), REPORTAN - QUE LA VELOCIDAD PRIMERO ES BAJA (PERIODO DE INDUCCION), LUEGO RAPIDA, CON UNA "ANORMAL" BAJA DE VELOCIDAD AL FINAL DE LA REACCION (ESPECIALMENTE CUANDO GRASA Y ALCALI ESTAN EN PROPORCION EQUIVALENTE).

ESTAS TRES FASES SE HAN EXPLICADO DE LA SIGUIENTE MANERA:

LA VELOCIDAD INICIAL ES BAJA DEBIDO A LA POCA SOLUBILIDAD DE LAS GRASAS EN EL ALCALI; EN EL TRABAJO CITADO ANTERIORMENTE, SE INDICA QUE LA AGITACION VIGOROSA INCREMENTA LA VELOCIDAD INICIAL DEBIDO A QUE AUMENTA LA SUPERFICIE DE CONTACTO ENTRE LOS REACTIVOS. ESTO SIGNIFICA -- QUE LA VELOCIDAD DEPENDE DEL GRADO DE EMULSIFICACION.

EN LA SEGUNDA ETAPA, LA VELOCIDAD AUMENTA DEBIDO - A QUE SE HA PRODUCIDO SUFICIENTE JABON QUE SOLUBILIZA - GRASA; A SU VEZ, ESTA REACCIONA CON ALCALI PRODUCIENDO MAS JABON, PROMOVIERO DE ESTA MANERA LA VELOCIDAD. DE - ESTE HECHO , SE HA LLEGADO A LA CONCLUSION DE QUE LA --- REACCION ES AUTOCATALITICA. (3)

EN LA ULTIMA FASE DE LA REACCION, EN DONDE LA VELOCIDAD ES BAJA, ESTA SE EXPLICA POR LA DISMINUCION DE LA CONCENTRACION DE LOS REACTIVOS.

CUANDO LA CONCENTRACION DE LOS REACTIVOS ES BAJA, LA REACCION SE VUELVE REVERSIBLE, DEBIDO A LA HIDROLISIS DE LAS SALES FORMADAS (JABON).

EN LOS TRABAJOS YA MENCIONADOS, TAMBIEN SE MENCIONA LO SIGUIENTE:

- QUE NO PARECE EXISTIR RELACION ENTRE LA VELOCIDAD DE SAPONIFICACION Y EL PESO MOLECULAR PROMEDIO DE LOS ACEITES Y GRASAS.
- QUE LA REACCION PUEDE SIMULAR UNA REACCION UNIMOLECULAR (PRIMER ORDEN), CUANDO UNO DE LOS REACTIVOS (GRASA O ALCALI) ESTAN EN EXCESO.
- QUE LA VELOCIDAD ES PROPORCIONAL A LA CONCENTRACION DEL ALCALI.

POR SAPONIFICACION EN FRIO REALIZADAS POR J. DAVIDSOHN Y E. L. SMITH, ASI COMO LASCARAY (3), SE COMPROBO QUE LA REACCION SE EFECTUA REALMENTE EN FASE HOMOGENEA Y QUE EN ELLA HAY DIFUSION DE LOS REACTIVOS HACIA LA FASE HOMOGENEA Y ADSORCION DE LA GRASA POR LAS PARTICULAS COLLOIDALES DE JABON QUE SE FORMAN.

E. L. SMITH, CONCLUYE TAMBIEN EN SUS TRABAJOS, QUE LA VELOCIDAD DE SAPONIFICACION ES INDEPENDIENTE DE LA CONCENTRACION DEL ALCALI, EXCEPTO DURANTE EL PERIODO DE INDUCCION Y DENTRO DE CIERTOS LIMITES.

EN RESUMEN:

DE LA BIBLIOGRAFIA CITADA, ASI COMO DE OTRAS QUE SE MENCIONAN EN LA ULTIMA SECCION DE ESTE TRABAJO, SE PUEDEN DAR LAS SIGUIENTES CONCLUSIONES:

I.- LA MAYORIA DE LOS TRABAJOS CONSULTADOS, SE REFIEREN A ESTERES PUROS Y EN FASE ALCOHOLICA, LO QUE COMPARADO CON LA SAPONIFICACION A NIVEL INDUSTRIAL TIENEN MENOS VARIANTES. INDUSTRIALMENTE DICHA SAPONIFICACION SE LLEVA A CABO CON GRASAS Y ACEITES NATURALES CON SOLUCIONES ACUOSAS DE ALCALI.

2.- EL ORDEN DE REACCION REPORTADO PARA ESTOS TRABAJOS ES DE SEGUNDO ORDEN (REACCION BIMOLECULAR), (PRIMER ORDEN CON RESPECTO A CADA REACTIVO); SOLO LOS REPORTES DE NORRIS Y M^c BAIN, ASI COMO DE SMITH, MENCIONAN UNA REACCION UNIMOLECULAR (CON EXCESO DE UNO DE LOS REACTIVOS).

3.- EN LOS REPORTES PARA CINETICA DE SAPONIFICACION DE ACEITES Y GRASAS YA SE SEÑALA:

a).- QUE LA REACCION SE PUEDE CONSIDERAR COMO HETEROGENEA-HOMOGENEA, SEGUN LA FASE DE REACCION.

b).- QUE LA REACCION ES AFECTADA POR EL GRADO DE AGITACION, YA QUE INFLUYE EN FORMA DETERMINANTE LA SUPERFICIE DE CONTACTO ENTRE LOS REACTIVOS.

c).- QUE LA REACCION ES AUTOCATALITICA, SIENDO EL JABON EL CAUSANTE DE ESTA AUTOCATALISIS.

d).- QUE LA REACCION ES INDEPENDIENTE DE LA CONCENTRACION DEL ALCALI, EXCEPTO DURANTE EL PERIODO DE INDUCCION Y DENTRO DE CIERTOS LIMITES.

e).- QUE LA REACCION SE HACE REVERSIBLE CUANDO LA CONCENTRACION DE REACTIVOS DISMINUYE, DEBIDO A LA HIDROLISIS DE LA SAL FORMADA (JABON). LA HIDROLISI BASICA EN GENERAL, SE CONSIDERA IRREVERSIBLE.

f).- QUE LA REACCION SE CARACTERIZA POR TRES FASES: FASE DE INDUCCION, DE BAJA VELOCIDAD DEBIDO A LA POCA SOLUBILIDAD DE LAS GRASAS; FASE RAPIDA (REACCION AUTOCATALITICA) Y FASE LENTA (CAUSADA POR LA DISMINUCION DE REACTIVOS).

g).- QUE LA ECUACION DE VELOCIDAD DE REACCION NO SIGUE UNA FORMULA SIMPLE, PRECISAMENTE POR SER UNA REAC

CION DONDE PREDOMINAN FENOMENOS FISICOQUIMICOS, ADEMAS DE LA REACCION QUIMICA.

h).- QUE NO PARECE EXISTIR RELACION ENTRE LA VELOCIDAD DE REACCION Y EL PESO MOLECULAR PROMEDIO DE ACEITES Y GRASAS.

4.- LOS TRIGLICERIDOS POSEEN DOS GRUPOS PRIMARIOS Y UNO SECUNDARIO, SIN EMBARGO LAS CONSTANTES DE VELOCIDAD SON CASI IDENTICAS PARA AMBOS GRUPOS.

5.- EN LOS TRABAJOS REPORTADOS PARA LA SAPONIFICACION DE ACEITES Y GRASAS NATURALES, NO SE DA UNA ECUACION REALMENTE CONCLUYENTE, EN DONDE SE TOMEN EN CUENTA LOS FENOMENOS FISICOQUIMICOS.

III.- PARTE EXPERIMENTAL

III.I.- DISEÑO EXPERIMENTAL

A).- CONSIDERACIONES.

ESTE TRABAJO SE REALIZO COMO UN ESTUDIO PRELIMINAR - PARA TRATAR DE ENCONTRAR UN MODELO MATEMATICO QUE CORRELACIONE LA CINETICA DE SAPONIFICACION DE ACEITES Y GRASAS, Y DE SER POSIBLE QUE INCLUYA LOS FENOMENOS FISICOQUIMICOS DE LA MISMA. TAMBIEN COMO UN POSIBLE DESARROLLO DE LA TECNOLOGIA PARA LA ELABORACION DE JABONES A BASE DE ACEITE DE COCO.

EL DISEÑO DE EXPERIMENTOS, SE PLANTEA CONSIDERANDO - COMO HIPOTESIS LAS CONCLUSIONES BIBLIOGRAFICAS, PERO TAMBIEN, CON LAS LIMITACIONES DE DISPONIBILIDAD DE EQUIPO Y - MATERIALES EN EL LUGAR EN QUE SE REALIZO EL TRABAJO.

B).- DISEÑO DE EXPERIMENTOS.

LA REACCION SE LLEVA A CABO ENTRE DOS FASES LIQUIDAS EN DONDE LOS REACTIVOS SON INMISCIBLES ENTRE SI, POR LO -- QUE SE PUEDE CONSIDERAR COMO UNA REACCION HETEROGENEA EN - SISTEMA COLOIDAL.

INFLUYEN EN LA VELOCIDAD DE LA REACCION DE SAPONIFICACION:

- 1).-LA CONCENTRACION DE LOS REACTIVOS.
- 2).-LA TEMPERATURA.
- 3).-LA SUPERFICIE DE REACCION, QUE IMPLICA LA VELOCIDAD DE TRANSPORTE DE MATERIA Y LA INTENSIDAD DE PASO DE CALOR (AGITACION).

4.- LA NATURALEZA DE LOS REACTIVOS, EN EL SENTIDO DE QUE LAS GRASAS SON MEZCLAS DE DIVERSOS ACIDOS.

AL ELEGIR COMO BASE DE ESTE TRABAJO EL ACEITE DE --COCO, LAS VARIABLES EN LA VELOCIDAD DE SAPONIFICACION SE REDUCEN A TRES: GRADO DE AGITACION, CONCENTRACION DE REAC TIVOS Y TEMPERATURA.

EL PRIMER PASO DE LA INVESTIGACION FUE DETERMINAR LA INFLUENCIA DE LA AGITACION SOBRE LA VELOCIDAD Y AL MIS MO TIEMPO, ENCONTRAR EL GRADO DE AGITACION A LA CUAL DI--CHA VELOCIDAD NO SE MODIFICARA EN GRAN MEDIDA.

ELEGIDA LA VELOCIDAD DE AGITACION QUE SE MANTENDRA CONSTANTE EN EL RESTO DEL TRABAJO, SOLO QUEDAN LAS VARIA BLES DE CONCENTRACION Y TEMPERATURA QUE SE ANALIZARON DE LA SIGUIENTE MANERA:

SE TOMARON COMO BASE CUATRO CONCENTRACIONES DISTIN TAS DE HIDROXIDO DE SODIO (0.5N, 1.0N, 1.409N y 2.5N), -- Y TRES TEMPERATURAS: 50°C, 70°C Y 87°C.

LOS EXPERIMENTOS QUE SE LLEVARON A CABO CON ESTAS - VARIABLES FUERON LAS SIGUIENTES:

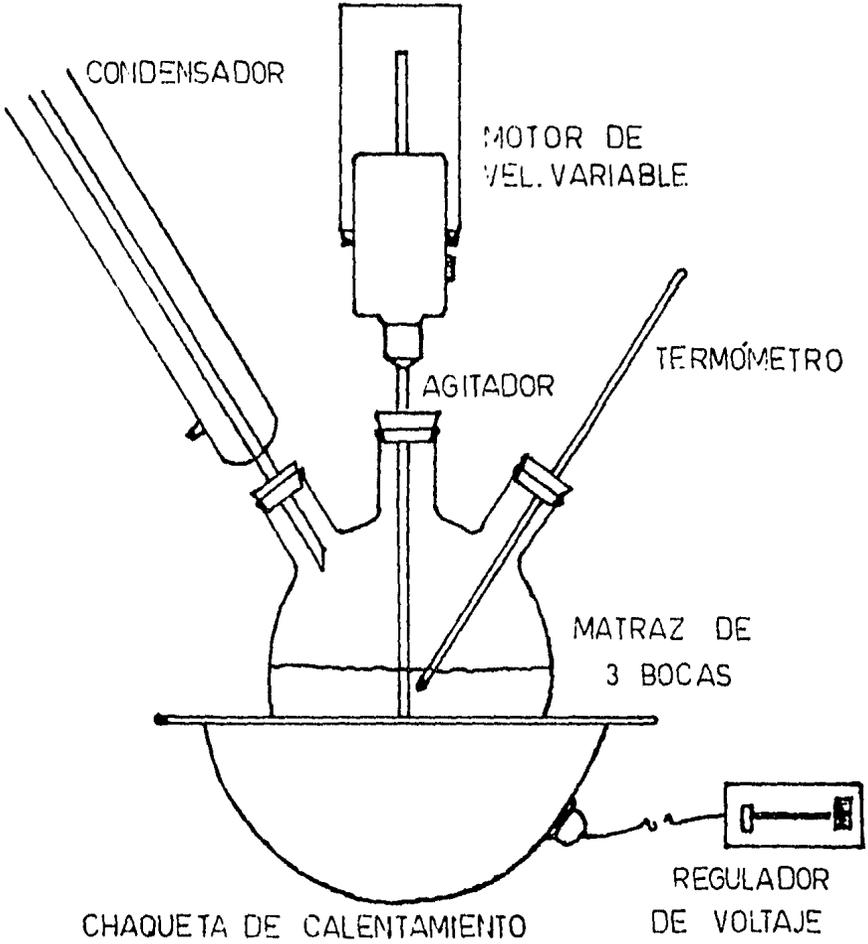
CONCENTRACION DE NaOH	TEMPERATURA °C			NUMERO DE EXPERIMENTOS
0.5 N	50	70	87	3 x 2 = 6
1.0 N	50	70	87	3 x 2 = 6
1.409 N .		70	87	2 x 2 = 4
2.5 N		70	87	2 x 2 = 4
TOTAL DE EXPERIMENTOS				= 20

EL LIMITE DE TEMPERATURA DE 87°C FUE ESTABLECIDO AL OBSERVAR QUE A MAYOR TEMPERATURA, LA EBULLICION PRODUCE DEMASIADA ESPUMA, QUE AFECTA EN CIERTO MODO LA REACCION.

C).- MATERIALES Y APARATOS

- MOTOR-ACITADOR DE VELOCIDAD VARIABLE
- MATRAZ DE TRES BOCAS DE 1 l. DE CAPACIDAD
- MATRACES ERLLENMEYER DE 250 ml.
- MATRACES AFORADOS DE 1 l., 500 ml, 250 ml y 100 ml.
- CHAQUETA DE CALENTAMIENTO
- TRANSFORMADOR DE VOLTAJE VARIABLE PARA CONTROL DE TEMPERATURA
- TERMOSTATO
- BURETA DE 50 ml
- PIPETAS VOLUMETRICAS DE 25, 10 y 5 ml.
- CONDENSADOR RECTO
- TERMOMETROS DE -10 A 110° C
- FRASCOS PARA REACTIVOS
- MATERIAL DE SOPORTE

APARATO USADO EN EL LABORATORIO



D).- REACTIVOS

- HIDROXIDO DE SODIO (NaOH), MARCA BAKER, CON PUREZA DEL 97.85 %
- ACIDO CLORHIDRICO (HCl), MARCA BAKER, CON PUREZA DEL 38.2 % Y $P_e = 1.192$
- CARBONATO DE SODIO ANHIDRO (Na_2CO_3), PRODUCTOS QUIMICOS MONTERREY, PUREZA DE 99.5 %
- HIDROXIDO DE POTASIO (KOH), PRODUCTOS QUIMICOS MONTERREY CON PUREZA DEL 85 % min.
- FENOLFTALEINA, MARCA MERCK
- ANARANJADO DE METILO, MARCA MERCK
- ACEITE DE COCO COMERCIAL

E).- PREPARACION DE REACTIVOS

DE LA MANERA USUAL SE PREPARO HIDROXIDO DE SODIO 2.5 NORMAL, PARA POSTERIORMENTE DILUIRLO PARA OBTENER SOLUCIONES DE CONCENTRACION 1.409 N, 1.0 N y 0.5 N, - PROPIAS PARA LOS EXPERIMENTOS PROPUESTOS.

SE PREPARO TAMBIEN, ACIDO CLORHIDRICO 1.0 N Y 0.5 N, REQUERIDOS PARA NORMALIZACION DE NaOH Y POSTERIOR-ANALISIS DEL MISMO EN LOS EXPERIMENTOS.

PREPARACION DE HIDROXIDO DE POTASIO ALCOHOLICO.- (12). SE DISUELVEN 10.0 g DE HIDROXIDO DE POTASIO EN 1.2 lts . DE ETANOL Y, ADICIONANDO 6.0 g DE ALUMINIO, SE HIERVE A REFLUJO POR 30 MINUTOS, DESPUES DE LO - - CUAL, SE DESTILA ELIMINANDO LOS PRIMEROS 50 ml. HASTA OBTENER 1.0 Lt.; FINALMENTE, SE DISUELVEN 40.0 g DE - KOH EN EL MISMO DESTILADO PARA OBTENER UNA SOLUCION-DE CONCENTRACION APROXIMADAMENTE, 0.5 N.

ESTA SOLUCION, ES UTILIZADA PARA DETERMINAR EL INDICE DE SAPONIFICACION DEL ACEITE DE COCO.

F).- DETERMINACION DEL INDICE DE SAPONIFICA -
CION DEL ACEITE DE COCO. (12).

EL INDICE DE SAPONIFICACION SE DEFINE COMO EL NUMERO DE MILIGRAMOS DE HIDROXIDO DE POTASIO NECESARIOS PARA NEUTRALIZAR LOS ACIDOS GRASOS LIBRES, Y SAPONIFICARLOS ESTERES CONTENIDOS EN UN GRAMO DE MUESTRA.

PROCEDIMIENTO:

PESAR 2.000 g DE ACEITE EN UN MATRAZ ERLLENMEYER DE 250 ml., AL MISMO TIEMPO QUE SE PREPARA UN BLANCO; AÑADIR 25 ml. DE HIDROXIDO DE POTASIO ALCOHOLICO, CONECTANDO UN REFRIGERANTE, HERVIR A REFLUJO POR 30 MINUTOS. -- DESPUES DE ENFRIAR LA SOLUCION, SE AÑADEN 25 ml. DE H₂O dest., 2 0 3 GOTAS DE FENOLFTALEINA Y SE TITULA CON HCL 0.5 N.

CALCULOS:

$$I.S.= \frac{(\text{ML. BLANCO} - \text{ml. PROBLEMA}) \text{HCL} \times N_{\text{HCL}} \times E \cdot Q \cdot \text{KOH}}{\text{PESO DE LA MUESTRA}}$$

RESULTADO:

EL INDICE DE SAPONIFICACION DEL ACEITE DE COCO, --
ASI DETERMINADO ES: 260.1 mg KOH / g DE ACEITE.

