



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN

Estudio cinético de la hidrólisis de lactato de etilo  
catalizada por una resina ácida Dowex-50

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:  
LICENCIADO EN QUÍMICA INDUSTRIAL

PRESENTA:

GEOVANNI PICCO RAMÍREZ

ASESOR: Dra. Abigaíl Martínez Estrada  
COASESOR: Dr. Martin Rogelio Cruz Díaz

CUAUTITLAN IZCALLI, ESTADO DE MÉXICO, 2018



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.

Dedicado con toda mi admiración, a mi mamá.

<b>Índice</b>	<b>Pag.</b>
Glosario	3
Resumen	5
Introducción	6
Objetivos	6
Antecedentes	7
Marco Teórico	9
Importancia industrial del ácido láctico	9
Producción industrial del ácido láctico	10
Purificación	11
Actividad química	11
UNQUAC	14
Modelo cinético	15
Efecto de la temperatura	21
Cromatografía de gases	22
Metodología experimental	23
Método cromatográfico	25
Curva de calibración	25
Activación de la resina	26
Diseño de experimentos	26
Método de estimación	27
Método de integración	28
Resultados y discusión	30

Curvas de calibración	30
Resultados del estudio cinético	33
Efecto de la temperatura	37
Efecto de la carga de catalizador	39
Efecto de la relación molar inicial	41
Conclusiones	43
Apéndice 1	44
Apéndice 2	46
Apéndice 3	49
Referencias	55

## Glosario

AcLac	Ácido láctico
LacEt	Lactato de etilo
EtOH	Etanol
ACN	Acetonitrilo
PH	Modelo pseudo-homogeneo
ER	Modelo Eley-Rideal
LH	Modelo Langmuir-Hinshelwood
$\mu_i^{id}$	Potencial químico ideal del componente i
$\mu_i^o$	Potencial químico del componente i puro
$x_i$	Fracción mol del componente i
R	Constante de los gases ideales
T	Temperatura
t	Tiempo
$a_i$	Actividad del componente i
$\gamma_i$	Coefficiente de actividad del componente i
$q_i$	Parámetro superficial del componente i (UNIQUAC)
$r_i$	Parámetro de volumen del componente i (UNIQUAC)
$\Delta u_{ij/ji}$	Coefficiente de interacción binario
$u_{ij}$	Energía de interacción entre las moléculas i y j
X	Sitio activo
r	Rapidez de reacción
k	Constante de rapidez
$k^o$	Factor pre-exponencial
$E_A$	Energía de activación

$K_0$	Constante de equilibrio
$k_i$	Coeficiente de adsorción del componente i
FO	Función objetivo
$h$	Tamaño de paso
$C_i$	Concentración del componente i
$C_{std}$	Concentración del patrón interno
$A_i$	Área del pico cromatográfico del componente i
$A_{std}$	Área del pico cromatográfico del patrón interno
$F$	Factor respuesta
PLA	Ácido poli láctico
DER	Desviación Estándar Relativa
M	Masa molar
$G^\circ$	Energía libre de Gibbs estándar
$S^\circ$	Entropía estándar
$H^\circ$	Entalpía estándar

## Resumen

En el presente trabajo de tesis se estudió la cinética de la hidrólisis de lactato de etilo (LacEt) con agua (H<sub>2</sub>O) catalizada por una resina ácida fuerte DOWEX-50 para producir ácido láctico (AcLac) y etanol (EtOH). El estudio fue llevado a cabo variando la temperatura, la carga de catalizador y la relación molar inicial de reactivos; los resultados obtenidos fueron ajustados a tres modelos cinéticos: el modelo pseudo-homogeneo (PH), el modelo Eley-Rideal (ER) y el modelo Langmuir-Hinshelwood (LH) mediante el software de simulación Aspen Plus.

Se consideró la no idealidad del sistema mediante el cálculo de coeficientes de actividad, usando el modelo termodinámico UNIQUAC. Las variables de los modelos cinéticos fueron estimadas usando el método Nelder-Mead y las ecuaciones diferenciales fueron resueltas usando el método de Euler implícito. El modelo que generó los ajustes con menor desviación en todos los experimentos fue el PH, estimando una energía de activación de 60.8078KJ mol<sup>-1</sup> y un factor pre-exponencial de 33241.54mol g<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>.

## **Introducción**

La producción de ácido láctico por una ruta biotecnológica y la purificación del mismo han sido ampliamente estudiadas en la última década debido a la creciente demanda del compuesto para diversos usos en la industria [1-4,14], principalmente, para la producción de ácido poliláctico.

La purificación del ácido láctico mediante columnas de destilación reactiva (CDR) ha demostrado ser altamente eficiente, sin embargo, para el diseño de una CDR es requisito el estudio de la cinética de la reacción.

El estudio cinético de la reacción de hidrólisis de lactato de etilo catalizada por una resina DOWEX-50 no ha sido reportada en la literatura abierta. El presente trabajo pretende aportar un modelo cinético que describa la reacción de hidrólisis de lactato de etilo con el fin de que pueda ser usado para el diseño de una CDR.

## **Objetivo general**

Estudiar la cinética de la reacción de hidrólisis de lactato de etilo (LacEt) con agua (H<sub>2</sub>O) en presencia de una resina de intercambio catiónica, DOWEX-50W, para generar ácido láctico (AcLac) y etanol (EtOH).

## **Objetivos particulares**

1. Evaluar el efecto de la temperatura en la rapidez de la reacción.
2. Evaluar el efecto de la relación molar de reactivos.
3. Evaluar el efecto de la cantidad de resina en la rapidez de la reacción.
4. Aproximar los datos experimentales con diferentes modelos cinéticos que consideren las desviaciones de la idealidad en función de actividades (modelo pseudo-homogéneo) y fenómenos de adsorción (Modelos Eley-Rideal y Langmuir-Hinshelwood).

# CAPÍTULO 1

## Antecedentes

La cinética de la hidrólisis de lactato de metilo y etilo y esterificación de sus productos catalizada por una resina de intercambio iónico ácida fuerte ha sido estudiada en trabajos previos. Todos los trabajos experimentales se han estudiado dentro de un rango de temperaturas de 50 a 90°C y dentro de un intervalo de carga de catalizador de 0.5 a 8.3%.

Sanz et al. (2004) utilizaron una resina de intercambio iónico ácida fuerte “Amberlyst 15” para estudiar la reacción de hidrólisis con lactato de metilo. Los coeficientes de actividad fueron calculados con el modelo UNIFAC, los datos experimentales fueron correlacionados usando 3 modelos, el modelo pseudo-homogeneo (PH), el modelo Langmuir-Hinshelwood (LH) y el modelo Eley-Rideal (ER), las energías de activación encontradas para la esterificación y para la hidrólisis resultaron ser 48.52 y 50.91kJ/mol, respectivamente, siendo el modelo PH el que generó el mejor ajuste.

Delgado et al. (2007) estudiaron la esterificación y la hidrolisis del lactato de etilo, utilizaron como catalizador la resina de intercambio acida fuerte “Amberlyst 15”, Los coeficientes de actividad fueron calculados con el modelo UNIQUAC, los datos experimentales fueron correlacionados con el modelo PH y con el modelo LH, obteniendo resultados muy similares, las energías de activación para la esterificación y para la hidrolisis resultaron ser 52.29 y 56.05kJ/mol respectivamente. El modelo LH aproximó ligeramente mejor los resultados experimentales que el modelo PH.

Pereira et al. (2008) estudiaron la cinética de la esterificación de ácido láctico con etanol, utilizaron una resina acida fuerte "Amberlyst 15". Los coeficientes de actividad fueron calculados usando el modelo UNIQUAC, los datos experimentales fueron correlacionados usando el modelo LH y se encontró una energía de activación de 49.98KJ/mol.

Shao-Tong et al. (2010) estudiaron la cinética de la hidrolisis de lactato de metilo utilizaron una resina acida macroporosa "D001" y los datos experimentales fueron correlacionados únicamente con el modelo PH, la energía de activación encontrada resultó ser de 45.84kJ/mol; en este estudio el modelo PH se presentó en términos de concentraciones.

## CAPÍTULO 2

### Marco Teórico

El ácido láctico, ácido 2-hidroxipropanoico, es un compuesto versátil utilizado en varias áreas de la industria. En 1780 Scheel lo aisló por primera vez de la leche agria y en 1881, en Littleton comienza su producción a escala industrial [17].

El ácido láctico presenta actividad óptica, debido a su carbono asimétrico. Existen dos isómeros ópticos, el D(-) láctico y L(+) láctico. A diferencia del isómero D(-), la configuración L(+) puede ser metabolizada por el organismo humano.



*Figura 1 Configuración L y D del ácido láctico.*

Los dos isómeros del ácido láctico son incoloros y solubles en agua. Ambos pueden ser polimerizados y se pueden producir polímeros con diferentes propiedades dependiendo de la composición isomérica [17].

#### Importancia industrial del ácido láctico

Los usos del AcLac son múltiples; pueden ser utilizados en la industria alimenticia, química, farmacéutica, del plástico, textil, en la agricultura, entre otros. Se usa como acidulante, como conservador, como agente amortiguador de pH, tiene un amplio uso como reactivo para la producción de fármacos y solventes biodegradables, en las curtiembres es utilizado para remojar los cueros y desencalarlos, en la industria textil ayuda en el teñido e impresión y en la industria de plásticos es utilizado como precursor del ácido poliláctico (PLA), un polímero biodegradable con interesantes usos en la industria y la medicina; la producción de PLA es considerada la principal aplicación del ácido láctico y la causa por la cual ha aumentado considerablemente su demanda[16].

Las especificaciones de la pureza del AcLac dependen del uso, como gran parte de la producción de este compuesto es directamente usado en productos de consumo humano, como alimentos o en la producción de fármacos, la pureza requerida es muy alta, y recientemente se ha incrementado el interés en obtener ácido láctico con una pureza muy elevada para la producción de PLA [6,16].

#### Producción industrial del ácido láctico.

El AcLac puede ser obtenido por vía química ó biotecnológica. La producción química, se lleva a cabo con la reacción de acetaldehído y ácido cianhídrico (HCN) para producir lactonitrilo, el cual puede ser hidrolizado a ácido láctico. Otro tipo de método para producir AcLac es la reacción a alta presión de acetaldehído con monóxido de carbono y agua en presencia de ácido sulfúrico como catalizador. La síntesis química tiene la desventaja de que el ácido láctico obtenido, es una mezcla racémica de D y L por lo que el 90% del ácido láctico producido en el mundo es elaborado por vía biotecnológica [16].

En la producción biotecnológica de AcLac con bacterias o con hongos, se utilizan como sustratos, sacarosa, lactosa y dextrosa proveniente de azúcar de caña, remolacha azucarera, de almidón hidrolizado y de lactosuero; la sacarosa refinada y glucosa son los más usados, pero ya que estos sustratos son de alto costo, se han buscado otras materias primas para disminuir los costos de producción. Los desechos agrícolas y porciones comestibles de granos y tubérculos también pueden servir como materia prima para la producción de AcLac, ya que contienen materiales celulósicos, licores sulfúricos, granos dañados y sustratos amiláceos. Sin embargo, la producción de ácido láctico de éstas fuentes renovables requiere de los siguientes pasos: i) hidrólisis del sustrato hasta azúcares fermentables; ii) fermentación de azúcares a ácido láctico; iii) separación de biomasa y partículas sólidas del medio de fermentación; iv) purificación del ácido láctico obtenido (Serna-Cock 2005).

