

5
2 Ejempl



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
"CUAUTITLAN"

ESTUDIO DE LOS PROCESOS DE PRODUCCION DE SUCROSURFACTANTES

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
I N G E N I E R O Q U I M I C O
P R E S E N T A N :
JUAN CARLOS DUARTE ARGANDAR
JOAQUIN LORENZO DE LOS SANTOS

DIRECTORA DE TESIS
DRA. GRACIELA CHACON DIAZ

CUAUTITLAN IZCALLI,
ESTADO DE MEXICO

1984



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

I N D I C E

RESUMEN

CAPITULO I INTRODUCCION

- 1.1 Importancia del presente estudio
- 1.2 Interés en materia de perforación

CAPITULO II TRABAJOS PREVIOS

CAPITULO III GENERALIDADES

- 3.1 Surfactantes
- 3.2 Sucrosurfactantes
- 3.3 Mecanismos de reacción
- 3.4 Aspectos fisicoquímicos

CAPITULO IV PARTE EXPERIMENTAL

- 4.1 Obtención de sucrosurfactantes
vía disolventes.
- 4.2 Obtención de sucrosurfactantes
vía heterogénea
- 4.3 Estudio de las propiedades físicas
y químicas de los sucrosurfactantes

CAPITULO V INTERPRETACION DE RESULTADOS

CAPITULO VI ESTUDIO ECONOMICO

CONCLUSIONES

BIBLIOGRAFIA

R E S U M E N

Se presenta el estudio de los procesos de producción de sucrosurfactantes o ésteres de sacarosa de los ácidos grasos.

El interés principal para desarrollar esta tesis se basa en la necesidad de obtener un surfactante con propiedades de detergencia y biodegradabilidad, el cual ha de tener una aplicación importante en las plataformas de explotación petrolera en donde se usará para lavar los recortes de perforación y eliminar el aceite impregnado en ellos sin riesgo de contaminar el lecho marino.

Se propone el uso de sucrosurfactantes que se obtienen a partir de materias primas renovables, razón en la que estriba su principal importancia o diferencia de otros surfactantes biodegradables. Además de tener las propiedades tensioactivas requeridas que lo hacen competitivo con los diferentes tipos de surfactantes ya existentes.

Un aspecto importante de los sucrosurfactantes es que su uso no se limita a la de un detergente, sino que es una materia prima utilizada por las industrias de alimentos, fármacos y cosméticos donde se aprovechan las propiedades tensioactivas y biológicas que los caracterizan.

Por lo expuesto anteriormente, la finalidad de este estudio es conocer la viabilidad de obtener los sucrosurfactantes por un nuevo proceso, que a diferencia del convencional suprime el uso de disolventes y con ello las costosas operaciones unitarias involucradas en la recuperación de los mismos. También se hace un estudio de la obtención de sucrosurfactantes por el método convencional y el nuevo aquí propuesto como medida comparativa de las ventajas que presenta el nuevo proceso.

Por último se realiza un análisis económico para determinar si el proceso propuesto es costeable.

CAPITULO I

INTRODUCCION.

1.1 Importancia del presente estudio.

La nueva tecnología en la industria química ha generado en los últimos años mayores beneficios al crear procesos y/o productos más eficientes y económicos con respecto a los ya existentes, sin embargo es patente el hecho de que muchos de estos productos son contaminantes del medio ambiente cuando son desechados.

Recientemente las legislaciones de varios países consideraron el problema de controlar y prevenir la contaminación. De las industrias que tenían que afrontar las restricciones impuestas por los gobiernos para evitar la contaminación se encontró que la industria de los detergentes debía hacer algo al respecto ya que sus productos además de ser contaminantes tienen una gran demanda. Esto condujo a los fabricantes de detergentes a la búsqueda de nuevos procesos para la obtención de productos biodegradables.

En efecto, los detergentes del tipo alquilbencensulfonato de cadena ramificada (ABS) eran los de mayor consumo y no biodegradables. Estudios sobre biodegradabilidad de detergentes (1;2;3), demostraron que

el isómero alquilbencensulfonato de cadena lineal (LABS) es altamente biodegradable y por ello han estado sustituyendo gradualmente a los "ABS".

Así mismo se estudió el posible ingreso de los detergentes de ésteres de sacarosa de los ácidos grasos o sucosurfactantes en el mercado y se concluyó que los ésteres de sacarosa son completamente biodegradables y pueden competir en aplicaciones con cualquier otro surfactante (4).

Sin embargo la industria de los detergentes es altamente costosa. Grandes inversiones en nuevos equipos y maquinaria son requeridos cuando se introducen nuevos tipos de producción, y aunque hay indicaciones de que (LABS) no es completamente biodegradable, la industria de los detergentes probablemente no reemplazará estos surfactantes por ésteres de sacarosa a menos que una nueva legislación exija tal cambio.

Pero en las industrias como la de cosméticos, fármacos y alimentos, los ésteres de sacarosa tienen una amplia aplicación ya que poseen otras propiedades tensioactivas que son aprovechadas por dichas industrias.

Otro aspecto importante es que en la actualidad la mayoría de los surfactantes se obtienen a partir de derivados del petróleo que debido a su creciente costo y

escaséz hace necesaria la obtención de surfactantes a partir de materias primas renovables, como es el caso de los sucrosurfactantes.

Los sucrosurfactantes o ésteres de sacarosa de los ácidos grasos son comunmente obtenidos al hacer reaccionar la sacarosa con un éster metílico o etílico en presencia de un catalizador y un disolvente común a todas la especies reaccionantes.

El presente estudio considera los factores expuestos anteriormente y proporciona una nueva ruta que abre las posibilidades de aprovechamiento de los recursos naturales como lo son los sacáridos, las grasas vegetales y las grasas animales en la producción de los sucrosurfactantes, asimismo el nuevo proceso no hace uso de disolventes, evitando con ello el costo elevado que se tiene en la recuperación de los mismos.

En consecuencia, el establecer una tecnología que se adapte a las necesidades del país en la producción de sucrosurfactantes, propondría las bases para establecer una nueva fuente de trabajo, sustituir los surfactantes contaminantes y aprovechar los recursos naturales.

1.2 Interés en materia de perforación.

El creciente interés en materia de perforación hacia el uso de aceites para mejorar y aumentar la velocidad de perforación ha sido utilizado con éxito en algunas áreas de explotación petrolera, pero el empleo de los fluidos base aceite en plataforma plantea un problema de contaminación del lecho marino.

Actualmente se perfora con fluidos base agua (dulce o salada) y son muy frecuentes los problemas de resistencias, fricciones y atrapamientos.

Las ventajas que se tendrían al utilizar los fluidos base aceite en áreas de perforación marítima serían las siguientes:

- Lograr perforar con un mínimo de problemas de agujero. Esto reduciría los días de operación y los costos totales de perforación.
- Al obtener buena estabilidad de agujero, se mejorarían notablemente las operaciones de cementación.
- La buena lubricación del fluido, evitaría muchos de los problemas de torsión, que se presentan en pozos direccionales.
- Facilidad en el manejo del fluido al requerir poco tratamiento y por lo mismo, bajos costos de mantenimiento.

No obstante las ventajas anotadas, los fluidos ba-

se aceite no se han utilizado en forma rutinaria en operaciones costa afuera debido a las siguientes limitaciones:

- Los derrames de fluido y los recortes impregnados con él, contaminan el lecho marino.
- Los equipos deben modificarse para manejar este tipo de fluidos.
- El costo inicial del fluido es alto.

Se ha propuesto un sistema de lavado de recortes que permita utilizar fluidos base aceite en perforación marítima y resolver definitivamente los problemas que se tienen al perforar con fluidos base agua.

El lavado se efectúa poniendo en contacto los recortes que salen de los vibradores con una solución lavadora, cuya naturaleza puede ser acuosa o no acuosa. La literatura menciona el uso de soluciones acuosas preparadas con agua de mar y aditivos (5), que cuando ya se han impregnado con bastante fluido se envían a tanques de desperdicio. Otra alternativa es utilizar soluciones acuosas que contienen surfactantes con propiedades de detergencia y biodegradabilidad y que pueden desecharse en el mar después de usarse.

Los ésteres de sacarosa de los ácidos grasos o sucrosurfactantes exhiben propiedades adecuadas para ese fin.

CAPITULO II

TRABAJOS PREVIOS.

La esterificación de la sacarosa fué ensayada por primera vez por Berthelot en 1860 (4) y después ha sido reportada por varios autores. Muchos de los investigadores fracasaron en la obtención del éster de sacarosa, probablemente porque la sacarosa se degrada fácilmente bajo las condiciones de temperatura y acidéz usadas normalmente en la preparación de ésteres de ácidos grasos.

En 1959 Henry B. Hass, Summit N. J. y Foster D. Snell (6), estudiaron el proceso para producir sucroésteres de ácidos carboxílicos en forma relativamente pura, libre de contaminantes o de otros ésteres. El proceso comprendía la producción de ésteres a partir de ácidos grasos y sacarosa, y consistía en hacer reaccionar un éster de ácido graso con sacarosa (en una relación molar de 1 a 3), conducida convenientemente en un disolvente aromático, alifático o heterocíclico, conteniendo un grupo amida, o un disolvente que fuera una amina heterocíclica o alifática terciaria, o un dialcilsulfóxido. Debiéndose utilizar un catalizador alcalino y efectuar la reacción en condiciones anhidras ya que podría retardarse la velocidad de reacción. Los

materiales utilizados para esta reacción fueron ésteres simples de un alcohol monohídrico como el metil estearato, metil laurato, etc. y triglicéridos de ácidos carboxílicos obtenidos del sebo; como disolventes se usaron la piridina y la dimetilformamida y los catalizadores más convenientes fueron metóxido de sodio y carbonato de potasio. Las condiciones de reacción favorables se tenían a presión reducida, temperaturas entre 80 y 120 °C y continúa agitación. Los rendimientos obtenidos estaban entre 25 y 50%.

En 1961 Gerard Warren Curtis y Robert S. Aries (7) proponen métodos mejorados para la obtención de sucro-monoésteres y específicamente un proceso para preparar un monoéster como producto de reacción entre la sacarosa y un éster de ácido graso.

Fue objetivo del proceso llevar a cabo una esterificación entre la sacarosa y el éster de ácido graso, sirviendo el éster de ácido graso como un medio de suspensión para la sacarosa en un estado finamente dividido deseable para la reacción de esterificación. Otros objetivos del proceso eran utilizar un medio de reacción económico, reducir la relación de sacarosa a éster de ácido graso y usar un catalizador comercial.

Para éste proceso el uso de un disolvente fué

eliminado; no era necesario mantener un medio homogéneo para conseguir una alta velocidad de reacción. Mientras el éster de ácido graso se solubilizaba en el medio de reacción, la sacarosa y el compuesto catalítico básico permanecían en suspensión finamente divididos del tamaño de 200 micrones. El medio de reacción utilizado fué una mezcla de xilenos isoméricos con rango en su punto de ebullición de 100 °C a 160 °C. La reacción procedía a temperatura de reflujo, con buena agitación, a presión atmosférica y una relación de sacarosa a éster de ácido graso de 2:1. La reacción era completada en 5 horas y se obtenían rendimientos del 90% de sucromonoéster en base a la cantidad de éster metílico agregado.

Años después, Lloyd I. Osipow y William Rosenblatt (8), en 1966 patentan un nuevo proceso basado en tecnología de microemulsiones para la producción de sucroésteres de ácidos grasos. La sacarosa disuelta en propilenglicol, con metil estearato, estearato de sodio y carbonato de potasio como catalizador fueron combinados para formar una microemulsión transparente e interaccionarlos. El sistema permanece transparente por medio de la destilación del propilenglicol, indicando la formación de una microdispersión de sacarosa; al completar

la destilación, todo el metil estearato es convertido en estearato de sacarosa. Habiendo utilizado relaciones molares de sacarosa, metil estearato y estearato de sodio de 1.5 : 1.0 : 0.9 respectivamente. Después de la purificación se tenía 85% de sucromonoestearato y 15% de sucrodiestearato.

En el sistema usado en la práctica de esta invención llamada emulsiones transparentes o microemulsiones estos términos se refieren a emulsiones con diámetros de gota pequeños, menor que un cuarto de la longitud de onda de la luz. El sistema puede referirse a sistemas solubilizados.

Para 1970, Hanswilli Von Brachel y Manfred Schon (9), reportan el proceso para la producción de ésteres de sacarosa, -raffinosa y trealosa, teniendo la ventaja este proceso con respecto a los anteriores la posibilidad de obtener los sucroésteres sin el uso de disolventes.

El proceso comprende el calentamiento de la sacarosa u otro sacárido con un éster de ácido graso, entre 100 y 170 °C, donde el éster puede contener un grupo hidróxilo y teniendo de 0.5 a 20% en peso de un catalizador básico para transesterificación (referido al peso de éster de ácido graso empleado), hasta que el alcohol

liberado sea destilado; el calentamiento se lleva a cabo bajo presión reducida y en ausencia de disolventes.

En ese mismo año R. O. Feuge, H. J. Zeringue, T. J. Neiss y Mona Brown (10) estudiaron la preparación de ésteres de sacarosa por interesterificación. La reacción entre la sacarosa y los ésteres de ácidos grasos procede en ausencia de disolventes. La transesterificación se lleva a cabo con la sacarosa en el estado fundido a temperatura entre 170 y 190 °C y debe ser muy rápida ya que a esa temperatura la sacarosa empieza a degradarse. La interesterificación se efectúa en presencia de una jabonadura anhidra, libre de alcali que solubiliza el éster de ácido graso en la sacarosa fundida, y a presión reducida para destilar el alcohol producido en el medio reaccional. De lo anterior puede observarse que este método tiene muchas desventajas por las condiciones que lo caracterizan.

El proceso más novedoso de que se tiene fé, fué patentado por Kenneth John Parker, Riaz Ahmed Khan y Khizar Sultan Mutti (11) en 1975 y se refiere a la preparación de una composición de surfactantes por esterificación de sacarosa con uno o más triglicéridos de ácidos grasos. Se descubrió que los sucroésteres pueden ser preparados por la transesterificación de sacarosa con triglicéridos de ácidos grasos sin uso de disolven-

tes para cualquiera de los reactantes, evitándose además el proceso intermedio de producción de ésteres metílicos obtenidos de los triglicéridos y la reacción bajo presión reducida.

Las diferencias de éste proceso a los mencionados anteriormente son:

- El proceso usa una mezcla de reacción heterogénea.
- Las partículas de sacarosa sólidas están suspendidas en el triglicérido.
- Se obtiene un material surfactante efectivo conteniendo una proporción sustancial de sucromonoéster.

CAPITULO III

GENERALIDADES.

3.1 SURFACTANTES.

La palabra surfactante fué introducida en 1950 por la "General Aniline and Film Corporation", para abarcar en una palabra singular el término "agente de superficie activa", referido a los compuestos químicos que poseen las propiedades de los agentes con actividad superficial.

A. Tensión Superficial e Interfacial.

Los fenómenos de tensión superficial e interfacial se pueden explicar fácilmente en función de las fuerzas atractivas de Van der Waals entre las moléculas y que son responsables del estado líquido. Las moléculas que están situadas en el seno de un líquido están sometidas a fuerzas iguales de atracción en todas direcciones, mientras que las que están situadas en una interfase experimentan fuerzas atractivas no equilibradas con un empuje resultante. La tensión superficial y la energía libre superficial, cumplen un papel muy importante en la química física de superficies, y se definen como el trabajo necesario para aumentar, a temperatura constante y de modo reversible, el área de una superficie en una unidad. (12,13).

B. Actividad Superficial.

La fuerte adsorción de los surfactantes a una superficie o interfase en forma de una capa monomolecular orientada

(monocapa), se llama actividad superficial.

La actividad superficial es un fenómeno dinámico, puesto que el estado final de una interfase o superficie representa un equilibrio entre estas tendencias a la adsorción y la tendencia hacia la disolución completa debido a la agitación térmica de las moléculas.

La tendencia de las moléculas surfactantes a acumularse en la interfase favorece una expansión de la misma, la cual ha de ser contrarrestada por la tendencia de la interfase a contraerse bajo las fuerzas normales de la tensión interfacial. (12,13).

C. Estructura Química.

La mayoría de los surfactantes están compuestos de moléculas predominantemente no polares pero que contienen un grupo o sector molecular de características polares. La parte polar (hidrofílica) de los surfactantes más efectivos como por ejemplo: jabones, detergentes sintéticos y tintes, es por lo general un grupo iónico. Los iones tienen una fuerte afinidad por el agua debido a la atracción electrostática con los dipolos de ésta y son capaces de solubilizar cadenas de hidrocarburos bastante largas, mientras que el grupo no polar (hidrofóbico) resiste la disolución. (14).

D. Clasificación.

1) En función de la carga que tenga la parte activa de la molécula, los surfactantes se clasifican en : iónicos,

no iónicos y anfóteros. Los iónicos a su vez se clasifican en catiónicos y aniónicos.

2) En función de su aplicación, los surfactantes se clasifican en : detergentes, emulsificantes, humectantes, espumantes, dispersantes y solubilizantes.

E. Propiedades.

1) Detergencia.

Se conoce como detergencia la teoría y la práctica de eliminación de suciedad de superficies sólidas con técnicas coloidal-superficiales.

La mayoría de las tentativas para llegar a una teoría completa de la detergencia implican una resolución del efecto detergente general en una serie de efectos fundamentales más sencillos como la solubilización, la acción suspensora y la disminución de la tensión superficial o interfacial.

La mayor acción detergente la dan los surfactantes constituidos por cadenas de alrededor de 14 carbonos y para conseguir el comportamiento en conjunto se prefiere una longitud de cadena del orden de 12 carbonos.

Los detergentes no iónicos tienen una acción limpiadora excelente y sin embargo son poco espumantes. La inmensa mayoría de los detergentes pertenecen al grupo de las sustancias tensoactivas. Desde el punto de vista físico-coloidal los agentes tensoactivos tienen una capacidad extraordinariamente elevada para reducir la tensión superficial

La mayoría de las numerosas clases de surfactantes se han usado como componentes de los detergentes pero no siempre como componentes limpiadores principales. Entre ellos están los surfactantes catiónicos que se usan en la preparación de detergentes.

Los detergentes impiden que la suciedad se deposite de nuevo sobre la superficie sólida gracias a las barreras de carga de hidratación que se establecen al absorberse las moléculas de detergente sobre el material limpio y las partículas de suciedad. En este sentido los agentes no iónicos son especialmente eficaces, probablemente debido a la fuerte hidratación que presentan.

El efecto total de deterrencia sobre un sistema de tersivo típico dependerá de:

- a) La naturaleza del substrato
- b) La naturaleza de la suciedad.
- c) La naturaleza o composición del baño, lo cual determina sus propiedades de volumen y superficie.
- d) Las condiciones físicas y mecánicas del lavado como la temperatura, la duración del tratamiento, el tipo y grado de acción mecánica.

e) Las cantidades relativas de sustrato, suciedad y baño presentado en el sistema.

En resumen, la acción detergente puede realizarse por efectos de energía interfacial, adsorción, adsorción iónica y por solubilización. Esto señala la composición del baño como factor principal y por lo tanto el agente tensoactivo que interviene en el mismo (12,15).

2) Poder Emulsivo.

Una emulsión es un sistema disperso en el que las fases son líquidas no miscibles o parcialmente miscibles. Los glóbulos de líquido dispersado son generalmente de un diámetro de 0.1 a 10 micras. Los agentes tensoactivos contribuyen en la formación y estabilidad de emulsiones, disminuyendo la tensión interfacial y manteniendo una acción coloidal protectora que mantiene en pequeñas partículas la fase interna (fase dispersa), evitando la coalescencia. Si ésta propiedad predomina sobre otras el agente tensoactivo actuará como emulsivo preferentemente.

Una característica importante de las sustancias emulsivas es el Equilibrio-Hidrófilo-Lipófilo (EHL). Dicho equilibrio expresa la atracción simul

tánea relativa del emulsivo (agente tensoactivo) con respecto al agua, al aceite o a las dos fases del sistema.

La naturaleza anfifílica de muchos agentes emulsificantes, especialmente surfactantes no iónicos, puede expresarse en términos de una escala empírica de EHL.

Probablemente la propiedad física más importante de una emulsión es su estabilidad. El término estabilidad de la emulsión se utiliza con frecuencia en relación con dos fenómenos esencialmente diferentes que son: formación de nata o sedimentación y la destrucción de la emulsión debida a la coalescencia de las gotículas.

La formación de nata aparece por una diferencia de densidad entre las dos fases y no va acompañada necesariamente de una agregación de gotitas aunque esto facilita el proceso. Las colisiones entre gotitas puede producir floculación, que a su vez, puede conducir a la coalescencia con formación de glóbulos mayores. Finalmente la fase dispersa se convierte en una fase continua separada del medio de dispersión por una sola interfase.

Si se prepara una emulsión homogeneizada de dos líquidos puros, la separación de fases de los com-

ponentes será generalmente rápida, especialmente si la concentración de la fase dispersa es un poco alta.

Los tipos de emulsiones que se forman al homogeneizar un par dado de líquidos inmiscibles, dependen de:

- a) La relación de volúmenes de las dos fases;
- b) La naturaleza del agente emulsionante.

En muchos casos lo que es importante desde el punto de vista práctico es la destrucción de una emulsión. Para acelerar la destrucción de emulsiones se utilizan comercialmente varias técnicas. Los métodos mecánicos incluyen la separación por centrifugación, destilación y filtración. Otro método se basa en el principio de acción antagónica, es decir, la adición de emulsificantes que producen emulsiones aceite-agua tienden a destruir las emulsiones, agua-aceite (12,13,14).

3) Poder Humectante.

Esta propiedad de los agentes tensoactivos depende principalmente de los ángulos de contacto o ángulos de humectación formados.