TRANSFORMACION DEL INDICE DE SAPONIFICACION DADO EN mg de KOH/g DE ACEITE, A mg DE NaOH/g DE ACEITE:

$$\frac{\text{I.S. (mg. KOH/g Ac)}}{\text{E.Q. KOH}} = \frac{\text{I.S. (mg NaOH/g Ac)}}{\text{E.Q. NaOH}}$$

DE LA ANTERIOR TRANSFORMACION:

$$\text{INDICE DE SAPONIFICACION DEL ACEITE DE COCO} = \frac{185.45 \text{ mg NaOH/g Ac.}}{\underline{\hspace{2cm}}}$$

G).- CALCULO DE CANTIDADES DE NaOH, REQUERIDAS PARA SAPONIFICAR 100.0 g DE ACEITE.

COMO PARA SAPONIFICAR UN GRAMO DE ACEITE SE NECESITAN 185.45 mg DE NaOH, 100.0 g REQUERIRAN 18.545g DE HIDROXIDO DE SODIO. CON RESPECTO A ESTE VALOR, SE CALCULO EL VOLUMEN REQUERIDO DE LAS SOLUCIONES DE NaOH DE LAS NORMALIDADES PROGRAMADAS EN LA EXPERIMENTACION Y QUE A CONTINUACION SE ANOTAN:

PARA 100.0 g DE ACEITE:

$$V_{\text{NaOH}} \text{ 0.5 N} = 0.927 \text{ l.}$$

$$V_{\text{NaOH}} \text{ 1.0 N} = 0.463 \text{ l.}$$

$$V_{\text{NaOH}} \text{ 1.409N} = 0.329 \text{ l.}$$

$$V_{\text{NaOH}} \text{ 2.5 N} = 0.185 \text{ l.}$$

H).-CORRECCION DE LA CONCENTRACION DEL NaOH EN LA MEZCLA REACCIONANTE.

POR LA DILUCION QUE PRESENTA EN LA MEZCLA DE REACCION EL HIDROXIDO DE SODIO ASI COMO POR LAS CONDICIONES DE MUESTREO Y ANALISIS, ES NECESARIO CORREGIR LA CONCENTRACION DEL MISMO ALCALI TOMANDO EN CONSIDERACION EL VOLUMEN DE ACEITE EMPLEADO; YA QUE, AUNQUE EN PRINCIPIO SE TIENEN DOS FASES INSOLUBLES, AL AGITAR, LAS MUESTRAS EXTRAIDAS PARA ANALISIS, CONTENDRAN NO SOLO HIDROXIDO SINO CANTIDADES EQUIVALENTES DE REACTIVOS.

POR MEDIO DE LA ECUACION: $V_1 C_1 = V_2 C_2$ Y CALCULANDO PARA LAS DIFERENTES CONCENTRACIONES INICIALES DE HIDROXIDO DE SODIO EN LAS CORRIDAS EXPERIMENTALES:

C_{NaOH} REAL	C_{NaOH} CORREGIDA
0.5 N	0.437 N
1.0 N	0.826 N
1.409 N	1.08 N
2.5 N	1.68 N

I).- DETERMINACION DE VELOCIDADES DEL
MOTOR- AGITADOR.

COMO EL MOTOR, NO INDICA LA VELOCIDAD DIRECTAMENTE,
ESTA SE DETERMINO POR MEDIO DE UN TACOMETRO, PARA LAS DIS_
TINTAS POSICIONES DEL APARATO.

LECTURA EN R.P.M. PARA LA ESCALA:

POSICION	VELOCIDAD (R.P.M.)
0	460
1	680
2	890
3	1110
4	1315
5	1520
6	1730
7	1950
8	2300
9	2500
10	2750

III. 2.- EXPERIMENTACION.III. 2. A).- DETERMINACION DEL EFECTO DE LA -
AGITACION SOBRE LA VELOCIDAD DE
REACCION.

PARA DETERMINAR ESTE EFECTO, SE TOMARON COMO BASE -
100.0 g DE ACEITE DE COCO QUE SE HICIERON REACCIONAR CON
445 ml. DE NaOH 1.0 N (0.826 N_{corr.}), A UNA TEMPERATURA -
QUE SE MANTUVO ENTRE 70±2° C. SE EFECTUARON CINCO CORRI--
DAS EXPERIMENTALES A DIFERENTES VELOCIDADES DE AGITACION.

LAS VELOCIDADES ELEGIDAS PARA EFECTUAR ESTAS EXPE--
RIENCIAS, FUERON LAS SIGUIENTES:

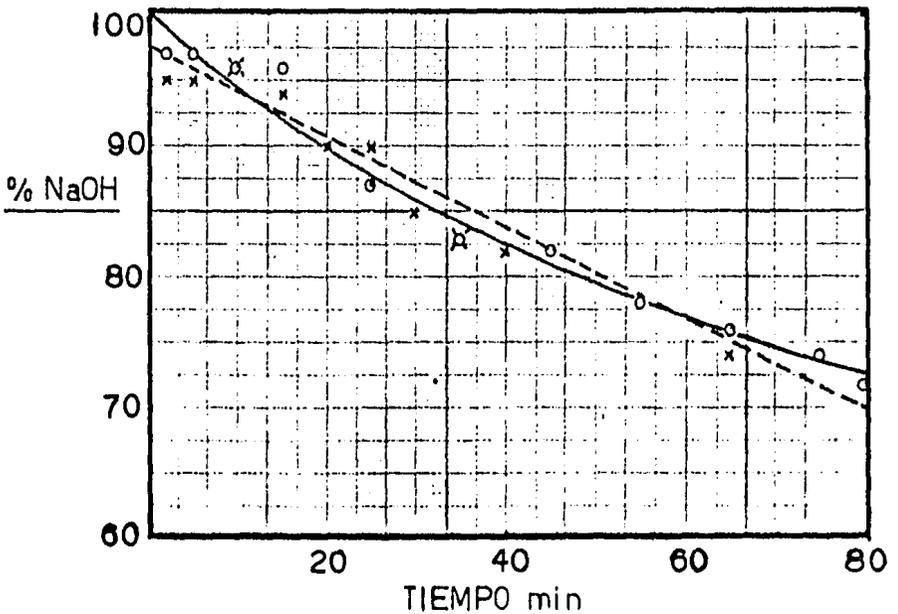
- 1.- 0 R.P.M. (POR DUPLICADO)
- 2.- 460 R.P.M. (POR DUPLICADO)
- 3.- 990 R.P.M. (POR TRIPLICADO)
- 4.- 1520 R.P.M.(POR DUPLICADO)
- 5.- 2750 R.P.M.

LOS RESULTADOS OBTENIDOS SE MUESTRAN EN LAS TABLAS
I a X, ASI COMO EN LAS GRAFICAS RESPECTIVAS (1 a 5).

TIEMPO (min.)	% NaOH rem.
2	97
5	97
10	96
15	96
25	87
35	83
45	82
55	78
65	76
75	74
80	72

TIEMPO (min.)	% NaOH rem.
2	95
5	95
10	96
15	94
20	90
25	90
30	85
35	83
40	82
65	74

TABLAS I y II.- DATOS CINETICOS PARA LOS EXPERIMENTOS SIN AGITACION (0 R.P.M.). CORRIDAS POR DUPLICADO.

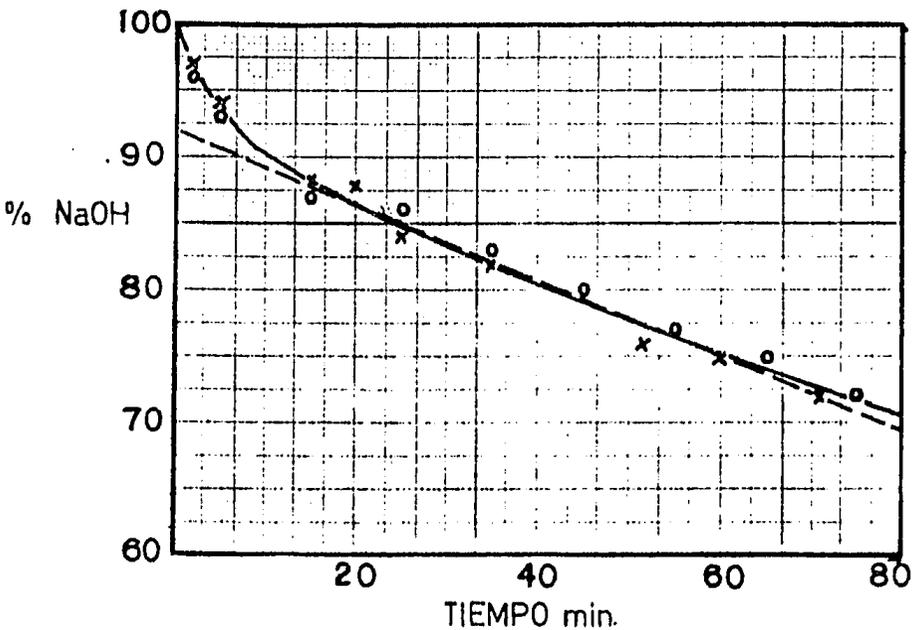


GRAFICA No. 1.- REPRESENTACION DE LOS DATOS DE LAS TABLAS 1 Y 2.

TIEMPO (min.)	% NaOH rem.
2	96
5	93
15	87
25	86
35	83
45	80
55	77
65	75
75	72

TIEMPO (min.)	% NaOH rem.
2	97
5	94
15	88
20	88
25	84
35	82
45	80
52	76
60	75
71	72
80	70

TABLAS III y IV.- DATOS CINETICOS DE LOS EXPERIMENTOS REALIZADOS A UNA AGITACION DE 460 R.P.M.. CORRIDAS EFECTUADAS POR DUPLICADO.



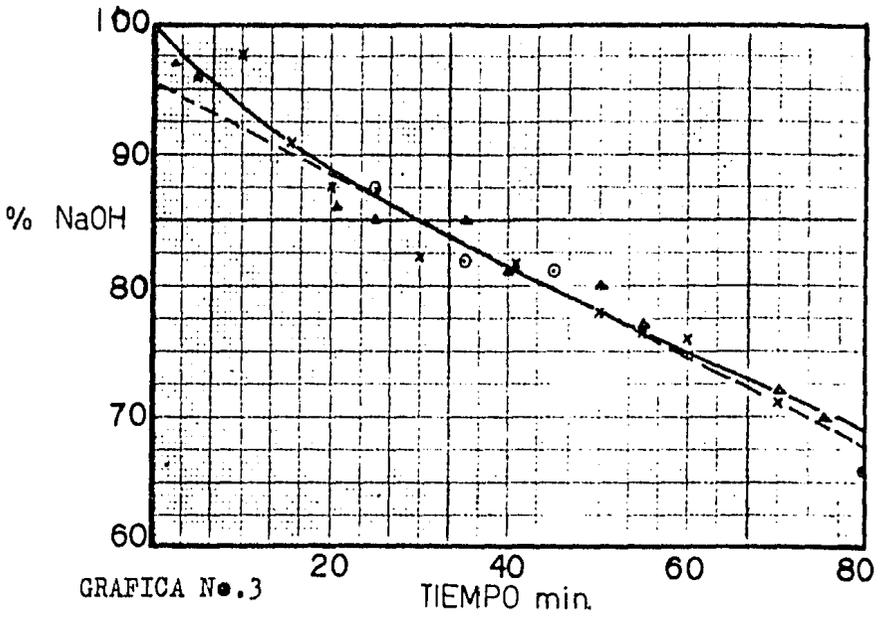
GRAFICA No. 2.-REPRESENTACION DE LOS DATOS DE LAS TABLAS 3 Y 4.

TIEMPO (min.)	% NaOH rem.
25	87.4
35	81.9
45	81.1
80	65.8
85	65.9

TIEMPO (min.)	% NaOH rem.
10	97.8
15	91.0
20	87.6
30	82.3
41	81.7
50	78.0
55	76.6
60	76.2
70	71.2

TIEMPO (min.)	% NaOH rem.
2.5	97
5	96
20.5	86
25	85
35	85
40	81
50	80
55	77
70	72
75	70
90	65

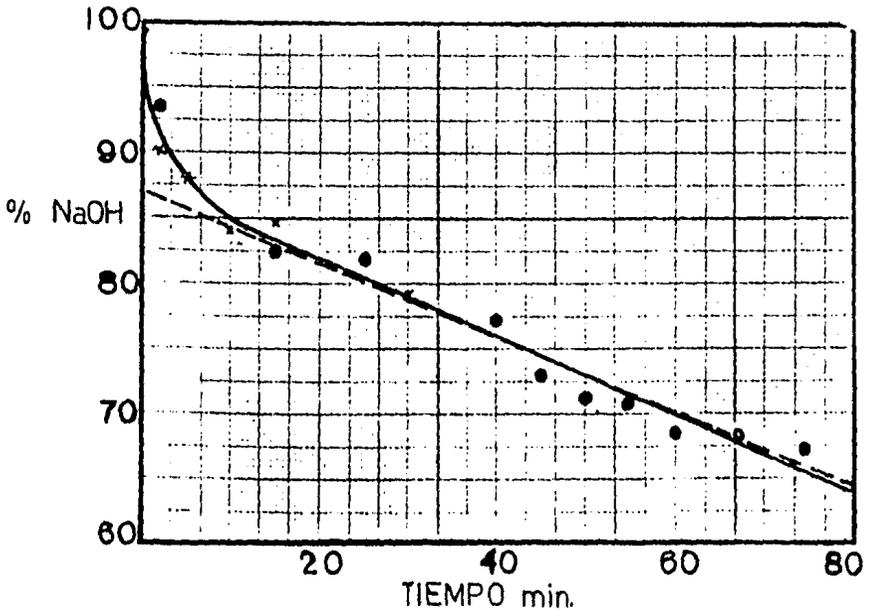
TABLAS V, VI y VII.- DATOS CINETICOS PARA LOS EXPERIMENTOS EFECTUADOS CON UNA AGITACION DE 990 R.P.M.



TIEMPO (min.)	% NaOH rem.
2	93.4
15	82.3
25	81.9
40	77.3
45	72.9
50	71.3
55	70.9
60	68.5
67	68.0
75	67.4
85	63.8

TIEMPO (min.)	% NaOH rem.
2	90.0
5	88.0
10	84.0
15	84.6
30	79.3

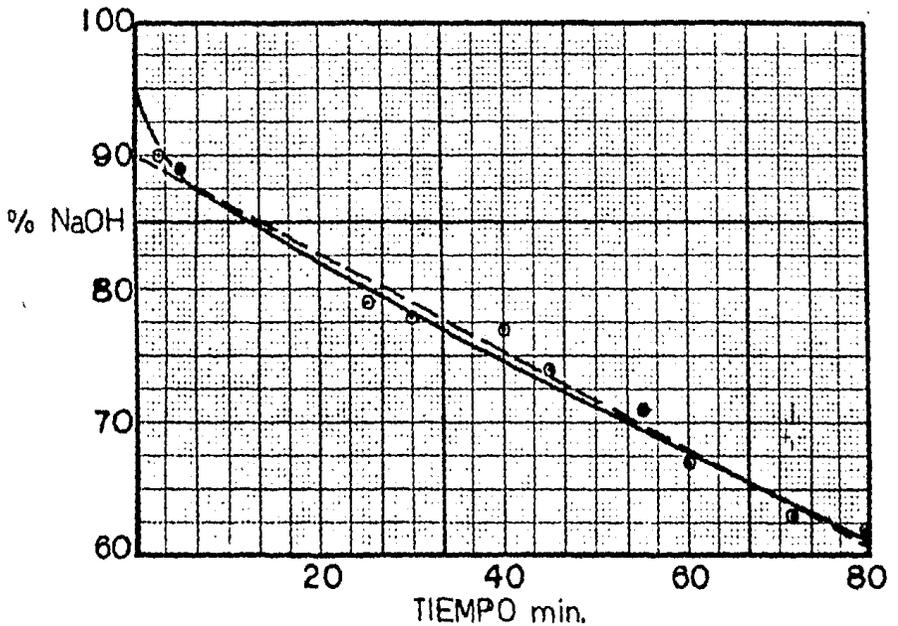
TABLAS VIII y IX.- DATOS CINETICOS PARA LAS EXPERIENCIAS EFECTUADAS A 1520 R.P.M.. CORRIDAS POR DUPLICADO.



GRAFICA No. 4.- REPRESENTACION DE LOS DATOS DE LAS TABLAS 8 Y 9.

TIEMPO (min.)	% NaOH rem.
2.5	90
5	89
25	79
30	78
40	77
45	74
55	71
60	67
72	63
80	62
85	59

TABLA X.- DATOS CINETICOS PARA LOS EXPERIMENTOS LLEVADOS A CABO A UNA AGITACION DE 2750 R.P.M.

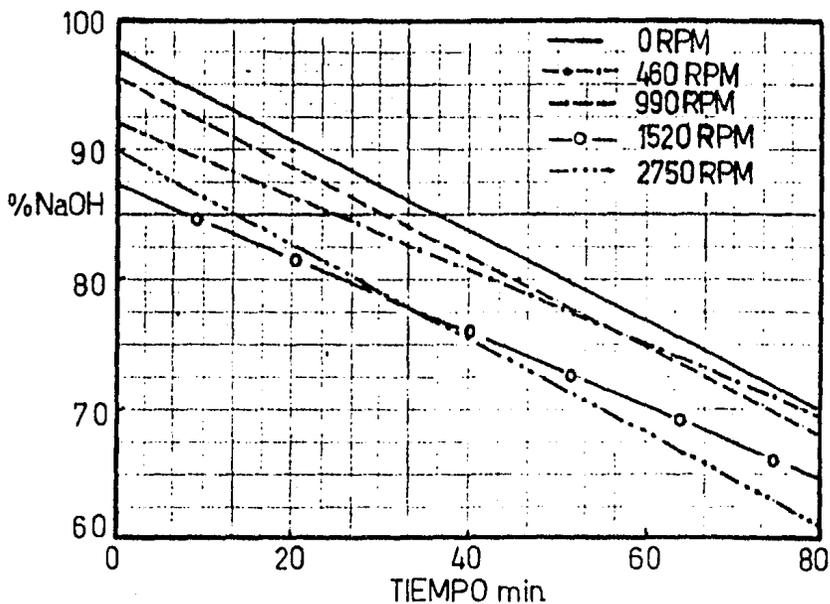


GRAFICA No.5.- REPRESENTACION DE LOS DATOS DE LA TABLA 10.