## Purificación

La purificación de AcLac obtenido por medios de fermentación es difícil debido a la alta afinidad del ácido por el agua y a su baja volatilidad. En la mayoría de los procesos, el AcLac se recupera como lactato de calcio, los tratamientos de purificación posteriores condicionan la pureza obtenida, entre los que se encuentran: i) tratamiento con carbón activado, ii) purificación con resinas de intercambio iónico, iii) extracción con solventes o esterificación con alcoholes seguido por destilación e hidrólisis.

Ya que la presión de vapor del AcLac es muy baja, una destilación convencional no es aplicable para su purificación, para resolver este inconveniente, la esterificación del ácido con un alcohol y la subsecuente hidrólisis del éster con agua en presencia de un catalizador sólido, han demostrado ser un método efectivo para obtener AcLac con muy alta pureza [18]. Estas dos etapas de proceso se pueden realizar en dos columnas de destilación reactiva (CDR) acopladas. Las ventajas del uso de las CDR's con un catalizador sólido son múltiples; es fácil de separar, no hay corrosión a la columna por parte del catalizador y no genera residuos.

## Actividad química

La hidrólisis de LacEt es una reacción que genera una mezcla cuaternaria no ideal, por lo tanto, es conveniente manejar los datos en términos de actividad química, el cual se define a continuación por medio del potencial químico.

Para un componente en una disolución ideal el potencial químico viene dado por:

$$\mu_i^{id} = \mu_i^o + RT \ln x_i \quad (1)$$

Despejando  $x_i$ :

$$x_i = e^{[(\mu_i - \mu_i^o)/RT]} \quad (2)$$

La actividad del componente i en una solución real se define como:

$$a_i = e^{[(\mu_i - \mu_i^o)/RT]} \quad (3)$$

El coeficiente de actividad  $\gamma_i$  mide el grado de desviación del comportamiento de la sustancia  $i$  con respecto del comportamiento ideal.

$$\mu_i - \mu_i^{id} = \mu_i^o + RT \ln a_i - (\mu_i^o + RT \ln x_i) = RT \ln \left( \frac{a_i}{x_i} \right) \quad (4)$$

Siendo  $\gamma_i = \frac{a_i}{x_i}$  el coeficiente de actividad.

Tanto la actividad como el coeficiente de actividad dependen de las mismas variables que el potencial químico (temperatura, presión y composición).

Existen varios métodos para determinar el coeficiente de actividad de un componente, sin embargo, algunos métodos se ajustan de una mejor manera a determinadas condiciones que otros métodos. A continuación, se muestra un diagrama obtenido del libro “Processes analysis and simulation in chemical engineering” (Gil et al., 2016), para la elección del modelo indicado.

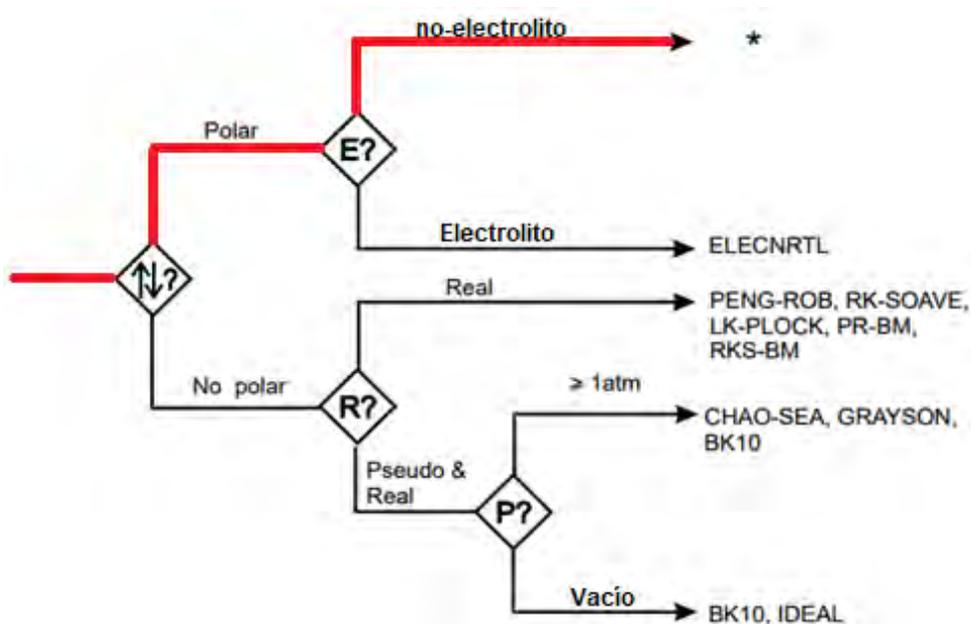


Figura 2 Diagrama de flujo para la elección de un modelo termodinámico.

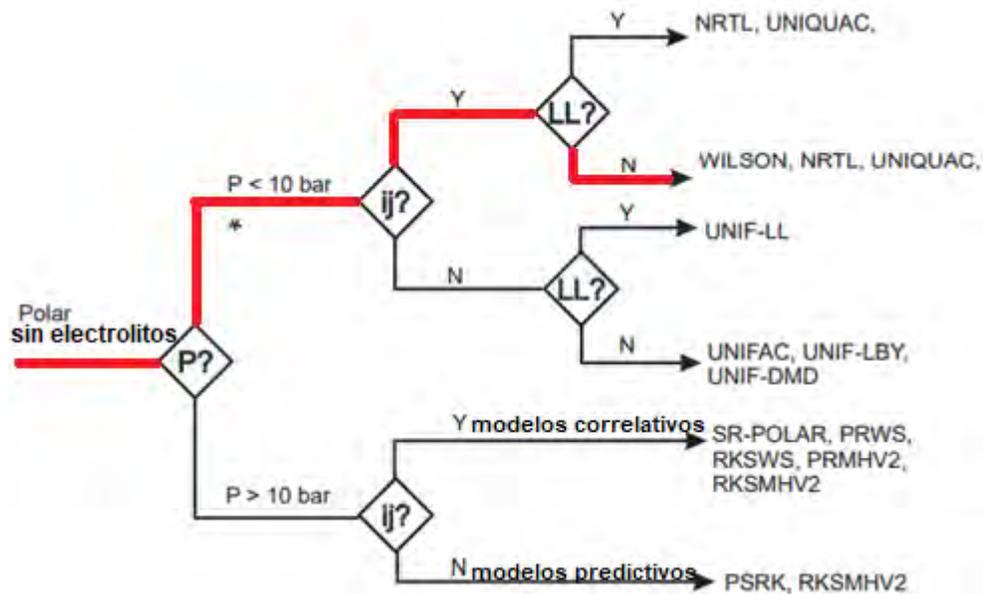


Figura 3 Continuación del diagrama de flujo para la elección de un modelo termodinámico.

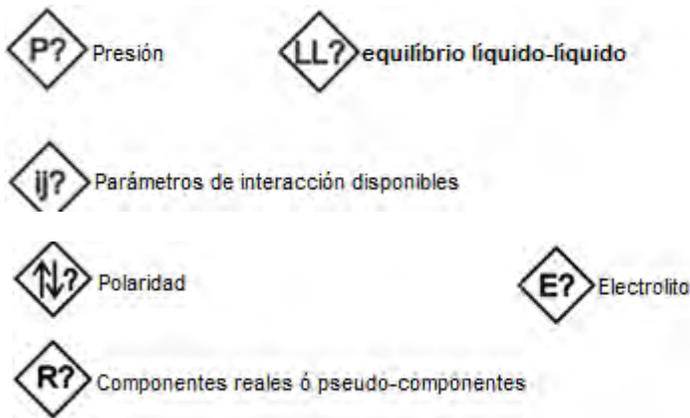


Figura 4. Simbología del diagrama de flujo para la elección de un modelo termodinámico.

En el caso de la reacción de hidrólisis de LacEt las moléculas involucradas son polares, es una solución no electrolítica, la reacción se lleva a cabo a presión atmosférica y se cuentan con los parámetros de interacción binaria [14], los modelos que mejor se ajustan a estas condiciones son Wilson, NRTL y UNIQUAC.

## UNIQUAC

UNIQUAC es un acrónimo de la expresión en inglés “UNIversal QUAsi-Chemical”, éste modelo fue desarrollado por Abrams y Prausnitz en 1975. En el modelo UNIQUAC cada molécula es caracterizada por dos parámetros experimentales: el parámetro de volumen,  $r$ , y el parámetro superficial,  $q$ . En el modelo UNIQUAC los coeficientes de actividad del componente  $i$  son descritos por una contribución combinatorial y una residual:

$$\ln\gamma_i = \ln\gamma_i^C + \ln\gamma_i^R \quad (5)$$

El término combinatorial representa la influencia de los parámetros estructurales como el tamaño (parámetro  $r$ ) y la forma (parámetro  $q$ ) y, se calcula usando los parámetros del componente puro.

$$\ln\gamma_i^C = (1 - V_i + \ln V_i) - \frac{z}{2} q_i \left( 1 - \frac{V_i}{F_i} + \ln \frac{V_i}{F_i} \right) \quad (6)$$

Donde  $V_i$  es la fracción volumen por fracción mol de mezcla para el componente  $i$ :

$$V_i = \frac{x_i r_i}{\sum_j x_j r_j} \quad (7)$$

$F_i$  es la fracción área superficial por fracción mol de la mezcla para el componente  $i$ :

$$F_i = \frac{x_i q_i}{\sum_j x_j q_j} \quad (8)$$

$z$  es el número de coordinación, que es el número de moléculas que interactúan alrededor de una molécula central, este número es frecuentemente redondeado a 10.

El término residual considera la energía de interacción entre las moléculas, el cual es determinado por la energía de interacción binaria de las moléculas (parámetro  $\tau$ ).

$$\ln\gamma_i^R = q_i \left( 1 - \ln \frac{\sum_j q_j x_j \tau_{ji}}{\sum_j q_j x_j} - \sum_j \frac{q_j x_j \tau_{ij}}{\sum_k q_k x_k \tau_{kj}} \right) \quad (9)$$

$$\text{Con } \tau_{ij} = e^{-\frac{\Delta u_{ij}}{RT}} \quad (10)$$

$\Delta u_{ij}$  es el coeficiente de interacción binario:

$$\Delta u_{ij} = u_{ij} - u_{ii} \quad \text{y} \quad \Delta u_{ji} = u_{ji} - u_{jj} \quad (11)$$

$\Delta U_{ij}/\Delta U_{ji}$	Etanol	Lactato de etilo	Agua	Ácido láctico
Etanol	0	-152.319	78.3831	-35.008
Lactato de etilo	264.99	0	207.789	-20.986
Agua	53.473	-13.093	0	-99.183
Ácido láctico	33.741	219.89	213.19	0
Parámetro "r" UNIQUAC	1.972	3.928	1.4	2.88
Parámetro "q" UNIQUAC	2.10547	4.4555	0.92	3.1648

*Tabla 1 Los parámetros "r" y "q" fueron obtenidos de la base de datos ASPEN PURE 24, los coeficientes de interacción binaria fueron obtenidos de los datos publicados por Pereira, et al. (2008).*

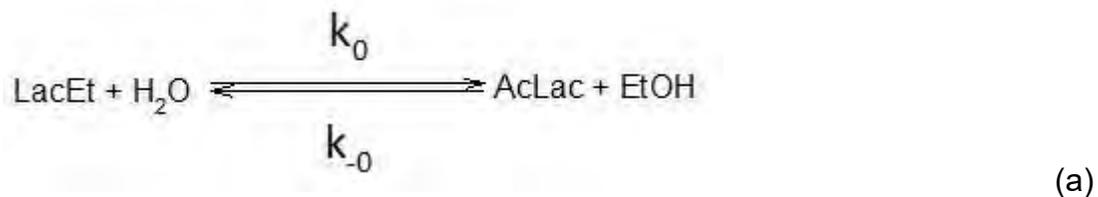
### Modelo cinético

Para el diseño de las CDR's el estudio cinético de la reacción es una parte crucial del proceso. Para sistemas heterogéneos, el estudio de la cinética es más complejo que para los sistemas homogéneos, ya que hay más fenómenos que considerar. Para una reacción catalizada por un sólido existen 5 pasos en serie entre la transferencia de masa y reacción:

- Difusión de los reactantes a la superficie externa y a los poros del catalizador.
- Adsorción de uno o dos de los reactantes en sitios activos.
- Reacción en la superficie entre especies adsorbidas o entre las especies de la superficie y el reactante en la fase líquida.
- Desorción de los productos
- Difusión de los productos fuera de los poros al líquido.