El ángulo de contacto es el índice de extensión de un líquido sobre superficies sólidas, dando como consecuencia que el sólido sea o no mojado.

El mojado significa que el ángulo de contacto entre un líquido y un sólido es 0° o cercano a 0° de tal manera que el líquido se extiende sobre el sólido fácilmente.

El no mojado significa que el ángulo de contacto es mayor de 90° tal que el líquido no moja al sólido.

Hablando cualitativamente, la tensión interfacial sólido-líquido y la tensión interfacial líquido-gas debe hacerse tan pequeña como sea posible para que ocurra el mojado. Esto se puede observar mejor agregando a la fase líquida un surfactante el cual es adsorbido en ambas interfaces disminuyendo así las tensiones interfaciales antes mencionadas.

Con frecuencia los surfactantes cuya estructura poseé moléculas irregulares, son agentes de mojado muy buenos, puesto que debido a impedimentos estéricos, la formación de micelas o agregados se dificulta y así es posible tener concentraciones relativamente altas de moléculas de surfactante no asociadas disminuyendo las tensiones interfaciales sólido-líquido y líquido-gas.

Entre los surfactantes que son buenos agentes hu-

mectantes estan los no iónicos (13,14).

4) Poder Espumante y Dispersivo.

Ambas propiedades dependen directamente de la reducción de la tensión superficial hecha por el surfactante en determinados sistemas.

Los fenómenos de tensión superficial e interfacial se pueden explicar fácilmente en función de las fuerzas de Van der Waals. Las moléculas que están situadas en el seno de un líquido son sometidas a fuerzas iguales de atracción en todas direcciones, mientras que las situadas, por ejemplo, en una interfase líquido-gas experimentan fuerzas atractivas no equilibradas con un empuje resultante hacia el interior. Tanto moléculas como sea posible abandonarán la superficie para pasar al interior del líquido, con lo cual la superficie tenderá a contraerse espontáneamente.

a) Interfase Gas-Líquido.

La dispersión de gas en un líquido se facilita al disminuir la tensión superficial en éste último. De esta manera un agente tensoactivo contribuye a que el líquido haga espuma fácilmente.

Se ha considerado la formación de espuma como

un factor importante en la detergencia. La concentración del agente tensoactivo en la interfase aire-líquido y la formación de películas resistentes alrededor de las burbujas, induce a la producción de espuma estable.

Desde un punto de vista termodinámico todas las espumas son inestables debido a su elevada área interfacial y a su energía libre superficial.

b) Interfase Sólido-Líquido.

La dispersión de un sólido en un líquido se realiza gracias a que se reduce la tensión interfacial por la acción de un agente tensoactivo. De esta manera se logra la suspensión de un sólido en un líquido.

5) Poder Solubilizante.

Mediante éste, los agentes tensoactivos pueden hacer hidrosolubles las sustancias inmiscibles o parcialmente miscibles en agua, en concentraciones bastante elevadas.

Se ha visto que el poder solubilizante es una función de la concentración micelar crítica (c.m.c.). La c.m.c. es la concentración de surfactante por encima de la cual la tensión superficial ya no varía.

Abajo de la c.m.c. los iones existen en solución como entidades individuales, pero arriba de la c.m.c. los iones se asocian en micelas de un tamaño suficiente que pueden ser clasificados como coloides. De lo anterior se desprende que las micelas son la unión de iones en grupos, colocados de tal forma que la parte polar queda en la superficie, por lo que la micela es un ión coloidal en el último de los casos.

El cambio de iones a micelas es reversible y las micelas pueden ser destruidas diluyendo la solución (13,14).

Las disoluciones de surfactante por encima de la c.m.c. pueden solubilizar sustancias orgánicas insolubles.

6) Biodegradabilidad.

Es la propiedad mediante la cual, las moléculas orgánicas de los agentes tensoactivos se pueden degradar por oxidaciones biológicas en las aguas residuales.

Los agentes tensoactivos más empleados en detergentes son muy resistentes a dicha oxidación y más del 50% no cambia, produciendo además espuma y reduciendo la capacidad de las aguas residuales para

tomar el oxígeno necesario que originará la oxidación.

F.- Obtención

a) Iónicos:

Aniónicos.- La mayoría se obtienen por esterificación sulfúrica o sulfonación de cadenas alquilaromáticas o alcoholes alifáticos normales.

Catiónicos.- Se obtienen como derivados amino-cuaternarios en forma de sales generalmente cloruros o bromuros.

b) No Iónicos:

1.- Se obtienen como derivados polioxi-etilénicos

2.- Por condensación de alcanolaminas con ácidos grasos o ésteres de ácidos grasos, dando mezclas complejas de amidas

3.- Por esterificación de glicoles y polioles. Entre estos últimos se considera a la sacarosa.

c) Anfóliticos:

Se obtienen como derivados polipeptídicos.

G.- APLICACIONES

En general los surfactantes de acuerdo a sus propiedades pueden emplearse como detergentes, humectantes, emulsivos, espumantes, dispersantes y solubilizantes, en aplicaciones a nivel industrial y doméstico. Como ejemplos :

1) En la industria petrolera existen numerosas aplicaciones de los surfactantes entre las que se encuentran: el barrenado de pozos de aceite, la recuperación primaria de petróleo crudo, la recuperación secundaria de los pozos que han perdido mucho de su productividad inicial, la desemulsificación de petróleo crudo, muchas de las operaciones de refinación y transportación, y finalmente en el mantenimiento del equipo en todas las secciones de la industria.

2) Los surfactantes poseen un efecto catalítico sobre muchas de las reacciones químicas a nivel industrial, particularmente las que involucran hidrólisis.

3) Los surfactantes aniónicos gozan de mayor preferencia en el campo de detergentes domésticos, ya que sus sales metálicas pesadas tienen un alto grado de hidrosolubilidad y no precipitan ni forman nata en agua dura.

4) Los surfactantes catiónicos son adsorbidos fuertemente sobre fibras de algodón, rayón y lana, sobre vidrio y cerámica dejan una película grasienta que se ensucia fácilmente después del lavado por lo que son poco favorecidos para usarse como detergentes. Sin embargo se usan mu-

cho en la limpieza de utensilios e instrumentos médicos, debido a sus propiedades antibacterianas.

5) Los surfactantes no iónicos tienen mayor campo de acción y aventajan a los demás por su baja toxicidad y su acción emoliente sobre la piel.

6) El mojado y el poder dispersante es un factor importante en la elaboración de muchas lociones para la piel. El poder emulsificante y solubilizante, dos aspectos importantes de la actividad superficial, son de gran importancia en la elaboración de ungüentos y de ciertos medicamentos que son administrados oralmente. Los surfactantes aniónicos y no iónicos han sido seleccionados para preparar lociones en las cuales el medicamento es suspendido o emulsificado.

7) De alguna manera los surfactantes mismos poseen un valor terapéutico inherente debido a su habilidad para transportar medicamentos que carecen de actividad superficial.

8) La industria de los alimentos hace una importante aplicación de los surfactantes, preferentemente los no iónicos, los cuales son utilizados como emulsivos en la mayoría de los casos.

3.2 SUCROSURFACTANTES

Los sucrosurfactantes o ésteres de sacarosa y ácidos grasos fueron introducidos recientemente como surfactantes, preparados generalmente por acilación con un cloruro de ácido, como por transesterificación con ésteres grasos.

A. PROPIEDADES

- 1) Estructura química.- Como agente tensoactivo el éster de sacarosa consta de un grupo molecular no polar integrado por una cadena hidrocarbonada derivada de un ácido graso de 12 a 22 átomos de carbono y un grupo polar constituido por la sacarosa cuya estructura posee tres grupos hidroxilo en posición primaria que debido a su reactividad puede formar mono-, di-, y triésteres, de los cuales las mejores propiedades de surfactantes las tienen los monoésteres.
- 2) Tensión superficial y tensión interfacial.- Algunos estudios indican que los ésteres de sacarosa tienen una tensión superficial algo mas baja que los surfactantes aniónicos comunes como el alquilbencensulfonato pero un tanto mas alta que los surfactantes no-iónicos estudiados.(4)

Sin embargo no tienen alta actividad interfacial como los aniónicos.

La actividad superficial de los ésteres de sacarosa no varia en concentraciones entre 1.0 y 0.5%, pero se dete

riora rápidamente a mas bajas concentraciones, a niveles diferentes de la concentración micelar crítica (CMC).

3) Solubilidad.- Los sucromonoésteres de ácidos grasos son solubles en disolventes orgánicos como alcoholes y cetonas. En un sistema de dos fases, consistente en agua y disolvente orgánico, los sucroésteres se concentran en la interfase, donde la cadena lipofílica grasa se orienta hacia la capa de disolvente y los hidroxilos de la sacarosa hacia la capa acuosa como fenómeno característico de todos los agentes tensoactivos.

4) Estabilidad.- Los ésteres de sacarosa se hidrolizan parcialmente en las condiciones alcalinas de trabajo de un detergente común, pero el grado de hidrólisis no es tan alto como para influir en sus propiedades de superficie activa. En medio ácido son inestables ya que la hidrólisis es muy alta.

Los ésteres de sacarosa son higroscópicos pero al parecer no absorben una cantidad considerable de humedad, por lo que el almacenamiento del producto seco tiene buen promedio de vida si se almacena en recipientes de vidrio o plástico, manteniendolo bien cerrado; sólo se observan ligeros cambios al almacenarlos por nueve meses o mas en solución de dimetilformamida o agua.(4)

5) Biodegradabilidad.- Los sucrosurfactantes tienen ventaja de poseer buena biodegradabilidad durante tratamientos biológicos. El efecto de los ésteres de sacarosa

sobre el aprovechamiento de oxígeno disuelto por microorganismos fué estudiada bajo las condiciones estándar de la demanda biológica de oxígeno (DBO), encontrándose que la degradabilidad es muy superior a los surfactantes aniónicos ABS.(4)

Los ésteres de sacarosa también son biodegradables bajo condiciones anaeróbicas como ocurre en los pantanos y fosas sépticas.

- 6) Valores de EHL.- Los índices de EHL para los ésteres de sacarosa varían dependiendo del número de radicales ácido o de la longitud de la cadena del ácido graso. Por ejemplo los ésteres con cadenas de átomos de carbono de 12 y 14 de los ácidos láurico y mirístico dan un alto valor de EHL, siendo buenos espumantes y un tanto mejores detergentes que los ésteres superiores. Las cadenas más largas en el estearato o palmitato dan bajos valores de EHL, estos son mejores como emulsificantes y en otras propiedades de interfase. El rango del índice del EHL para sucromonoésteres está entre 4 y 20, para diésteres el valor del índice es menor que 4.
- 7) Detergencia.- Los ésteres de cadenas largas, C_{12} a C_{18} , son buenos detergentes. Su eficacia es extraordinaria a bajas concentraciones.
- 8) Poder espumante.- Los sucrosurfactantes son buenos espumantes y estables en medio acuoso. La propiedad espumante decrece al aumentar el tamaño de la cadena del radi-

cal del ácido graso.

- 9) Poder emulsivo.- Son excelentes agentes emulsificantes. En general los ésteres de sacarosa deben estar en combinación con mas emulsificantes lipofílicos para obtener una emulsión estable. Este comportamiento es característico de surfactantes sintéticos que son buenos detergentes en sistemas acuosos. La estabilidad está en función de lo rígido y compacto de la película interfacial existente.
- 10) Mojado.- Pruebas realizadas con sucrosurfactantes muestran que son regulares agentes humectantes en comparación con otro tipo de surfactantes iónicos y no iónicos. Las propiedades de mojado decrecen con el incremento en el largo de la cadena hidrocarbonada.(4)
- 11) Propiedades fisiológicas.- Los ésteres de sacarosa pueden considerarse esencialmente alimentos sanos. Cuando entran al aparato digestivo se hidrolizan a glucosa, fructosa, y ácidos grasos, compuestos que pueden encontrarse en varios alimentos. A diferencia de las grasas normales, los ésteres de sacarosa se metabolizan directamente en el hígado y no en la circulación sanguínea, por esta causa, la acumulación de colesterol tiene menos probabilidades de ocurrir.(4)
- 12) Toxicidad.- Todos los ésteres de sacarosa excepto el di palmitato muestran buena tolerancia por animales en estudios de laboratorio, aceptando niveles superiores al

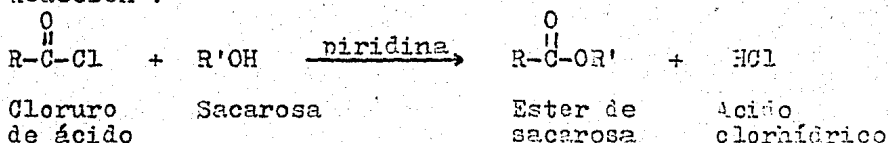
5% en las raciones alimenticias. El rechazo del alimento es notado a niveles de 15-25% y esto puede ser debido a las trazas remanentes del disolvente utilizado en la producción de sacroésteres.

Los ésteres de sacarosa no son irritantes a la piel o los ojos. El estearato de sacarosa en solución acuosa al 10% en inyección intravenosa no produce irritaciones o inflamaciones.(4)

B. OBTENCIÓN

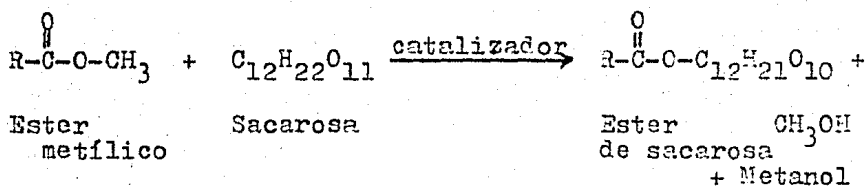
- 1) Acilación en piridina.-La acilación de sacarosa con un cloruro de ácido o anhídrido en piridina es la más indicada para la preparación de ésteres de sacarosa con alto grado de sustitución. Sin embargo no es práctica para la preparación de ésteres de cadenas cortas.

Reacción :



- 2) Transesterificación.-El proceso consiste básicamente en una transesterificación entre la sacarosa y un éster metílico de un ácido graso, en un disolvente aprótico seco, preferentemente dimetil-formamida, y en presencia de un catalizador alcalino; siguiendo a la reacción un agotamiento de alcohol metílico bajo presión reducida.

Reacción :



Los ésteres metílicos de ácidos grasos son obtenidos de grasas y aceites vegetales y animales, resultando relativamente económicos.

C. APLICACIONES

Los ésteres de sacarosa de los ácidos grasos pueden ser usados en una gran variedad de productos comerciales, como se muestra en la tabla I. Su efectividad es comparable a otros surfactantes. Pocos surfactantes comerciales pueden compararse con los ésteres de sacarosa en su amplia combinación de cualidades.

Las más recientes aplicaciones que se han encontrado para los ésteres de sacarosa se resúmen en los trabajos del simposio de la Fundación Internacional de Investigaciones sobre Azúcar, de la "American Chemical Society" en 1976. (16;17;18)

<u>APLICACION</u>	<u>PROPIEDADES</u>
Usos industriales	
a) Detergentes	- Buena detergencia, fácil biodegradabilidad, buena dispersión de jabones de calcio, poco espumantes.
b) Cosméticos	- Buenos emulsificantes, solubilizantes y emolientes. No irritantes, no tóxicos, no reducen la actividad de los conservadores.
c) Farmacéuticos	- Mejor absorción de drogas sin acumulación de colesterol en la sangre.
d) Pinturas	- Buenos emulsificantes en bajas concentraciones. No tóxico.
e) Lubricantes	- Aditivo para aumentar densidad.
f) Pesticidas	- Emulsificantes.
Usos alimenticios	No tóxicos
a) Alimentos instantaneos	- Buenos espumantes en los procesos de secado de alimentos instantaneos.
b) Pan y pasteles	- Provee grandes volúmenes, excelente grano y textura.
c) Postres congelados	- Excelente emulsificante.

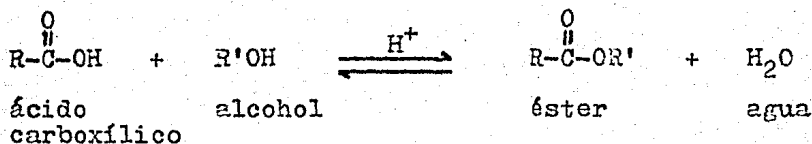
TABLA. I.- APLICACIONES DE LOS SUCROURFACTANTES

3.3 MECANISMOS DE REACCION

El presente estudio considera dos métodos de obtención de los ésteres de sacarosa, el método convencional donde se hace uso de disolventes y el proceso que aquí se propone y que no utiliza disolventes. Ambos procesos implican reacciones de esterificación y/o transesterificación, por lo que, los mecanismos de reacción involucrados se basan en la teoría química ya establecida.

A. Esterificación y Transesterificación

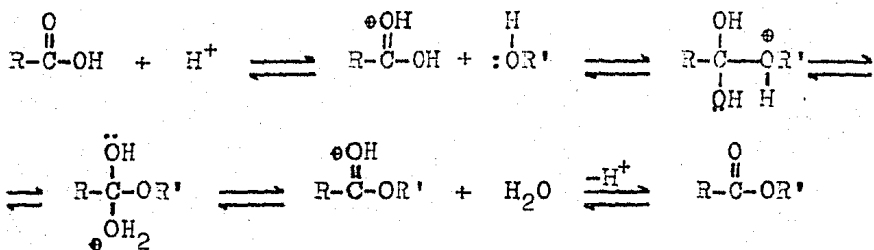
Los ésteres son derivados de ácidos carboxílicos preparados generalmente a partir de un ácido carboxílico y un alcohol :



Los ésteres sencillos se suelen preparar dejando reaccionar una mezcla de un ácido carboxílico y un alcohol en presencia de un ácido mineral como catalizador, la reacción se denomina frecuentemente esterificación de Fischer.

A menudo el ácido carboxílico es la sustancia de partida mas costosa y el alcohol metílico o etílico es el otro componente. En ese caso se emplea un exceso de alcohol o se separa el agua del medio de reacción para desplazar el equilibrio hacia la formación del éster.

El mecanismo de la esterificación de Fischer implica numerosas etapas :



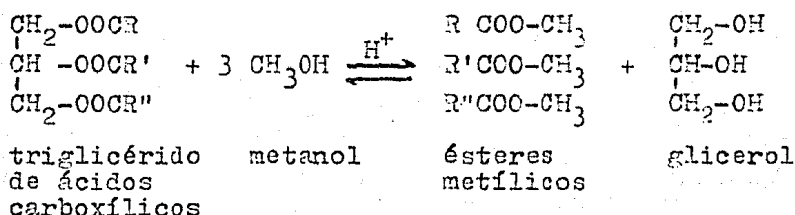
La reacción está catalizada por ácidos, donde la misión del ácido fuerte es convertir el ácido carboxílico en su ácido conjugado. El grupo carbonilo de éste experimenta un ataque nucleofílico por parte del oxígeno del alcohol, lo que produce la especie protonada indicada. La transferencia del protón entre los átomos de oxígeno es muy rápida y el desplazamiento de electrones provoca la expulsión de la molécula de agua dando el ácido conjugado del éster que posteriormente pierde un protón para dar el éster.

La transesterificación es el fenómeno que se aplica a la reacción de un éster con un alcohol para dar un éster diferente. La transesterificación está catalizada por los ácidos y también por las bases.

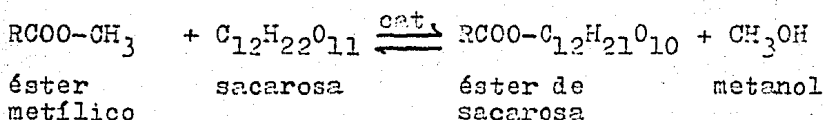
El mecanismo de la transesterificación catalizada por ácidos es muy parecida al de la esterificación de Fischer. Un alcohol actúa como nucleófilo en la esterificación de un ácido; en la hidrólisis de un éster un reactivo nucleófilo desplaza a un alcohol, por lo que,

La producción de ésteres de sacarosa al hacer reaccionar los ésteres metílicos con sacarosa. Ambas reacciones son catalizadas y efectuadas en presencia de un disolvente común a las especies reaccionantes por no ser miscibles entre sí.

1) Primera etapa : Obtención de ésteres metílicos



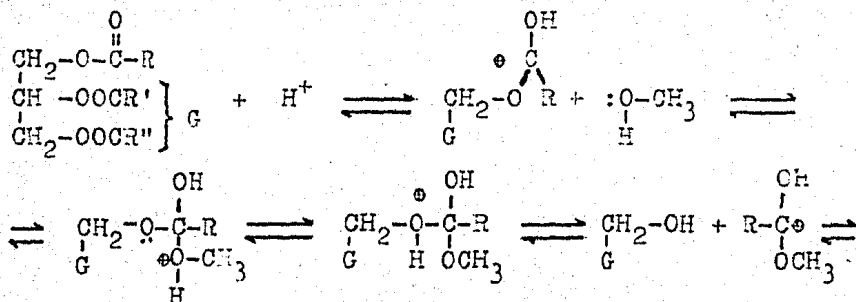
2) Segunda etapa : Obtención del éster de sacarosa

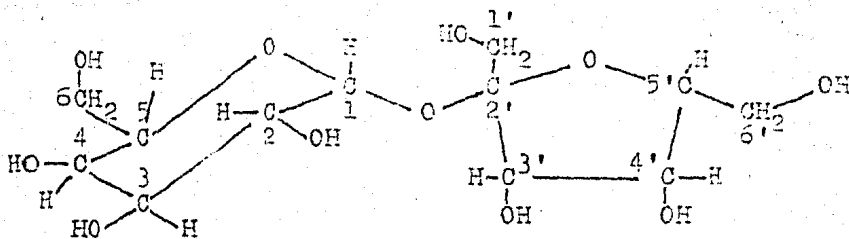


donde R, R', y R'' son cadenas hidrocarbonadas lineales

Mecanismos

1) El mecanismo de la primera etapa se puede explicar como una transesterificación ácida.