COMPARANDO LAS TABLAS Y GRAFICAS ANTERIORES SE OBSERVA QUE APARENTEMENTE, LA AGITACION SOLO INFLUYE AL INICIO DE LA REACCION, YA QUE LAS PENDIENTES DE LAS CURVAS OBTENIDAS DESPUES DE LOS PRIMEROS 10 MINUTOS APROXIMADAMENTE, TIENEN UNA VARIACION NO MUY SIGNIFICATIVA. ESTA COMPARACION SE MUESTRA EN LA SIGUIENTE TABLA ASI COMO EN LA GRAFICA No. 6.

VEL. DE AGITACION RPM	CORRELACION	PENDIENTE
0	-0.971	-0.347
460	-0.99	-0.276
990	-0.977	-0.351
1520	-0.983	-0.289
2750	-0.994	-0.366
	PROMEDIO= -0.326	

TABLA No.11.- COMPARACION DE LAS PENDIENTES OBTENIDAS PARA LAS DISTINTAS VELOCIDADES DE AGITACION.



GRAFICA No.6.- COMPARACION DE LAS PENDIENTES OBTENIDAS PARA LAS DISTINTAS VELOCIDADES DE AGITACION -- SEGUN LA TABLA No.11.

POR LO ANTERIOR, SE DETERMINO TRABAJAR CON UNA VELOCIDAD DE AGITACION DE 1520 R.P.M. EN LAS SIGUIENTES ETAPAS EXPERIMENTALES. ADEMAS A ESTA VELOCIDAD SE CONTROLA MEJOR LA TOMA DE MUESTRAS.

III. 2. B).- OBTENCION DE DATOS DE
CONCENTRACION-TIEMPO.

PARA PODER OBSERVAR EL EFECTO DE LA CONCENTRACION Y DE LA TEMPERATURA SOBRE LA VELOCIDAD DE REACCION, SE LLEVARON A CABO LAS CORRIDAS EXPERIMENTALES YA INDICADAS EN LA SECCION DE DISEÑO DE EXPERIMENTOS, Y QUE FUERON LAS SIGUIENTES:

CONCENTRACION DE NaOH	TEMPERATURA °C			NUMERO DE EXPERIMENTOS
0.5 N	50	70	87	3 x 2 = 6
1.0 N	50	70	87	3 x 2 = 6
1.409 N		70	87	2 x 2 = 4
2.5 N		70	87	2 x 2 = 4

TOTAL DE EXPERIMENTOS= 20

PROCEDIMIENTO.-100 GRAMOS DE ACEITE DE COCO SE DEPOSITARON EN EL MATRAZ DE TRES BOCAS Y SE CALENTARON HASTA LA TEMPERATURA DE TRABAJO. POR OTRO LADO, SE CALENTA EL VOLUMEN REQUERIDO DE HIDROXIDO DE SODIO DE CONCENTRACION DESEADA HASTA OBTENER LA MISMA TEMPERATURA DEL ACEITE; CONSEGUIDO ESTO, SE ADICIONA LA SOSA AL MATRAZ Y SE INICIO LA AGITACION. A TIEMPOS DEFINIDOS SE RETIRO UNA MUESTRA DE 5 ó 10 ml, PARA TITULAR CON ACIDO CLORHIDRICO 0.5 N ó 1.0 N, Y ASI DETERMINAR LA CONCENTRACION REMANENTE DE HIDROXIDO EN LA MEZCLA.

LOS RESULTADOS OBTENIDOS SE MUESTRAN EN LAS SIGUIENTES TABLAS Y GRAFICAS.

CONDICIONES DE LAS CORRIDAS EXPERIMENTALES
EFECTUADAS.

CORRIDA No.	C _{NaOH} mol/lit	C _{Aceite} mol/lit	T °C	AGITACION r.p.m.
I 1	0.5	0.166	50	1520
I 1'	"	"	"	"
II 2	"	"	70	"
II 2'	"	"	"	"
III 3	"	"	87	"
III 3'	"	"	"	"
IV 4	1.0	0.333	50	"
IV 4'	"	"	"	"
V 5	"	"	70	"
V 5'	"	"	"	"
VI 6	"	"	87	"
VI 6'	"	"	"	"
VII 7	1.409	0.470	70	"
VII 7'	"	"	"	"
VIII 8	"	"	87	"
VIII 8'	"	"	"	"
IX 9	2.5	0.833	70	"
IX 9'	"	"	"	"
X 10	"	"	87	"
X 10'	"	"	"	"
TOTAL=20				

DE ACUERDO CON LA ECUACION:



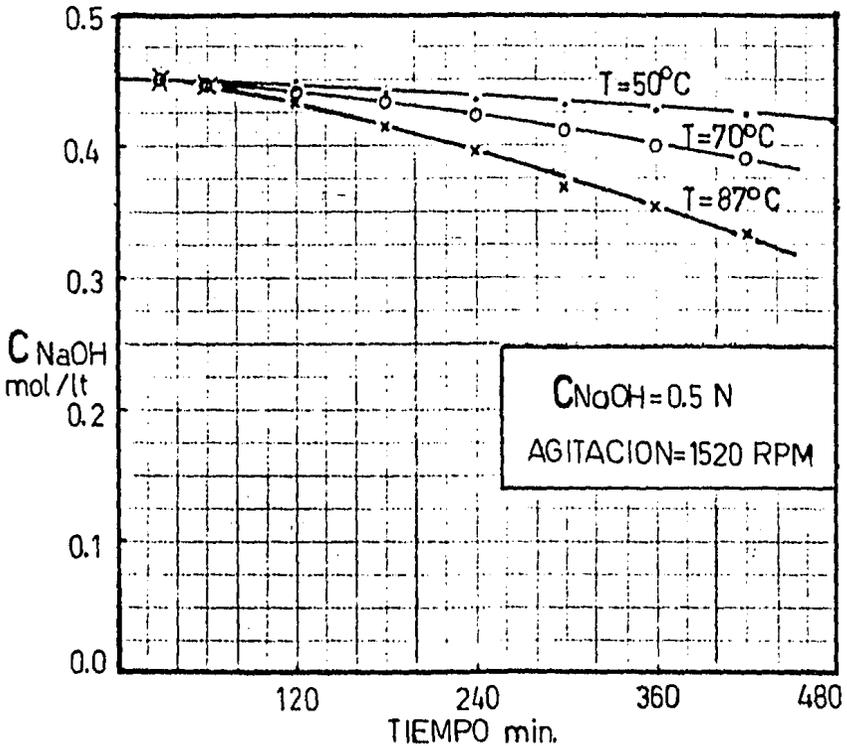
LAS RELACIONES MOLARES SON: TRES MOLES DE SOSA POR---
UNA DE ACEITE (3:1).

LAS CANTIDADES DE REACTIVOS EMPLEADOS SON ESTE-
QUIOMETRICAS.

LOS DATOS DE LAS SIGUIENTES TABLAS SON EL RESUL-
TADO DESJABIZAR LAS CURVAS OBTENIDAS CON LOS DATOS --
REALES EXPERIMENTALES.

TIEMPO (min.)	T=50°C	T=70°C	T=87°C
	C _{NaOH} mol/lit	C _{NaOH} mol/lit	C _{NaOH} mol/lit
30	0.449	0.449	0.449
60	0.449	0.447	0.447
120	0.447	0.440	0.433
180	0.440	0.431	0.415
240	0.435	0.421	0.395
300	0.431	0.410	0.369
360	0.427	0.398	0.354
420	0.424	0.389	0.334
480	0.419	-	-

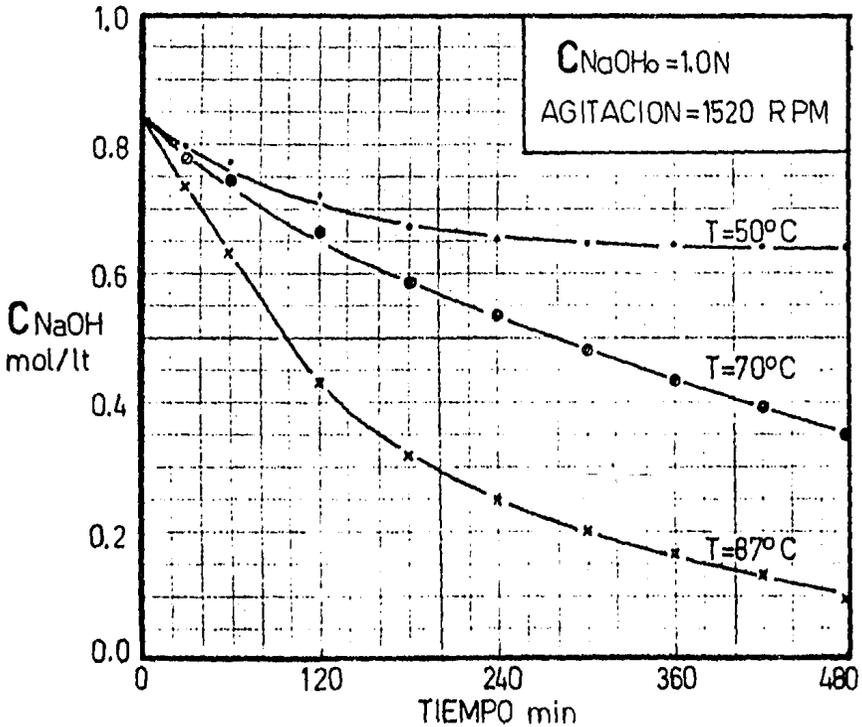
TABLA No.12.- DATOS DE CONCENTRACION-TIEMPO PARA
C_{NaOH} = 0.5 N.



GRAFICA No. 7.- C_{NaOH} vs. TIEMPO, SEGUN DATOS DE
LA TABLA No. 12.

TIEMPO (min)	T=50°C	T=70°C	T=87°C
	C _{NaOH} mol/lit	C _{NaOH} mol/lit	C _{NaOH} mol/lit
30	0.797	0.780	0.738
60	0.772	0.743	0.632
120	0.723	0.665	0.434
180	0.673	0.586	0.320
240	0.653	0.533	0.252
300	0.648	0.480	0.202
360	0.644	0.436	0.170
420	0.640	0.392	0.136
480	0.640	0.355	0.099

TABLA No. 13.- DATOS DE CONCENTRACION TIEMPO PARA
C_{NaOHo} = 1.0 N.

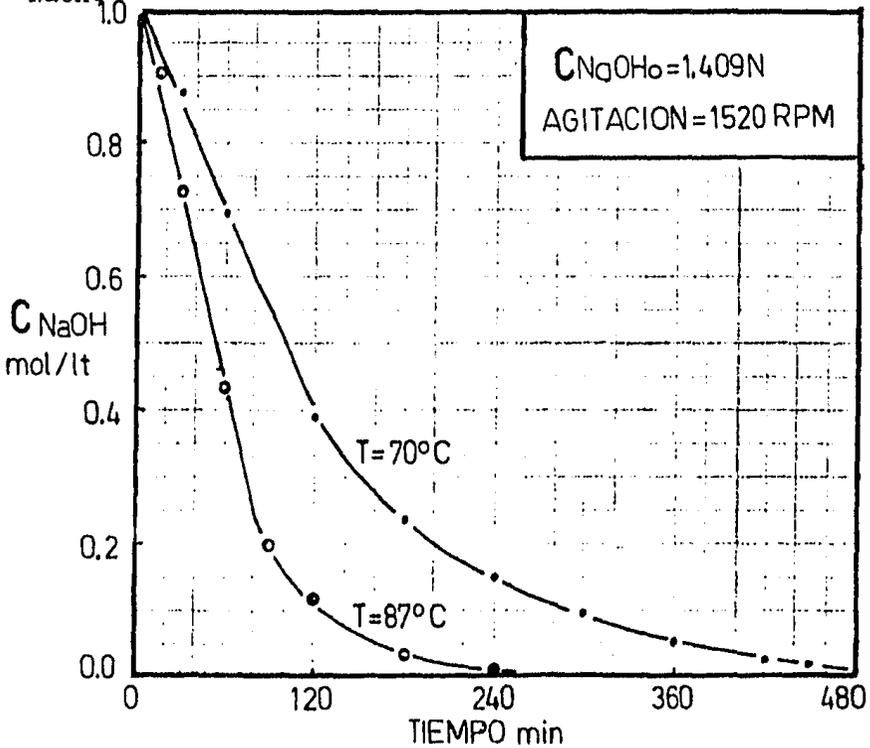


GRAFICA No. 8.- REPRESENTACION DE C_{NaOH} vs. TIEMPO
SEGUN LA TABLA No. 13.

TIEMPO (min)	T=70°C	T=87°C
	C _{NaOH} mol/lit	C _{NaOH} mol/lit
15	---	0.902
30	0.875	0.729
60	0.696	0.432
90	---	0.200
120	0.389	0.119
180	0.237	0.038
240	0.151	0.011
300	0.097	---
360	0.054	
420	0.027	
450	0.022	

TABLA No. 14, - DATOS DE CONCENTRACION-TIEMPO,

A $C_{NaOH_0} = 1.409 \text{ N.}$

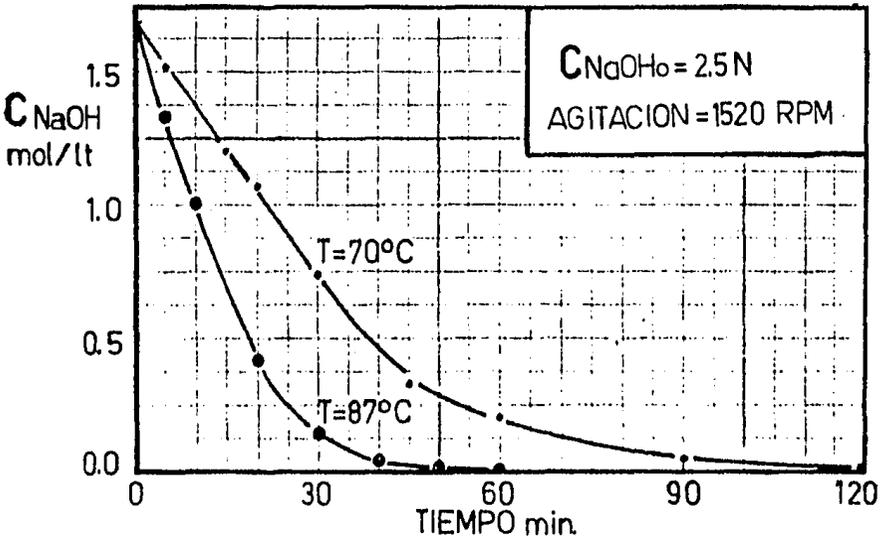


GRAFICA No. 9.- C_{NaOH} vs. TIEMPO, SEGUN DATOS DE

LA TABLA 14.

TIEMPO (min)	T=70°C	T=87°C
	C _{NaOH} mol/lt	C _{NaOH} mol/lt
5	1.520	1.335
10	---	1.008
15	1.218	---
20	1.084	0.420
30	0.748	0.143
40	---	0.050
45	0.336	---
50	---	0.017
60	0.202	0.008
90	0.050	---
120	0.017	---

TABLA No. 15.- DATOS DE CONCENTRACION-TIEMPO,
A $C_{NaOH_0} = 2.5 \text{ N}$.



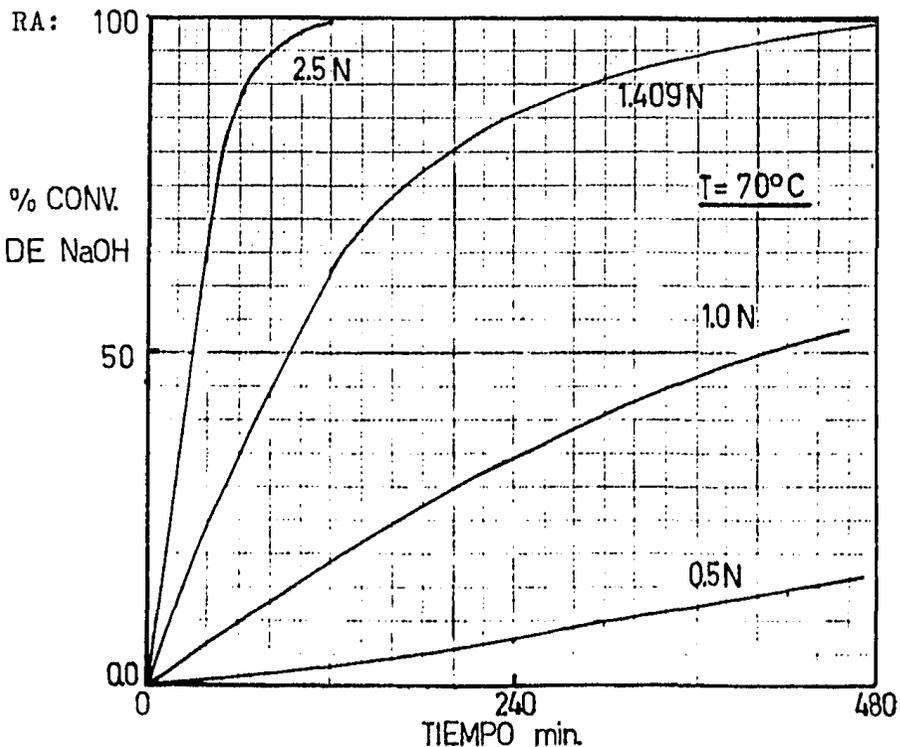
GRAFICA No. 10.- REPRESENTACION DE C_{NaOH} vs. TIEMPO,
SEGUN DATOS DE LA TABLA No. 15.

-- EFEECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE LA VELO-
 -- CIDAD DE REACCION.