Las moléculas reactantes, pueden o no ser adsorbidas sobre la superficie del catalizador, en caso de que ambas especies se adsorban, el mecanismo corresponde al modelo LH, en caso de que solo una molécula se adsorba, el mecanismo corresponde al modelo ER; en ambos modelos, los fenómenos de transporte de masa fuera y dentro del catalizador son despreciados y únicamente se toman en cuenta los fenómenos de adsorción y la reacción.

La reacción global es la siguiente:

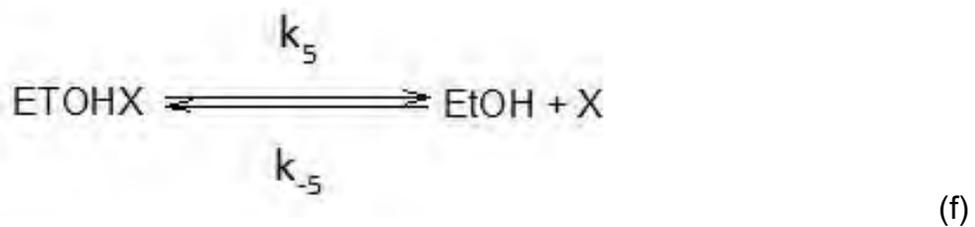
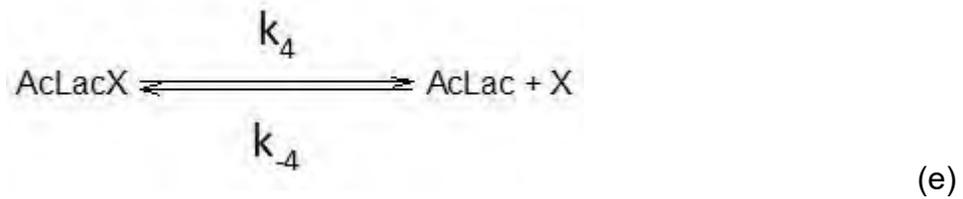
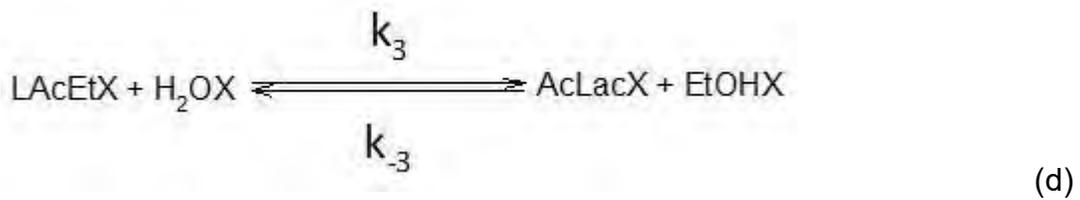
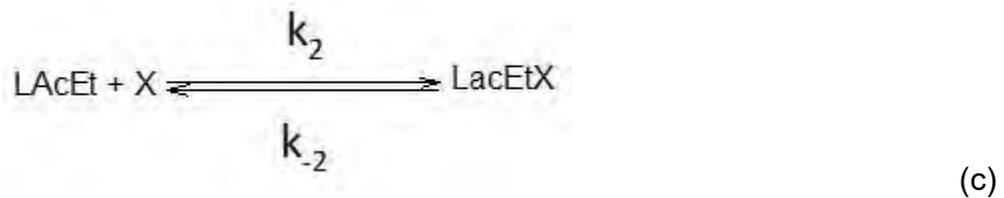
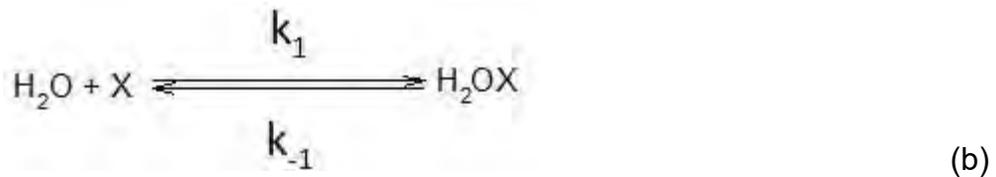


La actividad de sitios activos totales del catalizador está dada por la siguiente ecuación:

$$a_{X_{tot}} = a_X + a_{LacEtX} + a_{H_2OX} + a_{EtOHX} + a_{AcLacX} \quad (12)$$

En el desarrollo de los modelos, la ecuación de velocidad se deriva en primer lugar en términos de actividad superficial de especies adsorbidas y sitios vacíos. Después, estas actividades de superficie se relacionan con la actividad de las especies, las cuales son medibles.

El mecanismo de reacción según el modelo LH involucra la adsorción de ambas moléculas reactantes (b y c), la reacción de las moléculas adsorbidas (d) y la desorción de los productos (e y f):



Como la reacción en la superficie (d) se lleva a cabo de forma más lenta que las demás etapas, entonces (d) es la etapa determinante de la rapidez, por lo tanto, la rapidez de la reacción superficial está dada por:

$$r = k_3 a_{\text{H}_2\text{OX}} a_{\text{LacEtX}} - k_{-3} a_{\text{AcLacX}} a_{\text{EtOHX}} \quad (13)$$

Sin embargo, las actividades de las especies adsorbidas en la superficie del catalizador no son valores medibles, por lo tanto, es conveniente relacionarlas con otras magnitudes medibles.

$$K_{H_2O} = \frac{a_{H_2O} a_X}{a_{H_2O} a_X} = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad (14)$$

$$K_{LacEt} = \frac{a_{LacEt} a_X}{a_{LacEt} a_X} = \frac{k_2}{k_{-2}} \quad (15)$$

$$K_{AcLac} = \frac{a_{AcLac} a_X}{a_{AcLac} a_X} = \frac{k_{-4}}{k_4} \quad (16)$$

$$K_{EtOH} = \frac{a_{EtOH} a_X}{a_{EtOH} a_X} = \frac{k_{-5}}{k_5} \quad (17)$$

Sustituyendo 14, 15, 16 y 17 en 13 se obtiene:

$$r = k_3 K_{H_2O} a_{H_2O} a_X K_{LacEt} a_{LacEt} a_X - k_{-3} K_{AcLac} a_{AcLac} a_X K_{EtOH} a_{EtOH} \quad (18)$$

La ec.18 se puede escribir como:

$$r = k_3 K_{H_2O} K_{LacEt} \left( a_{H_2O} a_{LacEt} - \frac{a_{AcLac} a_{EtOH} K_4 K_5}{K_1 K_2 K_3} \right) a_X^2 \quad (19)$$

$$\text{Donde } K_3 = \frac{k_3}{k_{-3}} \quad (20)$$

Sustituyendo 14, 15, 16 y 17 en 12:

$$a_{X_{tot}} = a_X + K_{H_2O} a_{H_2O} a_X + K_{LacEt} a_{LacEt} a_X + K_{AcLac} a_{AcLac} a_X + K_{EtOH} a_{EtOH} a_X \quad (21)$$

Si se despeja  $a_X$  de la ecuación anterior, se obtiene:

$$a_X = \frac{a_{X_{tot}}}{1 + K_{H_2O} a_{H_2O} + K_{LacEt} a_{LacEt} + K_{AcLac} a_{AcLac} + K_{EtOH} a_{EtOH}} \quad (22)$$

La ecuación 19 puede ser escrita como:

$$r = k_3 K_{H_2O} K_{LacEt} \left( a_{H_2O} a_{LacEt} - \frac{a_{AcLac} a_{EtOH}}{K_0} \right) a_X^2 \quad (23)$$

$$\text{Donde } K_0 = \frac{K_{H_2O}K_{LacEt}K_3}{K_{AcLac}K_{EtOH}}$$

Si se sustituye la ec.22 en la ec.23 se obtiene la versión final del modelo LH:

$$r = \frac{k \left( a_{H_2O} a_{LacEt} - \frac{a_{AcLac} a_{EtOH}}{K_0} \right)}{\left( 1 + K_{H_2O} a_{H_2O} + K_{LacEt} a_{LacEt} + K_{AcLac} a_{AcLac} + K_{EtOH} a_{EtOH} \right)^2} \quad (24)$$

$$r = \frac{1}{m_{cat}} \frac{dn_{AcLac}}{dt}$$

Donde  $m_{cat}$  es la masa del catalizador,  $n_{AcLac}$  es la cantidad de AcLac,

$$\text{y } k = k_3 K_{H_2O} K_{LacEt} a_{X_{tot}}^2 \quad .$$

El mecanismo del modelo ER predice que la reacción se lleva a cabo cuando una molécula reactante se encuentra adsorbida en la superficie del catalizador, mientras que la otra reacciona estando en el seno del líquido, el modelo PH desprecia el efecto de los fenómenos de adsorción, es por este motivo que modelos ER y PH se desarrollan de la misma forma que el modelo LH hasta la ec.19, donde el término que hace referencia a la actividad de sitios activos vacíos " $a_X$ " posee un exponente igual a 1 para el modelo ER y 0 para el modelo PH.

En el presente trabajo, para reducir el número de parámetros a optimizar solo los componentes que se adsorben con mayor fuerza en el catalizador fueron tomados en cuenta para el cálculo de las constantes de adsorción. Se consideró que las moléculas más polares, agua y etanol, presentan la mayor fuerza de adsorción en el catalizador DOWEX-50, las adsorciones del lactato de etilo y el ácido láctico, fueron despreciadas.