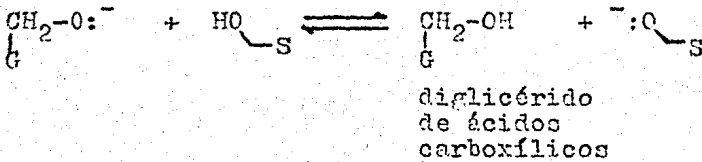
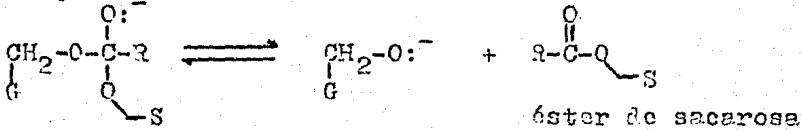
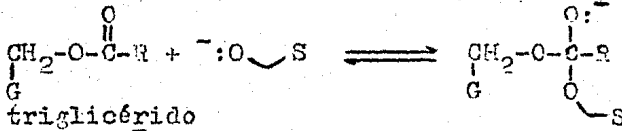
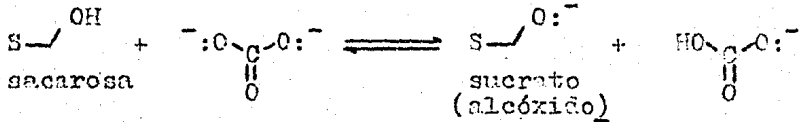


El sistema de numerar los átomos de carbono en la molécula de sacarosa fué propuesto por Hockett y Zief (4).

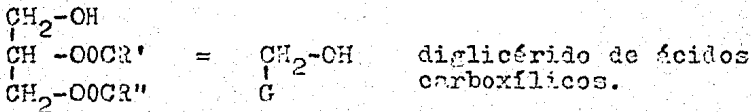
La sacarosa tiene tres hidroxilos en posición primaria ($-\text{CH}_2-\text{OH}$) y cinco hidroxilos en posición secundaria ($-\text{CH}-\text{OH}$). Los hidroxilos primarios en las posiciones 6, 1' y 6' son mas reactivos que la posición secundaria.

Se ha estudiado la monoesterificación de la sacarosa con ácidos grasos mostrando prioridad hacia las posiciones 6 y 6', habiendo preferencia por 6' que por 6 en una relación 2:1.(4). Dada la mas alta reactividad de los hidroxilos primarios implicaría la obtención del derivado trisustituido, pero se han obtenido mezclas complejas de mono-, di-, y tri-ésteres. También se estudio la influencia que tiene el colocar un exceso de sacarosa encontrandose que la relación 3 a 1 de sacarosa a éster metílico favorece la formación del monoéster de sacarosa.(4). Con respecto a los catalizadores empleados se encontró que el carbonato de potasio y el metóxido de sodio son mejores tanto en aplicación como en disponibilidad (4). Y de los disolventes mas comunmente usados en la obtención de ésteres de sacarosa es-

$^-;Z = \text{Catalizador alcalino, } K_2CO_3.$

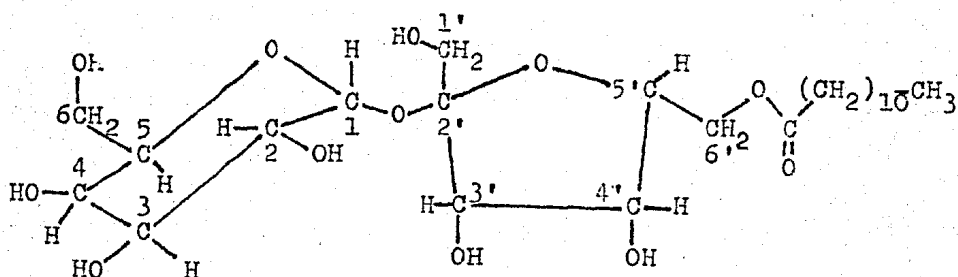


siguiendo el mismo mecanismo para la especie :



se obtienen dos moles mas de ésteres de sacarosa y un mol de glicerol. Donde las estructuras mas probables de los ésteres de sacarosa fueron discutidas anteriormente.

De esta forma, para el laurato de sacarosa, éster que proviene del ácido láurico, $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COOH}$, su estructura mas probable es la siguiente :



Laurato de sacarosa

D. Consideraciones cinéticas de las reacciones de trans-ésterificación.

La velocidad a que esterifican diferentes alcoholes y ácidos carboxílicos, así como la cuantitatividad de la reacción dependen de la estructura de las moléculas y del tipo de los radicales.

En la reacción de transesterificación se establece un equilibrio entre productos y reactivos siguiendo la ley de acción de masas, por lo que un exceso de reactivo o la eliminación de uno de los productos del medio reaccional, generalmente un alcohol metílico o etílico, hace que el equilibrio se desplace a favor de los productos.

En ausencia de catalizadores estas reacciones progresan muy lentamente, aún a temperaturas de reflujo. Pero la velocidad de reacción se ve aumentada cuando son agregadas pequeñas porciones de ácido o base como catalizador o debido a un cambio en la temperatura.

3.4 ASPECTOS FISICOQUIMICOS

La posibilidad de que ocurra o no la reacción de obtención de los ésteres de sacarosa por el nuevo proceso, queda determinada por un parámetro termodinámico que es la energía libre de reacción, por lo que, es necesario hacer una consideración desde el punto de vista fisicoquímico.

La nueva ruta de obtención de sucrosurfactantes involucra la utilización de materias primas renovables, específicamente al aceite de coco y el azúcar de caña. Donde el aceite de coco es una fuente natural de triglicéridos de ácidos carboxílicos, y el azúcar de caña a su vez de sacarosa. La reacción de obtención de ésteres de sacarosa a partir de aceite de coco y azúcar, quedará establecida entre la sacarosa y el triglicérido del ácido laúrico, constituyente principal del aceite de coco, tabla II.

RADICAL ACIDO CARBOXILICO	% EN PESO
C ₈ CAPRILICO	5.0 - 9.0
C ₁₀ CAPRICO	5.0 - 10.0
C ₁₂ LAURICO	44.0- 51.0
C ₁₄ MIRISTICO	14.0- 18.0
C ₁₆ PALMITICO	7.0 - 11.0
C ₁₈ ESTEARICO	1.0 - 3.0
C ₁₈ OLEICO	5.0 - 8.0
C ₁₈ LINOLEICO	1.5 - 2.5

TABLA II. ANALISIS DE ACEITE DE COCO

Termodinámica

La termodinámica se ocupa de las relaciones entre los cambios de energía que se producen en procesos químicos o físicos. Es de gran importancia ya que se puede predecir si una reacción química se producirá o no a partir de las propiedades de reactivos y productos. Una de las limitaciones de la termodinámica es que no proporciona ninguna información respecto a la rapidéz con que se efectuará una reacción, ya que sólo se interesa por el punto en que se encuentra el sistema inicialmente y al final del proceso. No se ocupa de como se efectuó el proceso, ni el tiempo que se necesitó para alcanzar el punto final.

Cualquier reacción química puede escribirse como un equilibrio; las reacciones que no tienen lugar o las que son completas, son simplemente reacciones en las que la constante de equilibrio tiene un valor cercano a cero o próximo al infinito respectivamente. Algunas veces una reacción tiene un equilibrio favorable pero no se produce, tal reacción es permitida termodinámicamente pero no cinéticamente.

Se ha hallado que la constante de equilibrio de una reacción depende del cambio de entalpia (ΔH), y otra cantidad denominada cambio de entropia (ΔS). Esas cantidades junto con la temperatura absoluta (T), dan el cambio de energía libre según la relación :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \text{a Volúmen constante.}$$

Puesto que las energías son siempre términos relativos, debe haber unas condiciones relativas fijas para medirlas. Se ha tomado el estado normal a 1 atm. y 25°C como referencia y para designarlos se utiliza un exponente cero : $\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}$

Siendo la relación entre ΔG° y la constante de equilibrio la siguiente : $\Delta G^{\circ} = - RT \ln K$

donde K es la constante de equilibrio. Y los criterios de equilibrio establecen que a presión y temperatura constante: Si $\Delta G^{\circ} = 0$ el sistema está en equilibrio.

Si $\Delta G^{\circ} < 0$ el proceso se produce espontáneamente.

Si $\Delta G^{\circ} > 0$ el proceso no se produce.

En algunas ocasiones la relación de la constante de equilibrio con la energía libre puede aproximarse al cambio de entalpia solamente, esto ocurre cuando el valor del término ΔS tiende a cero. Si consideramos que la entropía se comporta según, a los teoremas siguientes :

- La entropía de los gases es mayor que la de los líquidos y a su vez la entropía de los líquidos es mayor que la de los sólidos.
- La entropía aumenta con la temperatura.
- El teorema del calor de Nernst establece que en toda reacción química que incluya sólo sólidos cristalinos puros la variación de la entropía es cero.

En nuestro caso, para la reacción de obtención de ésteres de sacarosa haremos la aproximación mencionada para

obtener una indicación del valor de la constante de equilibrio para dicha reacción, suponiendo que la variación de la entropía no es significativa para que el término $T\Delta S$, contribuya apreciablemente al cambio de energía libre, en base a que las reacciones de obtención de sucro--surfactantes involucran reactivos sólidos y líquidos.

De este modo podemos calcular la constante de equilibrio de las reacciones en estudio a partir de los calores de formación de reactivos y productos. En el caso de que no se conociera el valor del calor de formación para un reactivo o producto existen métodos para calcularlos.

Para una reacción entre compuestos orgánicos los datos termquímicos básicos se tienen generalmente en forma de calores normales de combustión, por lo que el calor normal de reacción se calcula en estos casos utilizando convenientemente de manera directa los calores normales de combustión en lugar de los calores normales de formación, según la relación :

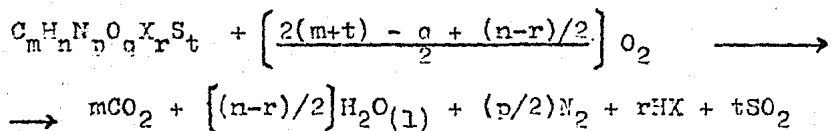
$$\Delta H_r^0 = \sum \Delta H_c^0(\text{reactivos}) - \sum \Delta H_c^0(\text{productos})$$

donde : ΔH_r^0 es el calor normal de reacción.

y ΔH_c^0 es el calor normal de combustión.

Para determinar el calor de reacción de las reacciones involucradas en éste estudio hemos seleccionado :

el método de Handrick, (19), por ser el mas adecuado para trabajar con compuestos de tipo orgánico, como es en nuestro caso. Handrick definió el calor de combustión por la reacción :



donde las literales representan el número de átomos del elemento en cuestión, y el número de átomos de oxígeno requeridos para la combustión está dado por la expresión : $x = 2(m+t) - q + (n-r)/2$, que es llamado el balance molar de oxígeno.

El principio básico del método es que el calor de combustión es una función lineal del balance molar de oxígeno, cuya ecuación de correlación se representa por :

$$-\Delta H_c = \sum A' + x \sum B'$$

donde A' y B' son tabuladas para un gran número de grupos estructurales. El valor obtenido para el ΔH_c puede ser considerado a 298°K y 1 atmósfera de presión.

En todos los casos hay una contribución base de $A' = 5.7$, y de $B' = 52.08$, si el compuesto está en estado líquido o sólido. Se considera además, el incremento de la cadena ramificada para cadenas lineales, ramificadas o para mas de una sustitución alifática sobre un anillo. Nunca se usa mas de un incremento por molécula.

— Obtención de los calores de combustión de los reactivos y productos involucrados en la producción de ésteres de sacarosa.

De acuerdo con el método de Handrick se evalúan las constantes estructurales para los diferentes grupos funcionales contenidos en la molécula de cada compuesto, tomando en cuenta los valores de la tabla III.

<u>GRUPO FUNCIONAL</u>	<u>A'</u>	<u>B'</u>	<u>FORMULA ESTRUCTURAL</u>
Parafina ramificada	-3.7	0.09	
Alcohol : primario	9.2	-0.05	RCH_2OH
secundario	4.5	-0.44	$(RCH_2)_2CHOH$
Eter :	15.5	0.02	R_3COCR_3
Ester :	16.1	-0.42	$RCOOR'$
Valores Base :	5.7	52.08	

Tabla III. COEFICIENTES ESTRUCTURALES PARA CALORES DE COMBUSTION POR EL METODO DE HANDRICK.

Posteriormente se obtiene el número de átomos de oxígeno necesarios para la combustión, y finalmente tomando en cuenta estos datos se obtienen los calores de combustión.

— Cálculo de la constante de equilibrio para las reacciones de obtención de ésteres de sacarosa.

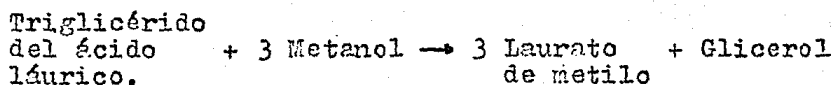
La constante de equilibrio se obtiene por aproximación con el calor normal de reacción que a su vez se obtiene de los datos de los calores normales de combustión resultantes del método de Handrick. La relación

TABLA IV.- CALCULO DE LOS CALORES DE COMBUSTION Y FORMACION POR EL METODO DE HANDRICK

COMPUESTO	FORMULA	GRUPOS FUNCIONALES DE LA MOLECULA.	NUMERO DE GRUPOS FUNCIONALES.	TIPO DE CADENA.	COEFICIENTES ESTRUCTURALES		ATOMOS DE O ₂ REQUERIDOS. ²	CALOR DE COMBUSTION -AH _c (Kcal/mol)
					A'	B'		
Metanol	CH ₄ O	Alcohol 1°	1	Lineal	9.2 5.7 <u>14.9</u>	-0.05 52.08 <u>52.03</u>	3	170.99
Triglicérido del ácido láurico.	C ₃₉ H ₇₄ O	Ester	3	Lineal ramificada.	48.3 5.7 -3.7 <u>50.3</u>	-0.42 52.08 0.09 <u>51.75</u>	109	5691.05
Laurato - de metilo.	C ₁₃ H ₂₂ O ₂	Ester	1	Lineal	16.1 5.7 <u>21.8</u>	-0.42 52.08 <u>51.66</u>	37	1933.22
Glicerol	C ₃ H ₈ O ₃	Alcohol 1° Alcohol 2°	2 1	Lineal	18.4 4.5 5.7 <u>28.6</u>	-0.05 -0.44 52.08 <u>51.59</u>	7	389.73
Sacarosa	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	Alcohol 1° Alcohol 2° Eter	3 5 3	Lineal ramificada.	27.6 22.5 46.5 5.7 -3.7 <u>38.6</u>	-0.05 -0.44 0.02 52.08 0.09 <u>51.7</u>	24	1339.4
Laurato - de sacaro _s a.	C ₂₄ H ₄₄ O ₁₂	Alcohol 1° Alcohol 2° Eter Ester	3 5 3 1	Lineal ramificada.	27.6 22.5 46.2 16.0 5.7 -3.7 <u>114.3</u>	-0.05 -0.44 0.02 -0.62 52.08 0.09 <u>51.08</u>	58	3076.94

de aproximación con la constante de equilibrio la consideramos como : $\Delta G^{\circ} \approx \Delta H^{\circ} \approx -RT \ln K_{eq}$

- Reacción de esterificación.



$$\Delta H_c^{\circ} : \begin{array}{cccc} -5691.05 & -170.99 & -1933.22 & -389.73 \end{array}$$

$$\Delta H_c^{\circ} = \text{Kcal/mol} \quad \Delta H_r^{\circ} = -14.63 \text{ Kcal/mol}$$

$$K_{eq} = 5.178 \times 10^{10}$$

- Reacción de transesterificación vía disolventes.

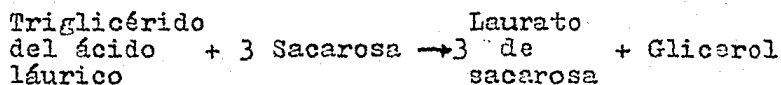


$$\Delta H_c^{\circ} : \begin{array}{cccc} -1933.22 & -1339.4 & -3076.94 & -170.99 \end{array}$$

$$\Delta H_c^{\circ} = \text{Kcal/mol} \quad \Delta H_r^{\circ} = -24.69 \text{ Kcal/mol}$$

$$K_{eq} = 1.206 \times 10^{18}$$

- Reacción de transesterificación vía sin disolventes.



$$\Delta H_c^{\circ} : \begin{array}{cccc} -5691.05 & -1339.4 & -3076.94 & -389.73 \end{array}$$

$$\Delta H_c^{\circ} = \text{Kcal/mol} \quad \Delta H_r^{\circ} = -88.7 \text{ Kcal/mol}$$

$$K_{eq} = 9.0968 \times 10^{64}$$

Cinética

La cinética química trata principalmente del estudio de la velocidad a la que se lleva a cabo una reacción, considerando todos los factores que influyen sobre ella.

Las reacciones químicas se clasifican en dos grupos: Sistemas homogéneos y sistemas heterogéneos. Una reacción es homogénea si se efectúa en una sola fase, y es heterogénea si al menos, se requiere la presencia de dos fases para que ocurra ésta.

La velocidad de una reacción química se ve afectada por diversas variables. En los sistemas homogéneos las variables son la temperatura, la presión y la composición; mientras que en los sistemas heterogéneos, como está presente una de una fase, el problema se hace más complicado debido a que la transmisión de calor y materia puede jugar un papel importante en la determinación de la velocidad de reacción.

En todos los casos considerados, si la reacción global consta de varias etapas en serie, la etapa más lenta de la serie es la que ejerce la mayor influencia y podemos decir que es la etapa controlante. Un problema importante es determinar que variables afectan a cada una de estas etapas y en que grado: solamente cuando conocemos la magnitud de cada factor tenemos una representación clara del efecto de estas variables sobre la velocidad de reacción y sólo cuando disponemos de ésta información podemos extrapolar éstas velocidades a condiciones nuevas y diferentes.

CAPITULO IV

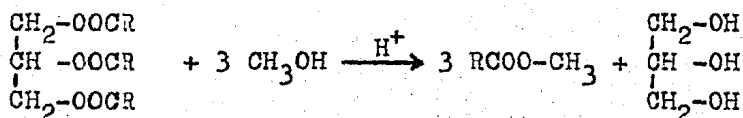
PARTE EXPERIMENTAL

4.1. OBTENCION DE SUCROSURFACTANTES VIA DISOLVENTES

PROCEDIMIENTO

A.- Reacción

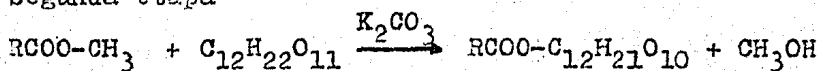
1) Primera etapa



Triglicérido de ácidos carboxílicos	Metanol 0.5%	Ester metílico	Glicerol
638 g	3(32) g	3(214) g	92 g

Base : 1 mol de triglicérido de ácido láurico.

2) Segunda etapa



Ester metílico	Sacarosa	Ester de sacarosa	Metanol
214 g	342 g	524 g	32 g
	6.0%		

Base : 1 mol de laurato de metilo.

B.- Materias primas

1) Aceite de coco. (Fuente de triglicéridos de ácidos carboxílicos). $D = 0.8794 \text{ g/cc. (50}^\circ\text{C)}$.

2) Metanol. CH_3OH . $g.e. = 0.792 \text{ (20}^\circ\text{/4}^\circ)$.

3) Dicloroetileno. $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$. $g.e. = 1.2351 \text{ (20}^\circ\text{/4}^\circ)$.

4) Acido sulfúrico concentrado. H_2SO_4 98%. $D = 1.84 \text{ g/cc. (25}^\circ\text{C)}$

- 5) Bicarbonato de sodio. NaHCO_3 .
- 6) Dimetilformamida. $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$. $\rho.d. = 0.9487$ ($20^\circ/4^\circ$).
- 7) Sacarosa. $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$.
- 8) Azúcar comercial.
- 9) Carbonato de potasio. K_2CO_3 .

C.- Equipo

Material de vidrio

- 1) Un matraz redondo de tres bocas, de 1000 ml.
- 2) Dos condensadores.
- 3) Una columna de destilación Vigreux.
- 4) Dos embudos de separación.
- 5) Un adaptador para termómetro de ángulo de 75° .
- 6) Un adaptador con salida para vacío.
- 7) Recolector múltiple de destilados, con tres salidas.
- 8) Tres matraces recolectores de 50 ml, 100 ml y 250 ml.
- 9) Tres condensadores refrigerantes para vapores de vacío.
- 10) Tapones.
- 11) Vasos de precipitados de 100 ml, 250 ml, y 1000 ml.
- 12) Agitadores.
- 13) Pipetas graduadas de 10 ml y 50 ml.
- 14) Adaptador para termómetro.
- 15) Termómetro de bulbo, con graduación de -10 a 250°C .
- 16) Termómetro con junta esmerilada, de -10 a 250°C .
- 17) Probetas graduadas de 100 ml.
- 18) Válvula de tres vías.

Equipo mecánico y material auxiliar.

- 1) Plancha de calentamiento-Agitador magnético.
- 2) Bomba de vacío.
- 3) Cinta de calentamiento.
- 4) Barra magnética.
- 5) Baño de aceite con rango de calentamiento de 250°C.
- 6) Manguera latex, grasa para juntas de vidrio, papel pH, papel filtro y pinzas.

9.- Desarrollo del procedimiento experimental.