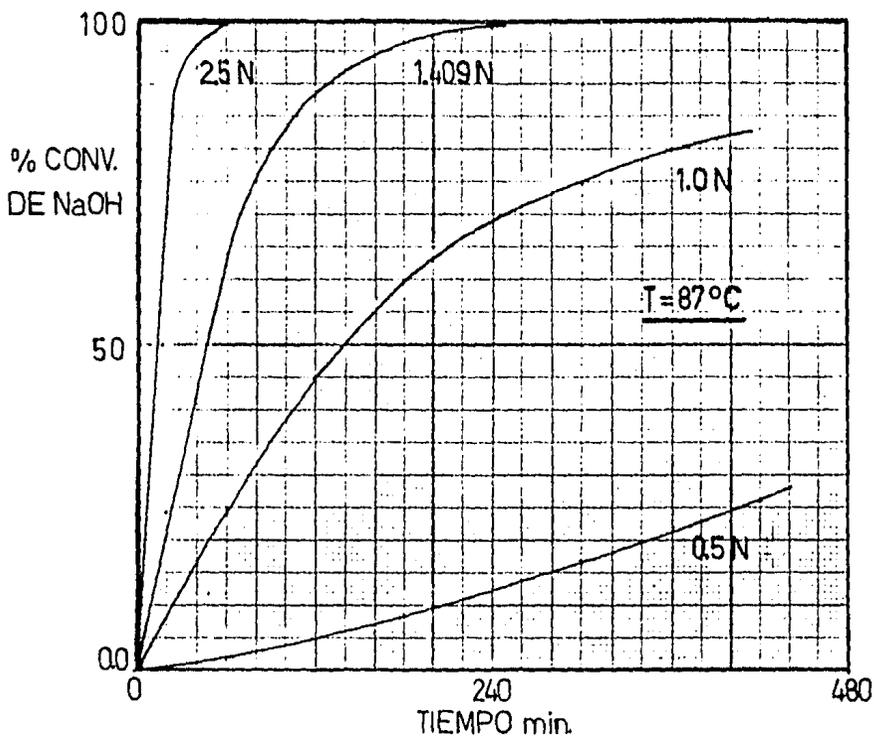
DE LAS TABLAS Y GRAFICAS ANTERIORES SE OBSERVA ---
 QUE, PARA OBTENER UNA MISMA CONVERSION, EL TIEMPO DE REAC-
 CION SE REDUCE A LA MITAD SI SE INCREMENTA LA TEMPERATURA
 EN 20°C APROXIMADAMENTE; POR LO QUE APARENTEMENTE, LA VE-
LOCIDAD DE REACCION SE INCREMENTA AL DOBLE, POR CADA AUMEN-
TO DE 20°C EN LA TEMPERATURA.

-- EFECTO DE LA CONCENTRACION SOBRE LA VELOCIDAD.

PARA DETERMINAR EN FORMA RELATIVA ESTE EFECTO, EN LAS
 SIGUIENTES GRAFICAS SE MUESTRAN LAS DISTINTAS CURVAS OBTEN-
 IDAS A DISTINTAS CONCENTRACIONES PERO A LA MISMA TEMPERATU



GRAFICA N.º. 11.- COMPARACION DE LA CONVERSION A
 DISTINTAS CONCENTRACIONES DE NaOH, A 70°C .



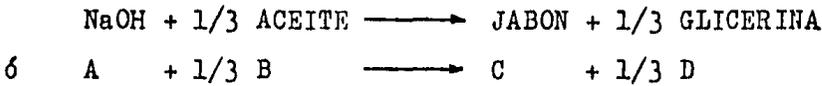
GRAFICA No. 12.- COMPARACION DE LA CONVERSION A DISTINTAS CONCENTRACIONES DE NaOH, A 87°C.

EN LA GRAFICA No. 12, SE COMPARA LA CONVERSION A DISTINTAS CONCENTRACIONES DE NaOH MANTENIENDO LA TEMPERATURA CONSTANTE; SE PUEDE OBSERVAR QUE LA VELOCIDAD DE REACCION, DEPENDE EN GRAN MEDIDA DE LA CONCENTRACION DE NaOH.

III.3.- TRATAMIENTO DE RESULTADOS EXPERIMENTALES.

III. 3. A.- TABLA ESTEQUIOMETRICA.

COMO EL HIDROXIDO DE SODIO SERA TOMADO COMO BASE, LA ECUACION DE SAPONIFICACION SE DIVIDE ENTRE EL COEFICIENTE ESTEQUIOMETRICO DEL HIDROXIDO PARA OBTENER:



DONDE: A = NaOH, B = ACEITE

C = JABON, D = GLICERINA

EN BASE A LA REACCION ANTERIOR, SE ESTABLECE LA SIGUIENTE TABLA ESTEQUIOMETRICA:

ESPECIE	CONC. INICIAL	CAMBIO	REMANENTE	CONC. AL TIEMPO t.
NaOH	N_{A0}	$-N_{A0} X$	$N_{A0} (1-X)$	$C_{A0} (1-X)$
GRASA	N_{B0}	$-\frac{1}{3} N_{A0} X$	$N_{A0} (\theta_B - \frac{X}{3})$	$C_{A0} (\theta_B - \frac{X}{3})$
JABON	N_{C0}	$N_{A0} X$	$N_{A0} (\theta_C + X)$	$C_{A0} (\theta_C + X)$
GLICERINA	N_{D0}	$\frac{1}{3} N_{A0} X$	$N_{A0} (\theta_D + \frac{X}{3})$	$C_{A0} (\theta_D + \frac{X}{3})$

SI LA DENSIDAD SE CONSIDERA QUE PERMANECE CONSTANTE;

$$\theta_B = \frac{C_{B0}}{C_{A0}} ; \quad \theta_C = \frac{C_{C0}}{C_{A0}} \quad \text{Y} \quad \theta_D = \frac{C_{D0}}{C_{A0}}$$

AHORA, COMO LAS CANTIDADES DE REACTIVOS SERAN ESTEQUIOMETRICAS:

$$\theta_B = \frac{1}{3} = 0.333 ; \quad \theta_C = 1 \quad \text{Y} \quad \theta_D = \frac{1}{3} = 0.333$$

III.3.B.- METODO INTEGRAL.

PARA EL TRATAMIENTO DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES POR ESTE METODO, SE CONSIDERA QUE LA REACCION ES --- IRREVERSIBLE Y SE LLEVA ACABO ISOTERMICAMENTE, ADEMAS DE QUE LAS CANTIDADES INICIALES DE REACTIVOS EN LA MEZCLA SON ESTEQUIOMETRICAS.

PARTIENDO DE LA REACCION DE SAPONIFICACION, SE PROPONEN ECUACIONES DE CERO, PRIMERO Y SEGUNDO ORDEN PARA - OBTENER CON ELLAS, LAS CONSTANTES ESPECIFICAS DE REAC--- CION Y OBSERVAR QUE ECUACION DE VELOCIDAD SE AJUSTA MEJOR A LOS DATOS EXPERIMENTALES.

DE LA ECUACION:



SI A REPRESENTA A EL HIDROXIDO DE SODIO Y B AL - ACEITE DE COCO; LAS EXPRESIONES DE VELOCIDAD SON:

PARA CERO ORDEN:

$$r = - \frac{d [A]}{dt} = K_0$$

QUE AL INTEGRAR QUEDA:

$$[A] - [A]_0 = - K_0 t \quad \text{-----} (1)$$

PARA PRIMER ORDEN:

$$r = - \frac{d[A]}{dt} = K_1 [A]$$

INTEGRANDO: $\ln \frac{[A]}{[A]_0} = K_1 t \text{ ----- (2)}$

PARA SEGUNDO ORDEN:

$$r = - \frac{d[A]}{dt} = K_2 [A] [B]$$

COMO LAS CANTIDADES INICIALES DE REACTIVOS SON ESTEQUIOMETRICAS:

$$[B] = \frac{1}{3} [A] \quad Y \quad r = - \frac{d[A]}{dt} = \frac{1}{3} K_2 [A]^2$$

QUE INTEGRANDO:

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = \frac{1}{3} K_2 t \text{ -- (3)}$$

LOS DATOS PARA LA DETERMINACION DE LAS CONSTANTES-ESPECIFICAS DE REACCION SE TOMARON, NO DE LOS DATOS ORIGINALES, SINO DE LAS CURVAS CONTINUAS DE LA SECCION ANTERIOR (III.2.B.-OBT. DE DATOS CONC.-TIEMPO).

PARA ESTE ANALISIS, SOLO SE TOMAN EN CONSIDERACION LAS CORRIDAS EXPERIMENTALES QUE PRESENTAN MAS DEL 50% DE CONVERSION AL CABO DE 8 HORAS DE REACCION, POR CONSIDERAR QUE AQUELLAS QUE NO LO PRESENTAN SOLO INTRODUCEN MAYOR INCERTIDUMBRE EN LOS RESULTADOS.

LOS RESULTADOS OBTENIDOS SE MUESTRAN EN LAS SIGUIENTES TABLAS Y GRAFICAS.

TIEMPO min.	C_A	$K_0 \times 10^{-3}$	$K_1 \times 10^{-3}$	$K_2 \times 10^{-3}$
30	0.780	1.533	1.910	7.50
60	0.743	1.380	1.766	6.78
120	0.665	1.340	1.800	7.32
180	0.586	1.330	1.900	8.25
240	0.533	1.220	1.825	8.31
300	0.480	1.150	1.810	8.70
360	0.436	1.080	1.775	9.00
420	0.392	1.030	1.770	9.57
480	0.355	0.981	1.760	9.99
		$\bar{X} = 1.220$	$\bar{X} = 1.813$	$\bar{X} = 8.38$
		$\sigma = 0.183$	$\sigma = 0.057$	$\sigma = 1.059$

TABLA No 16.- VELOCIDADES ESPECIFICAS DE REACCION PARA CERO, PRIMER Y SEGUNDO ORDEN, A 70°C y $C_{NaOH_0} = 1.0N$.

TIEMPO min.	C_A	$K_0 \times 10^{-3}$	$K_1 \times 10^{-3}$	$K_2 \times 10^{-3}$
30	0.737	2.94	3.76	14.49
60	0.632	3.23	4.45	18.60
120	0.434	3.26	5.36	27.39
180	0.320	2.81	5.26	31.80
240	0.252	2.39	4.94	34.50
300	0.202	2.08	4.69	37.38
360	0.170	1.82	4.39	38.91
420	0.136	1.64	4.29	43.74
480	0.099	1.51	4.41	55.56
		$\bar{X} = 2.40$	$\bar{X} = 4.61$	$\bar{X} = 33.59$
		$\sigma = 0.679$	$\sigma = 0.504$	$\sigma = 12.55$

TABLA No. 17.- VELOCIDADES ESPECIFICAS DE REACCION A 87°C y $C_{NaOH_0} = 1.0 N$.

EN LAS TABLAS 16 Y 17, SE PUEDE OBSERVAR QUE LA DESVIACION ESTANDARD (MEDIDA DE LA DISPERSION DE LOS RESULTADOS CON RESPECTO AL PROMEDIO), ASI COMO LOS RANGOS DE VARIACION DE LAS CONSTANTES DE VELOCIDAD PARA PRIMER ORDEN, SON MENORES QUE LOS QUE PRESENTAN LAS CONSTANTES PARA CERO Y SEGUNDO ORDEN:

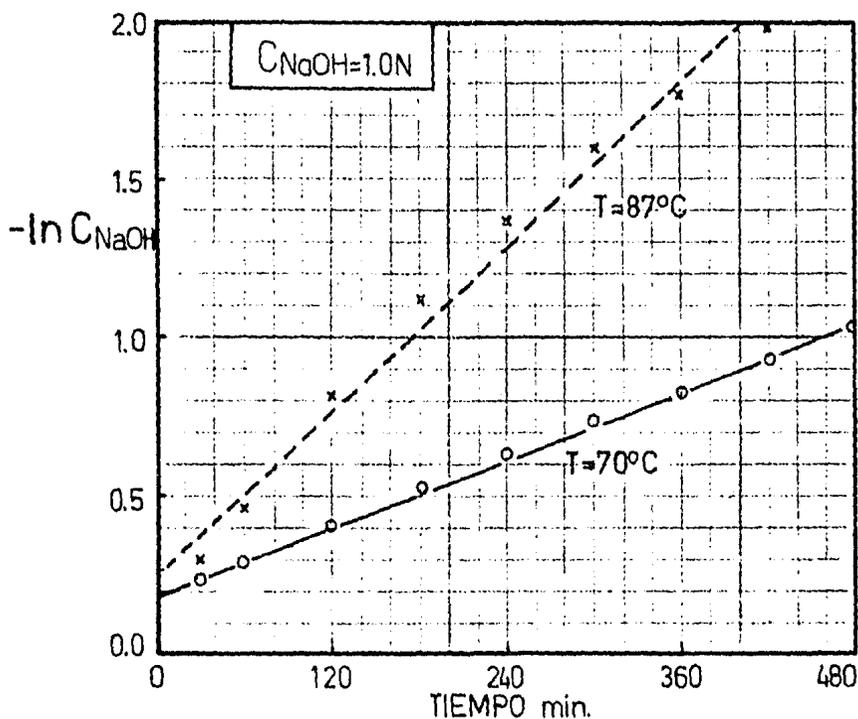
C _{NaOHo} mol/lit	T °C	σ PARA:			RANGO:		
		K ₀	K ₁	K ₂	K ₀	K ₁	K ₂
1.0	70	0.18	0.06	1.06	0.55	0.15	2.49
1.0	87	0.68	0.50	12.55	1.43	0.95	41.07

POR LO ANTERIOR, LA REACCION DE SAPONIFICACION DEL ACEITE DE COCO PARECE SER DE PRIMER ORDEN DONDE LAS CONSTANTES DE VELOCIDAD RESULTAN SER, POR PROMEDIO, LAS SIGUIENTES:

PARA C_{NaOHo} = 1.0 N:

$$\text{A } T = 70^{\circ}\text{C} \quad K_1 = 1.81 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$\text{A } T = 87^{\circ}\text{C} \quad K_1 = 4.61 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$



GRAFICA No.13

COMO EN LAS TABLAS 16 Y 17 LAS CONSTANTES DE VELOCIDAD PARA PRIMER ORDEN SON LAS QUE PRESENTAN MENOR TENDENCIA DE VARIACION, EN LA GRAFICA No. 13 SE REPRESENTA $-\ln C_{\text{NaOH}}$ CONTRA EL TIEMPO, COMO UNA MEDIDA DE VERIFICAR SI LOS DATOS CONCUERDAN CON UNA ECUACION DE PRIMER ORDEN.

DE LA GRAFICA ANTERIOR:

PARA 70°C

CORRELACION = 0.999

PENDIENTE (K_1) = 1.75×10^{-3}

DE LA TABLA No. 16 : $K_1 = 1.81 \times 10^{-3}$

PARA 87°C

CORRELACION = 0.994

PENDIENTE (K_1) = 4.28×10^{-3}

DE LA TABLA No. 17 : $K_1 = 4.61 \times 10^{-3}$

SE OBSERVA EN LA GRAFICA ANTERIOR, QUE LOS PUNTOS PARA CADA CORRIDA PRESENTAN CORRELACIONES LINEALES SATISFACTORIAS (CORR=0.99 PARA CADA UNA). LA PENDIENTE DE ESTAS RECTAS, ES IGUAL A LA CONSTANTE DE VELOCIDAD PARA REACCION DE PRIMER ORDEN DE ACUERDO CON:

$$\ln C_{\text{NaOH}_0} - \ln C_{\text{NaOH}} = K_1 t$$

SE PUEDE NOTAR, QUE LAS CONSTANTES OBTENIDAS A PARTIR DE LAS TABLAS Y DE LA GRAFICA DIFIEREN, ESTO SE DEBE A QUE LAS CONSTANTES OBTENIDAS POR MEDIO DE LAS TABLAS, SON UN PROMEDIO ARITMETICO Y LAS DE LA GRAFICA SE OBTIENEN COMO LA PENDIENTE DE UNA RECTA DE AJUSTE POR MINIMOS CUADRADOS, EN DONDE SE INVOLUCRAN $\ln C_{\text{NaOH}}$ Y EL TIEMPO.

AUNQUE LA CORRELACION ES BUENA, SE APRECIA QUE A 87°C, LOS PUNTOS MUESTRAN UNA TENDENCIA NO LINEAL QUE SE DEBE TOMAR EN CUENTA AL COMPARAR ESTOS RESULTADOS CON OTROS OBTENIDOS DE LA MISMA FORMA PARA OTRAS CONDICIONES DE REACCION.

TIEMPO min.	C_A	$K_0 \times 10^{-3}$	$K_1 \times 10^{-3}$	$K_2 \times 10^{-3}$
30	0.875	6.83	7.03	21.69
60	0.696	6.40	7.30	25.50
120	0.389	5.75	8.50	41.10
180	0.237	4.68	8.42	54.81
240	0.151	3.86	8.19	70.98
300	0.097	3.27	8.03	93.81
360	0.054	2.85	8.32	146.58
420	0.027	2.50	8.78	257.85
450	0.022	2.35	8.69	302.40
		$\bar{X} = 4.27$	$\bar{X} = 8.14$	$\bar{X} = 112.74$
		$\sigma = 1.71$	$\sigma = 0.602$	$\sigma = 102.87$

TABLA No. 18.- VELOCIDADES ESPECIFICAS DE REACCION
A 70°C Y $C_{NaOH} = 1.409$ N.

TIEMPO min.	C_A	$K_0 \times 10^{-3}$	$K_1 \times 10^{-3}$	$K_2 \times 10^{-3}$
15	0.902	11.33	12.02	36.42
30	0.723	11.70	13.10	44.40
60	0.432	10.80	15.28	69.45
90	0.200	9.77	18.74	135.66
120	0.119	8.01	18.39	186.99
180	0.038	5.78	18.62	424.14
240	0.011	4.46	19.18	1145.73
		$\bar{X} = 8.83$	$\bar{X} = 16.47$	$\bar{X} = 291.82$
		$\sigma = 2.84$	$\sigma = 2.93$	$\sigma = 399.57$

TABLA No. 19.- VELOCIDADES ESPECIFICAS DE REACCION
A 87°C Y $C_{NaOH} = 1.409$ N.

DE LAS TABLAS 18 Y 19, LAS DESVIACIONES ESTANDARD Y EL RANGO QUE PRESENTAN LAS CONSTANTES DE VELOCIDAD -- PARA CERO, PRIMER Y SEGUNDO ORDEN SON LAS SIGUIENTES:

C _{NaOH} mol/lit	T °C	σ PARA:			RANGO		
		K ₀	K ₁	K ₂	K ₀	K ₁	K ₂
1.409	70	1.71	<u>0.60</u>	102.87	4.48	<u>1.66</u>	280
1.409	87	<u>2.84</u>	2.98	399.60	<u>6.87</u>	7.16	1109

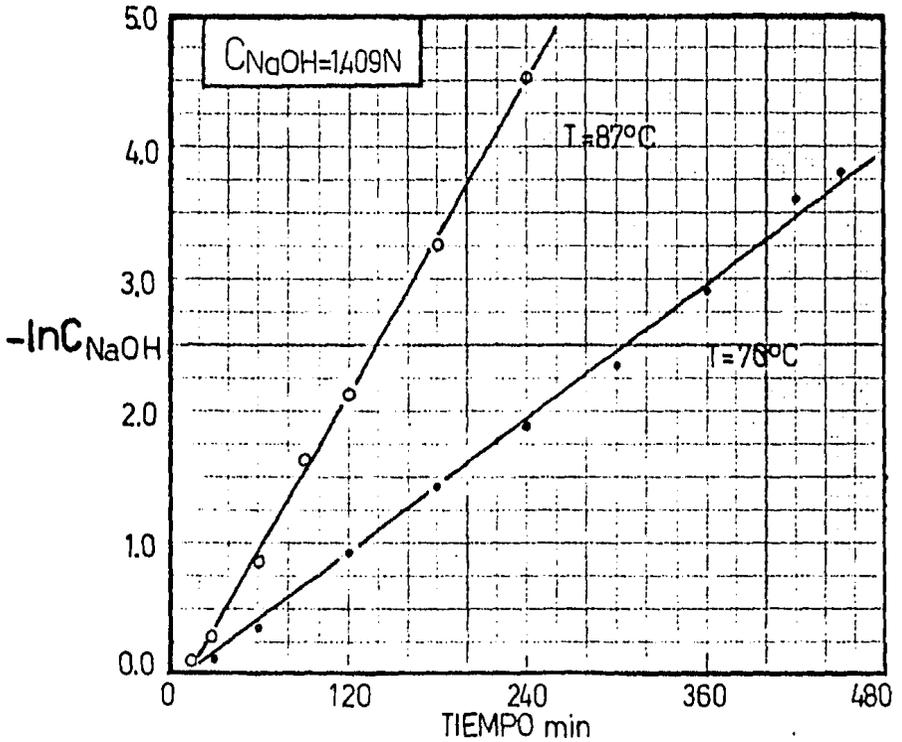
SE OBSERVA DE ESTOS RESULTADOS QUE A 70°C, LA -- DESVIACION Y EL RANGO PARA LAS CONSTANTES DE VELOCIDAD-- SON MENORES PARA PRIMER ORDEN; EN CAMBIO A 87°C, DICHS VALORES SON MENORES PARA REACCION DE ORDEN CERO. SIN -- EMBARGO LAS CURVAS DE C_{NaOH} CONTRA EL TIEMPO, NO MUES-- TRAN LINEARIDAD POR LO QUE SE DESCARTA QUE LA REACCION SEA DE ORDEN CERO.