Los modelos que cumplen con las consideraciones anteriores fueron usados para la obtención de los parámetros mostrados en la tabla 3; son los siguientes:

Para el modelo PH:

$$r = \frac{1}{m_{cat}} \frac{dn_{AcLac}}{dt} = k \left( a_{H_2O} a_{LacEt} - \frac{a_{AcLac} a_{EtOH}}{K_0} \right) \quad (25)$$

Para el modelo ER:

$$r = \frac{1}{m_{cat}} \frac{dn_{AcLac}}{dt} = \frac{k \left( a_{H_2O} a_{LacEt} - \frac{a_{AcLac} a_{EtOH}}{K_0} \right)}{(1 + K_{H_2O} a_{H_2O} + K_{EtOH} a_{EtOH})} \quad (26)$$

Para el modelo LH:

$$r = \frac{1}{m_{cat}} \frac{dn_{AcLac}}{dt} = \frac{k \left( a_{H_2O} a_{LacEt} - \frac{a_{AcLac} a_{EtOH}}{K_0} \right)}{(1 + K_{H_2O} a_{H_2O} + K_{EtOH} a_{EtOH})^2} \quad (27)$$

Con el fin de probar que se cuenta con un mecanismo de tal naturaleza, se debe demostrar que la ecuación de rapidez de reacción correspondiente al mecanismo planteado aproxima de forma satisfactoria los datos experimentales. Entonces, para lograr definir un mecanismo de reacción se requiere un programa experimental muy extenso que utilice datos reproducibles muy precisos, lo que constituye un problema muy complicado (Levenspiel, 1972).

### Efecto de la temperatura

La constante de rapidez  $k$ , la constante de equilibrio global  $K_0$ , y las constantes de equilibrio de adsorción  $K_i$  que se encuentran en la ecuación 24 son funciones de la temperatura. Para generar un modelo general que contemple la temperatura del sistema, es necesario introducir nuevas ecuaciones que marquen la dependencia de estas constantes con la temperatura.

En 1889 Svante Arrhenius expresó la relación entre la  $k$  y la temperatura de la siguiente forma:

$$k = k^0 e^{-Ea/RT} \quad (28)$$

Donde  $R$  es la constante de los gases,  $Ea$  es la energía de activación,  $T$  es la temperatura absoluta y  $k^0$  es el factor pre-exponencial.

Combinando la definición de la energía de Gibbs (29), con la ecuación de Nernst (30) se obtiene una expresión que describe las constantes de equilibrio en función de la temperatura (31):

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 + TS^0 \quad (29)$$

$$\Delta G^0 = RT \ln K_{eq} \quad (30)$$

$$\ln K = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (31)$$

Aunque la entalpía y la entropía son funciones de la temperatura, para intervalos de temperatura cortos estas pueden ser consideradas constantes, por lo tanto, las constantes de equilibrio pueden ser estimadas mediante la siguiente expresión:

$$\ln K_0 = A + \frac{B}{T} \quad (32)$$

$$\ln K_i = A_i + \frac{B_i}{T} \quad (33)$$

Donde, según la ecuación 31:  $A = \frac{\Delta S^0}{R}$  y  $B_{(K)} = -\frac{\Delta H^0}{R}$ .

## Cromatografía de gases

La cromatografía puede definirse como una técnica que separa una mezcla de solutos con base en la velocidad de desplazamiento diferencial de los mismos, la cual se establece al ser arrastrados por una fase móvil a través de un lecho cromatográfico que contiene la fase estacionaria.

En la cromatografía de gases la fase móvil es un gas, mientras que la fase estacionaria puede ser: un sólido adsorbente, o un líquido retenido en un soporte sólido (columna empacutada) o impregnando las paredes de una columna capilar (columna abierta). Cabe distinguir por tanto dos tipos generales de cromatografía de gases:

- Cromatografía gas – sólido (CGS) (Cromatografía de adsorción)
- Cromatografía gas – líquido (CGL) (Cromatografía de partición)

El fundamento de las separaciones mediante cromatografía de gases se encuentra en las diferencias de volatilidad de los compuestos de la mezcla y en su capacidad para ser adsorbidos por el sólido activo, siendo entonces la temperatura, la presión y la polaridad de la molécula funciones muy importantes del tiempo de retención de la sustancia.

A la gráfica resultante que representa la respuesta del detector del CG en función del tiempo se le denomina cromatograma (fig. 8); en él se muestran curvas representativas de la respuesta del detector en función de la cantidad de una sustancia.

Como en el caso del Detector de Ionización de Flama (FID, por sus siglas en inglés), la respuesta dependerá de la naturaleza del analito, es conveniente medir un factor respuesta empírico para cada sustancia. Generalmente se usa un patrón interno para hacer dicha medición.

$$\frac{m_i}{m_{std}} = F \left[ \frac{A_i}{A_{std}} \right] \quad (34)$$

## CAPÍTULO 3

### Metodología Experimental

La reacción se realizó a diferentes temperaturas, variando la carga de catalizador y la relación molar de reactivos inicial en un reactor intermitente adiabático con capacidad de 200mL construido en vidrio, la sección de la chaqueta de calentamiento se conectó a un baño de temperatura con recirculación para mantener constante la temperatura de la mezcla de reacción, la agitación se realizó por medio de un motor de revolución variable.

El reactor cuenta con cuatro entradas en la parte superior, los cuales sirvieron:

- 1) medición de temperatura (termómetro)
- 2) entrada de reactivos y resina
- 3) toma de muestra y un cuarto orificio para conectar un condensador de serpentín de vidrio acoplado a un baño frío de temperatura con recirculación que evitó pérdidas de materia por evaporación.

La toma de muestras se realizó por medio de una jeringa de vidrio a diferentes intervalos de tiempo. Con el fin de detener el avance de la reacción en las muestras éstas se diluyeron en acetonitrilo, el cual sirvió además como estándar interno para la cuantificación analítica en el cromatógrafo de gases. En la figura 5 se muestra un esquema del reactor.

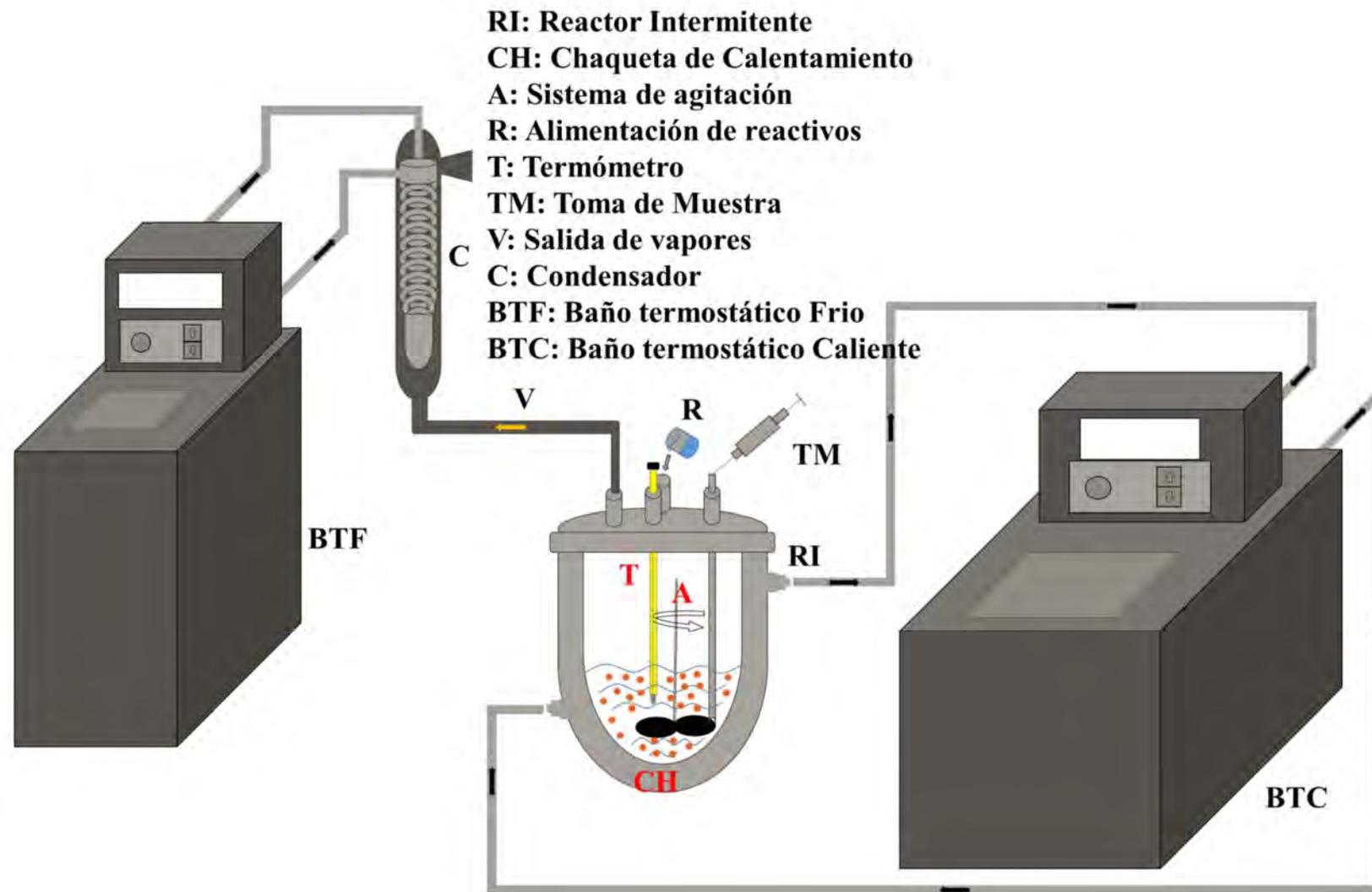


Figura 5 Esquema del reactor experimental.

### Método cromatográfico

El dispositivo usado para la cuantificación de reactantes fue un cromatógrafo de gases (Shimadzu 2010) equipado con un detector de ionización de flama y una columna capilar DB-WAX de 30m de longitud, 0.53mm de diámetro interno y 1µm de espesor del film, la introducción de la muestra se realizó de forma manual. Se utilizó nitrógeno como gas acarreador a una presión de 13.1kPa e hidrogeno (H<sub>2</sub>) y oxígeno (O<sub>2</sub>) como gases de combustión, la temperatura del puerto de inyección y del detector fueron de 230°C y 260°C, respectivamente, En el horno donde se encuentra la columna se utilizó una rampa de calentamiento iniciando con 70°C durante 5 minutos, después se aumentó la temperatura a una tasa de calentamiento de 100K por minuto hasta llegar a una temperatura de 220°C, la cual se mantuvo constante hasta los 17 minutos. Para conocer los tiempos de retención de los componentes de las muestras, se inyectaron estándares de acetonitrilo, etanol, lactato de etilo y ácido láctico diluidos con agua desionizada.

### Curva de calibración

La cuantificación de los productos en las muestras tomadas se realizó con un cromatógrafo de gases, para ello primero se preparó una curva de calibración (figura 9) usando estándares de cada uno de los compuestos involucrados. La toma de muestras se realizó con una jeringa de vidrio y se diluyeron inmediatamente en una cantidad conocida de acetonitrilo, posteriormente se pesó el vial contenedor de la muestra con acetonitrilo para conocer la masa total de muestra tomada.

Para obtener la curva de calibración se realizaron 6 soluciones en viales de vidrio con una cantidad conocida de acetonitrilo y concentraciones variadas de reactivos; se introdujeron 10µl de cada solución preparada por triplicado en el cromatógrafo de gases y se registraron el promedio de las áreas obtenidas.