Los procedimientos que aquí se describen son resultado de una serie de experimentos realizados para obtener los sucrosurfactantes vía disolventes, introduciendo en este caso una nueva técnica para la obtención de ésteres metílicos, de los cuáles se obtendrá el producto deseado.

Primera etapa. Obtención de ésteres metílicos.

- 1) Adaptar un sistema de reacción como el que se muestra en la Fig.1. (exento el sistema de vacío).
- 2) Disolver 318 g. de aceite de coco previamente fundido en 143 ml de diclorostileno. (Solución 3.5 M, en base al tri-
glicérido del ácido láurico, constituyente principal del aceite de coco).
- 3) Aportar la mezcla anterior al matrón reactor.
- 4) Adaptar un sistema de calentamiento y agitación como se muestra también en la Fig.1.
- 5) Calentar la mezcla hasta una temperatura de 90°C.

- 6) Preparar una mezcla de ácido sulfúrico concentrado (98%) con 1.5 ml de ácido en 10 ml de metanol.
- 7) Agregar la mezcla anterior al reactor, haciendolo lentamente y cuidando que la temperatura no baje mas de 10°C.
- 8) De la misma forma que en el paso anterior se agrega metanol hasta completar 60.5 ml. (1.5 moles).
- 9) La reacción permanecerá a reflujo durante 8 horas a una temperatura entre 90 y 100°C.
- 10) Al término del tiempo de reacción se suspende esta, eliminando el calentamiento. Dejando enfriar un poco se desmontan las columnas de reflujo e inmediatamente se adapta un sistema de destilación.
- 11) Destilar el solvente aplicando vacío por medio de una bomba, hasta observar que la mezcla ya no ebulle.
- 12) Suspender el vacío y el calentamiento. Dejar enfriar a la temperatura ambiente.

Neutralización de los ésteres metílicos.

- 1) Preparar una solución saturada de bicarbonato de sodio.
- 2) Hacer un lavado en fracciones iguales de 100 ml del producto de reacción resultante de la destilación y agua destilada, en un matríz de separación; después de agitar la mezcla esperar a que se separen las fases y recuperar la fase orgánica.
- 3) Proceder a neutralizar la fase orgánica, haciendo un segundo lavado con la solución saturada de bicarbonato de sodio, en fracciones iguales de 100 ml de fase orgánica.

y fase acuosa, en un matr az de separación; después de agitar la mezcla esperar a que se separen las fases para recuperar la fase orgánica.

- 4) Repetir el paso anterior hasta que el pH de la fase orgánica sea ligeramente básico.
- 5) Hacer un lavado final con agua destilada.
- 6) Calentar la fase orgánica a una temperatura de 100°C, para eliminar la humedad excedente; seguido a esto se almacena el producto evitando que se hidrate.

Segunda etapa. Obtención de los ésteres de sacarosa.

- 1) Adaptar un sistema de reacción con vacío, como en la Fig.1.
- 2) Disolver 100 g. de sacarosa o azúcar comercial (0.292 mol.) en 300 ml de dimetilformamida dentro del matr az reactor manteniendo una agitación regular y un ligero calentamiento, hasta que se haya disuelto el sacárido.
- 3) Preparar una mezcla de 23 ml de ésteres met licos (20.52 g, $D = 0.892 \text{ g/cc.}$), equivalente a 0.095 mol., con 7.7 g. de carbonato de potasio anhidro.
- 4) Adicionar la mezcla anterior al matr az reactor, con lo cual se proveerá de una relación de sacarosa a ésteres met licos de 3 a 1, y una concentración de catalizador de 6% en peso.
- 5) Se conecta el vacío al sistema verificando que no se tengan entradas de aire.
- 6) Calentar la mezcla de reacción a una temperatura de 90°C, controlando el vacío para obtener un reflujo uniforme.

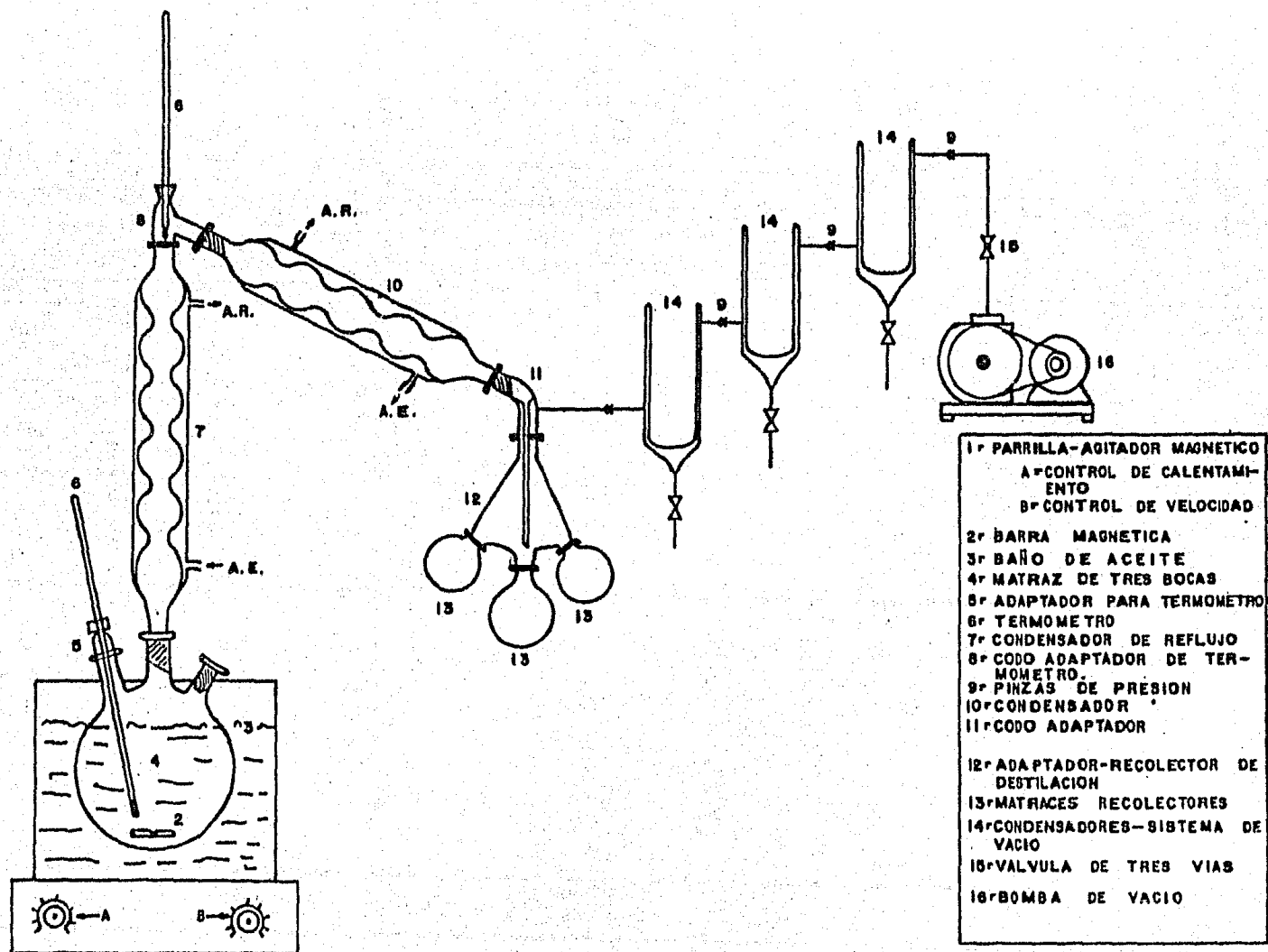


FIG. 1: TRANSESTERIFICACION VIA SOLVENTES

- 7) Dejar que permanezca la reacción por un período de 8 horas con las condiciones establecidas; al término del tiempo de reacción se suspende el vacío y el calentamiento.
- 8) En seguida, al enfriar un poco la mezcla de reacción se desmonta el equipo y se adapta una columna de destilación Vigreux cubierta de una cinta de calentamiento al matraz reactor.
- 9) Destilar la dimetilformamida hasta un 50 %.

Tercera etapa. Purificación de los ésteres de sacarosa.

- 1) El producto obtenido de la segunda etapa se deja enfriar a la temperatura ambiente. Hay una separación de los ésteres que no reaccionaron. Esto es aplicable para los di- y triésteres de glicerol no reaccionados y los monoésteres de alcoholes primarios.
- 2) En el solvente permanecieron los ésteres de sacarosa, parte del monoéster de glicerol y las sales del ácido graso.
- 3) Una mayor purificación se logra extrayendo de la solución resultante con hexano o pentano. Este tratamiento extrae las últimas trazas de ésteres de ácidos grasos no sacáridos que no reaccionaron.
- 4) La solución resultante se destila a un bajo volumen. En seguida se diluye con varios volúmenes de un solvente polar (acetona o butanol), para precipitar la sacarosa que no reaccionó.
- 5) Se filtra la sacarosa y la solución clara resultante

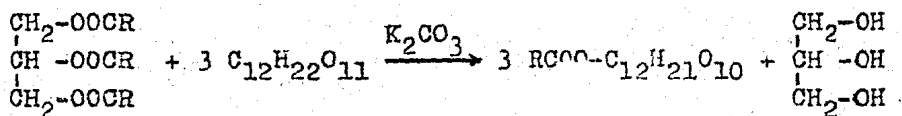
contiene a los monoésteres de sacarosa.

- 6) Se destila el solvente y se obtienen sucromonoésteres comerciales.
- 7) Por último, se almacenan los sucrosurfactantes preferentemente en envases de plástico o vidrio.

4.2. OBTENCIÓN DE SUCROSURFACTANTES VIA HETEROGENEA

PROCEDIMIENTO

A.- Reacción



Triglicérido
de ácidos
carboxílicos

Sacarosa

3(342) g

Ester de
sacarosa

3(524) g

Glicerol

92 g

Base : 1 mol de triglicérido del ácido láurico.

B.- Materias primas

- 1) Aceite de coco (Fuente de triglicéridos de ácidos carboxílicos). $D = 0.8794 \text{ g/cc. (50}^\circ\text{C)}$
- 2) Sacarosa. $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$.
- 3) Azúcar comercial.
- 4) Carbonato de potasio. K_2CO_3 .

C.- Equipo

- 1) Reactor. Recipiente cilíndrico con capacidad de 1000 ml, de material metálico o de vidrio.
- 2) Agitador. Motor eléctrico de 0.02 HP de potencia. Flecha y aspas metálicas.
- 3) Plancha de calentamiento.
- 4) Baño de aceite con rango de calentamiento hasta 250°C .
- 5) Termómetro. Graduación de -10 a 200°C .
- 6) Molino de bolas.
- 7) Mortero.

- 9) Tamices para polvos finos. Malla No.100, abertura de 0.147 mm., y malla No.200, abertura de 0.074mm.
- 10) Vasos de precipitados de 250 ml, 500 ml y 1000 ml.

D.- Desarrollo del procedimiento experimental.

Los vasos aquí descritos son resultado de una serie de experimentos encaminados a obtener los sucrosurfactantes vía heterocénea, mostrando las condiciones óptimas para obtener un producto de interés para eliminar el aceite de los recortes de perforación.

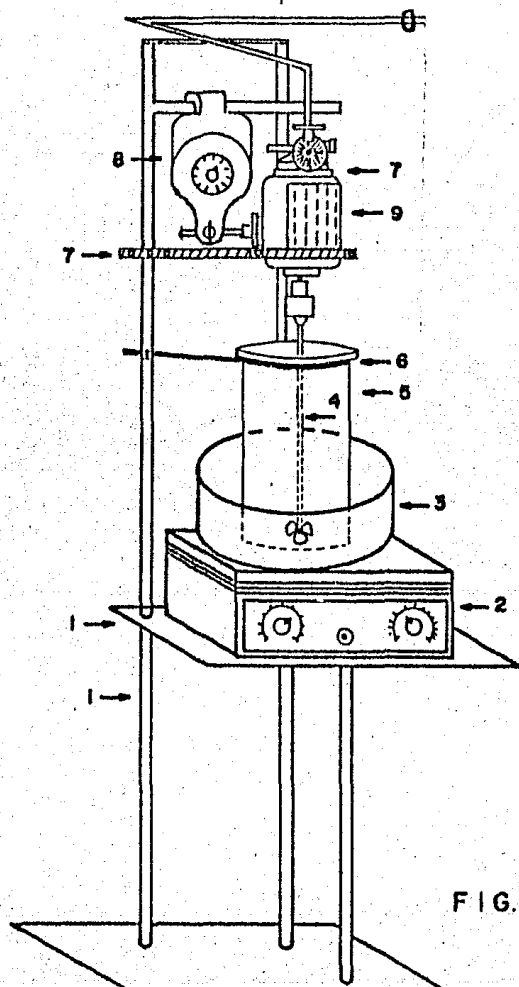
Primera etapa. Preparación de reactivos.

- 1) Se muelen los reactivos sólidos en un molino de bolas, tamizando el polvo resultante a un tamaño de partícula de malla No. 100; luego es pulverizado aún mas en un mortero y tamizado a un tamaño de partícula de malla No.200.
- 2) Los reactivos obtenidos del paso anterior se secan a una temperatura de 100°C por espacio de 2 horas.
- 3) Antes de proceder a la reacción los reactivos se pesan y se guardan en un desecador.

Segunda etapa. Obtención de los ésteres de sacarosa.

- 1) Mantar un sistema de reacción como se muestra en la Fig.2.
- 2) 80 ml de aceite de coco fundido son agregados al reactor. (0.11 mol. en base al triclicérido del ácido láurico).
- 3) Se agregan entonces 20 gramos de K_2CO_3 como catalizador, (16% en peso), manteniendo agitación regular.
- 4) 34.2 g. de sacarosa o azúcar, de malla No. 200 son adicionados. (0.1 mol).

REACTOR



DESCRIPCION: EQUIPO EXPERIMENTAL REACTOR

- 1º SOPORTE. ESTRUCTURA METALICA FIJADA AL PISO.
- 2º PLANCHA DE CALENTAMIENTO
- 3º BAÑO DE ACEITE
- 4º AGITADOR METALICO
- 5º BOMBA PARR
- 6º ABRAZADERA PARA SUJETAR LA BOMBA PARR
- 7º ABRAZADERA PARA SUJETAR EL MOTOR ELECTRICO
- 8º CONTROL DE VELOCIDAD
- 9º MOTOR ELECTRICO

FIG. 2. TRANSESTERIFICACION VIA HETEROGENEA

- 5) Calentar a una temperatura entre 100 y 130°C.
- 6) Dejar que permanezca la reacción por un período de 4 a 8 horas, manteniendo una agitación constante.
- 7) El final de la reacción se observa por un aumento brusco en la viscosidad de la mezcla reaccionante. Y el producto toma una apariencia aterciopelada.
- 8) Se suspende la reacción y se deja enfriar el producto a la temperatura ambiente.

Tercera etapa. Purificación de los ésteres de sacarosa.

- 1) El producto obtenido en la segunda etapa se disuelve en 3 o 4 veces su peso de agua.
- 2) Adicionar 5.0% en peso de cloruro de sodio. (En base al agua).
- 3) Calentar alrededor de 80-90°C., hasta observar separación de capas.
- 4) La capa de sucromonoésteres es separada y secada.
- 5) El residuo líquido conteniendo a la sacarosa y al cloruro de sodio (NaCl), se evapora y los sólidos obtenidos pueden recircularse.
- 6) La completa eliminación de sacarosa y cloruro de sodio se puede hacer colocando los sólidos obtenidos de la reacción en una solución de NaCl al 5% y butanol.
- 7) La capa de butanol se separa y el butanol es destilado. El producto resultante contiene a los sucroésteres.
- 8) Los sucrosurfactantes así obtenidos se envasan preferentemente en recipientes de vidrio o plástico.

4.3. ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS DE LOS SUCROSURFACTANTES.

A.-PROPIEDADES FISICAS

1) Caracteres organolépticos.

Se obtienen por observación directa del producto en condiciones estandar tales como el estado de agregación, color, olor, sensación al tacto y sabor.

2) Densidad.

Haciendo uso de un picnómetro se determina la densidad relativa del producto a partir de la densidad del agua y la de una solución preparada con el producto, a una misma temperatura, aplicando la siguiente relación :

$$D_{mez.} = [x D]_{H_2O} + [xD]_{producto}$$

3) pH.

Por medio de un potenciómetro se mide el valor de pH de varias soluciones preparadas con el producto a diferentes concentraciones.

4) Tensión superficial.

Se determina con un tensiómetro DuNolly. Se preparan varias soluciones de diferentes concentraciones del sucrosurfactante, desde 0.005% e incrementando el porcentaje gradualmente hasta hallar la concentración micelar crítica.

5) Poder espumante.

Utilizando una probeta graduada, se colocan 30 ml de una solución de 2 a 4% en peso del sucrosurfactante en ella, se agita manualmente durante 20 segundos, se deja reosar y se anota la altura alcanzada por la espuma y el tiempo de permanencia.

6) Solubilidad.

Se pesa una cantidad determinada de sucrosurfactante en un vaso de precipitados, luego se va agregando el disolvente fraccionadamente, manteniendo una agitación constante, hasta completar 100 partes con respecto al peso de la muestra. Se anota el volumen al cuál el producto se disuelve totalmente ó si la muestra es insoluble o parcialmente soluble. El procedimiento se efectúa a diferentes-
(temperaturas.

7) Detergencia y Poder emulsivo.

Estas propiedades de gran importancia en un agente tenso activo se analizan conjuntamente a partir de la eliminación de aceite en los recortes de perforación de pozos petroleros debido al interés particular del presente estudio.

El procedimiento a seguir está reportado en el "Standard Procedure for Testing Drilling Fluids" del API. (20)., el cuál consiste principalmente en analizar el porcentaje de aceite, agua y sólidos en una muestra de lodos de perforación. El análisis se efectúa antes y después de lavar la muestra con una solución del surfactante de concentración entre 0.1 y 1.0% en peso.

B.-PROPIEDADES QUIMICAS

1) Estabilidad en medio ácido.

Colocar 100 ml de solución al 1.0% del agente tensoactivo en un matraz de extracción de boca ancha, adicionar algunas perlas de ebullición y adaptar un condensador Allihn. Se lleva a ebullición y se anota la apariencia. Entonces se innone 0.1% , 1 ml de 10% , de ácido sulfúrico y ebulle durante 15 minutos y se anota la apariencia. La falta o carencia de estabilidad es notada por la aparición de turbidez, aparición de aceite y pérdida de fuerza espuman

te. Si no ocurre cambio alguno o el cambio apenas es perceptible, se impone : 1.0% de acidéz, 0.5 ml de H_2SO_4 conc., adicionado por la parte superior de la columna, se ebulle durante 15 minutos y se anota la apariencia. Si no ocurre cambio, ahora se impone : 3.0% de acidéz, 1 ml de H_2SO_4 conc. adicionado por la parte superior de la columna, se ebulle durante 15 minutos y se anota la apariencia. Si aún es estable se procede con 10.0% de acidéz (6.5 ml de H_2SO_4 conc.), si no hay cambio se suspende la prueba y se reporta como estable.(21).

2) Estabilidad en medio alcalino.

Disolver 1.0 gramos de muestra en 74 ml de agua, adicionar 25.0 gramos de hidróxido de sodio y algunas perlas de ebullición. Agitar hasta disolver el NaOH y anotar la apariencia después de haber disuelto el NaOH. Se ebulle a reflujo durante 15 minutos. Se enfría el contenido del matraz y se decanta la solución a través de un filtro largo. Transferir el agente insoluble del papel a un recipiente de boca ancha conteniendo 25 ml de agua destilada, se adicionan 3 gotas de anaranjado de metilo, se agita y se titula con ácido diluido hasta un punto de acidéz débil. La solución formada se calienta a ebullición, luego es enfriada y se observa si hay alguna separación de fases (aparición de aceite). Si el aceite se separa bajo esas condiciones y el material mostró inestabilidad en ácido diluido, se anota como inestable. Si el material insoluble se disuelve completamente en solución acidificada y no muestra separación, considerese el producto como estable.(21).

Nota : En caso de inestabilidad en medios muy ácidos ó muy alcalinos, se procede a probar la estabilidad del producto en soluciones tamponadas de diferentes valores de pH.

Se lleva a ebullición durante 15 min. una solución al 1% del sucrosurfactante en el medio tamponado.

CAPITULO V

INTERPRETACION DE RESULTADOS

5.1.- OBTENCION DE SUCROSURFACTANTES VIA DISOLVENTES

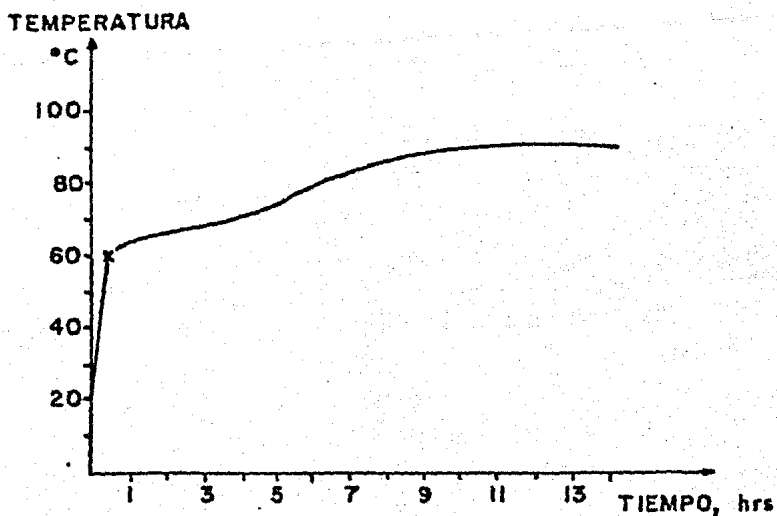
A. Primera etapa : Obtención de ésteres metílicos.