SI SE CONSIDERA QUE LA REACCION ES DE PRIMER OR-- DEN, LAS CONSTANTES DE VELOCIDAD SON:

PARA C_{NaOH} = 1.409 N:

$$A \quad T = 70^{\circ}C \quad K_1 = 8.14 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$A \quad T = 87^{\circ}C \quad K_2 = 16.47 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$



GRAFICA No. 14.- SE REPRESENTA $-\ln C_{\text{NaOH}}$ vs. TIEMPO, COMO COMPLEMENTO DE LAS TABLAS No. 18 Y 19 Y PRUEBA PARA MECANISMO DE PRIMER ORDEN.

DE LA GRAFICA ANTERIOR:

PARA 70°C :

CORRELACION = 0.998

PENDIENTE (K_1) = 8.74×10^{-3}

DE LA TABLA

No. 18 : $K_1 = 8.14 \times 10^{-3}$

PARA 87°C :

CORRELACION = 0.999

PENDIENTE (K_1) = 19.82×10^{-3}

DE LA TABLA

No. 19 : $K_1 = 16.47 \times 10^{-3}$

AL GRAFICAR $-\ln C_{\text{NaOH}}$ CONTRA EL TIEMPO A PARTIR DE LOS DATOS DE LAS TABLAS 18 Y 19, SE OBSERVA QUE LOS PUNTOS SE DISTRIBUYEN SOBRE LINEAS RECTAS CUYA CORRELACION ES SATISFACTORIA, MOSTRANDO CON ESTO QUE LA REACCION ES DE PRIMER ORDEN. (GRAFICA No. 14). LAS PENDIENTES DE LAS RECTAS SON IGUALES A LAS CONSTANTES DE VELOCIDAD PARA -- PRIMER ORDEN SIENDO ESTAS:

PARA $C_{\text{NaOH}} = 1.409 \text{ N}$:

$$\text{A } T = 70^{\circ}\text{C} \quad K_1 = 8.74 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

$$\text{A } T = 87^{\circ}\text{C} \quad K_1 = 19.82 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

NUEVAMENTE SE OBSERVA LA DIFERENCIA ENTRE LAS CONSTANTES DE VELOCIDAD OBTENIDAS A PARTIR DE LAS TABLAS Y - EN FORMA GRAFICA, QUE ES DEBIDO COMO YA SE DIJO ANTERIORMENTE, A LA FORMA DE CALCULARLAS.

TIEMPO min.	C_A	$K_0 \times 10^{-2}$	$K_1 \times 10^{-2}$	$K_2 \times 10^{-2}$
5	1.52	3.20	1.98	3.78
15	1.22	3.08	2.14	4.50
20	1.08	2.98	2.19	4.80
30	0.75	3.10	2.69	7.44
45	0.34	2.98	3.57	15.84
60	0.20	2.46	3.53	21.81
90	0.05	1.81	3.88	64.11
120	0.02	1.38	3.83	146.28
		$\bar{X} = 2.62$	$\bar{X} = 2.97$	$\bar{X} = 33.57$
		$\sigma = 0.682$	$\sigma = 0.81$	$\sigma = 49.76$

TABLA No. 20.- CONSTANTES DE VELOCIDAD DE REACCION
A 70°C Y $C_{NaOH} = 2.5$ N.

TIEMPO min.	C_A	$K_0 \times 10^{-2}$	$K_1 \times 10^{-2}$	$K_2 \times 10^{-2}$
5	1.34	6.90	4.58	9.24
10	1.01	6.72	5.10	11.91
20	0.42	6.30	6.90	26.76
30	0.14	5.12	8.20	63.93
40	0.05	4.07	8.79	145.50
50	0.02	3.32	9.17	349.35
60	0.01	2.78	8.81	592.20
		$\bar{X} = 5.03$	$\bar{X} = 7.36$	$\bar{X} = 171.27$
		$\sigma = 1.68$	$\sigma = 1.88$	$\sigma = 221.21$

TABLA No. 21.- CONSTANTES DE VELOCIDAD DE REACCION
A 87°C Y $C_{NaOH} = 2.5$ N.

DE LAS TABLAS 20 Y 21, LAS DESVIACIONES ESTANDARD Y EL RANGO PARA LAS CONSTANTES DE VELOCIDAD PARA CERO, PRIMER Y SEGUNDO ORDEN SON LAS SIGUIENTES:

C _{NaOH} mol/lit	T °C	σ PARA:			RANGO		
		K ₀	K ₁	K ₂	K ₀	K ₁	K ₂
2.5	70	<u>0.68</u>	0.81	49.76	<u>1.82</u>	1.85	143
2.5	87	<u>1.68</u>	1.88	221.21	<u>4.12</u>	4.23	582

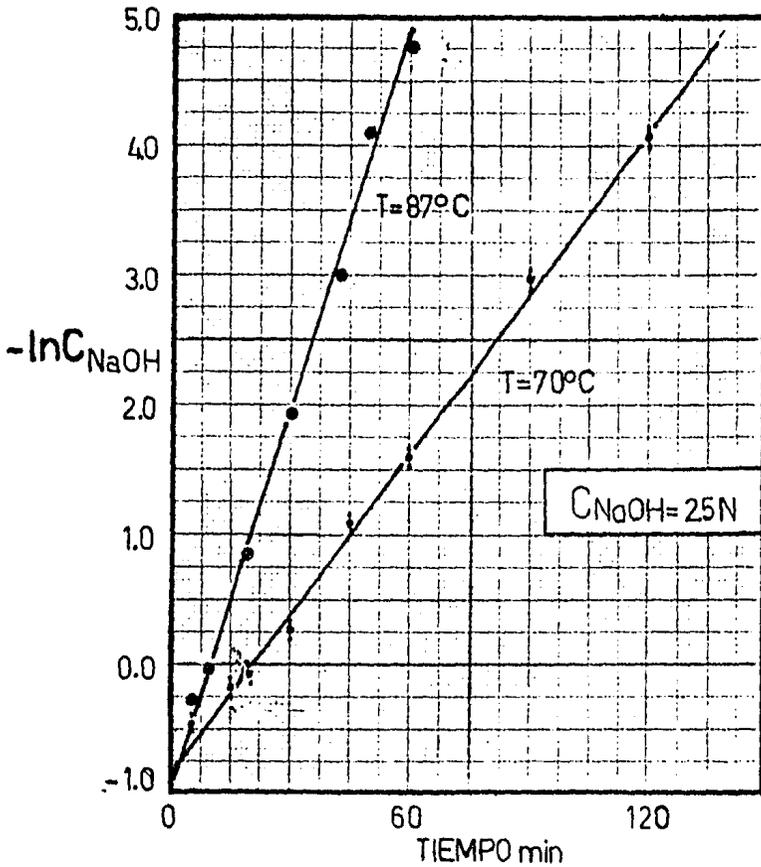
ESTOS RESULTADOS MUESTRAN EN FORMA APARENTE QUE EL ORDEN DE REACCION PARA LA SAPONIFICACION DEL ACEITE DE COCO SERIA EL DE CERO; SIN EMBARGO, LAS DIFERENCIAS QUE SE PRESENTAN CON RESPECTO A LOS VALORES CORRESPONDIENTES A LA REACCION DE PRIMER ORDEN NO SON MUY GRANDES Y POR LO TANTO NO CONCLUYENTES, DEBIENDO CONSIDERARSE LA PRUEBA GRAFICA DE LINEARIDAD PARA PODER HACERLO.

COMO DE LOS ESTUDIOS ANTERIORES PARA OTRAS CONCENTRACIONES DE REACCION, LOS RESULTADOS MUESTRAN REACCION DE PRIMER ORDEN, SE TOMARA POR EL MOMENTO DICHA AFIRMACION COMO VALIDA, DE DONDE:

PARA C_{NaOH} = 2.5 N:

$$\text{A } T = 70^{\circ}\text{C} \quad K_1 = 2.97 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

$$\text{A } T = 87^{\circ}\text{C} \quad K_1 = 7.36 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$



GRAFICA No. 15.- REPRESENTACION DE $-\ln C_{\text{NaOH}}$ vs t , -
PARA MECANISMO DE PRIMER ORDEN Y COMPLEMENTO DE LAS TABLAS 20 Y 21.

DE LA GRAFICA:

PARA 70°C :

CORRELACION = 0.998

PENDIENTE (K_1) = 4.09×10^{-2}

DE LA TABLA: $K_1 = 2.97 \times 10^{-2}$
No. 20

PARA 87°C :

CORRELACION = 0.998

PENDIENTE (K_1) = 9.64×10^{-2}

DE LA TABLA: $K_1 = 7.36 \times 10^{-2}$
No. 21

AL GRAFICAR $-\ln C_{\text{NaOH}}$ CONTRA EL TIEMPO, TOMANDO COMO DATOS LOS RESULTADOS DE LAS TABLAS 20 y 21, SE OBSERVA QUE LOS PUNTOS OBTENIDOS PUEDEN QUEDAR DISTRIBUIDOS SOBRE LINEAS RECTAS CUYA CORRELACION ES DE 0.99 LO QUE MUESTRA NUEVAMENTE QUE LA REACCION DE SAPONIFICACION DEL ACEITE DE COCO ES, APARENTEMENTE, UNA REACCION DE PRIMER ORDEN DE DONDE:

PARA $C_{\text{NaOH}} = 2.5 \text{ N}$:

$$\text{A } T = 70^{\circ}\text{C} \quad K_1 = 4.09 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

$$\text{A } T = 87^{\circ}\text{C} \quad K_1 = 9.64 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

CALCULO DE LA ENERGIA DE ACTIVACION.

AUNQUE NO SE PUEDE CONCLUIR QUE LA REACCION DE SAPONIFICACION DEL ACEITE DE COCO SEA DE PRIMER ORDEN, A CONTINUACION SE CALCULA LA ENERGIA DE ACTIVACION TOMANDO COMO BASE, LAS CONSTANTES DE VELOCIDAD OBTENIDAS PARA ESTE ORDEN A LAS TEMPERATURAS REPORTADAS.

PARA DETERMINAR ESTA ENERGIA SE UTILIZA LA ECUACION DE ARRHENIUS:

$$\frac{d \ln k}{dt} = \frac{E}{R T^2}$$

QUE AL INTEGRAR QUEDA:

$$\ln k = - \frac{E}{R T} + C$$

SI k_1 y k_2 SON LOS VALORES DE LA CONSTANTE DE VELOCIDAD A LAS TEMPERATURAS T_1 y T_2 , LA ENERGIA DE ACTIVACION PUEDE OBTENERSE DE LA SIGUIENTE FORMA:

$$\ln k_1 = \frac{- E}{R T_1} + C$$

$$\ln k_2 = \frac{- E}{R T_2} + C$$

SUPONIENDO QUE E ES INDEPENDIENTE DE LA TEMPERATURA, RESTANDO MIEMBRO A MIEMBRO LAS ECUACIONES ANTERIORES SE TIENE:

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E}{R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right]$$

DE DONDE SE PUEDE CALCULAR E .

PARA $C_{\text{NaOHo}} = 1.0 \text{ N}$:

$T^{\circ}\text{C}$	$T^{\circ}\text{K}$	$1/T^{\circ}\text{K} \times 10^{-3}$	$k \times 10^{-3}$	$\log k$
70	343	2.91	1.75	-2.76
87	360	2.78	4.28	-2.37

PARA $C_{\text{NaOHo}} = 1.409 \text{ N}$:

$T^{\circ}\text{C}$	$T^{\circ}\text{K}$	$1/T^{\circ}\text{K} \times 10^{-3}$	$k \times 10^{-3}$	$\log k$
70	343	2.91	8.74	-2.06
87	360	2.78	19.82	-1.70

PARA $C_{\text{NaOHo}} = 2.5 \text{ N}$:

$T^{\circ}\text{C}$	$T^{\circ}\text{K}$	$1/T^{\circ}\text{K} \times 10^{-3}$	$k \times 10^{-2}$	$\log k$
70	343	2.91	4.09	-1.39
87	360	2.78	9.64	-1.02

SI $R=8.31$ Julios/ $^{\circ}\text{K mol}$, Y 1 Caloria = 4.19 julios:

A $C_{\text{NaOHo}} = 1.0 \text{ N}$: $E = 13.7 \text{ Kcal/mol}$

A $C_{\text{NaOHo}} = 1.409 \text{ N}$: $E = 12.64 \text{ Kcal/mol}$

A $C_{\text{NaOHo}} = 2.5 \text{ N}$: $E = 12.99 \text{ Kcal/mol}$

DE DONDE, LA ENERGIA DE ACTIVACION PROMEDIO DE LA REAC-
CION DE SAPONIFICACION DEL ACEITE DE COCO TOMADA COMO DE
PRIMER ORDEN ES: 13.11 Kcal/mol

DISCUSION DE RESULTADOS OBTENIDOS POR
EL METODO INTEGRAL.

POR LOS RESULTADOS OBTENIDOS APLICANDO EL METODO INTEGRAL, SE PUEDE PENSAR QUE LA SAPONIFICACION DEL ACEITE DE COCO CORRESPONDE A UNA REACCION DE PRIMER ORDEN, YA QUE LAS CONSTANTES ESPECIFICAS DE REACCION OBTENIDAS PARA ESTE TIPO DE MECANISMO, SON LAS QUE PRESENTAN RELATIVAMENTE MENOR TENDENCIA DE VARIACION. ADEMAS LOS PUNTOS OBTENIDOS AL GRAFICAR $-\ln C_{\text{NaOH}}$ vs. TIEMPO PRESENTAN CORRELACIONES LINEALES SATISFACTORIAS PARA LAS CORRIDAS ESTUDIADAS CON ESTE METODO.

SIN EMBARGO, ESTOS RESULTADOS NO SON CONCLUYENTES DEBIDO A QUE EL METODO INTEGRAL TIENDE A ENMASCARAR VARIACIONES, Y ES NECESARIO CORROBORAR O COMPARAR LOS MISMOS, CON LOS OBTENIDOS AL APLICAR OTROS METODOS DE ANALISIS COMO POR EJEMPLO, EL METODO DIFERENCIAL QUE A CONTINUACION SE REALIZA

III.3.C.- METODO DIFERENCIAL

DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS POR EL METODO INTEGRAL, SE OBSERVA QUE LOS DATOS EXPERIMENTALES CONCUERDAN EN ALGUNOS CASOS CON UNA REACCION DE PRIMER ORDEN, SIN EMBARGO, SE QUIERE COMPARAR DICHS RESULTADOS CON LOS QUE SE PUEDAN OBTENER A PARTIR DEL METODO DIFERENCIAL.

SUPONIENDO QUE EL MECANISMO ES DE PRIMER ORDEN, ENTONCES LA ECUACION CINETICA CORRESPONDIENTE PARA LA REACCION DE SAPONIFICACION SERA:

$$r = - \frac{d[A]}{dt} = K_1 [A]$$

TOMANDO LOGARITMOS RESULTA:

$$\log r = \log K_1 + \log [A]$$

UNA GRAFICA DE $\log r$ CONTRA $\log [A]$, DARA UNA LINEA RECTA CON PENDIENTE IGUAL A 1, SI EL MECANISMO DE REACCION ES DE PRIMER ORDEN.

DE LAS CURVAS DE CONCENTRACION-TIEMPO (GRAFICAS 8, 9 y 10), LA PENDIENTE DE CADA UNA DE ELLAS EN CUALQUIER PUNTO, ES IGUAL A LA VELOCIDAD DE REACCION, YA QUE:

$$r = - \frac{d[A]}{dt} ; \quad Y: \quad d[A] = - r dt$$

SIENDO $[A]$, LA CONCENTRACION DE NaOH.

EN LAS SIGUIENTES TABLAS Y GRAFICAS SE MUESTRAN LOS RESULTADOS PARA ESTE METODO, HACIENDO NOTAR QUE SOLO SE TOMARON EN CUENTA LOS EXPERIMENTOS QUE PRESENTARON MAS DEL 50% DE CONVERSION.