### Activación de la resina

Para activar la resina (DOWEX-50) primero se hidrató sumergiéndola en agua desionizada durante 5 minutos y se introdujo en una bureta con una barrera de algodón para impedir su drenado fuera de ella. Se colocó otra pequeña porción de algodón en el otro extremo de la bureta y se eluyó a través de ella una solución de ácido clorhídrico 2M a una velocidad de 1 gota por segundo. Después se lavó el lecho eluyendo abundante agua desionizada. Finalmente, la resina se filtró al vacío en un embudo Buchner para su posterior utilización en los experimentos.

### Diseño de experimentos

Las tres variables a manipular fueron la temperatura, la relación molar de reactivos y la carga de catalizador; se trabajaron tres temperaturas dentro del reactor, 60, 70 y 80°C, tres diferentes relaciones molares iniciales de reactivos de agua con respecto a lactato de etilo ( $n_{H_2O}/n_{LacEt}$ ), 6.56, 17.35 y 30.74, y tres diferentes cargas de catalizador 2.5, 5 y 8%p/p. Se realizaron 7 experimentos, como a continuación se muestra la tabla 2.

	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Relación molar inicial <math>n_{H_2O}/n_{LacEt}</math></b>	<b>Catalizador (%p/p)</b>
Experimento 1	60	17.35	2.5
Experimento 2	70	17.35	2.5
Experimento 3	80	17.35	2.5
Experimento 4	80	17.35	5
Experimento 5	80	17.35	8
Experimento 6	80	6.56	5
Experimento 7	80	30.74	5

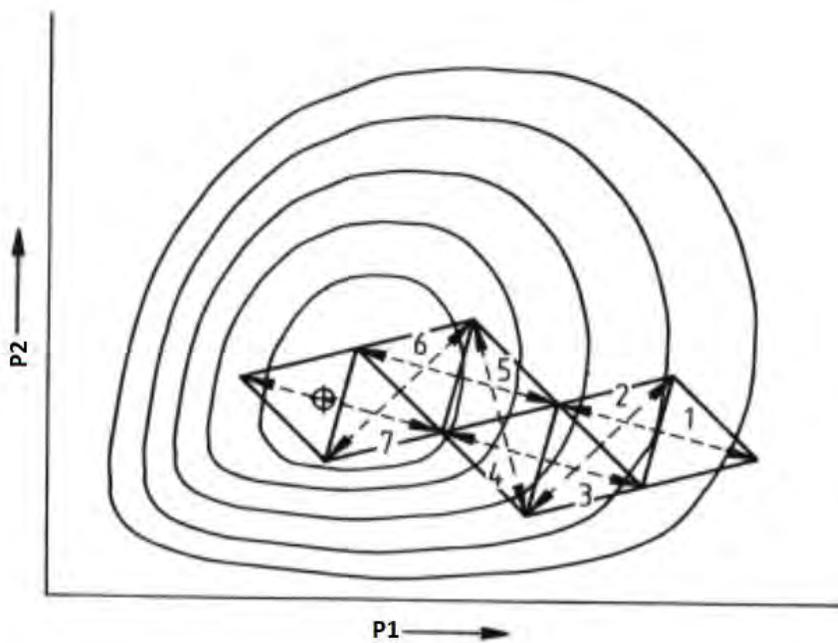
*Tabla 2 Condiciones de los experimentos.*

Cada una de las condiciones se variaron 3 veces manteniendo las otras condiciones constantes, ya que de esta manera es gráficamente perceptible el efecto que tienen sobre la cinética de reacción.

### Método de estimación

Los datos experimentales siempre tienen un grado de error, por lo tanto, la desviación de un parámetro obtenido del ajuste de un experimento con respecto a otro experimento puede llegar a ser muy evidente, con el fin de obtener el valor que más se ajuste a todos los datos es conveniente involucrar a todos los experimentos.

El método Simplex (Nelder-Mead o Amoeba) es un método heurístico que busca los mínimos de una función N-dimensional. El método a partir de un punto inicial, busca en el hiperespacio paramétrico aquellos valores de los parámetros que minimizan la función objetivo (FO). Sus bases son geométricas; a partir del valor inicial y el número de parámetros a optimizar, N, el algoritmo construye un poliedro con N+1 vértices donde se evalúa la función objetivo y se decide que nuevos valores de los parámetros se ajustarán mejor al objetivo prefijado.



*Figura 6 Representación gráfica del método Amoeba en un espacio paramétrico bidimensional. Las flechas representan las reflexiones que presenta el triángulo y las curvas representan la FO.*

La búsqueda de valores se hace mediante la reflexión del poliedro, se mueve uno de los vértices en el hiperespacio y se evalúa la FO, si no genera un resultado

menor que el anterior, entonces se mueve otro vértice, este paso se hace hasta que no sea posible obtener un valor menor; cuando esto sucede, se reduce el tamaño del poliedro y se repite el paso anterior hasta llegar al valor con la precisión deseada.

La función objetivo usada en el presente trabajo está representada como:

$$FO = \frac{\sum_{\text{todas las muestras}} | [a_{AcLac}] \exp^{-[a_{AcLac}]_{calc}} |}{\text{número de muestras}} \quad (35)$$

### Método de integración

Para poder evaluar los parámetros de las ecuaciones 25, 26 y 27 con la FO (ec.35) es necesario integrar las ecuaciones 25, 26 y 27 ya que la FO requiere las actividades de los componentes a un determinado tiempo.

El método implícito de Euler fue usado para resolver la ecuación diferencial, este método consiste en la búsqueda del valor de una función a través de un determinado valor del eje ortogonal cuando es conocido un punto inicial de la curva.

El método calcula la derivada de la curva en el punto  $(t_n + h)$  y desde el punto inicial, se recorre en línea recta hasta el punto  $(t_n + h)$  (usando la pendiente de la recta tangente encontrada) para encontrar un valor aproximado de la función.

Siendo así:

$$y_{(t_n+h)} = y_{t_n} + y'_{(t_n+h)}h \quad (36)$$

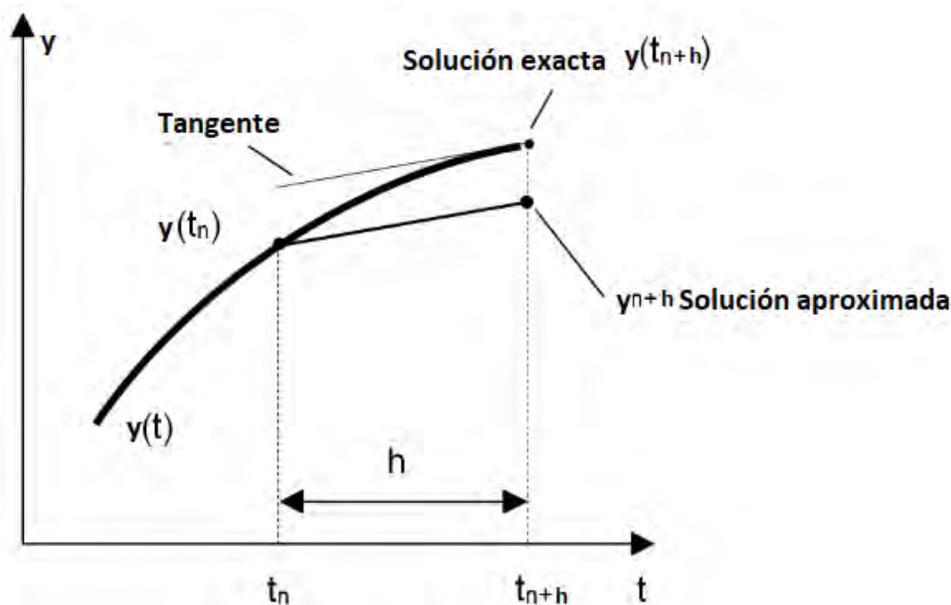


Figura 7: Representación gráfica del método implícito de Euler.

En este caso  $[a_{AcLac}]$  es la función del tiempo y el valor inicial es a  $t=0$  en donde  $[a_{AcLac}]$  también vale 0.

El ajuste de los datos experimentales con los tres modelos propuestos (PH, ER y LH) se realizó con el software ASPEN TECH V7.2, se utilizó el paquete “Aspen Properties” para calcular las propiedades termodinámicas de la mezcla de reacción (coeficientes de actividad) y el paquete “Aspen reaction modeler” para ajustar los datos a los diferentes modelos y encontrar los parámetros  $k^o, E_A, A, B, A_i, B_i$  de las ecuaciones 28, 32 y 33 que describen a las ecuaciones 25, 26 y 27.

La calidad de los ajustes fue evaluada con la desviación estándar relativa (DER) de los valores encontrados con respecto a los datos experimentales:

$$DER = \left( \frac{\sum_{todas\ las\ muestras} |x_{AcLac,exp} - x_{AcLac,calc} / x_{AcLac,exp}|}{n_{muestras}} \right) * 100 \quad (37)$$

## Capítulo 4

### Resultados y Discusión

#### Curvas de calibración

En la Figura 8 se muestra un cromatograma característico de los tres componentes (EtOH, AcLac y LacEt) que se detectan de la mezcla de reacción, así como el pico del estándar interno (Acetonitrilo) usando el método cromatográfico descrito en la metodología.

Los tiempos de retención de las moléculas usando el método cromatográfico descrito en la metodología resultaron ser los siguientes: 4.2min para EtOH, 5.2min para AcNit, 8.9min para LacEt y 15.7min para AcLac.

En la Figura 9 se reportan los datos experimentales de las curvas de calibración de las tres especies y los ajustes lineales (según la ec.34) de cada una de ellas, se observa que los factores respuesta para el EtOH, LacEt y AcLac resultaron ser 1.0689, 0.8282 y 0.1544, respectivamente. En el caso del AcLac, al tener menor respuesta en el detector, existe un intervalo de error más amplio, por lo que el coeficiente de correlación fue menor en comparación con los otros compuestos.

Para el cálculo de la composición de las muestras del sistema de reacción, se utilizaron las igualdades mostradas en la figura 9 usando la ecuación 34 en donde el factor respuesta es la pendiente de las rectas. El proceso para la obtención de las curvas de calibración se encuentra en el apéndice 1.