La experimentación se efectuó a presión atmosférica, estudiandose varios efectos que desempeñan un papel importante sobre el desarrollo de la reacción de esterificación.

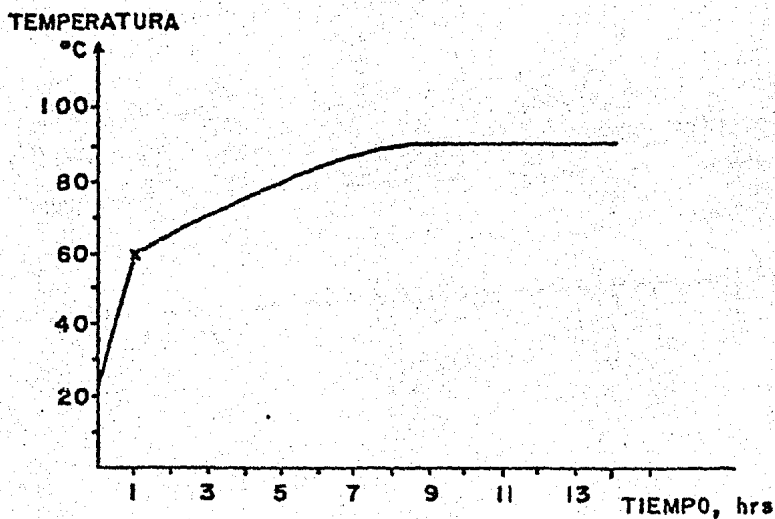
EFECTO REACTANTE Y EFECTO DE LA TEMPERATURA

En las gráficas I, II, III, IV, V y VI, se resumen los datos obtenidos de la reacción a reflujo, donde se manifiesta el efecto de la concentración de los reactivos y la temperatura sobre la velocidad de reacción. El control de la temperatura máxima posible en el seno de la reacción bajo el régimen de reflujo, que favorece la velocidad de reacción, se obtiene mediante una combinación adecuada de agitación, calentamiento y control del agua de enfriamiento.

a) Cuando la mezcla reaccionante se prepara estequiométricamente desde el inicio de la reacción, se observa que el reflujo se establece a los 60°C. La temperatura de la mezcla reaccionante experimenta un aumento gradual durante 10 horas en el experimento No.1 que se presenta en la gráfica I; y de 9 horas en el experimento No. 2, gráfica II; antes de alcanzar el



GRAFICA I : ESTERIFICACION ESTEQUIOMETRICA

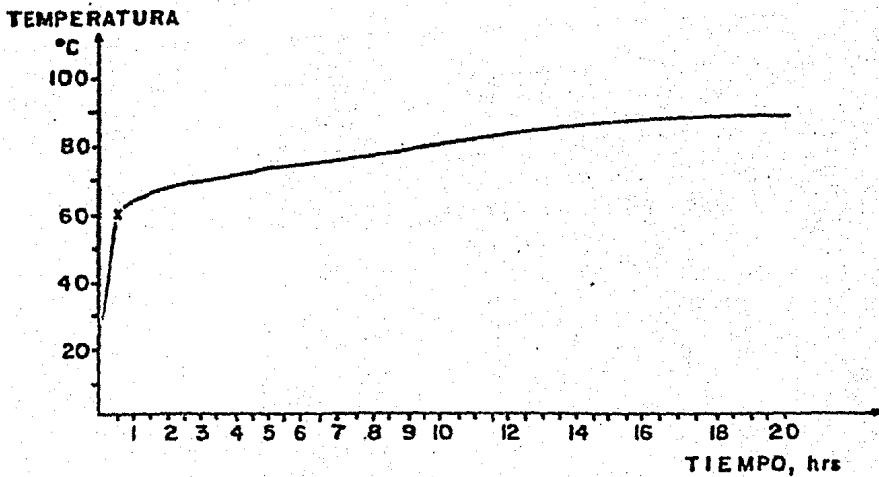


GRAFICA II: ESTERIFICACION ESTEQUIOMETRICA

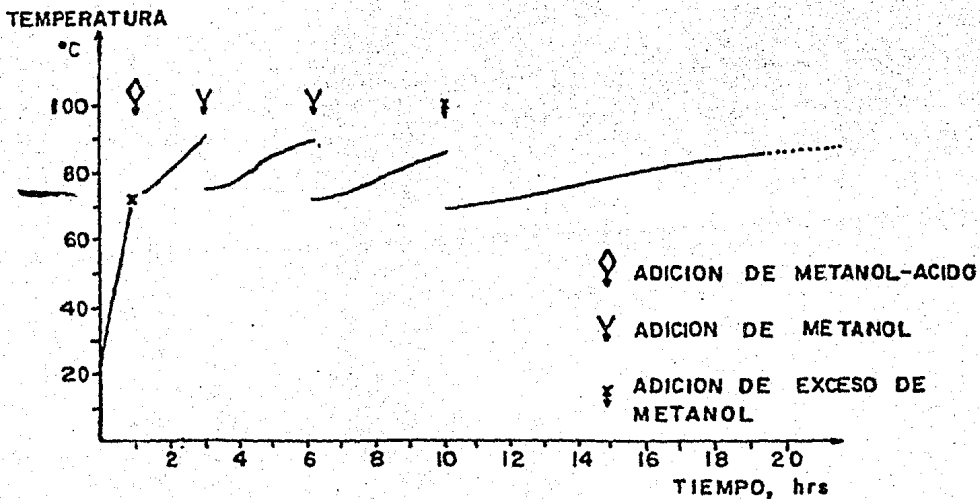
punto de equilibrio a los 90°C , observandose una zona constante de temperatura a partir de ese valor.

- b) En la gráfica III, experimento No. 3, se puede ver el efecto de la concentración de uno de los reactantes al poner un exceso de metanol al principio de la reacción. Se nota un incremento en el tiempo requerido para llegar al punto de equilibrio de 90°C , teniendo hasta ese momento un tiempo de reacción de 17 horas.
- c) Los siguientes datos del experimento No. 4, presentados en la gráfica IV, fueron obtenidos al poner en juego el efecto de una mayor concentración de triglicérido con respecto al metanol; siempre bajo las mismas condiciones de reacción de las anteriores pruebas. Se encontró en éste caso un súbito cambio al alcanzar la temperatura de equilibrio en dos horas solamente. Las subsecuentes adiciones de metanol indicadas en la gráfica van conduciendo la reacción hacia un régimen estequiométrico, alargandose nuevamente el intervalo de tiempo para llegar al equilibrio.

Una vez conocida la influencia de los reactantes sobre la velocidad de reacción, se siguió en el experimento No. 5, la evolución de ésta, mediante cromatografía de gases. Analizando muestras del reactor cada hora hasta la décima quinta hora de reacción. Obteniendose la relación de ésteres metílicos expresados en porciento de



GRAFICA III: ESTERIFICACION CON EXCESO DE METANOL



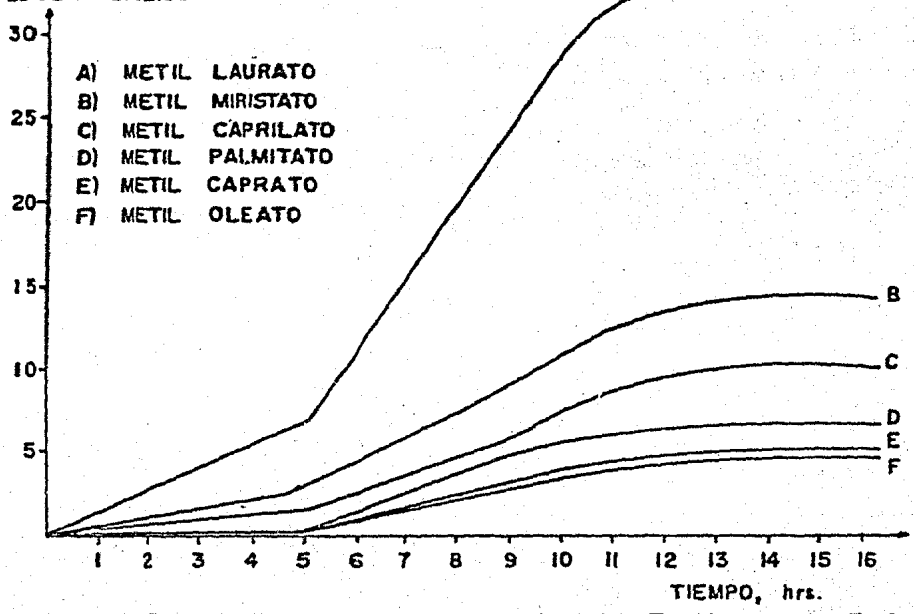
GRAFICA IV. ESTERIFICACION CON EXCESO DE TRIGLICERIDO

conversión con respecto al triglicérido inicial, en función del tiempo. Graf.5A., donde se puede apreciar que durante las primeras cinco horas la reacción procede moderadamente, para que a partir de ese momento aumente notablemente la velocidad hasta el punto cercano al equilibrio en 10-11 horas, continuando con una tendencia asintótica que claramente puede verse para el metil-laurato. En la Graf.5B., se representa la conversión total de ésteres metílicos referidos al triglicérido inicial.

d) Tomando en consideración las importantes observaciones cinéticas hechas en los experimentos anteriores, se llegó a una interesante técnica de control de la reacción mediante adiciones dosificadas e intermitentes de metanol, situándose rápidamente en el régimen de equilibrio como se describe en las gráficas V y VI. Aunque a cada adición ocurre un descenso de temperatura, ésta se restituye rápidamente pudiendo observarse la gran ventaja que ofrece esta técnica para mantener una mayor concentración de triglicérido durante el transcurso de la reacción, cumpliendo al final de ella con la estricta relación estequiométrica metanol-triglicérido de ácidos carboxílicos, permitiendo elevar la temperatura de reacción y guardar una economía de reactantes. Con este procedimiento se evita una costosa recuperación de triglicérido para el caso de una concentración mayor de este último

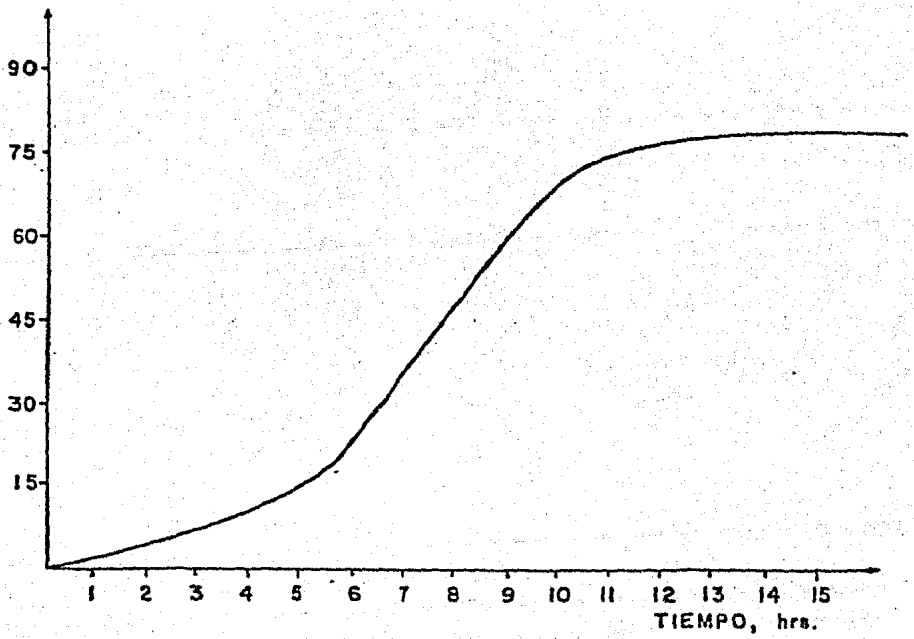
% PESO DE ESTER METILICO

- A) METIL LAURATO
- B) METIL MIRISTATO
- C) METIL CAPRILATO
- D) METIL PALMITATO
- E) METIL CAPRATO
- F) METIL OLEATO

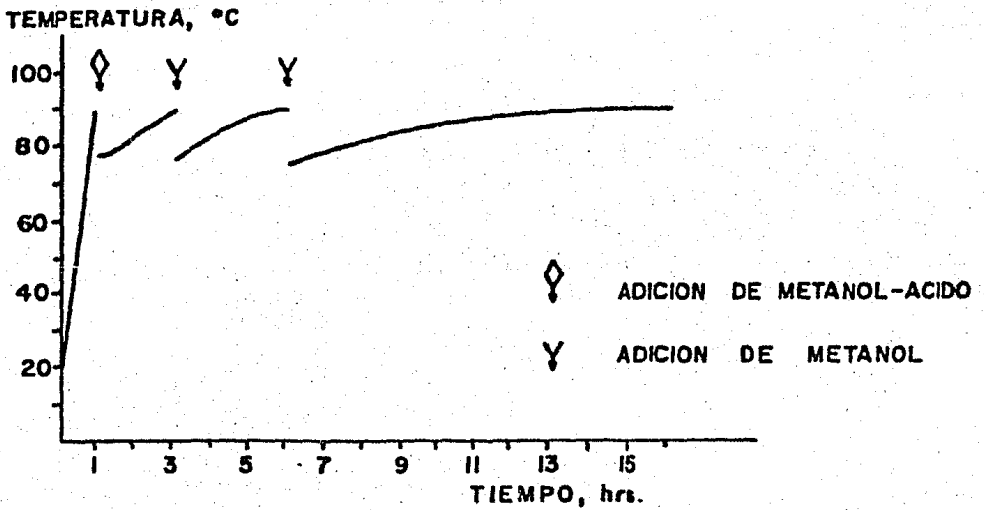


G.5A: ESTERES METILICOS FORMADOS EN BASE AL TRIGLICERIDO INICIAL

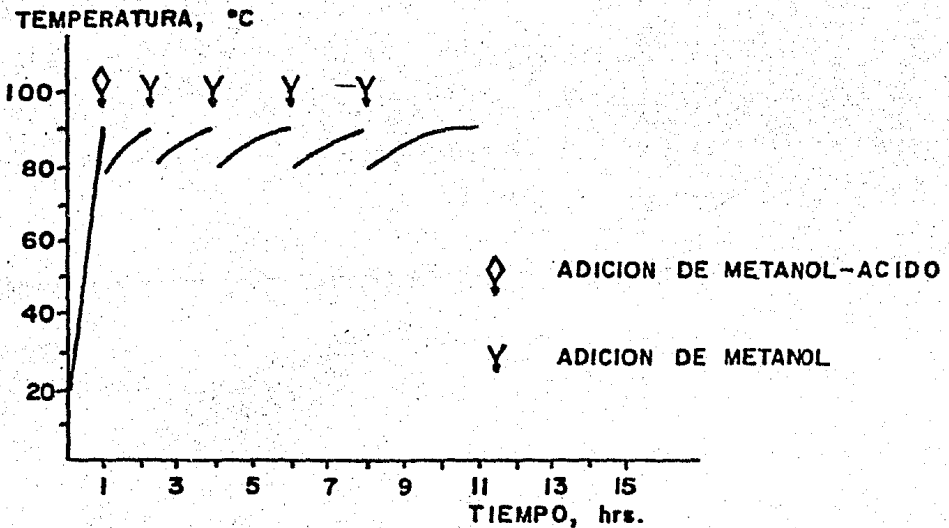
% TOTAL EN PESO DE ESTERES METILICOS



G.5B: ESTERES METILICOS TOTALES FORMADOS EN BASE AL TRIGLICERIDO INICIAL.



GRAFICA V: ESTERIFICACION CON EXCESO DE TRIGLICERIDO
 POR ADICIONES CONTROLADAS.



GRAFICA VI: ESTERIFICACION CON EXCESO DE TRIGLICERIDO
 POR ADICIONES CONTROLADAS

o una lentísima reacción si la concentración del metanol fuese la predominante. Por otra parte, el aspecto final del esterificado es homogéneo, transparente, indicando una reacción de máxima conversión cosa que no se observó en las reacciones 1 y 2 descritas. Tabla 1.

EFEECTO DEL CATALIZADOR

Un aspecto importante en las reacciones de esterificación es el catalizador. En este estudio se investigaron cuatro concentraciones de ácido como catalizador entre 0.1% y 1.0% con 0.5 ml, 1.5 ml, 2.0 ml, y 4.0 ml de ácido sulfúrico concentrado de 98%, encontrándose que con la concentración mas baja la reacción es tan lenta que no es interesante, mientras que con la mas alta se presentan problemas de carbonización del triglicérido. Por ello se procedió a trabajar con 1.5 y 2.0 ml en vista de la poca diferencia que se observa entre ambos. Los resultados obtenidos indican que la concentración adecuada de catalizador fluctúa entre 0.4 y 0.6%.

B. Segunda etapa : Obtención de ésteres de sacarosa.

La segunda etapa del proceso para la obtención de suscrofactantes implica la transesterificación de los ésteres metílicos con sacarosa cuya descripción (Fig. 1), se ha venido haciendo.

En este paso del estudio para obtener el surfactante

Exp.	Triglicérido (mol)	Metanol (mol)	Cat. %	Condición de reacción a. reflujo.	tiempo (hr)	Conversión estimada (%)
1	0.5	1.5	0.6	$\frac{60-90^{\circ}\text{C}}{1 \text{ atm.}}$	10	73.35
2	0.5	1.5	1.0	$\frac{60-90^{\circ}\text{C}}{1 \text{ atm.}}$	9	70.25
3	0.5	2.0	0.6	$\frac{60-90^{\circ}\text{C}}{1 \text{ atm.}}$	17	76.12
4	0.5	2.0	0.6	$\frac{70-90^{\circ}\text{C}}{1 \text{ atm.}}$	18	82.16
5	0.5	1.5	0.6	$\frac{75-90^{\circ}\text{C}}{1 \text{ atm.}}$	15	77.57
6	0.5	1.5	0.6	$\frac{80-90^{\circ}\text{C}}{1 \text{ atm.}}$	10	79.23

Tabla I. CONVERSIONES DE ESTERIFICACION EN BASE AL TRIGLICERIDO INICIAL.

77

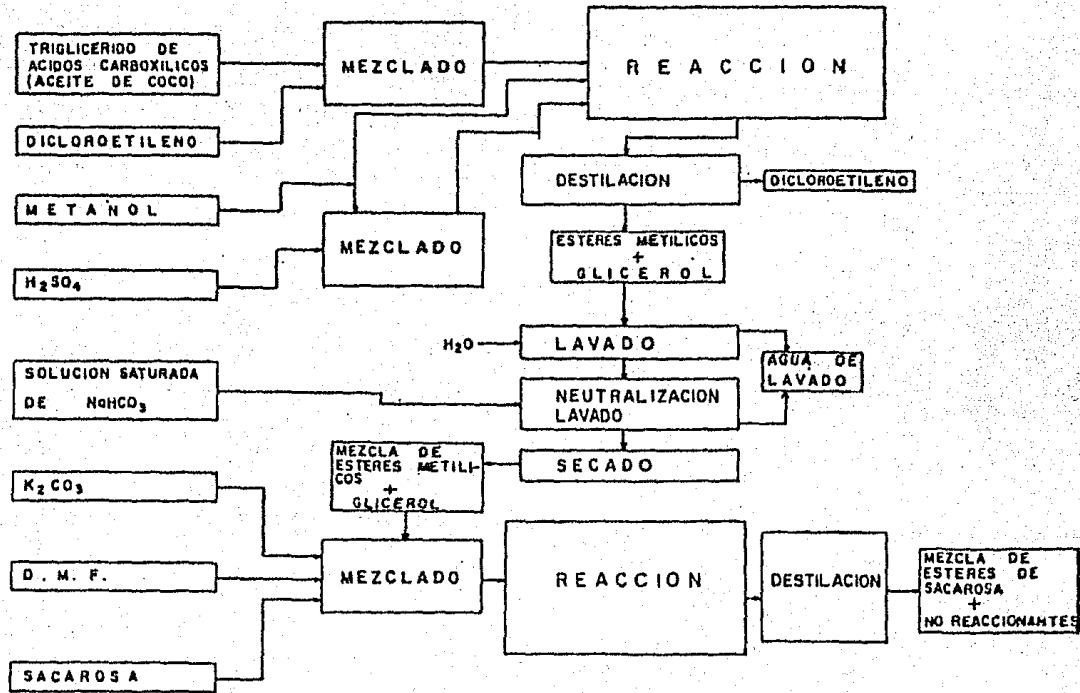


FIG. 1
DIAGRAMA DE FLUJO PARA LA OBTENCION DE SUCROSURFACTANTES VIA SOLVENTES

se planteó como parte importante el posible uso de productos industriales de origen natural renovables, ahora el azúcar de caña comparada con sacarosa grado reactivo.

La experimentación se efectuó a presión reducida y manteniendo una relación molar constante de sacarosa a ésteres metílicos de 3:1 respectivamente. De ésta forma se estudiaron varios efectos importantes para el desarrollo de la reacción de transesterificación.

EFEECTO DE CATALIZADOR

La transesterificación es una reacción que procede por catálisis básica donde la temperatura tiene un papel importante. Estos dos parámetros cinéticos fueron estudiados refiriéndolos a un concepto práctico definido como la capacidad de eliminación de aceite en lodos de perforación debido a que es una implicación directa con uno de los intereses principales de este estudio.

La bibliografía menciona al carbonato de potasio (6, 7, 8, 9, 11) como el catalizador conveniente para esta reacción, mismo que se utiliza en este caso.

En la Fig.(2) se da cuenta de la información obtenida del efecto de las concentraciones utilizadas : 1.5 ; 2.5 ; 3.0 ; 4.5 ; 6.0 ; y 8.0%, usando sacarosa y azúcar de caña bajo iguales condiciones de reacción.