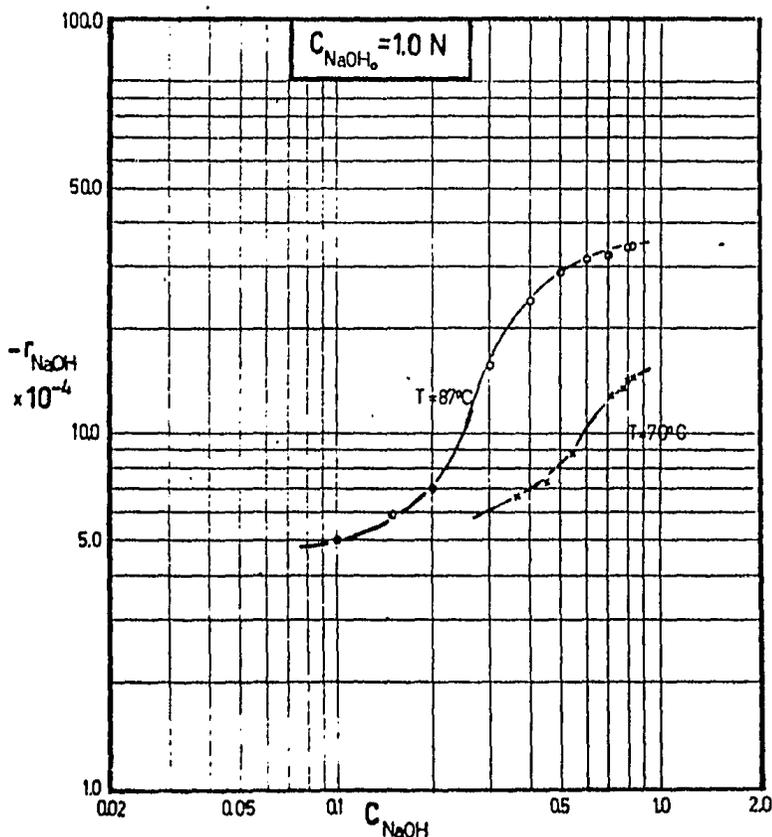
T = 70°C	
C_{NaOH}	$(-r) \times 10^{-4}$
0.826	14.50
0.805	14.25
0.775	13.50
0.710	12.90
0.540	9.98
0.458	7.28
0.370	6.74

TABLA No 22

T = 87°C	
C_{NaOH}	$(-r) \times 10^{-4}$
0.826	34.85
0.800	34.70
0.700	32.64
0.600	31.80
0.500	29.00
0.400	24.60
0.200	7.03
0.150	5.93
0.100	5.00

TABLA No 23

EN LAS TABLAS No. 22 Y 23, SE MUESTRAN LAS VELOCIDADES DE REACCION PARA LOS EXPERIMENTOS LLEVADOS A CABO CON $C_{\text{NaOH}} = 1.0 \text{ N}$, A TEMPERATURAS DE 70° Y 87°C RESPECTIVAMENTE.



GRAFICA No. 16.- $\log r$ vs. $\log C_{\text{NaOH}}$ CON LOS DATOS DE LAS TABLAS 22 Y 23.

LOS DATOS DE LAS TABLAS 22 Y 23 DE LA PAGINA ANTERIOR, FUERON OBTENIDOS A PARTIR DE LAS CURVAS CONCENTRACION-TIEMPO, PARA UNA CONCENTRACION INICIAL DE NaOH IGUAL A 1.0 N, Y TEMPERATURAS DE 70° Y 87°C RESPECTIVAMENTE (GRAFICA No. 8).

ESTOS DATOS SE REPRESENTAN EN LA GRAFICA No. 16, DONDE LOS PUNTOS OBTENIDOS DAN LAS SIGUIENTES PENDIENTES Y CORRELACIONES:

PARA 70°C: PENDIENTE = 1.01, CORRELACION = 0.988

PARA 87°C: PENDIENTE = 0.977, CORRELACION = 0.977

ESTOS RESULTADOS APARENTEMENTE CORROBORAN MECANISMO DE PRIMER ORDEN PARA LA REACCION DE SAPONIFICACION, YA QUE LAS PENDIENTES OBTENIDAS SON CERCANAS A 1; SIN EMBARGO, LA FORMA DE LAS CURVAS HACE DUDAR DE DICHA AFIRMACION, YA QUE LA CURVA OBTENIDA PARA T = 70°C, FUE TOMADA DE DATOS DE CONC.-TIEMPO QUE APENAS LLEGAN A 60-65% DE CONVERSION DESPUES DE TRANSCURRIDOS 480 MINUTOS DE REACCION (REACCION NO COMPLETA); Y LA CURVA PARA T = 87°C, MUESTRA TENDENCIAS NO LINEALES.

A PARTIR DE LAS SIGUIENTES TABLAS (24 Y 25), OBTENIDAS DE LA GRAFICA No.9, SE EFECTUA EL MISMO TRATAMIENTO ANTERIOR, PARA DATOS DE $C_{NaOH} = 1.409$ N Y TEMPERATURAS DE 70° Y 87°C.

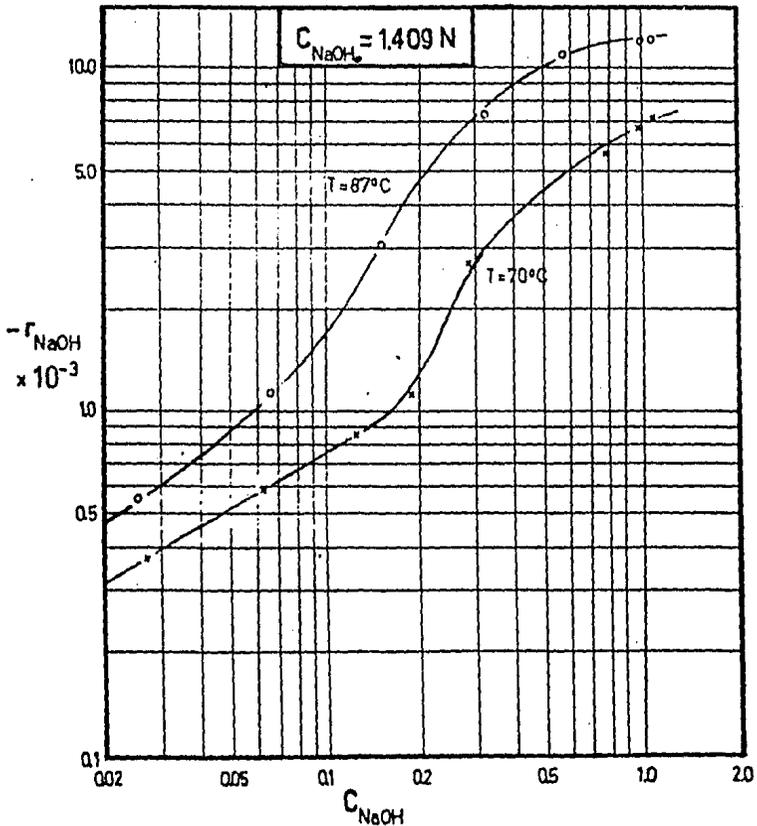
T = 70°C	
C_{NaOH}	$(-r) \times 10^{-3}$
1.08	7.10
0.96	6.75
0.79	5.75
0.55	5.16
0.29	2.72
0.19	1.25
0.13	0.86
0.06	0.59
0.03	0.38

TABLA No. 24

T = 87°C	
C_{NaOH}	$(-r) \times 10^{-3}$
1.08	12.00
0.99	11.80
0.81	11.38
0.57	10.78
0.31	7.28
0.15	3.04
0.07	1.17
0.03	0.57

TABLA No. 25

TABLAS 24 Y 25, VELOCIDADES DE REACCION A:
 $C_{\text{NaOH}_0} = 1.409 \text{ N}$ Y TEMPERATURAS DE 70° Y 87° C.



GRAFICA No. 17.- $\log r$ vs. $\log C_{\text{NaOH}}$ A PARTIR DE
 LOS DATOS DE LAS TABLAS 24 Y 25

DE LA GRAFICA Y TABLAS ANTERIORES PARA:

$$C_{\text{NaOHo}} = 1.409 \text{ N:}$$

A · T = 70°C: PENDIENTE = 0.882, CORRELACION = 0.987

A T = 87°C: PENDIENTE = 0.883, CORRELACION = 0.983

ESTOS RESULTADOS MUESTRAN PENDIENTES MUY DIFERENTES DE 1, AUNQUE LA CORRELACION ES BUENA. AHORA, VISUALMENTE DE LA GRAFICA No. 17, SE OBSERVA QUE LAS CURVAS OBTENIDAS PRESENTAN TENDENCIAS NO LINEALES; ES DECIR, INDICAN CAMBIOS DE ORDEN.

POR LO ANTERIOR, SE PUEDE DECIR QUE ESTOS RESULTADOS NO CONCUERDAN CON LOS OBTENIDOS CON EL METODO INTEGRAL, PARA UN MECANISMO DE PRIMER ORDEN Y DEBE CONSIDERARSE OTRO QUE EXPLIQUE ESTE APARENTE CAMBIO DE ORDEN EN LA REACCION.

FINALMENTE, SE APLICA EL METODO DIFERENCIAL PARA LOS EXPERIMENTOS EFECTUADOS A $C_{\text{NaOHo}} = 2.5 \text{ N}$, Y TEMPERATURAS DE 70° Y 87°C (A PARTIR DE LOS DATOS DE LA GRAFICA No. 10), Y QUE SE MUESTRAN EN LAS SIGUIENTES-TABLAS Y SU RESPECTIVA GRAFICA.

LOS RESULTADOS OBTENIDOS CON ESTA ULTIMA PRUEBA-PARECEN CONFIRMAR LAS CONCLUSIONES YA DADAS ANTERIORMENTE PARA $C_{\text{NaOHo}} = 1.409 \text{ N}$, YA QUE:

PARA 70°C: PENDIENTE = 0.890, CORRELACION = 0.922

PARA 87°C: PENDIENTE = 0.763, CORRELACION = 0.892

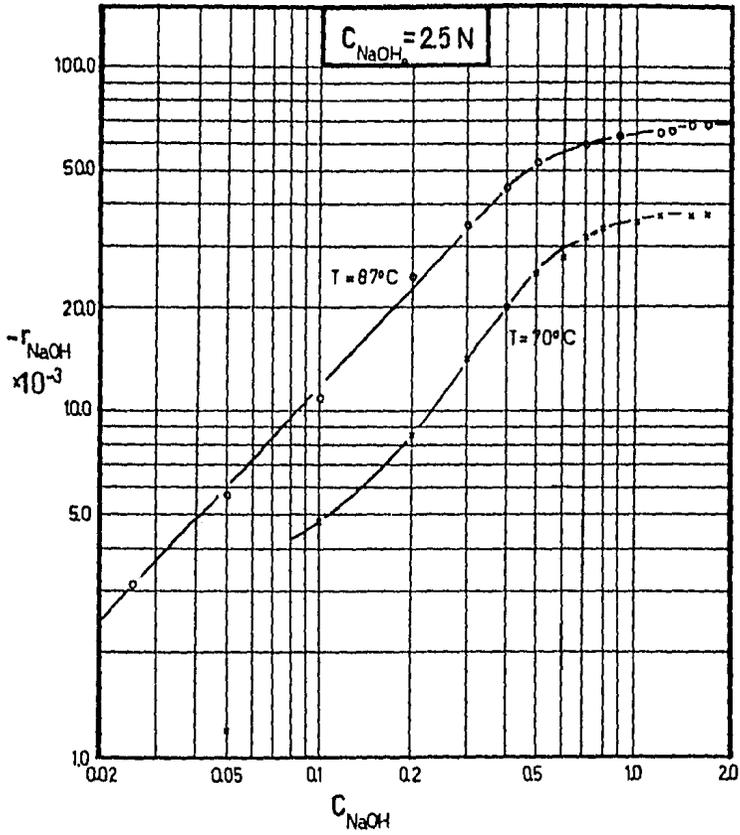
T = 70°C	
C _{NaOH}	(-r)x10 ⁻³
1.68	37.10
1.50	36.80
1.20	36.40
1.00	35.40
0.80	34.00
0.70	32.00
0.60	28.00
0.50	25.00
0.40	20.00
0.30	14.00
0.20	8.48
0.10	4.80
0.05	1.20

TABLA No. 26

T = 87°C	
C _{NaOH}	(-r)x10 ⁻³
1.68	69.42
1.50	68.25
1.30	66.50
1.20	66.00
0.90	63.50
0.70	60.00
0.50	52.12
0.40	45.08
0.30	35.22
0.20	24.64
0.10	11.07
0.05	5.75
0.025	3.20

TABLA No. 27

EN LAS TABLAS No. 26 Y 27 SE MUESTRAN LAS VELOCIDADES PARA LAS EXPERIENCIAS A C_{NaOH} = 2.5 N Y TEMPERATURAS DE 70° Y 87°C RESPECTIVAMENTE.



GRAFICA No. 18.- REPRESENTACION DE $\log r$ Vs. $\log C_{NaOH}$ CON LOS DATOS DE LAS TABLAS 26 Y 27.

DISCUSION DE RESULTADOS OBTENIDOS POR EL
METODO DIFERENCIAL

LAS PENDIENTES OBTENIDAS AL GRAFICAR $\ln(-r_{\text{NaOH}})$ -
CONTRA $\ln C_{\text{NaOH}}$ PARA LAS DISTINTAS CORRIDAS ANALIZADAS
CON EL METODO DIFERENCIAL SON:

PARA $C_{\text{NaOH}_0} = 1.0 \text{ N}$	70°C : PENDIENTE= 1.01, CORR=0.98
	87°C : PENDIENTE= 0.97, CORR=0.97
PARA $C_{\text{NaOH}_0} = 1.409 \text{ N}$	70°C : PENDIENTE= 0.88, CORR=0.98
	87°C : PENDIENTE= 0.88, CORR=0.98
PARA $C_{\text{NaOH}_0} = 2.5 \text{ N}$	70°C : PENDIENTE= 0.89, CORR=0.92
	87°C : PENDIENTE= 0.76, CORR=0.89

SI LA REACCION FUERA DE PRIMER ORDEN, LAS PENDIENTES PARA CUALQUIERA DE LAS CONDICIONES DE CONCENTRACION Y TEMPERATURA SERIAN DE 1, Y SE PUEDE OBSERVAR POR LOS RESULTADOS ANTERIORES QUE NO ES ASI; POR LO TANTO, ESTOS RESULTADOS EN FORMA GENERAL CONTRADICEN A LOS OBTENIDOS POR EL METODO INTEGRAL, HACIENDO NOTAR TAMBIEN QUE LA REACCION TAMPOCO CORRESPONDE CON MECANISMO DE CERO O SEGUNDO ORDEN, DONDE LAS PENDIENTES SERAN DE 0 ó 2 RESPECTIVAMENTE AL GRAFICAR $\ln r_{\text{NaOH}}$ CONTRA $\ln C_{\text{NaOH}}$:

AL OBSERVAR LAS GRAFICAS 16, 17 y 18, SE PUEDE NOTAR QUE LOS PUNTOS NO SE DISTRIBUYEN LINEALMENTE SINO MAS BIEN SOBRE CURVAS; ES DECIR, MUESTRAN CAMBIOS EN EL ORDEN DE REACCION QUE NO PUEDEN SER INTERPRETADOS POR UN MECANISMO SENCILLO.

AHORA BIEN, LAS GRAFICAS DE r_{NaOH} vs. C_{NaOH} (GRA-

FIGAS 22, 23 y 24), MUESTRAN CURVAS DE FORMA PARECIDA A LA ISOTERMA DE LANGMUIR.

DE LO ANTERIOR SE CONCLUYE QUE EL MECANISMO DE - SAPONIFICACION DEL ACEITE DE COCO NO ES DE PRIMER ORDEN, SINO QUE ESTE PODRIA CORRESPONDER A UNO MAS COMPLEJO DE LA FORMA:

$$r = \frac{K_1 C_{NaOH}^m}{1 + K_2 C_{NaOH}^n}$$

EN LA SIGUIENTE SECCION, SE ANALIZARON DIFERENTES ECUACIONES SEMIEMPIRICAS, TRATANDO DE ENCONTRAR UNA QUE INTERPRETE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES.

III.3.D.-- ECUACIONES EMPIRICAS.

AL PROBAR DISTINTAS ECUACIONES EMPIRICAS PARA TRATAR DE ENCONTRAR UNA QUE MANIFIESTE CONCORDANCIA CON LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES, SOLO LA QUE CORRESPONDE A LA FORMA:

$$r_{\text{NaOH}} = \frac{K_1 C_{\text{NaOH}}^2}{1 + K_2 C_{\text{NaOH}}^2}$$

DA RESULTADOS SATISFACTORIOS.

DESCOMPONIENDOLA:

$$\frac{C_{\text{NaOH}}^2}{r} = \frac{1}{K_1} + \frac{K_2}{K_1} C_{\text{NaOH}}^2$$

ESTA ECUACION MUESTRA QUE GRAFICANDO: $\frac{C_{\text{NaOH}}^2}{r}$ vs. C_{NaOH}^2 , SE OBTENDRA UNA LINEA RECTA CON PENDIENTE K_2/K_1 Y CON INTERCEPCION IGUAL A $1/K_1$.

LAS CONSTANTES OBTENIDAS CON LA ECUACION ANTERIOR, PERMITEN CALCULAR LAS VELOCIDADES DE REACCION PARA CADA CONCENTRACION DE NaOH Y COMPARARLAS CON LAS REGISTRADAS EN FORMA EXPERIMENTAL.

LA PRUEBA CON ESTA ECUACION EMPIRICA, ASI COMO LA DETERMINACION DE LAS CONSTANTES DE LA MISMA SE DAN EN LAS TABLAS Y GRAFICAS SIGUIENTES.

C_{NaOH}	C_{NaOH}^2	$(-r) \times 10^{-4}$	$\frac{C_{\text{NaOH}}^2}{r}$
0.826	0.682	14.50	470.30
0.805	0.648	14.25	454.73
0.775	0.600	13.50	444.44
0.710	0.504	12.90	390.69
0.540	0.290	8.98	323.00
0.458	0.210	7.28	288.00
0.370	0.137	6.74	203.12

TABLA No.28.- DATOS PARA LA PRUEBA DE LA ECUACION EMPIRICA CON $C_{\text{NaOH}_0} = 1.0\text{N}$ Y 70°C .

DE LA TABLA ANTERIOR, LAS CONSTANTES OBTENIDAS SON:

$$K_1 = 5.73 \times 10^{-3}$$

A 70°C

y $K_2 = 2.52$

C_{NaOH}	C_{NaOH}^2	$(-r) \times 10^{-4}$	$\frac{C_{\text{NaOH}}^2}{r}$
0.826	0.682	34.85	195.70
0.800	0.640	34.70	184.40
0.700	0.490	32.64	150.12
0.600	0.360	31.80	113.20
0.500	0.250	29.00	86.20
0.400	0.160	24.60	65.04
0.300	0.090	15.80	56.96
0.200	0.040	7.03	56.90
0.150	0.023	5.93	37.94
0.100	0.010	5.00	20.00

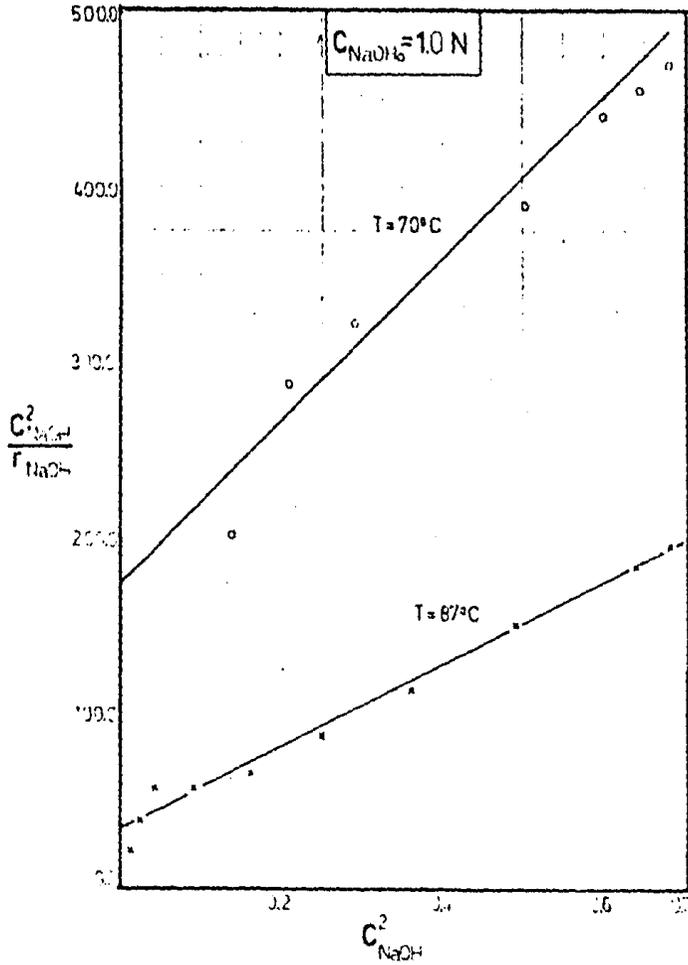
TABLA No. 29.- DATOS PARA LA PRUEBA DE LA ECUACION EMPIRICA CON $C_{\text{NaOH}} = 1.0\text{N}$ Y A 87°C .