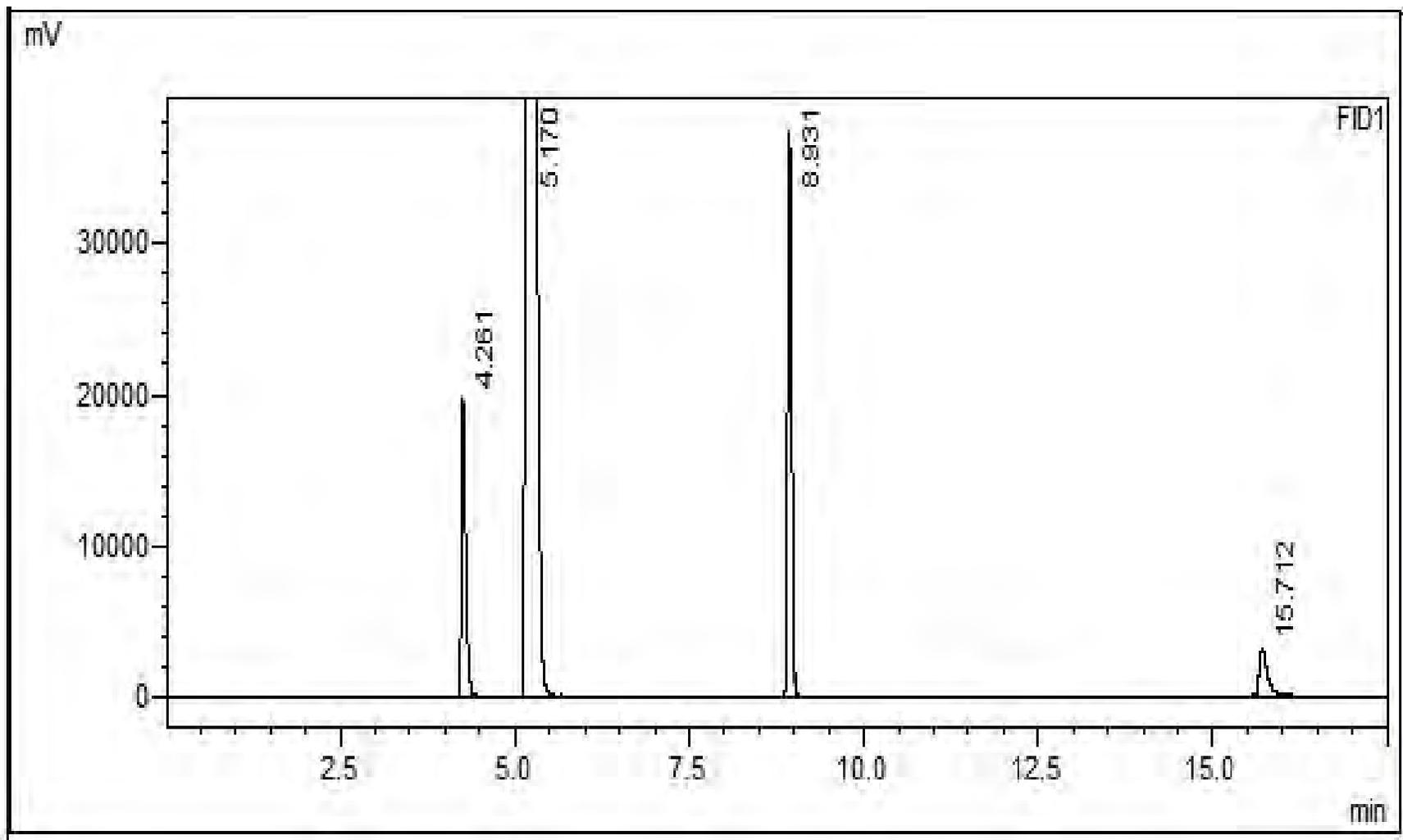


Figura 8: Cromatograma de la separación de los componentes de la mezcla de reacción. Los picos cromatográficos corresponden a EtOH, AcNit, LacEt y AcLac de izquierda a derecha.

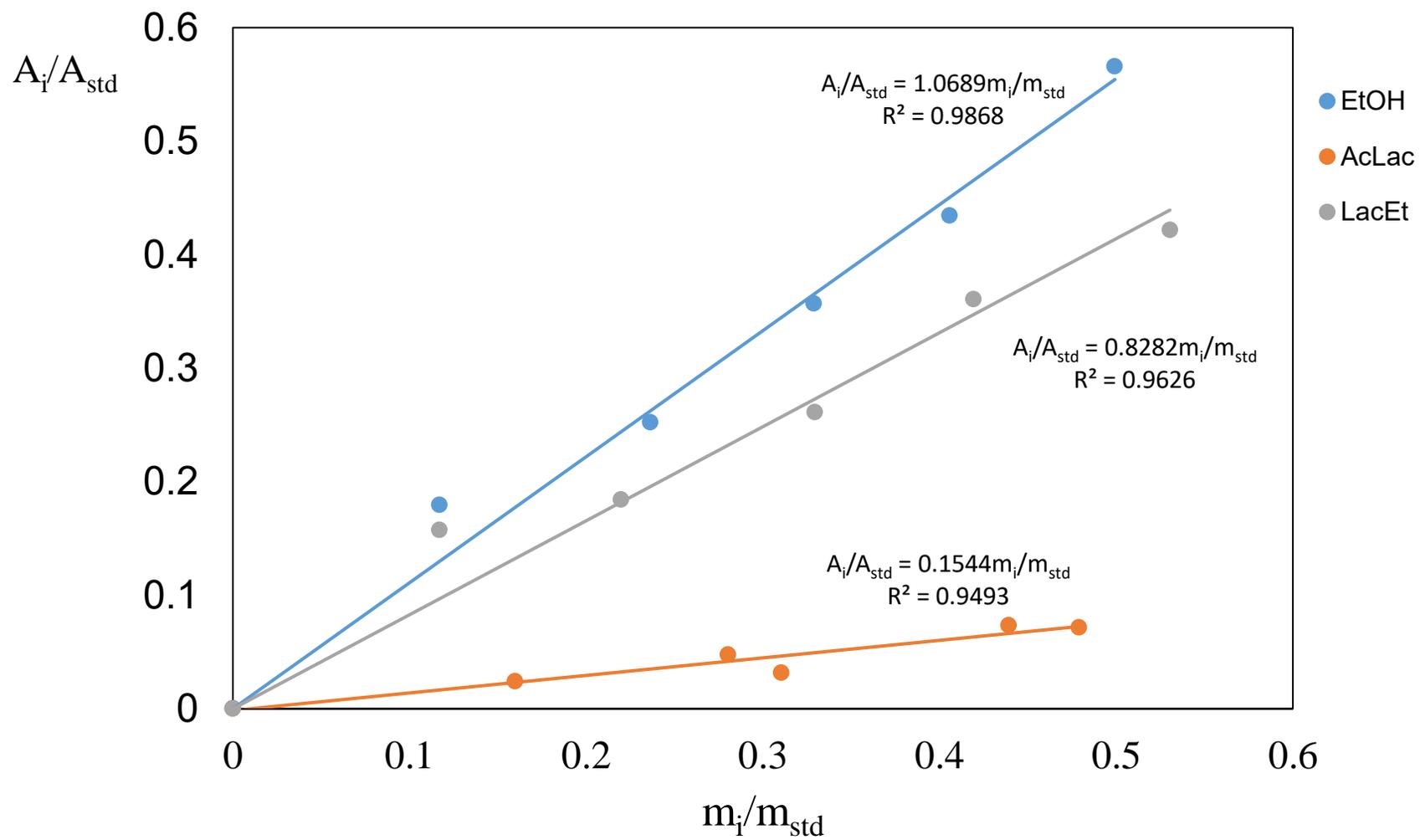


Figura 9 Gráfica de las curvas de calibración.

### Resultados del estudio cinético

En la Figura 10 se muestran las tendencias de las fracciones mol del LacEt, EtOH y AcLac (eje y) en función del tiempo (eje x) para el experimento 6 ( $T=80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $n_{H_2O}/n_{LacEt} = 6.56$  y 2.5% de carga de catalizador) y las aproximaciones de los modelos PH, ER y LH, los experimentos se prolongaron hasta los 300 minutos para asegurar un completo equilibrio de la reacción.

En la Fig. 10 se observa que conforme avanza el tiempo de reacción el LacEt y el agua se van consumiendo mientras que los productos van apareciendo; alrededor de un tiempo de 60 minutos la rapidez de reacción alcanza un estado permanente porque se llega al equilibrio.

Ya que la reacción es estequiometricamente equivalente, los 3 modelos usados estiman la misma cantidad de AcLac y EtOH que se producen, por esta razón solo se muestra una línea para ambos compuestos. La razón por la cual los datos experimentales no presentan esta equivalencia molar es debido a errores de experimentación, sin embargo, los 4 compuestos presentes tienden a ser molarmente equivalentes según la estequiometría de la reacción.

El equipo usado para analizar las muestras no detecta el agua, por esta razón, las cantidades de H<sub>2</sub>O en todos los experimentos fueron estimados con la diferencia de la cantidad inicial de H<sub>2</sub>O menos la cantidad de EtOH producido; Un ejemplo de la obtención de los puntos experimentales correspondientes a la figura 10 se encuentra en el apéndice 2.

El resto de los experimentos mostraron una tendencia similar a la de la figura 10.

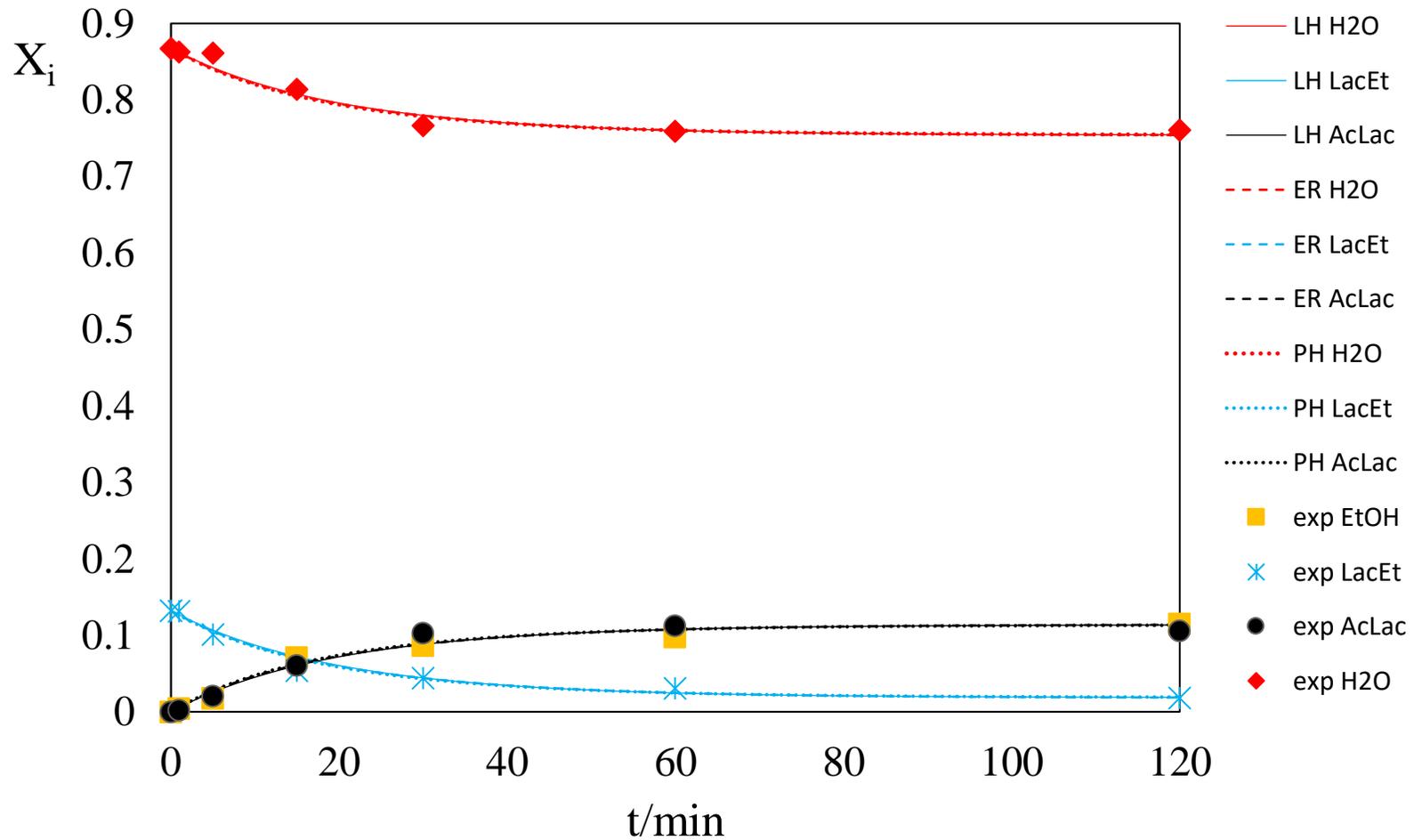


Figura 10. Gráfica de fracción mol vs tiempo para las diferentes especies durante la reacción. La reacción se llevó a cabo a  $80^{\circ}\text{C}$ , relación molar  $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{LacEt}} = 6.56$  y 2.5%p/p de carga de catalizador. Los puntos representan los datos experimentales y las líneas los ajustes logrados con los modelos LH, ER y PH.