La relación óptima de catalizador encontrada fué de 6.0%, alcanzándose con esta concentración una capacidad de eliminación de aceite de 98% del producto obtenido con

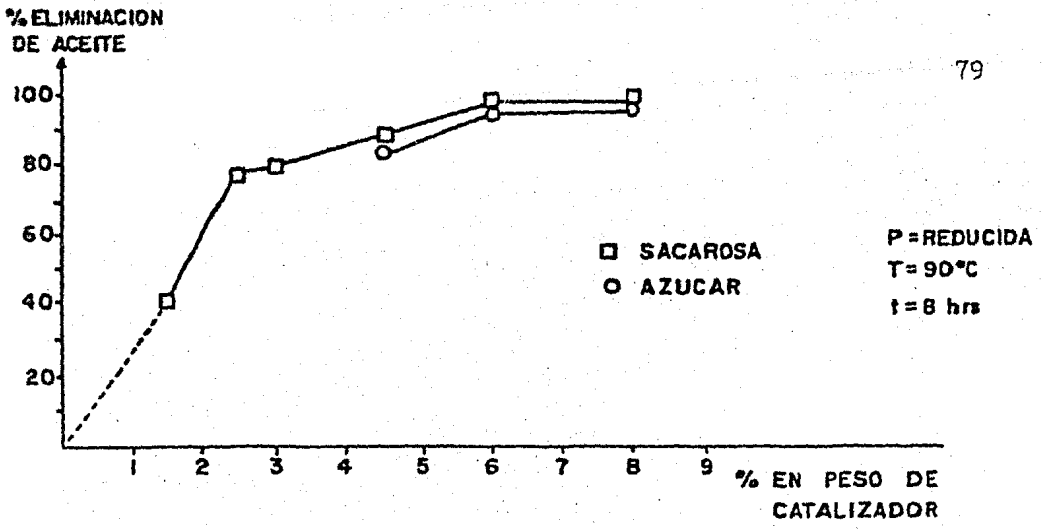


FIG. 2 : INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE CATALIZADOR SOBRE LA CAPACIDAD DE ELIMINACION DE ACEITE EN RECORTES DE PERFORACION.

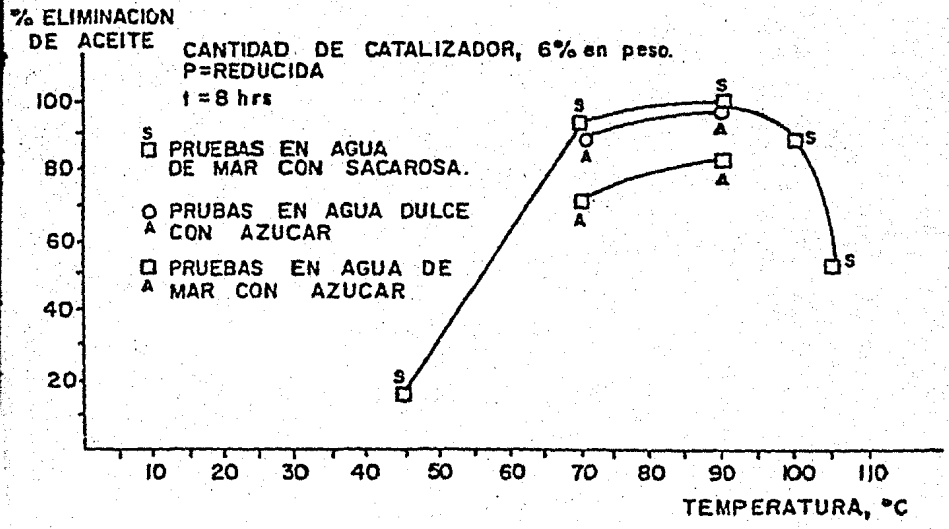


FIG. 3: INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA DE REACCION SOBRE LA CAPACIDAD DE ELIMINACION DE ACEITE EN RECORTES DE PERFORACION.

sacarosa (grado reactivo) y de 96% del producto con azúcar de caña.

EFEECTO DE LA TEMPERATURA

Los sucrosurfactantes obtenidos utilizando sacarosa y azúcar de caña a las temperaturas de 45°, 70°, 90°, 100°, y 105° fueron sometidos a la técnica de evaluación (20), mencionada en el capítulo IV, para determinar la capacidad de eliminación de aceite en dos medios distintos : agua dulce y agua de mar. Los resultados, Fig.(3), indican que la temperatura óptima de reacción es de 90°C. Abajo de dicha temperatura la eficiencia decrece pero aún es aceptable hasta los 70°C, notándose una caída pronunciada entre esta temperatura y los 45°C. Por otra parte, a temperaturas mayores de 90°C, se nota una degradación de productos a 100°C y una brusca pérdida de eficiencia a los 105°C.

En la tabla II., se muestra un resumen de los resultados obtenidos para cada uno de los experimentos, indicando así mismo la conversión estimada para cada reacción en base al porcentaje de ésteres metílicos residuales determinados por C.G.L.

Exp.	Ester Metilico mol.	Sacarido mol.	K ₂ CO ₃ % peso	Condiciones de Reaccion	Tiempo de Reaccion	% eliminacion Aceite **	Conversion Estimada
1	0.095	0.292 S	1.5	90°C/100mm Hg	8 hr.	41.65 +	65 %
2	0.095	0.292 S	2.5	90°C/100mm Hg	8 hr	75.92 +	88 %
3	0.095	0.292 S	3.0	90°C/100mm Hg	8 hr	79.06 +	90 %
4	0.095	0.292 S	4.5	90°C/100mm Hg	8 hr	88.33 +	95 %
5	0.095	0.292 S	6.0	90°C/100mm Hg	8 hr	98.12 +	98 %
6	0.095	0.292 S	8.0	90°C/100mm Hg	8 hr	98.38 +	99 %
7	0.095	0.292 A	4.5	90°C/100mm Hg	8 hr	81.28 +	93 %
8	0.095	0.292 A	6.0	90°C/100mm Hg	8 hr	96.75 +	98 %
9	0.095	0.292 A	8.0	90°C/100mm Hg	8 hr	96.92 +	99 %
10	0.095	0.292 B	6.0	45°C/100mm Hg	8 hr	15.8 +	30 %
11	0.095	0.292 S	6.0	70°C/100mm Hg	8 hr	92.09 +	95 %
12	0.095	0.292 S	6.0	100°C/100mm Hg	8 hr	85.01 +	95 %
13	0.095	0.292 S	6.0	105°C/100mm Hg	8 hr	51.32 +	95 %
14	0.095	0.292 A	6.0	70°C/100mm Hg	8 hr	85.6 +	90 %
15	0.095	0.292 A	6.0	70°C/100mm Hg	8 hr	69.9 *	90 %
16	0.095	0.292, A	6.0	90°C/100mm Hg	8 hr	80.03 *	95 %

S: Sacarosa.
A: Azúcar.

** Lavado de recortes con solución de sucrosurfactante al 1 %
+ En agua dulce.
* En agua de mar.

TABLA II RESULTADOS EXPERIMENTALES DE LA OBTENCION DE SUCROSURFACTANTES VIA DISOLVENTES.

5.2. OBTENCION DE SUCROSURFACTANTES VIA HETEROGENEA

La transesterificación entre el triglicérido de ácidos carboxílicos (aceite de coco) y la sacarosa se efectuó a presión atmosférica y en una sola etapa de reacción, estudiando los efectos que desempeñan importantes cambios en el desarrollo de la reacción en forma heterogénea. Fig.1.

En este proceso aparte de no involucrar el uso de disolventes, también se planteó la utilización de materias primas renovables como parte importante del mismo.

EFEECTO DE TEMPERATURA

La reacción procede dentro de los límites de temperatura de 100° a 140° C; a temperaturas menores a 100° C es tan lenta que resulta impráctica y a 140° C comienzan a degradarse los productos por carbonización. Se encontró que el intervalo de trabajo conveniente está entre 110° C - 135° C, como se puede ver en la gráfica.I., donde se presenta el efecto de temperatura, referido también en este caso a la capacidad de eliminación de aceite en recortes de perforación, para la reacción con sacarosa y azúcar de caña.

EFEECTO DE CATALIZADOR

Una vez determinadas las mejores condiciones de temperatura (125° C) y presión (1 atm), se investigó el

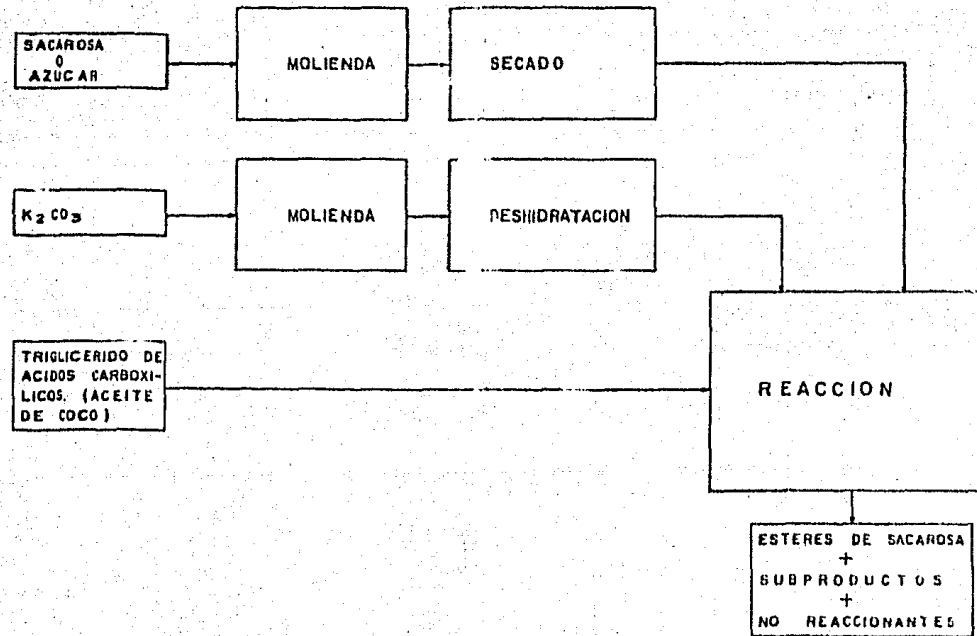
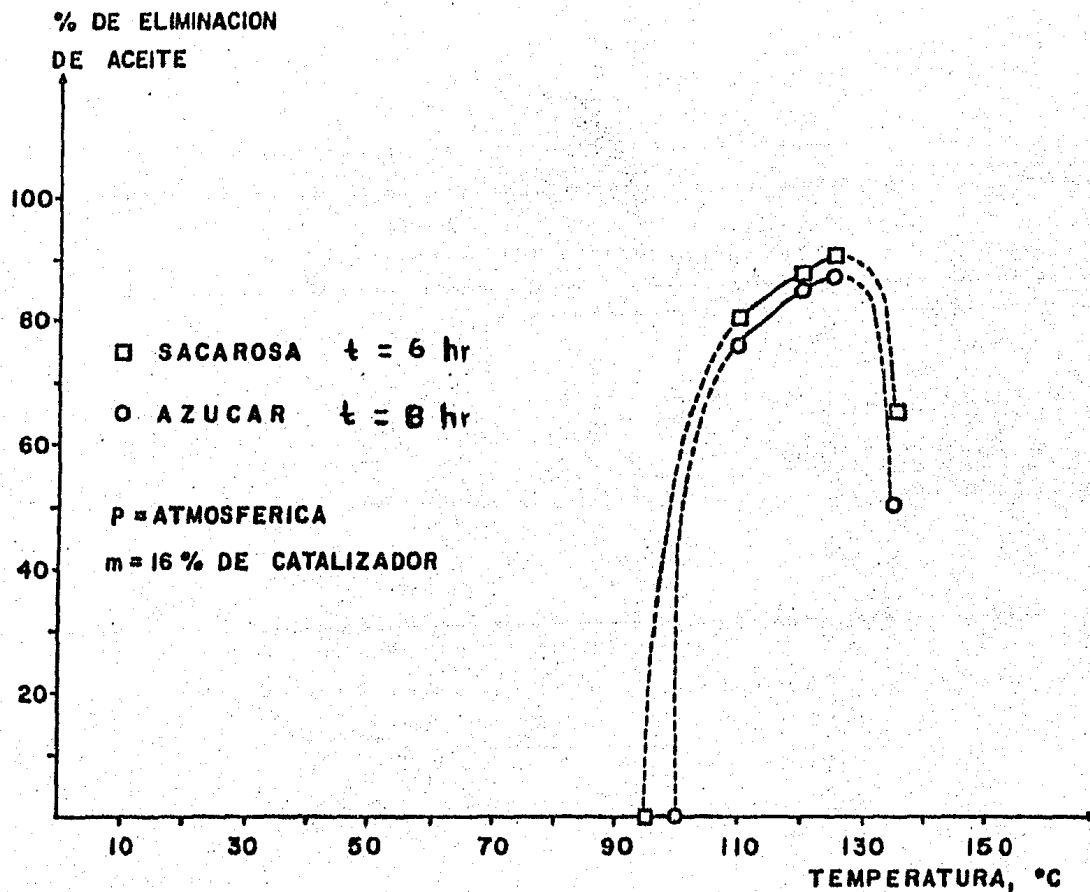


FIG 1 DIAGRAMA DE FLUJO PARA LA OBTENCION DE SUCROSURFACTANTES VIA HETEROGENEA

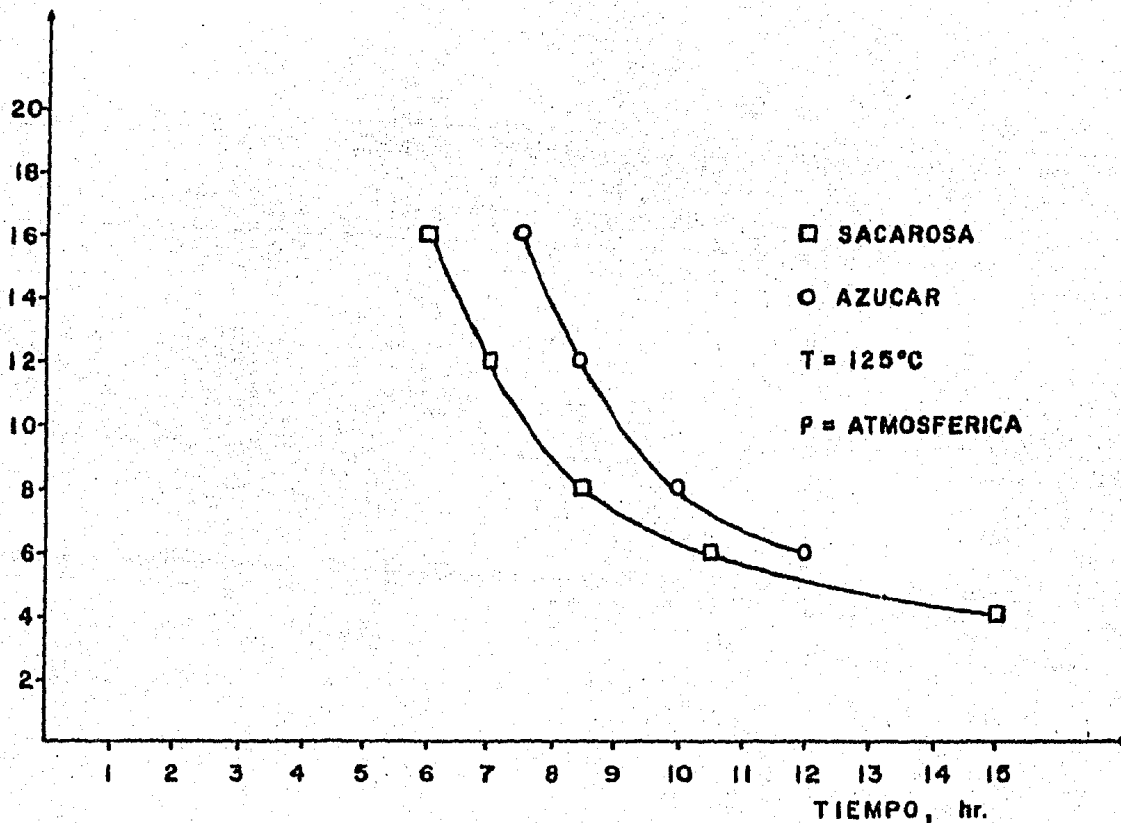


GRAFICA I - INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA DE REACCION SOBRE LA CAPACIDAD DEL PRODUCTO EN LA ELIMINACION DE ACEITE EN RECORTES DE PERFORACION.

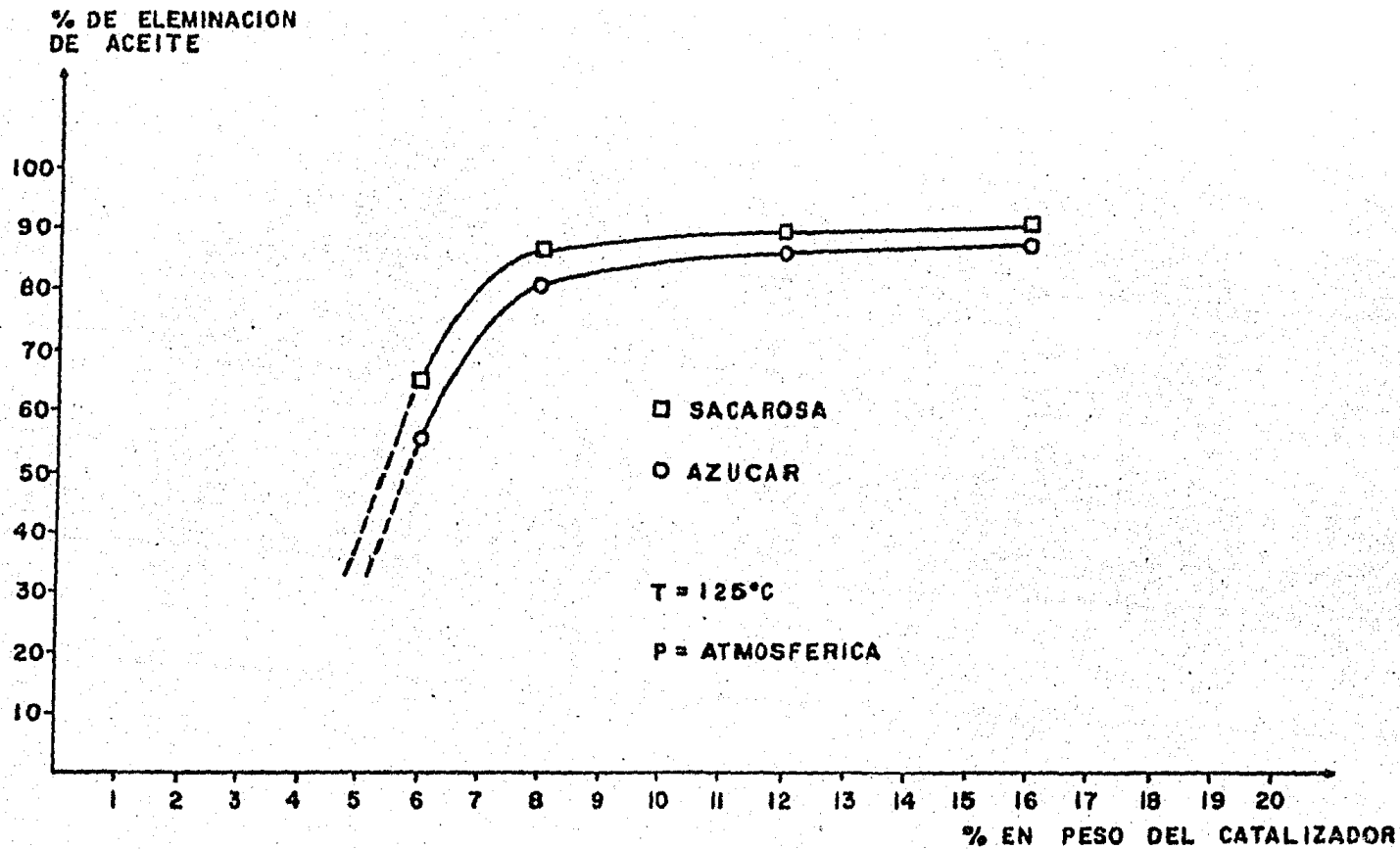
efecto de catalizador sobre el comportamiento de la mezcla heterogénea. El carbonato de potasio como en la reacción de transesterificación vía disolventes resultó ser un buen agente catalítico, pero debido al problema de insolubilidad de los reactantes, la cantidad de catalizador afecta además a la viscosidad y a la interacción entre los reactantes, influyendo sobre la distribución de productos como fué también encontrado por otros autores (11, 22). Las relaciones estudiadas fueron : 4, 6, 8, 12, 16, y 20%, hallando que 16% es la relación óptima ya que con 4 y 6% la reacción es muy lenta y aún después de 20 horas no se consume; con 8 y 12% se requieren 8.5 y 7 horas respectivamente para la reacción con sacarosa, y de 10 y 8.5 horas para la reacción con azúcar. Con mas de 16% se provoca la formación de grumos y compactaciones que aumentan la dificultad de encuentro entre las partículas de triglicérido y del sacárido, evitando con esto la progresión de la reacción. Los resultados obtenidos con sacarosa y con azúcar se muestran en la gráfica.II.

Cabe mencionar que con 8, 12 y 16% se obtiene un producto con una calidad similar respecto a la capacidad de eliminación de aceite de los lodos de perforación pero con 16% se tiene el menor tiempo de reacción, gráficas (II y III), 6 horas para el producto con sacarosa y 7.5 horas para el producto con azúcar de caña.

% DE CATALIZADOR
(en peso)



GRAFICA II. INFLUENCIA DEL CATALIZADOR SOBRE EL TIEMPO DE REACCION.