LAS CONSTANTES OBTENIDAS DE LA TABLA ANTERIOR SON:

$$K_2 = 7.75$$

A 87°C

y $K_1 = 3.22 \times 10^{-2}$



GRAFICA No. 19.- SE REPRESENTA C_{NaOH}^2/r vs C_{NaOH}^2
 CON LOS DATOS DE LAS TABLAS 28 y 29.

DE LA GRAFICA ANTERIOR:

PARA 70°C , LA CORRELACION ES DE 0.983

PARA 87°C , CORR. = 0.992

EN LA GRAFICA No. 19, SE OBSERVA QUE LOS DATOS DE LAS TABLAS 28 Y 29, PRESENTAN LINEARIDAD CON LAS SIGUIENTES CORRELACIONES :

PARA $T=70^{\circ}\text{C}$, CORRELACION = 0.983

PARA $T=87^{\circ}\text{C}$, CORRELACION = 0.992

Y LOS VALORES PARA LAS CONSTANTES DE LA ECUACION-EMPIRICA RESULTAN SER:

PARA 70°C ; $K_1 = 5.73 \times 10^{-3} \text{ lt/mol x min}$

$$K_2 = 2.52 \text{ lt}^2/\text{mol}^2$$

PARA 87°C ; $K_1 = 3.22 \times 10^{-2} \text{ lt/mol x min}$

$$K_2 = 7.75 \text{ lt}^2/\text{mol}^2$$

COMO LA CORRELACION ES BUENA, LAS CONSTANTES OBTENIDAS SE PUEDEN TOMAR COMO VALIDAS Y APLICABLES PARA COMPARAR VELOCIDADES DE REACCION EXPERIMENTALES Y CALCULADAS A PARTIR DE LA ECUACION EMPIRICA PROPUESTA.

C_{NaOH}	C_{NaOH}^2	$(-r) \times 10^{-3}$	$\frac{C_{\text{NaOH}}^2}{r}$
1.080	1.166	7.10	164.22
0.960	0.922	6.75	136.53
0.785	0.616	5.67	108.64
0.545	0.297	5.16	57.56
0.285	0.081	2.72	29.85
0.188	0.035	1.25	28.24
0.125	0.016	0.86	18.18
0.063	0.004	0.59	6.64
0.027	0.001	0.38	1.95

TABLA No. 30.- DATOS PARA LA ECUACION EMPIRICA,
CON $C_{\text{NaOH}_0} = 1.409 \text{ N}$ A 70°C .

DE LA TABLA ANTERIOR:

$$K_1 = 6.8 \times 10^{-2}$$

$$\text{y } K_2 = 9.09 \quad \text{A } 70^\circ\text{C}$$

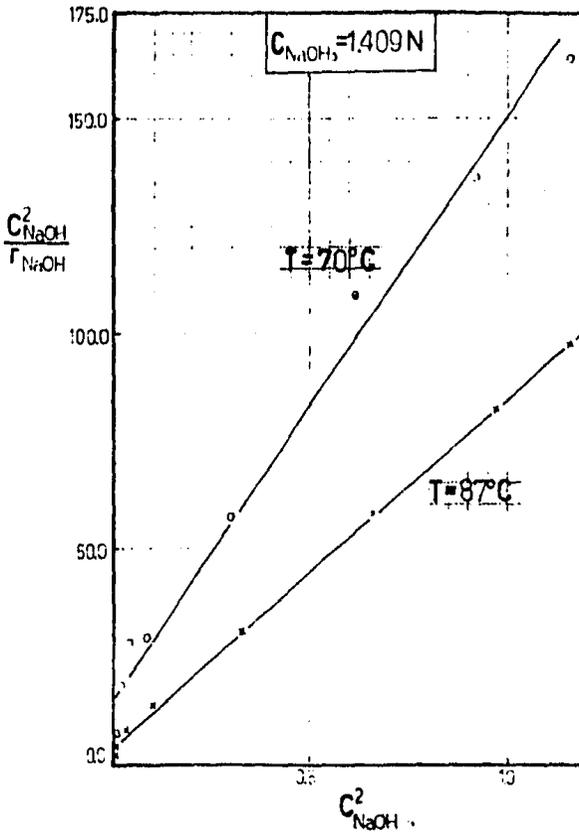
C_{NaOH}	C_{NaOH}^2	$(-r) \times 10^{-3}$	$\frac{C_{\text{NaOH}}^2}{r}$
1.080	1.166	12.00	97.16
0.985	0.970	11.80	82.20
0.813	0.660	11.38	57.99
0.570	0.325	10.78	30.15
0.310	0.096	7.28	13.19
0.150	0.023	3.04	7.41
0.065	0.004	1.17	3.63
0.025	0.0006	0.57	1.09

TABLA No. 31.- DATOS PARA LA ECUACION EMPIRICA,
CON $C_{\text{NaOH}_0} = 1.409 \text{ N}$ Y TEMPERATURA DE 87°C .

DE LA TABLA 31, LAS CONSTANTES SON:

$$K_1 = 26.2 \times 10^{-2}$$

$$\text{y } K_2 = 21.18 \quad \text{A } 87^\circ\text{C}$$



GRAFICA No. 20.- REPRESENTACION DE LOS DATOS DE LAS TABLAS 30 Y 31. A 70°C : CORR.=0.99 Y A 87°C , CORR.= 0.999.

LA CORRELACION DE LOS PUNTOS OBTENIDOS CON LOS -
 DATOS DE LAS TABLAS 30 Y 31 PARA $C_{\text{NaOH}_0} = 1.409 \text{ N.}$ SON:

A $T=70^\circ\text{C}$: CORRELACION = 0.990
 A $T=87^\circ\text{C}$: CORRELACION = 0.999 (GRAFICA No. 20)

● SEA, SE TIENEN LINEARIDADES CASI PERFECTAS; DE DONDE:

PARA $T = 70^\circ\text{C}$; $K_1 = 6.8 \times 10^{-2} \text{ lt/mol x min}$

$$K_2 = 9.09 \text{ lt}^2/\text{mol}^2$$

PARA $T = 87^\circ\text{C}$; $K_1 = 26.2 \times 10^{-2} \text{ lt/mol x min}$

$$K_2 = 21.18 \text{ lt}^2/\text{mol}^2$$

CONSTANTES QUE CORRESPONDEN A LA ECUACION:

$$r = \frac{K_1 C_{\text{NaOH}}^2}{1 + K_2 C_{\text{NaOH}}^2}$$

C_{NaOH}	C_{NaOH}^2	$(-r) \times 10^{-3}$	$\frac{C_{\text{NaOH}}^2}{r}$
1.68	2.82	37.00	76.00
1.50	2.25	36.80	61.14
1.20	1.44	36.40	39.56
1.00	1.00	35.40	28.57
0.80	0.64	34.00	18.82
0.70	0.49	32.00	15.31
0.60	0.36	28.00	12.86
0.50	0.25	25.00	10.00
0.40	0.16	20.00	8.00
0.20	0.04	8.48	4.72
0.10	0.01	4.80	2.08

TABLA No. 32.- DATOS PARA LA ECUACION EMPIRICA,
CON $C_{\text{NaOH}_0} = 2.5 \text{ N}$ y 70°C .

DE ESTA TABLA:

$$K_1 = 33.1 \times 10^{-2} \quad \text{A } 70^\circ\text{C}$$

$$\text{y } K_2 = 8.53$$

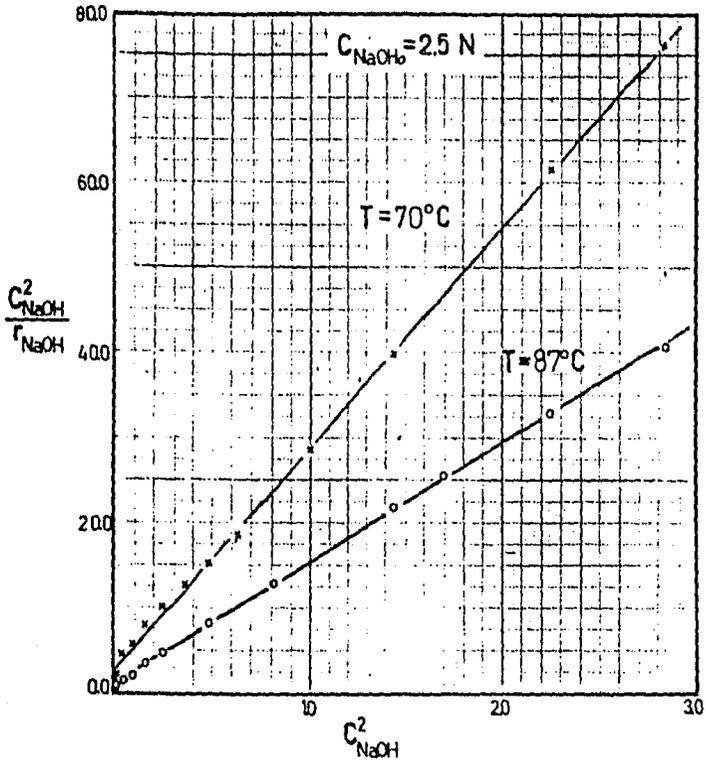
C_{NaOH}	C_{NaOH}^2	$(-r) \times 10^{-3}$	$\frac{C_{\text{NaOH}}^2}{r}$
1.68	2.82	69.72	40.64
1.50	2.25	68.25	32.96
1.30	1.69	66.50	25.41
1.20	1.44	66.00	21.82
0.90	0.81	63.50	12.76
0.70	0.49	60.00	8.17
0.50	0.25	52.12	4.79
0.40	0.16	45.00	3.55
0.30	0.09	35.22	2.55
0.10	0.01	11.07	0.90
0.05	0.03	5.75	0.43

TABLA No. 33.- DATOS PARA LA ECUACION EMPIRICA,
CON $C_{\text{NaOH}_0} = 2.5 \text{ N}$ y $T = 87^\circ\text{C}$.

LAS CONSTANTES OBTENIDAS CON LA TABLA ANTERIOR:

$$K_1 = 1.029$$

$$\text{y } K_2 = 14.68$$



GRAFICA No. 21.- REPRESENTACION DE LOS DATOS DE LAS TABLAS 32 Y 33. LA CORRELACION PARA LOS DATOS A $70^\circ C$ ES IGUAL A 0.999 Y A $87^\circ C$ ES DE 0.999 TAMBIEN.

PARA $C_{\text{NaOH}} = 2.5 \text{ N}$ Y A PARTIR DE LAS TABLAS 32 Y 33, SE OBTIENEN LAS SIGUIENTES CORRELACIONES:

PARA 70°C ; CORRELACION = 0.999 (GRAFICA No. 21)
 PARA 87°C ; CORRELACION = 0.999

Y LAS CONSTANTES PARA LA ECUACION EMPIRICA RESULTAN SER:

$$\begin{aligned} \text{A } T = 70^\circ\text{C: } K_1 &= 33.1 \times 10^{-2} \text{ lt/mol x min} \\ K_2 &= 8.53 \text{ lt}^2/\text{mol}^2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{A } T = 87^\circ\text{C: } K_1 &= 1.046 \text{ lt/mol x min} \\ K_2 &= 14.90 \text{ lt}^2/\text{mol}^2 \end{aligned}$$

COMO SE PUEDE OBSERVAR, EL ANALISIS DE LA ECUACION EMPIRICA:

$$r = \frac{K_1 C_{\text{NaOH}}^2}{1 + K_2 C_{\text{NaOH}}^2}$$

MUESTRA QUE ESTA ES ACEPTABLE PARA INTERPRETAR LA CINETICA DE SAPONIFICACION DEL ACEITE DE COCO, PARA LAS DISTINTAS CONCENTRACIONES Y TEMPERATURAS DE TRABAJO, YA QUE PRESENTA CORRELACIONES LINEALES CASI PERFECTAS--AL SER DESCOMPUESTA EN:

$$\frac{C_{\text{NaOH}}^2}{r} = \frac{K_2}{K_1} C_{\text{NaOH}}^2 + \frac{1}{K_1}$$

$$(y = mx + b)$$

SE COMPLEMENTA EL ESTUDIO CON LA ECUACION EMPIRICA PROPUESTA EN LAS SIGUIENTES TABLAS Y GRAFICAS, - AL COMPARAR LOS RESULTADOS DE VELOCIDAD DE REACCION - EXPERIMENTALES, CON LOS OBTENIDOS POR CALCULO CON LA ECUACION MENCIONADA.

SE APLICO LA PRUEBA DE SIGNIFICACION CHI-CUADRADA (JI-CUADRADA), COMO UNA FORMA DE COMPROBAR SI LA ECUACION EMPIRICA PROPUESTA COMO HIPOTETICA ES FALSA-O VERDADERA; PARA LO CUAL PRIMERO SE DETERMINO LA DESVIACION ENTRE LA VELOCIDAD CALCULADA Y EXPERIMENTAL, - POR MEDIO DE LA ECUACION:

$$\chi^2_0 = \sum_{j=1}^k \frac{(r_{\text{calc.}} - r_{\text{exp}})^2}{r_{\text{exp}}}$$

LUEGO, SE ELIGIO UN NIVEL DE SIGNIFICANCIA DEL- 99% Y DE ACUERDO CON LA TABLA DE DISTRIBUCION JI-CUADRADA CON ν GRADOS DE LIBERTAD, SI $\chi^2_0 \leq \chi^2_{0.99}$, NO SE RECHAZA LA ECUACION EMPIRICA.

TABLA No. 34

C_{NaOH} mol/lit	$(-r) \times 10^{-4}$ EXP	$(-r) \times 10^{-4}$ CALC	$\frac{(r_{\text{cal}} - r_{\text{exp}})^2}{r_{\text{exp}}}$
0.826	14.50	14.35	0.00150
0.805	14.25	14.07	0.00227
0.775	13.50	13.67	0.00214
0.710	12.90	12.68	0.00375
0.540	8.98	9.59	0.01693
0.458	7.28	7.86	0.04620
0.370	6.74	5.80	0.13110
			$\chi^2 = 0.20389$

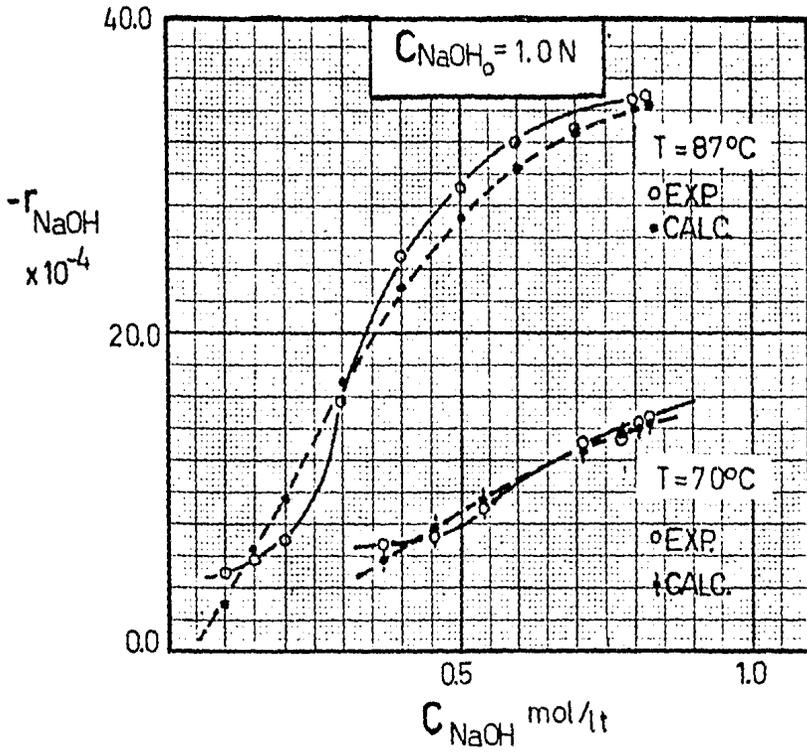
PARA $\nu = 6$; $\chi_{.995}^2 = 18.5$, $\chi_{.005}^2 = 0.676$

ENTONCES, APLICANDO LA PRUEBA CHI-CUADRADO PARA LA BONDAD DE AJUSTE: $18.5 > 0.20389 < 0.676$

TABLA No. 35

C_{NaOH} mol/lit	$(-r) \times 10^{-4}$ EXP	$(-r) \times 10^{-4}$ CALC	$\frac{(r_{\text{cal}} - r_{\text{exp}})^2}{r_{\text{exp}}}$
0.826	34.85	34.70	0.00064
0.800	34.70	34.60	0.00028
0.700	32.64	32.68	0.00005
0.600	31.80	30.38	0.06340
0.500	29.00	27.23	0.10800
0.400	24.60	22.85	0.12450
0.300	15.80	16.96	0.08520
0.200	7.03	9.77	0.38970
0.150	5.93	6.13	0.06674
0.100	5.00	2.97	0.82400
			$\chi^2 = 1.66250$

PARA $\nu = 9$; $23.6 > 1.6625 < 1.73$, PARA UN INTERVALO DE CONFIANZA DEL 99%.



GRAFICA No.22.-COMPARACION DE RESULTADOS DE VELOCIDAD DE REACCION EXPERIMENTAL Y CALCULADA CON LA ECUACION EMPIRICA A $C_{NaOH_0} = 1.0 N$.