En la Tabla 3 se reportan los parámetros encontrados de los tres modelos (PH, ER y LH), los cuales se estimaron a través de ajustar y minimizar el error entre la serie de datos experimentales y las predicciones de los modelos, y resolver la ecuación diferencial (véase método de estimación e integración).

Parámetro	PH	ER	LH
A	1.51795	1.60832	3.45641
B / K	-893.2	-906.95	-1568.02
A <sub>H2O</sub>	-----	2.73929	2.43642
B <sub>H2O</sub> / K	-----	-0.014487	5.7696
A <sub>EtOH</sub>	-----	2.44094	1.40158
B <sub>EtOH</sub> / K	-----	-0.366081	3.13361
$k^{\circ} / \text{mol g}^{-1} \text{s}^{-1}$	33241.45	95507.6	96366.72
$E_A / \text{kJ mol}^{-1}$	60.8078	55.8578	49.5627
$\Delta H / \text{kJ mol}^{-1}$	7.2748	7.3868	12.771
DER	96.76%	97.75%	97.16%

Tabla 3. Parámetros estimados con los modelos PH, ER y LH para la hidrólisis de *LacEt*

Según la tabla 3, se observa que el modelo que generó un mejor ajuste a los datos experimentales fue el modelo PH, con una desviación estándar relativa de 96.76%.

Se observa que las constantes A Y B de la expresión de la constante de equilibrio ( $K_0$ , ec.32), son muy similares para los modelos PH y ER, por consiguiente los valores de la  $K_0$  serán parecidos.

Para observar el efecto que tiene la temperatura sobre la constante de equilibrio se calcularon las entalpías estándar de reacción usando la ecuación 31:

$$\Delta H_r^{\circ} = -B * R$$

Los pequeños valores obtenidos de las entalpías de reacción reflejan que la reacción es ligeramente endotérmica, y la constante de equilibrio no es una fuerte función de la temperatura, estos valores varían con la calculada mediante las entalpías de formación de cada uno de los compuestos (18.988kJ/mol), sin embargo, este valor tiene un alto grado de incertidumbre, debido principalmente a la baja resolución de a la entalpia de formación del lactato de etilo (tabla 4).

	EtOH	AcLac	LacEt	H <sub>2</sub> O
$\Delta H_f^\circ / kJ mol^{-1}$	-234.95	-682.96	-695.084	-241.814
% error	<1	<10	<25	<0.2

*Tabla 4.- Entalpías de formación obtenidas de la base de datos DIPPR 801.*

Los valores de las constantes de adsorción  $A_i$ , y  $B_i$  (ec.33), para el agua y el etanol, para los modelos ER y LH son similares. Aunque el modelo PH genere mejores ajustes, probablemente los modelos ER Y LH proporcionan valores de las constantes más cercanos a los reales, ya que éstos si toman en cuenta la resistencia generada por el fenómeno de adsorción.

Por último, se observa que los valores de las constantes del factor pre-exponencial ( $k^0$ ) y de la energía de activación ( $E_A$ ), para los tres modelos se encuentran en el mismo orden, aunque de la misma forma el modelo que más se desvía de dichos valores es el modelo PH.

Los valores de las constantes para el cálculo de los coeficientes de adsorción del agua son mayores que para los del etanol, esto sugiere que el agua se adsorbe con mayor fuerza a los sitios activos de la resina que el etanol.

Para observar el efecto de la temperatura, la relación molar de reactivos y la masa de catalizador sobre la velocidad de reacción, a continuación, sólo se mostrará la evolución de la formación del AcLac como función de estas variables a través del tiempo.

## Efecto de la temperatura

La figura 11 representa el efecto de la temperatura sobre la fracción molar de AcLac producida y las predicciones de los modelos PH, ER y LH. La rapidez de reacción demuestra ser una fuerte función de la temperatura, esta afirmación se deduce cuando se percibe que a mayores temperaturas:

- i) Las pendientes de la tangente de las curvas al inicio de la reacción son mayores.
- ii) El sistema alcanza en menor tiempo la fracción mol de equilibrio aun cuando se alimentó la misma proporción y cantidad de reactivos.

El efecto que tiene la temperatura en el equilibrio también se puede ver en la figura 11, donde a menores temperaturas, la cantidad de ácido láctico producido a tiempo infinito es ligeramente menor que el producido a mayores temperaturas, sin embargo, la diferencia es muy pequeña.

A continuación, se muestra una tabla con las constantes de equilibrio calculadas con la ecuación 32 usando las constantes estimadas (A y B).

T / °C	$K_0$ PH	$K_0$ ER	$K_0$ LH
60	0.31250819	0.3282344	0.28643643
70	0.33790404	0.35533536	0.32854595
80	0.36375058	0.3829495	0.37393015

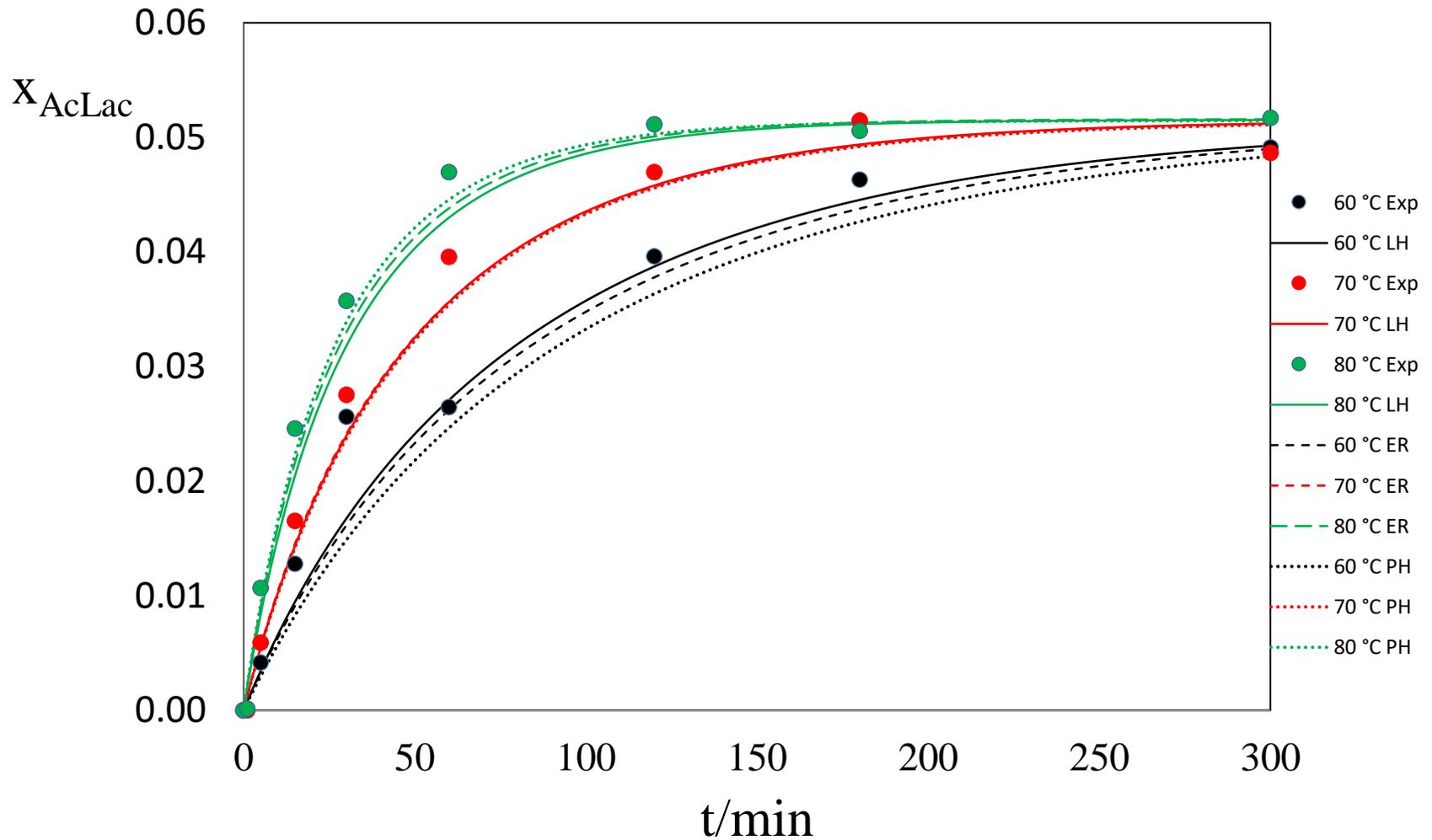


Figura 11. Gráfica de fracción mol de ácido láctico vs tiempo a diferentes temperaturas. Las condiciones experimentales se muestran en la tabla 2 correspondientes a los experimentos 1, 2 y 3. Los puntos representan los datos experimentales y las líneas los ajustes logrados con los modelos PH, ER y LH.

### Efecto de la carga de catalizador

El efecto que tiene la carga de catalizador está representado en la figura 12, en ella se observa que, a mayor cantidad de catalizador, más rápida va a ser la reacción; Esto es un comportamiento esperado, pues entre más cantidad de catalizador exista en el sistema, más sitios activos estarán disponibles para llevar a cabo la reacción.

Asimismo, el efecto que tiene la carga de catalizador en la rapidez de reacción está directamente afectado por el equilibrio de adsorción de las moléculas presentes en el sistema, de esta forma el modelo PH predice que la reacción es más rápida que los modelos ER y LH, pues en este modelo se desprecia la resistencia que la adsorción y la desorción de las moléculas generan sobre la rapidez de reacción.

La desviación de los valores generados por los modelos con respecto a los resultados experimentales es muy evidente en esta gráfica, esto es resultado de que los valores de carga de catalizador usados en estos experimentos fueron muy altos, y, por lo tanto, su efecto no se ve con mucha nitidez de un experimento a otro.