GRAFICA III : INFLUENCIA DEL CATALIZADOR SOBRE LA CAPACIDAD DEL PRODUCTO EN LA ELIMINACION DE ACEITE EN RECORTES DE PERFORACION.

EFFECTO DE REACTANTE

El parámetro limitante para que la reacción ocurra es la mutua insolubilidad de los reactantes, bien que del estudio termodinámico realizado en el capítulo III, se deduce que la reacción es factible desde ese punto de vista, sin embargo, las dificultades para iniciar la reacción son cinéticas y por ello el manejo de ésta con disolventes que sean comunes a los reactantes, pero en el desarrollo de esta tecnología se ha impuesto como objetivo no usar disolventes por todos los inconvenientes que su empleo trae consigo y por las grandes ventajas que pueden obtenerse del nuevo proceso.

Preparar los reactantes para crear las condiciones propicias de reacción es un aspecto muy importante en un sistema heterogéneo, en nuestro caso se requiere de un control del tamaño de partícula y la deshidratación de los reactantes.

Es necesario poner el sacárido y el catalizador a un tamaño de partícula adecuado mediante molienda y cribado para tener partículas con un diámetro del orden de 0.075 mm (No. de malla molecular 200), seguida de un secado entre 100 - 120°C, mencionándose que con partículas mayores se dificulta el contacto entre el triglicérido y el sacárido, mientras que con partículas mas finas se tiene el problema de formación de grumos, aglomeración y compactación de los reactantes en el medio reaccionante.

De la tabla 1., se muestran los resultados obtenidos para las reacciones de obtención de sucosurfactantes vía heterogénea, indicando la conversión estimada en base al triglicérido inicial.

Conociendo las condiciones óptimas para la obtención de un producto detergente cuya eficiencia respecto a la capacidad de eliminación de aceite de los recortes de perforación es importante, se siguió una reacción bajo dichas condiciones por determinación del porcentaje en peso de los ésteres de sacarosa en el producto, tomando muestras cada 1/2 hora hasta el final de la reacción. Los resultados obtenidos se indican en la tabla 2., donde se muestra también la conversión (rendimiento), relativa a la formación de ésteres de sacarosa si la conversión fuera del 100%.

Transcribiendo los resultados a una gráfica Conversión/tiempo, observamos que el comportamiento de la curva se aproxima al tipo de una reacción de orden cero, en este caso respecto a la formación de los ésteres de sacarosa. Gráfica IV., aparentemente contrario a lo esperado para reacciones de transesterificación, las cuales están comprendidas dentro de la teoría química de las reacciones de sustitución nucleofílica, donde se sigue generalmente una cinética de primer o segundo orden.

Considerando que la reacción es de orden cero respecto a los ésteres de sacarosa, de la ecuación cinética

Exp.	Aceite de coco (mol)	Sacarido (mol)	K ₂ CO ₃ % en peso	Condición de reacción	Tiempo (hr)	Eliminación de aceite en % (1)	Conversión estimada % (2)
1	0.11	0.10 s	16	95°C/latm	6	-	-
2	0.11	0.10 s	16	110°C/latm	6	60.05	85
3	0.11	0.10 s	16	120°C/latm	6	87.29	90
4	0.11	0.10 s	16	125°C/latm	6	89.66	95
5	0.11	0.10 s	16	135°C/latm	6	64.26	95
6	0.11	0.10 a	16	100°C/latm	8	-	-
7	0.11	0.10 a	16	110°C/latm	8	75.14	80
8	0.11	0.10 a	16	120°C/latm	8	83.95	90
9	0.11	0.10 a	16	125°C/latm	8	86.76	95
10	0.11	0.10 a	16	135°C/latm	8	51.11	95
11	0.11	0.10 s	12	125°C/latm	7	88.75	90
12	0.11	0.10 s	8	125°C/latm	8.5	86.25	95
13	0.11	0.10 s	6	125°C/latm	10.5	65.17	85
14	0.11	0.10 s	4	125°C/latm	15	-	-
15	0.11	0.10 a	12	125°C/latm	8.5	84.03	90
16	0.11	0.10 a	8	125°C/latm	10	80.33	90
17	0.11	0.10 a	6	125°C/latm	12	55.96	80

s : Sacarosa
a : Azúcar

(1) : Lavado de recortes con solución de sucrosurfactante al 1 % en agua de mar
(2) : Conversión en base al triglicérido inicial.

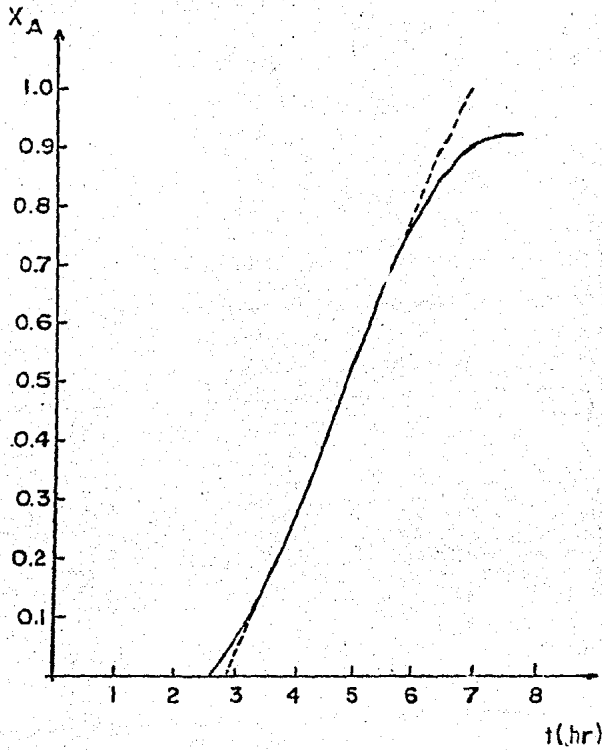
TABLA 1. RESULTADOS EXPERIMENTALES DE LA OBTENCION DE SUCROSURFACTANTES VIA HETEROGЕНEA.

general para esa reacción : $C_{A_0} X_A = kt$, de la gráfica IV., podemos obtener con la pendiente el valor de la constante k/C_{A_0} , que en la zona de pendiente constante es igual a 0.2516 hr^{-1} .

Tiempo (hr)	% en peso Esteres de sacarosa	moles de Esteres de sacarosa (x)	Conversión relativa X_A
1	-	-	-
2	-	-	-
2.5	0.11	0.0003	0.003
3	2.03	0.005	0.05
3.5	7.10	0.0173	0.173
4	11.36	0.0278	0.278
4.5	16.52	0.0404	0.404
5	20.81	0.0509	0.509
5.5	26.14	0.0639	0.639
6	30.30	0.0741	0.741
6.5	33.17	0.0811	0.811
7	36.02	0.0881	0.881
7.5	37.18	0.0909	0.909
8	37.32	0.0913	0.913

$X_A = \text{moles producidos/moles producidos al 100\% de conversión.}$
 $= x/0.1$

TABLA 2. CONVERSION A ESTERES DE SACAROSA EN LA REACCION DE OBTENCION DE SUCROSURFACTANTES VIA REBERGETSA.



GRAFICA **IV** CURVA CONVERSION-TIEMPO
REACCION DE OBTENCION DE
ESTERES DE SACAROSA.

5.3 PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS DEL SUCROSURFACTANTE.

Se evaluaron las propiedades del producto obtenido de la reacción vía heterogénea, el cuál es una mezcla compleja de esteres de sacarosa, mono-, di-, y triglicéridos y jabones de potasio.

A. PROPIEDADES FISICAS

- Caracteres organolépticos.

Estado de agregación : semisólido, reblandece a 80°C y fluido a 115°C.

Color : Amarillento.

Olor : De jabón.

Sensación al tacto : Cremoso.

- Densidad.

Producto en solución al 1% a 18°C : 0.9988 g/ml

Producto a 18°C : 1.017 g/ml

- pH.

Producto en solución al $\left\{ \begin{array}{l} 0.5\% \text{ a } 18^{\circ}\text{C} : 9.01 \\ 1\% \text{ a } 18^{\circ}\text{C} : 9.74 \\ 5\% \text{ a } 18^{\circ}\text{C} : 9.25 \end{array} \right.$

- Tensión superficial.

<u>Producto en solución</u> <u>% en peso.</u>	<u>Tensión superficial</u> <u>dinas/cm a 18°C</u>
0.005	63.4
0.010	50.8
0.050	37.7
0.100	32.6
0.500	32.2
1.000	32.2

- Poder espumante.

Producto espumante	Altura de espuma (cm)	Tiempo de permanencia. (hr)
Detergente ABS	15.0	4
Detergente MP-45	17.0	4
Sucrosurfactante	15.0	6

Nota : El valor obtenido para los sucrosurfactantes se debe a la presencia de los jabones de potasio.

- Solubilidad.

	20°C	50-60°C
Hexano	: p. soluble	p. soluble
Tetracloruro de carbono	: p. soluble	p. soluble
Benceno	: p. soluble	p. soluble
Cloroformo	: p. soluble	p. soluble
Acetona	: p. soluble	+p. soluble
Butanol	: soluble	soluble
Etanol	: soluble	soluble
Metanol	: soluble	soluble
Agua	: soluble	soluble

(p. = parcialmente ; + = 40°C.)

- Detergencia y poder emulsivo.

% Eliminación de aceite de los recortes de perforación.

	Concentración de la solución de lavado		
	0.1	0.5	1.0 (% en peso)
MP-445(A)	71.82	84.21	90.14
MP-445(B)	63.49	70.36	78.64
Sucrosurfactante.	79.53	90.67	96.75

B. PROPIEDADES QUIMICAS

- Estabilidad ácida

<u>Concentración de ácido</u>	<u>Observaciones</u>
0.0% en peso	Solución clara y formación de espuma.
0.1% en peso	Solución turbia pero aún con formación de espuma.
1.0% en peso	Solución turbia, sin formación de espuma. Aparición de una capa de aceite indicación de que el producto se ha hidrolizado.

- Estabilidad en medio alcalino

Observaciones : La disolución es turbia y después de e-bullir el producto se ha hidrolizado y saponificado.

- Como resultado de las dos pruebas realizadas sobre el producto, éste aparece como inestable, sin embargo, para establecer un rango de estabilidad dentro de la escala de pH, se hicieron pruebas con el producto en medios tamponados de diferentes valores de pH.

<u>Tampon</u>	<u>pH</u>	<u>Observaciones</u>
$\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^-$ (1M)	2.0	Solución turbia. Formación de espuma.
HAcO/AcO^- (1M)	4.7	Solución clara. Sin cambios.
HCO_3^- (1M)	8.3	Solución clara sin cambios.
CO_3^{--} (1M)	12.0	Solución clara sin cambios.

B. PROPIEDADES QUIMICAS

- Estabilidad ácida

Concentración de ácido

0.0% en peso

Observaciones

Solución clara y formación de espuma.

0.1% en peso

Solución turbia pero aún con formación de espuma.

1.0% en peso

Solución turbia, sin formación de espuma. Aparición de una capa de aceite indicación de que el producto se ha hidrolizado.

- Estabilidad en medio alcalino

Observaciones : La disolución es turbia y después de e-bullir el producto se ha hidrolizado y saponificado.

- Como resultado de las dos pruebas realizadas sobre el producto, éste aparece como inestable, sin embargo, para establecer un rango de estabilidad dentro de la escala de pH, se hicieron pruebas con el producto en medios tamponados de diferentes valores de pH.

<u>Tampon</u>	<u>pH</u>	<u>Observaciones</u>
$\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ (1M)	2.0	Solución turbia. Formación de espuma.
HAcO/AcO^- (1M)	4.7	Solución clara. Sin cambios.
HCO_3^- (1M)	8.3	Solución clara sin cambios.
CO_3^{2-} (1M)	12.0	Solución clara sin cambios.

Las observaciones indican que el sucrosurfactante es estable en un amplio rango en la escala de pH, desde medios ácidos de pH = 3 hasta medios alcalinos de pH = 11. Debe considerarse que el producto contiene originalmente jabones lo que puede ser causa de una previa turbidez en la solución.

- Composición química del sucrosurfactante.

La composición del producto fué determinada por cromatografía gas-líquido (CGL), correspondiendo a una mezcla compleja de sucromonoésteres, mono-, di-, y triglicéridos de ácidos carboxílicos, sacarosa y jabones de potasio. El producto analizado es aquel obtenido directamente de la reacción, bajo las mejores condiciones.

Composición (% en peso)	Producto de reacción con los sucrosurfactantes.			
	TS-1	TA-1	TA-2	TA-3
Sucromonoéster:	36	25	27	30
Monoglicéridos:	16	17	15	13
Diglicéridos :	8	10	9	7
Triglicéridos :	2	10	3	2
Jabones de potasio :	20	21	30	33

TS : Reacción con sacarosa grado reactivo.

TA : Reacción con azúcar comercial.

CAPITULO VI

ESTUDIO ECONOMICO

Este capítulo tiene como objeto dar un panorama sobre la evaluación de la inversión de capital orientada hacia la viabilidad del proceso de producción de sucrosurfactantes, desarrollando para tal efecto un estimado de orden de magnitud.

6.1. Plan Global de Inversión

A. Inversiones fijas.

- 1) Terreno.- En base a los diagramas de flujo y localización general[¶], a las especificaciones de los equipos y a los requerimientos de espacio de almacén para la producción de un mes, se estima un terreno de 500 m². * Figuras 1 y 2.

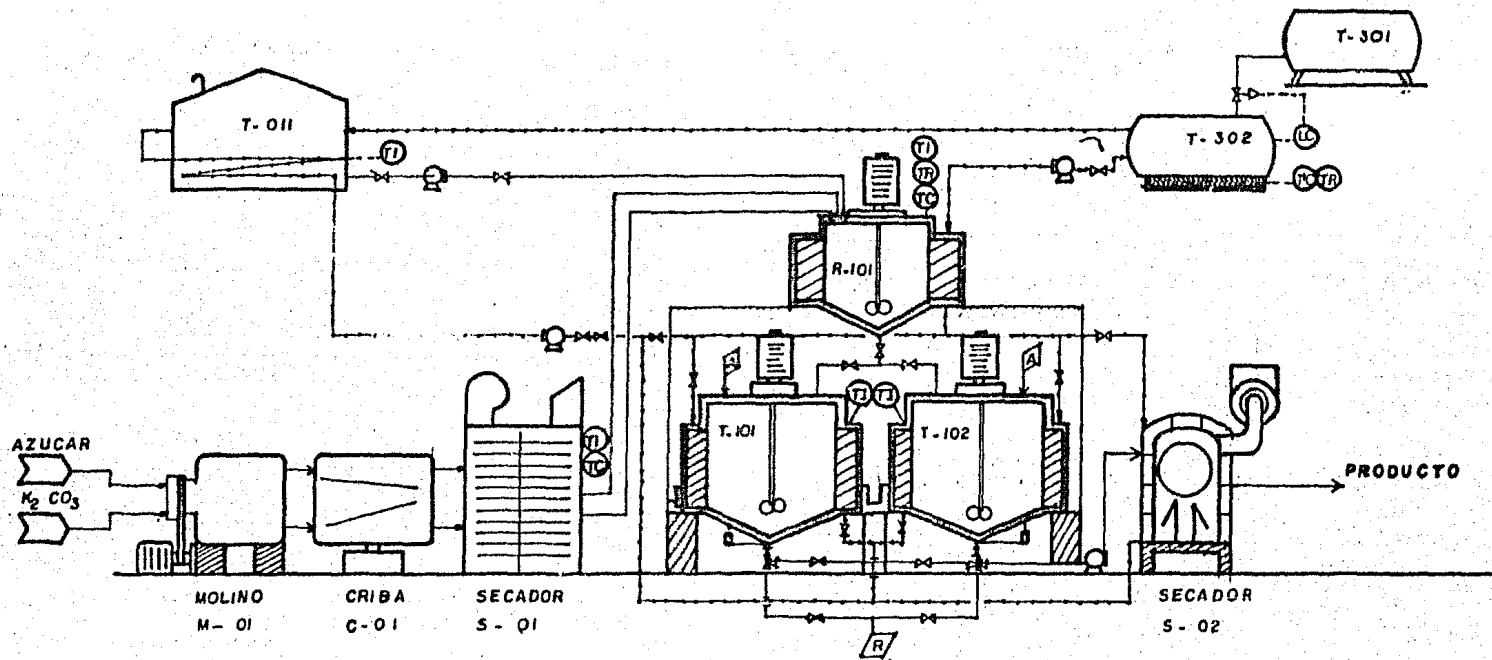
Considerando el costo de terreno a \$5000.00/m²

Inversión por terreno : \$2,500,000.00

- 2) Edificios.- Para una sección de oficinas y una sección de laboratorio se tendrá una construcción en 60 m², con un costo de 145,000.00/m².

Inversión por edificios : \$2,700,000.00

- 3) Maquinaria y Equipo.- Tomando como base de producción 90 toneladas al año de ésteres de sacarosa o 306 toneladas/año de producto sucrosurfactante, se establecieron las dimensiones y especificaciones de los equipos requeridos en el proceso.



 Solucion de Na Cl al 5%.

 Agua de levadura

 Linea de aceite de calentamiento

 Linea de proceso

DIAGRAMA DEL PROCESO DE PRODUCCION DE SUCROSURFACTANTES SIN DISOLVENTES

FIG. 1

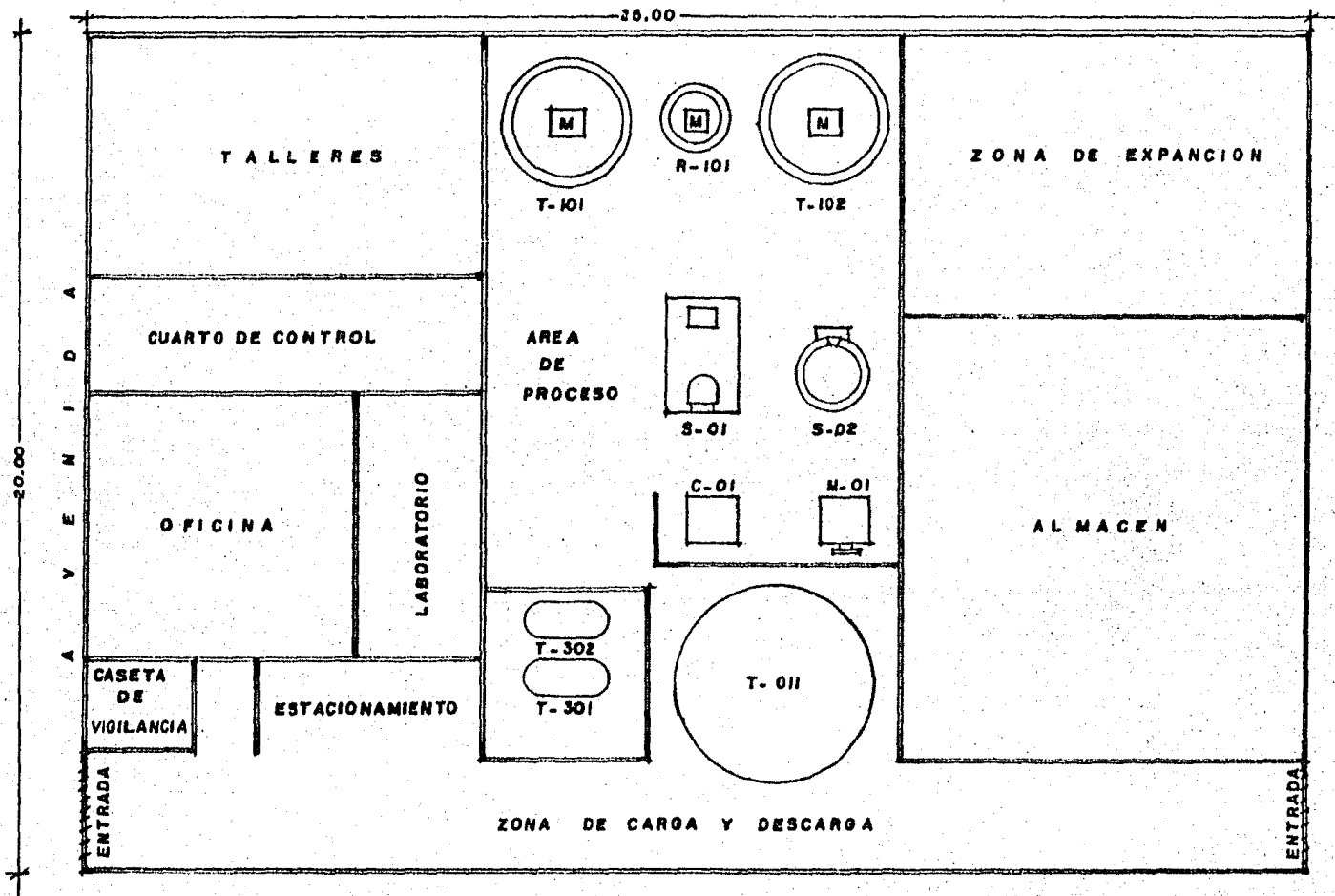


FIG. 2 PLANO DE LOCALIZACION GENERAL.
PLANO DE CONJUNTO.

- Molino de bolas\$3,000,000.00
Especificación : Dimensión 3 X 2 ft.
Material : Acero al carbón
Velocidad: 35 R.P.M.
Potencia : 6-8 HP.
Capacidad max. : 200 Kg/hr.

- Criba mecánica \$570,000.00
Especificación : Material : Acero inoxidable.
Potencia : 4 HP.
Capacidad max. : 200 Kg/hr.
Tamices en serie : 3

- Secador de charolas con flujo de aire .\$1,800,000.00
Especificación : Material : Acero al carbón.
Capacidad : 480 Kg.
Charolas : 16

- Reactor..... \$916,000.00
Especificación : Material : Acero al carbón.
Diámetro : 4 ft.
Capacidad: 1.5 m³
Potencia motor-agitador : 7.5 HP.