TABLA No. 36

C_{NaOH} mol/lit	$(-r) \times 10^{-3}$ EXP	$(-r) \times 10^{-3}$ CALC	$\frac{(r_{\text{calc}} - r_{\text{exp}})^2}{r_{\text{exp}}}$
1.08	7.10	6.82	0.01104
0.96	6.75	6.67	0.00095
0.79	5.67	6.34	0.07917
0.55	5.16	5.45	0.01630
0.29	2.72	3.17	0.07440
0.19	1.25	1.81	0.25080
0.13	0.86	0.93	0.00570
0.06	0.59	0.26	0.18450
0.03	0.38	0.05	0.28660
			$\chi^2 = 0.9094$

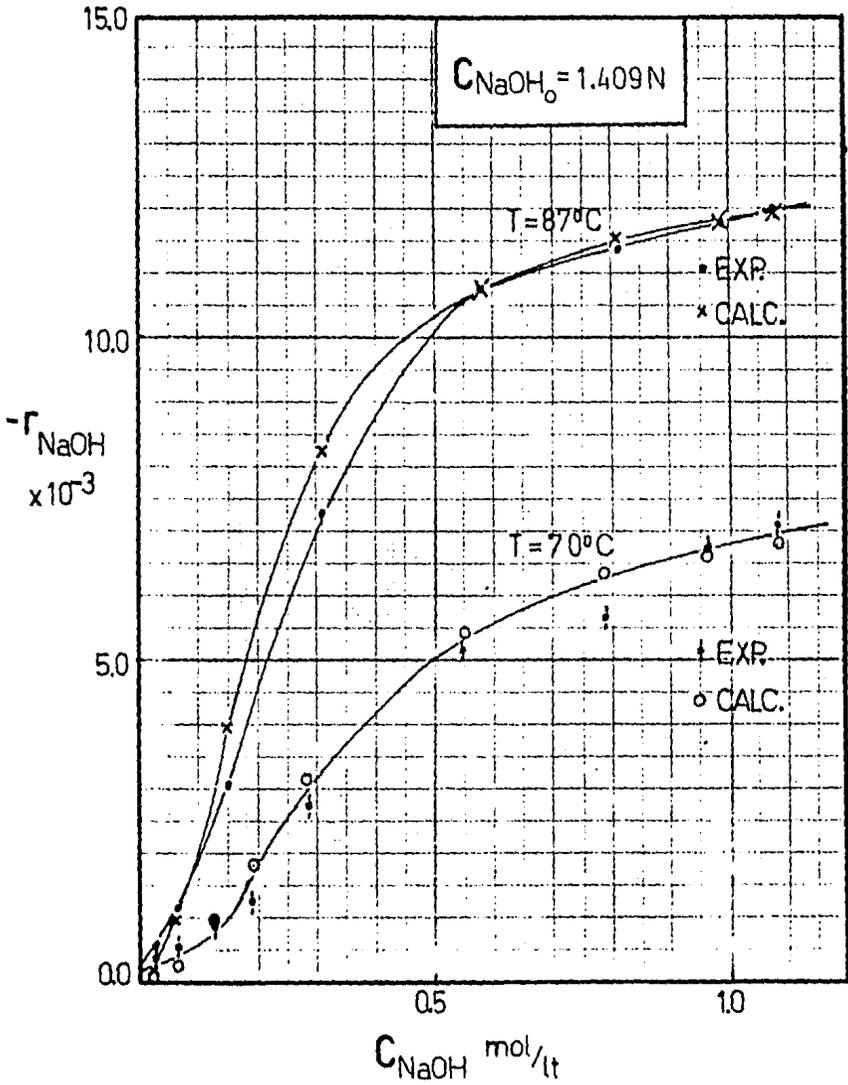
PARA $\nu = 8$; $22 > 0.9094 < 1.34$, PARA UN INTERVALO DE -
CONFIANZA DEL 99%.

TABLA No. 37

C_{NaOH} mol/lit	$(-r) \times 10^{-3}$ EXP	$(-r) \times 10^{-3}$ CALC	$\frac{(r_{\text{calc}} - r_{\text{exp}})^2}{r_{\text{exp}}}$
1.08	12.00	11.90	0.00083
0.99	11.80	11.80	0.00000
0.81	11.38	11.55	0.00254
0.57	10.78	10.78	0.00000
0.31	7.28	8.26	0.13190
0.15	3.04	3.91	0.20900
0.07	1.17	0.99	0.02770
0.03	0.57	0.16	0.29490
			$\chi^2 = 0.66700$

PARA $\nu = 7$; $20.3 > 0.667 < 0.989$, PARA UN INTERVALO DE -
CONFIANZA DEL 99%.

EN LAS TABLAS 36 Y 37, SE COMPARAN LAS VELOCIDADES DE REACCION EXPERIMENTALES Y CALCULADAS, PARA $C_{\text{NaOH}} = 1.409 \text{ N}$, A 70° Y 87°C RESPECTIVAMENTE.



GRAFICA No. 23.- COMPARACION DE VELOCIDADES EXPERIMENTALES Y CALCULADAS CON LA ECUACION EMPIRICA A $C_{NaOH_0} = 1.409 N$.

TABLA No. 38

C_{NaOH} mol/lit	$(-r) \times 10^{-3}$		$\frac{(r_{\text{cal}} - r_{\text{exp}})^2}{r_{\text{exp}}}$
	EXP	CALC	
1.68	37.10	37.27	0.00078
1.50	36.80	36.90	0.00027
1.20	36.40	35.91	0.00660
1.00	35.40	34.70	0.01380
0.80	34.00	32.71	0.04890
0.70	32.00	31.30	0.01530
0.60	28.00	29.24	0.05490
0.50	25.00	26.38	0.07600
0.40	20.00	22.32	0.26900
0.20	8.48	9.83	0.21490
0.10	4.80	3.03	0.62350
			$\chi^2 = 1.32400$

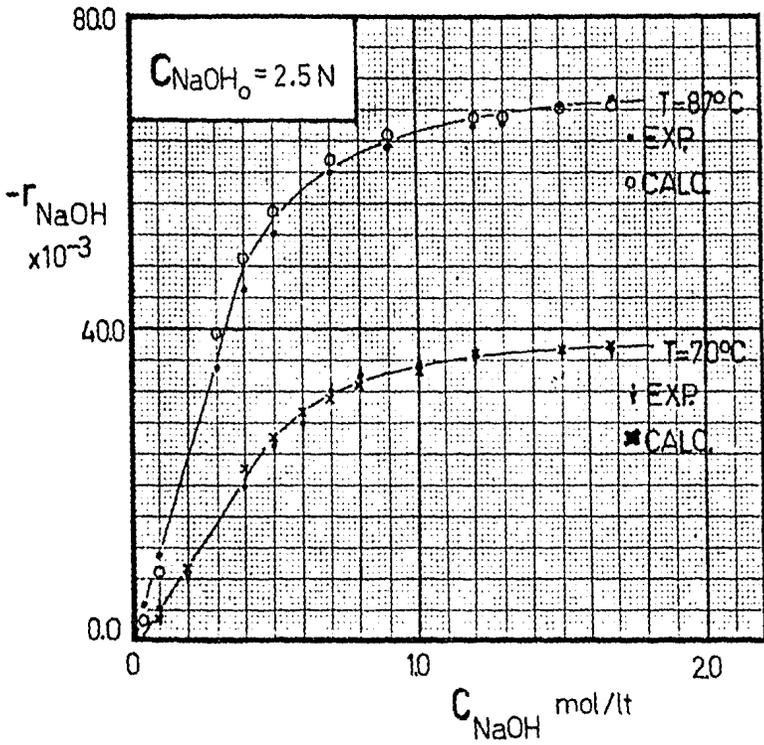
PARA $\nu = 10$; $25.2 > \underline{1.324} < 2.16$, PARA UN INTERVALO DE CONFIANZA DEL 99%.

TABLA No. 39

C_{NaOH} mol/lit	$(-r) \times 10^{-3}$		$\frac{(r_{\text{cal}} - r_{\text{exp}})^2}{r_{\text{exp}}}$
	EXP	CALC	
1.68	69.42	68.57	0.01040
1.50	68.25	68.16	0.00012
1.30	66.50	67.50	0.01500
1.20	66.00	67.05	0.01670
0.90	63.50	64.76	0.02500
0.70	60.00	61.64	0.04482
0.50	52.12	55.19	0.18080
0.40	45.00	49.21	0.39380
0.30	35.22	39.84	0.60600
0.10	11.07	8.97	0.39830
0.05	5.75	2.48	1.85900
			$\chi^2 = 3.55000$

PARA $\nu = 10$; $25.2 > \underline{3.55} > 2.16$, PARA UN INTERVALO DE CONFIANZA DEL 99%.

EN LAS TABLAS ANTERIORES, SE COMPARAN LAS VELOCIDADES EXPERIMENTALES Y CALCULADAS, PARA $C_{\text{NaOH}} = 2.5 \text{ N}$, A 70° Y 87°C DE TEMPERATURA, RESPECTIVAMENTE.



GRAFICA No.24.- COMPARACION DE VELOCIDADES EXPERIMENTALES Y CALCULADAS A $C_{\text{NaOH}} = 2.5 \text{ N}$.

DISCUSION DE RESULTADOS OBTENIDOS CON LA
ECUACION EMPIRICA

AL COMPARAR LA VELOCIDAD DE REACCION EXPERIMENTAL CON LA CALCULADA A PARTIR DE LA ECUACION EMPIRICA, SE OBSERVA, QUE LA DIFERENCIA ENTRE ELLAS ES PEQUENA.

APLICANDO LA PRUEBA CHI-CUADRADO PARA EL AJUSTE DE CURVAS Y EMPLEANDO UN INTERVALO DE CONFIANZA DE 99% PARA LA MISMA, SE TIENE QUE PARA LAS DISTINTAS CONCENTRACIONES Y TEMPERATURAS (EXCEPTO LA CORRESPONDIENTE A $C_{\text{NaOH}_0} = 2.5 \text{ N}$ Y $T = 87^\circ\text{C}$), EL AJUSTE CON LA ECUACION EMPIRICA ESTA DENTRO DE LOS LIMITES ACEPTABLES.

SE PUEDE NOTAR QUE AL DISMINUIR LA CONCENTRACION DE LOS REACTIVOS EN CADA CORRIDA EXPERIMENTAL, LA DIFERENCIA ENTRE LAS VELOCIDADES EXPERIMENTAL Y CALCULADA SE HACE MAS NOTORIA; LA EXPLICACION DE ESTO PODRIA EXPONERSE DE LA SIGUIENTE MANERA:

- 1o.- EL METODO DE ANALISIS DE MUESTRAS EMPLEADO, NO ES MUY EXACTO, YA QUE SE UTILIZO UN PROCEDIMIENTO VOLUMETRICO EN DONDE LOS ERRORES SON MAYORES EN COMPARACION CON OTRO TIPO DE ANALISIS.
- 2o.- LA DETERMINACION DE LAS PENDIENTES PARA ENCONTRAR LA VELOCIDAD DE REACCION A PARTIR DE LAS CURVAS DE CONCENTRACION-TIEMPO, INTRODUCEN TAMBIEN ERRORES CONSIDERABLES.

DE CUALQUIER FORMA, LOS RESULTADOS OBTENIDOS A --
PARTIR DE LA ECUACION EMPIRICA, PARECEN MOSTRAR QUE ---
ESTA INTERPRETA LA CINETICA DE SAPONIFICACION DEL ACEI-
TE DE COCO, AUN TOMANDO EN CONSIDERACION LOS ERRORES YA
MENCIONADOS.

IV.- CONCLUSIONES

1.- EFFECTO DE LA AGITACION SOBRE LA VELOCIDAD DE REACCION.

LOS RESULTADOS OBTENIDOS AL VARIAR LA VELOCIDAD DE AGITACION MUESTRAN QUE APARENTEMENTE ESTE FACTOR SOLO - INFLUYE AL INICIO DE LA REACCION, YA QUE LAS PENDIENTES OBTENIDAS GRAFICANDO C_{NaOH} vs. TIEMPO PARA DISTINTAS - VELOCIDADES DE AGITACION, MUESTRAN VARIACIONES NO SIGNIFICATIVAS DESPUES DE LOS PRIMEROS DIEZ MINUTOS DE REACCION.

2.- EFFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE LA VELOCIDAD.

SOLO POR COMPARACION SE CONCLUYE QUE LA VELOCIDAD DE REACCION, SE INCREMENTA APROXIMADAMENTE AL DOBLE CON UN AUMENTO DE TEMPERATURA DE 20°C.

3.- RESULTADOS OBTENIDOS POR EL METODO INTEGRAL.

ESTOS PARECEN INDICAR REACCION DE PRIMER ORDEN - CON RESPECTO AL NaOH (LAS CANTIDADES DE REACTIVOS SON - ESTEQUIOMETRICAS).

$$r_{NaOH} = K_1 C_{NaOH}$$

LAS CONSTANTES DE VELOCIDAD OBTENIDAS PARA ESTE - ORDEN SON LAS QUE PRESENTAN MENOR DESVIACION ESTANDARD Y LAS GRAFICAS DE $-\ln C_{NaOH}$ CONTRA EL TIEMPO, MUESTRAN CORRELACIONES LINEALES SATISFACTORIAS.

4.- RESULTADOS OBTENIDOS POR EL METODO DIFERENCIAL.

A BAJAS CONCENTRACIONES INICIALES DE NaOH, EL METODO DIFERENCIAL PARECE CORROBORAR LOS RESULTADOS DEL -

METODO INTEGRAL PARA REACCION DE PRIMER ORDEN; SIN EMBARGO PARA CONCENTRACIONES MAYORES DE ALCALI EN GENERAL, LAS GRAFICAS DE $-r_{\text{NaOH}}$ CONTRA C_{NaOH} , MUESTRAN CAMBIOS DE ORDEN QUE NO PUEDEN SER INTERPRETADOS POR MEDIO DE UN MECANISMO SENCILLO DE REACCION.

5.- SE PROBARON DISTINTAS ECUACIONES EMPIRICAS, OBTENIENDOSE RESULTADOS SATISFACTORIOS CON LA SIGUIENTE:

$$-r_{\text{NaOH}} = \frac{K_1 C_{\text{NaOH}}^2}{1 + K_2 C_{\text{NaOH}}^2}$$

AL DESCOMPONER ESTA EN FORMA LINEAL:

$$\frac{C_{\text{NaOH}}^2}{-r_{\text{NaOH}}} = \frac{1}{K_1} + \frac{K_2}{K_1} C_{\text{NaOH}}^2$$

SE OBTIENEN CORRELACIONES LINEALES SATISFACTORIAS.

LA ECUACION EMPIRICA MUESTRA QUE A ALTAS CONCENTRACIONES DE NaOH, LA CINETICA DE LA REACCION ES DE ORDEN CERO Y CAMBIA A SEGUNDO ORDEN PARA CONCENTRACIONES BAJAS DE ALCALI.

SEGUN BIBLIOGRAFIA (9), ESTA ECUACION ES CARACTERISTICA DE REACCIONES CATALIZADAS POR SUPERFICIES EN -- DONDE LA ETAPA CONTROLANTE DE LA REACCION ES LA ADSORCION.

LA COMPARACION DE VELOCIDADES EXPERIMENTALES Y -- CALCULADAS CON LA ECUACION EMPIRICA ANTERIOR, MUESTRAN QUE PARA UN INTERVALO DE CONFIANZA DEL 99% APLICANDO --

LA PRUEBA DE SIGNIFICANCIA "CHI-CUADRADO" PARA LA BONDAD DE AJUSTE GRAFICO, LA ECUACION PARECE SER ACEPTABLE PARA INTERPRETAR LA CINETICA DE SAPONIFICACION DEL ACEITE DE COCO PARA LAS DISTINTAS CONCENTRACIONES Y TEMPERATURAS DE TRABAJO.

SIN EMBARGO, DEBIDO A QUE EL METODO VOLUMETRICO EMPLEADO PARA ANALISIS DE MUESTRAS NO ES EL MAS APROPIADO EN CUANTO A EXACTITUD, LA ECUACION EMPIRICA RESULTA SER SOLO UNA APROXIMACION EN LA INTERPRETACION CINETICA DE LA REACCION DE SAPONIFICACION DEL ACEITE DE COCO.

V.- BIBLIOGRAFIA

- 1.- BAILEY E. ALTON. ACEITES Y GRASAS INDUSTRIALES. ED. -- REVERTE. (1961).
- 2.- BENDER M. L. J. AM. CHEM. SOC. 73, 1626. (1951).
- 3.- DAVIDSOHN AND DAVIDSOHN. ED. INTERSCIENCE PUBLISHERS -- 1^a ED. (1953).
- 4.- FOGLER H. SCOTT. THE ELEMENTS OF CHEMICAL KINETICS AND REACTOR CALCULATIONS. PRENTICE HALL INC. (1974).
- 5.- GROGGINS P. H. UNIT PROCESSES IN ORGANIC SYNTHESIS. 5^a ED. M^c GRAW HILL.
- 6.- JAMIESON GEORGE S. VEGETABLE FATS AND OILS, THEIR CHEMISTRY, PRODUCTION FOR EDIBLE, MEDICINAL AND - TECHNICAL PURPOSES. ED. REINHOLD (1943).
- 7.- KIRSCHENBAUDER. FATS AND OILS AN OUTLINE OF THEIR CHEMISTRY AND TECHNOLOGY. 2^a ED. REINHOLD (1947) .
- 8.- LAIDLER KEITH. CINETICA DE REACCIONES, TOMO 2 (REACCIONES EN SOLUCION). ED. ALHAMBRA, S. A. 1^a - ED. ESPAÑOL (1966).
- 9.- LEVESPIEL OCTAVE. INGENIERIA DE LAS REACCIONES QUIMICAS ED. REVERTE, 2^a ED. (1979).
- 10.- MARCH JERRY. ADVANCED ORGANIC CHEMISTRY; REACTIONS, MECHANISMS AND STRUCTURE. ED. M^c GRAW HILL. (1962).
- 11.- MURRAY R. SPIEGEL. ESTADISTICA. ED. M^c GRAW HILL. (1975)
- 12.- OFFICIAL METHODS OF ANALYSIS. 9^a ED. WASHINGTON, D. C.

ASSOCIATION OF OFFICIAL AGRICULTURAL CHEMISTRY
n. 832 (960).

- 13.- SMITH J. M. INGENIERIA DE LA CIQUETICA QUIMICA. ED. --
CECSA. 2^a ED. (1977).
- 14.- STEVENS B. CHEMICAL KINETICS. ED. CHAPMAN AND HALL LTD.
(1976).
- 15.- TORAL M. T. FISICOQUIMICA DE SUPERFICIES Y SISTEMAS -
DISPERSOS. ED. URMO. (1973).