- Tanques de mezclado.....\$1,766,500.00 X 2
Especificación : = \$3,533,000.00
Material : Acero al carbón.
Diámetro : 7 ft.
Capacidad: 6.5 m³.
Potencia motor-agitador : 1 HP.

- Tanque de almacenamiento de aceite de coco.\$4225,000.00
Especificación : Material : Acero al carbón.
Diámetro : 13 ft. Capacidad : 25 m³.

- Sistema de calentamiento.....\$2,600,000.00
Especificación : Base : Aceite Potencia : 15 HP.
Material : Acero al carbón
Incluye tanques de almacenamiento y
reflujo, bombas de reflujo y aislante.

- Secador de vacío.....\$2500,000.00
Especificación : Material : Acero al carbón

- Bombas centrifugas.....\$150,000.00
Especificación : Potencia : 1 HP.

TOTAL EQUIPO : \$21,294,000.00

- Tuberia, conexiones, válvulas, juntas, material aislante,
controles, y material auxiliar.

Se considera el 15% del costo del equipo..\$3,194,000.00
(22).

- Otras inversiones (herramienta, taller, etc.)

Se considera para esta estimación el 10% del
costo del equipo (22).....\$2,130,000.00

- Costo de instalación, equipo de oficina y laboratorio.

Se considera el 20% del costo del equipo (22).

\$4,260,000.00

"A"= TOTAL INVERSIONES FIJAS : \$36,078,000.00

B. Costo de organización..... \$2,000,000.00

C. Impuestos..... \$5,711,000.00

15% de A + B.

Nota : El precio de adquisición de los equipos fué obtenido del fabricante y por un método de evaluación(22).

6.2. Costo de producción

A. Ingresos totales

1) Ventas brutas.

Capacidad de la planta trabajando 6 días a la semana :

días al año	=	365	Producción diaria :	1 tn.
- domingos	=	52		
- días festivos	=	<u>7</u>		
		306	Producción anual :	306 tn.

Un detergente comercial preparado cuesta entre \$150,000.00 y \$250,000.00 , pero la concentración del agente tensoactivo es baja.

El producto sucrosurfactante que se pretende vender contiene 30% de monoesteres de sacarosa, cuya especificación es la siguiente :

Monoesteres de sacarosa	..	30 %
Jabones de potasio	33 %
Monoglicéridos	13 %
Diglicéridos	7 %
Triglicéridos	2 %
Agua	15 %

Fijando un precio de \$350,000.00/tn. para éste producto se tiene :

Venta anual = \$107,100,000.00

2) Impuesto IVA.

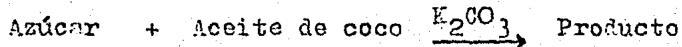
IVA = \$16,065,000.00

15% de las ventas.

"A" = \$107,100,000.00

B. Costo de lo producido y vendido.

Base : 1 tonelada diaria.



Reacción experimental. 0.1mol 0.11 mol 16%

Reacción a escala industrial Azúcar + Aceite de coco. + $\frac{K_2CO_3}{10\%}$ → Producto = 1000 Kg

Precio de materias primas hasta Abril de 1984. (proveedor).

Azúcar..... \$60,000.00/tn
 Aceite de coco..... \$250,000.00/tn
 K_2CO_3 \$150,000.00/tn

1) Costo diario de materias primas. (incluye empaques).

Azúcar : $0.317 \frac{tn}{día} \times \frac{\$60,000.00}{tn} = \$19,020.00/día$

Aceite de coco : $0.592 \frac{tn}{día} \times \frac{\$250,000.00}{tn} = \$148,000.00/día$

K_2CO_3 : $0.091 \frac{tn}{día} \times \frac{\$150,000.00}{tn} = \$13,650.00/día$

NaCl : El equivalente al 5% del volumen de dilución del producto de reacción. 150 Kg.
 (\$17,000.00/tn)

$0.150 \frac{tn}{día} \times \frac{\$17,000.00}{tn} = \$2550.00/día$

Empaque : Botes de plástico con capacidad de 20 lt.
 (\$200.00/bote)

$50 \frac{botes}{día} \times \frac{\$200.00}{bote} = \$10,000.00/día$

Total Materias primas = \$193,220.00/día

2) Producto en proceso.

Corresponde a las materias primas que se están procesando. Equivalente al costo de materias primas en un día.

Producto en proceso = \$193,220.00/día

3) Producto terminado.

Equivale al costo en un mes de materias primas garantizando un lote de almacenamiento requerido de 20 a 40 días de producción (22).

Producto terminado : \$193,220.00/día x 30 = \$5,796,600.00

4) Compras de un año.

Costo anual de materias primas : 306 días de producción

Azúcar \$5,820,120.00

Aceite de coco..... \$45,288,000.00

K₂CO₃ \$4,176,900.00

NaCl \$780,300.00

Empaque \$3,060,000.00

Total : Compras de un año \$59,125,320.00

5) Consumos.

Costo de Materia prima en 1 mes.... \$5,796,600.00

- Costo del producto terminado..... \$5,796,600.00

+ Compras de un año \$59,125,320.00

Total consumos : "B"..... \$59,125,320.00

C. Gastos de producción

1) Mano de obra directa

Se trabajará en un turno de 8 horas diarias.

Se consideran las prestaciones laborales y la contribución al seguro social en un 28% del sueldo anual.(22).

	<u>Sueldo mensual</u>
1 Operador de molino y criba	\$30,000.00
1 Ayudante de operador	\$25,500.00
1 Operador de reactor y tanques.....	\$30,000.00
1 Ayudante para empaque.....	\$25,500.00
 Total mano de obra directa : 1 mes.....	 \$111,000.00
\$111,000.00 x 12 meses x 1.28 =	<u>\$1,704,960.00</u> (anual) M.O.D.

2) Mano de obra indirecta	<u>Sueldo mensual</u>
1 Laboratorista	\$35,000.00
1 Mecánico	\$35,000.00
1 Ayudante (limpieza).....	\$25,500.00
1 Almacenista	\$25,500.00
 Total mano de obra indirecta : 1 mes ...	 \$120,000.00
M.O.I.(anual) = \$120,000.00 x 12 x 1.28 =	<u>\$1,843,200.00</u>

3) Depreciación de capital fijo. Planta a 10 años.
Equivale al 10% del activo fijo (A).... \$3,607,800.00

4) Reparación y mantenimiento.
Para plantas químicas se considera el 10% del activo fijo.
(22). \$3,607,000.00

5) Aceites y lubricantes.
Sistema de calentamiento

\$500,000.00

6) Energía eléctrica.

Molino..... 8 HP
 Criba 4 HP
 Motor reactor..... 7.5 HP
 Sistema de calentamiento.. 15 Kw = 20 HP
 Soplador de secador..... 0.5 HP
 Sistema de bombeo 7.0 HP
 Alumbrado 3.0 HP

Potencia total de los equipos eléctricos = 50 HP = 37 Kw.
 Suponiendo que se trabaja al 50% de la potencia total por hora de trabajo, entonces el costo por concepto de energía eléctrica será : $37 \text{ Kw} \times \frac{0.5}{\text{hr}} \times \frac{8 \text{ hr}}{\text{día}} \times \frac{306 \text{ días}}{\text{año}}$

$$\times \frac{\$8.00}{\text{Kwh}} = \$362,304.00$$

+ 15% IVA \$54,345.00

Costo anual de energía eléctrica \$416,649.00

7) Seguro de planta.

10% de lo depreciado..... \$360,000.00

8) Suma gastos de producción.

$$(1) + (2) + (3) + (4) + (5) + (6) + (7) = \frac{\$12,039,609.00}{("C")}$$

9) Costo de producción y ventas.

$$(B + C) = \$59,125,320.00 + \$12,039,609.00 = \underline{\underline{\$71,164,929.00}}$$

10) Utilidad bruta en venta.

$$A - (B + C) = \$107,100,000.00 - (\$71,164,929.00) \\ = \underline{\underline{\$35,935,071.00}}$$

D. Gastos de administración.

1) Personal administrativo.	<u>Sueldo mensual</u>
1 Gerente de la planta.....	\$80,000.00
1 Gerente de producción.....	\$70,000.00
1 Supervisor	\$35,000.00
1 Secretaria ejecutiva.....	\$35,000.00
Total personal administrativo : 1 mes = \$220,000.00	
Gasto de personal administrativo anual :	
$\$220,000.00 \times 12 \times 1.28 = \underline{\underline{\$3,379,200.00}}$	

2) Depreciación.

10% del equipo de laboratorio y oficina... \$426,000.00

3) Gastos de oficina.

(Teléfono, papelería, etc.) Estimado..... \$250,000.00

4) Seguros.

10% de lo depreciado..... \$42,600.00

5) Suma gastos de administración.

"D" = (1) + (2) + (3) + (4) = \$4,097,800.00

E. Gastos de venta y distribución.

1) Personal.	<u>Sueldo mensual</u>
1 Subgerente	\$60,000.00
1 Representante.....	\$35,000.00
Total personal de venta y distribución..\$95,000.00	

Gasto anual : $395,000.00 \times 12 \times 1.28 = \underline{\underline{\$1,459,200.00}}$

2) Promoción y gastos de representación.

(En alguna publicación asociada al producto)

\$150,000.00

3) Gastos de transporte de distribución.

Estimando un costo de flete a \$20,000.00/día , para 306 días laborables : $306 \times \$20,000.00 = \underline{\underline{\$6,120,000.00}}$

4) Suma de gastos de venta y distribución.

"E" = (1) + (2) + (3) = \$7,729,200.00

G. Utilidad de Operación.

A - (B + C + D + E)

A : Ingresos totales.....\$107,100,000.00

B : Costo de lo producido y vendido.. \$59,125,320.00

C : Gastos de producción.....\$12,039,609.00

D : Gastos de administración..... \$3,794,200.00

E : Gastos de venta y distribución... \$7,729,200.00

Utilidad de operación..... \$24,411,671.00

H. Impuestos

Impuesto global de las empresas. Impuesto sobre la utilidad bruta.

42% del valor de la utilidad bruta para Hacienda y C.P.

8% de la U.B. para utilidades de trabajadores

42% = \$10,252,901.82

8% = \$1,952,933.68

I. Utilidad Neta.

Utilidad neta = Utilidad de operación - Impuestos

U.N. = \$12,205,835.50

6.3. Punto de Equilibrio.

El punto de equilibrio nos indica cuantos meses ó toneladas de trabajo tienen que pasar para recuperar la inversión anual. El método para determinar el punto de equilibrio consiste en determinar y separar los gastos fijos de los gastos variables y trasladando estos datos a una gráfica de gastos contra tiempo, obteniendo así el tiempo en que se comienza a obtener utilidad y determinandose al final del año la utilidad neta.

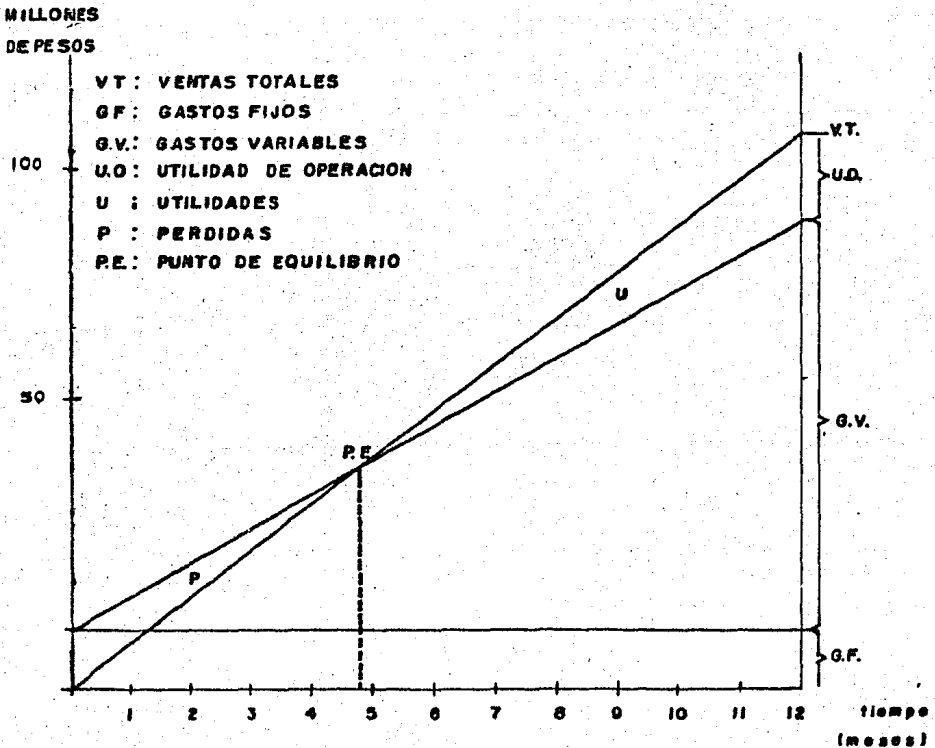
A. Gastos fijos.

1) Mano de obra directa	\$1,704,960.00
2) Mano de obra indirecta	\$1,843,200.00
3) Depreciación capital fijo. Planta a 10 años	\$3,607,800.00
4) Personal administrativo	\$3,379,200.00
5) Depreciación equipo de oficina y laboratorio	\$426,000.00
6) Personal de venta y distribución	\$1,459,200.00
7) Seguros. (Planta y oficina)	\$402,600.00
Gastos fijos	<u>\$12,822,960.00</u>

B. Gastos variables

1) Costo de lo producido y vendido. (Materias primas).....	\$59,125,320.00
2) Energia eléctrica	\$416,649.60
3) Reparación y mantenimiento	\$3,607,000.00
4) Aceites y lubricantes	\$500,000.00
5) Gastos de oficina	\$250,000.00
6) Promoción y gastos de representación..	\$150,000.00
7) Gastos de transporte	\$6,120,000.00
Gastos variables	<u>\$70,168,969.00</u>

C. Gráfica.



Grafica: PUNTO DE EQUILIBRIO ECONOMICO
GASTOS Y VENTAS CONTRA TIEMPO

6.4. Estado financiero.

El balance general o estado financiero es un documento que presenta de manera estática la situación financiera de una empresa en un momento dado, y sirve en términos generales para tomar decisiones en función a las características y objetivos de la entidad.

En el diagrama No.1., se muestra el balance general para el primer año de operación de la planta que producirá los sucrosurfactantes por el nuevo proceso aquí propuesto.

DIAGRAMA No.1. BALANCE GENERAL AL 31 DE DICIEMBRE DE 1984.

ACTIVO			PASIVO	
CIRCULANTE			CIRCULANTE	
Otras inversiones	2,130,000		Utilidad por repartir	24,411,671
Impuestos por pagar.	5,711,000		Suma el pasivo circulante	24,411,671
Suma del circulante		7,841,000		
FIJO			CAPITAL CONTABLE	
Maquinaria y equipo	21,294,000		Capital social	6,191,693.5
Depreciación	723,000	19,164,600	Utilidad del ejercicio	12,205,835.5
Tubos conexiones y válvulas	3,194,000		Suma el capital contable :	18,397,529
Depreciación	319,400	2,874,600		
Otras inversiones	2,130,000			
Depreciación	213,000	1,917,000		
Edificio	2,700,000			
Depreciación	135,000	2,565,000		
Terreño		2,500,000		
Suma el fiijo :		29,021,200		
DIFERIDO				
Gasto instalación	4,260,000			
Amortización	213,000	4,047,000		
Gasto de organiza	2,000,000			
Amortización (ción	100,000	1,900,000		
Suma el diferido :		<u>5,947,000</u>		
SUMA EL ACTIVO		42,809,200	SUMA EL PASIVO MAS CAPITAL	42,809,200

" CONCLUSIONES "

Al aplicar técnicas mas avanzadas en explotación petrolera, el uso de aceite de perforación permite grandes avances y ventajas importantes, sin embargo, se plantea de inmediato el problema ecológico de contaminación del lecho marino con el aceite impregnado en los recortes de perforación. Una solución y una buena alternativa para éste problema es la aplicación de los sucrosurfactantes en una solución de lavado de recortes "in situ", evitando dañar la flora y la fauna marina.

El producto conteniendo a los sucrosurfactantes observa buena eficiencia, del 90 al 98% en la capacidad de eliminación de aceite de los recortes de perforación comparado con otros productos comerciales.

La detergencia y biodegradabilidad demostrada por los sucrosurfactantes sugiere una aplicación futura inmediata para sustituir los detergentes contaminantes.

El proceso de producción de los sucrosurfactantes vía heterogénea estudiado aquí, resulta atractivo por los resultados obtenidos y porque es un proceso simple y económico.

Con respecto a las materias primas renovables, se estudió la utilización de aceite de coco, azúcar de caña y carbonato de potasio. Aunque también es posible utilizar como fuente de triglicéridos carboxílicos a la grasa

animal (sebo) o algunos otros aceites vegetales como el de palma o el de linaza.

Las características particulares de los sucrosurfactantes dan pauta para considerarlo una opción interesante en la elección de un tensoactivo por las industrias de alimentos, cosméticos y farmacos.

Con respecto a la tecnología, se desarrolló un proceso mediante operaciones sencillas y de corta duración, simplificando al máximo el equipo requerido.

Por último, el estudio económico indicó que el proceso es viable.

Consideraciones finales

Dentro del campo de la investigación un estudio se lleva a cabo con objetivo de conocer las condiciones dentro de las cuáles es factible que suceda o se lleve a cabo determinada reacción o las reacciones que constituyen un proceso, el que una vez fundamentado con las bases teóricas y experimentales es propuesto para su estudio a nivel planta piloto, de donde se obtendrán los parámetros reales que conduzcan a las decisiones económicas que atañen al proceso desarrollado.

En el caso de éste estudio de investigación que se desarrolló mediante un contrato entre PEMEX y el Instituto Mexicano del Petróleo, el primero está en condición de aplicar una tecnología para un propósito bien definido y éste mismo queda en condición de financiar el proceso a mayor escala.

B I B L I O G R A F I A

- 1.- Chem. and Eng. News. (1963), (March), "Special Report", 102-126.
- 2.- Colson, R. Chimie Industrielle Génie Chimique.(1967), 97, (11), 1723-6.
- 3.- Trends in development of the washing and cleaning agent industry. "Chem. Abs.", 77, (63779w).
- 4.- Kollinitsch, V., "Sucrose Chemicals", The International Sugar Research Foundation, Inc, Bethesda, (1970).
- 5.- XIX Congreso Nacional de la Asociación Nacional de Ingenieros Petroleros de México. Gro, México. (Mayo), (1961).
- 6.- Hass, H. B., Summit, N.J., and Snell, F.D., U.S. Pat. 2,893, 990. "Process for producing Sugar esters". (1959), (July).
- 7.- Curtis, G.W., and Aries, R.S., U.S. Pat. 2,999,858. "Preparation of sucromonoesters. (1961), (September).
- 8.- Osipow, L.I., and Rosenblatt, W., U.S. Pat. 3,480,616. "Esterification of polyhidric compounds in the presence of transparent emulsifying". (1969), (November).
- 9.- Brachel, H.V., and Schon, M. British. Pat. 1,186,614. "Process for the production of trehalose, raffinose and sucrose esters". (1970), (April).
- 10.- Feuge, R.O., Zeringue, H.J., Neiss, T.J., and Brown, M., J. Amer. Oil Chem. Soc. (1970), 47, 56-60.
- 11.- Parker, K.J., Khan, R.A., and Mufti, K.S. British Pat 1,399, 053. "Process for the production of surface active agents comprising sucrose esters". (1975), (June).

- 12.- Adamson, A.W., "Physical Chemistry of Surfaces", I(p.2-10) II(p.54-63), VII(p.333), XI(p.459-484)., Jhon Wiley and Sons U.S.A. (1976).
- 13.- Shaw, D.J. "Introduction to Colloid and Surface Chemistry" p. Chap. 4,6,10., Butterworth & Co. London.(1967).
- 14.- Schwartz, A.M., Perry, J.W., and Berch, J. "Surface Active Agents and Detergents. Chap XXI, p.489-495., Chap. XXV p606 618, p. 697-731. Interscience Publishers, Inc. New York. (1967).
- 15.- Kirk, R.E. y Othmer, D.F. "Enciclopedia de Tecnologia Quimica" Tomo VI, p. 363-381, 871-879., Tomo XIV, p. 884-923. Editorial Hispanoamericana., México. (1962).
- 16.- Bobichon, L. Sucrochemistry. " A sugar ester process and - its applications calf feeding and human food additives". - 115-120. Jhon L. Hickson., Washington, U.S.A. (1977).
- 17.- Seib, P.A., Hoover, W.J., and Tsen, C.C. Sucrochemistry. - "Sucrose esters in bakery foods". 121-135. Jhon L. Hickson Kansas, U.S.A. (1977).
- 18.- Bobaleck, E.C. Sucrochemistry. "Prospects and potential -- for comercial production and utilization of sucrose fatty esters". 162-175. Jhon L. Hickson., Washington, U.S.A. (1977).
- 19.- Reid, R.C., and Sherwood, T.K. "The properties of gases - and liquids . Their estimation and correlations". Chap. V, p. 221-232. Mc Graw Hill. 2º Edition. (1966).
- 20.- Standar Procedure for Testing Drilling Fluids. A.P.I. Sec.5. "Liquids and Solids". p. 12-14.

- 11.- Harris, J. "Detergency evaluation and testing". p. 12-13
Interscience Manuals, London. (1957).
- 12.- Richardson Rapid Systems. " Process Plant Construction -
Estimating Standards". V, 1-4, Richardson Engineering -
Service, Inc. U.S.A. (1982).