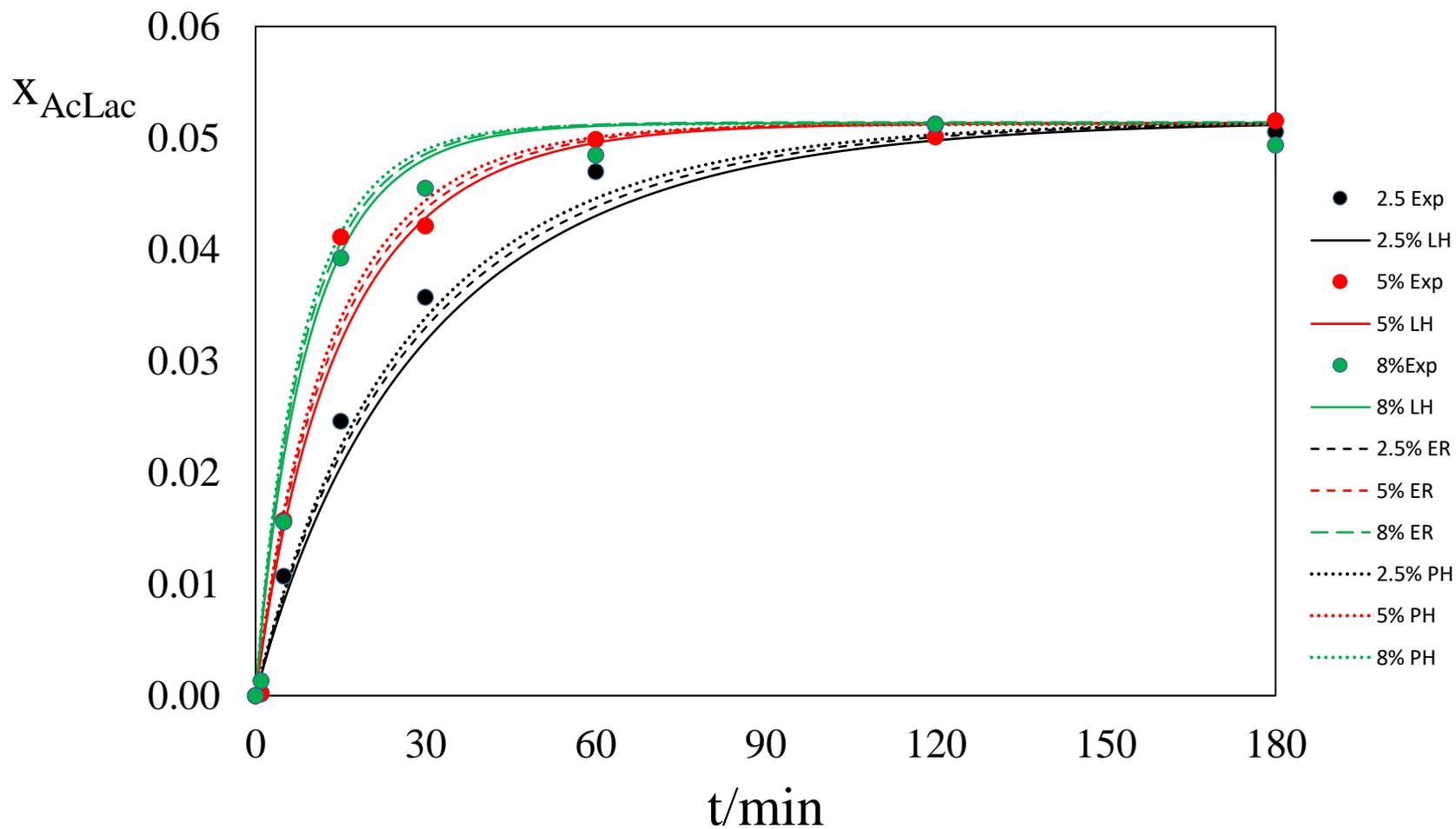


Figura 12. Gráfica de fracción mol de ácido láctico vs tiempo variando la carga de catalizador. Las condiciones experimentales se muestran en la tabla 2 correspondientes a los experimentos 3, 4 y 5. Los puntos representan los datos experimentales y las líneas los ajustes logrados con los modelos PH, ER y LH.

### Efecto de la relación molar inicial

En la figura 13 se puede ver el efecto que la relación molar inicial de reactivos ( $n_{H_2O}/n_{LacEt}$ ) tiene sobre la rapidez de reacción. Se observa que, a una mayor relación molar, se alcanza más rápido el equilibrio, pero la reacción también es más lenta.

Los puntos experimentales de los tres experimentos en donde se varió la relación molar inicial (experimentos 4, 6 y 7) se ajustaron de una buena manera; el experimento que presentó una mayor desviación respecto a los modelos en la figura 13 fue el 6 ( $n_{H_2O}/n_{LacEt} = 6.56$ ), donde se observa que, al llegar al equilibrio, los puntos experimentales caen por debajo o por arriba de las curvas de los modelos PH, ER y LH.

Al usar una relación molar grande, además de hacer más lenta la reacción, se podría dificultar la principal meta de la CDR, la purificación del AcLac, y su recuperación podría ser más costosa, por lo que lo mejor sería optar por usar concentraciones de lactato de etilo más altas.

Todos los resultados experimentales se encuentran en el apéndice 3.

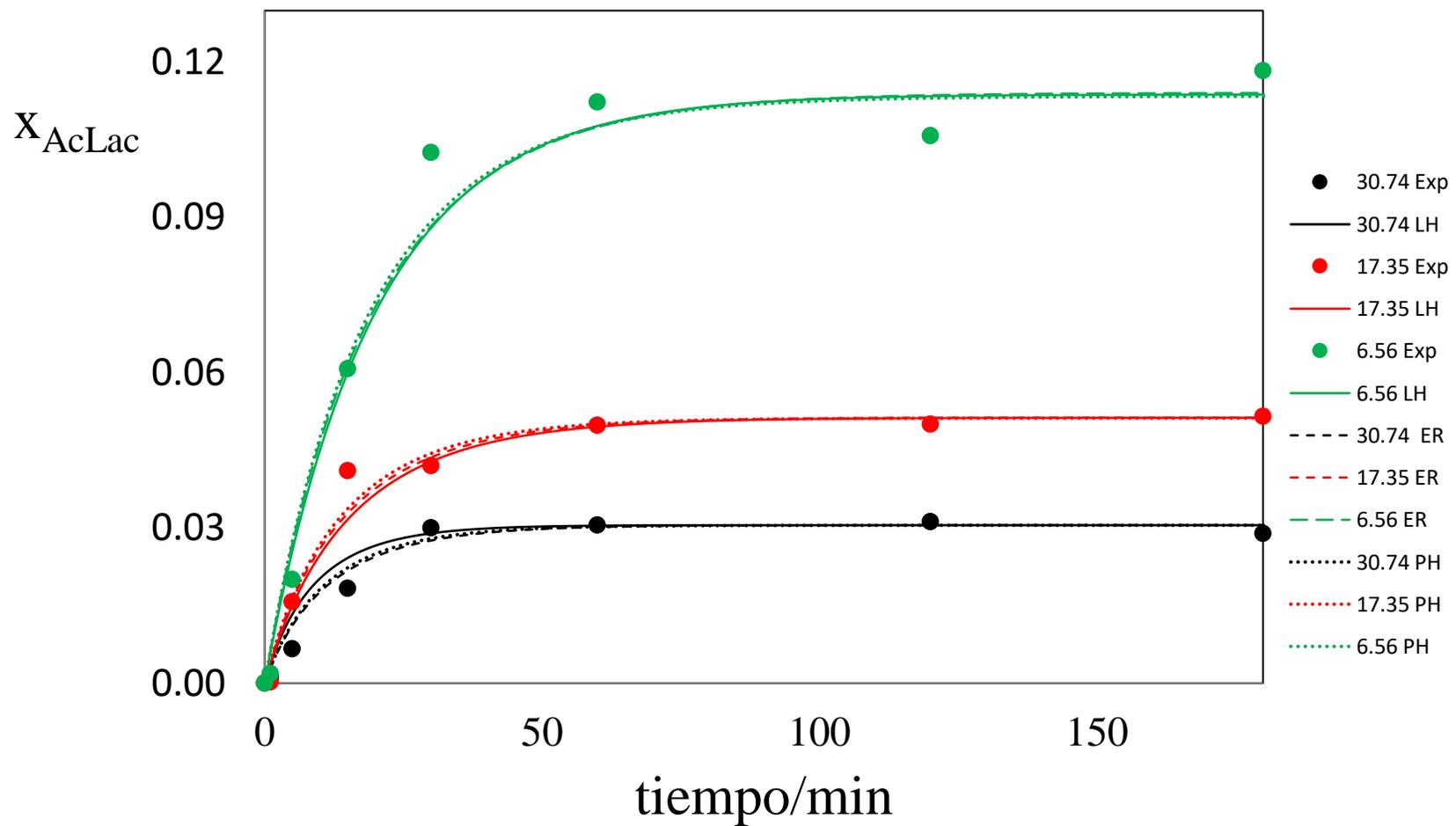


Figura 13. Gráfica de fracción mol de ácido láctico vs tiempo a diferentes relaciones molares iniciales. Las condiciones experimentales se muestran en la tabla 2 correspondientes a los experimentos 4, 6 y 7. Los puntos representan los datos experimentales y las líneas los ajustes logrados con los modelos PH, ER y LH.

## Capítulo 5

### Conclusiones

La cinética de la hidrólisis de lactato de etilo fue evaluada con 3 diferentes modelos (PH, ER y LH); los tres modelos generaron resultados muy similares pero el modelo PH presentó ligeramente menor desviación estándar relativa con respecto a los datos experimentales que los otros modelos (tabla 3). Con base en la figura 11, se concluye que la temperatura tuvo un efecto muy marcado en la rapidez de reacción, al igual que la relación molar inicial (figura 13) y la carga de catalizador (figura 12).

La energía de activación con el modelo que mejor se ajustó a los datos experimentales (PH) fue  $E_A = 60.8078 \text{ kJ/mol}$ , el factor pre-exponencial  $k^o = \frac{33241.45 \text{ mol}}{\text{g min}}$ , y la constante de equilibrio  $K_{eq} = 1.51795 - \frac{893.2}{T}$  (K). Los coeficientes de adsorción fueron depreciados con este modelo.

Como se aprecia en las figuras 11-13, los tres modelos (PH, ER, LH) representaron de buena forma el comportamiento cinético del sistema, por lo tanto, estos modelos pueden ser usados para el diseño de CDR's de hidrólisis para la purificación de ácido láctico.

## Apéndice 1

Se prepararon muestras con diferentes cantidades de reactivos y se registraron las masas de cada componente puro:

Muestra	1	2	3	4	5	6
$M_{acn}/g$	1	1.002	1.0043	1.028	1	0.9978
$M_{EtOH}/g$	0.4993	0.4065	0.3303	0.2429	0.1171	0
$M_{lacet}/g$	0.5304	0.42	0.3308	0.2258	0.1169	0
$M_{aclac}/g$	0	0.3111	0.1605	0.2882	0.4393	0.478
$M_{H_2O}/g$	0	0.1664	0.1857	0.3065	0.3961	0.5233

Se registraron las áreas de los picos cromatográficos de los compuestos en las diferentes muestras por triplicado.

Muestra	Repetición	$A_{ACN}/u^2$	$A_{EtOH}/u^2$	$A_{AcLac}/u^2$	$A_{LacEt}/u^2$
1	1	88834210	48552275	0	40086301
	2	89959454	49892127	0	36654884
	3	99910913	50926417	0	40817925
2	1	85615714	34812558	3733672	27818466
	2	90405787	38366407	3646835	34079838
	3	87456838	37243181	3016355	33082136
3	1	109332719	36356699	2742767	28952838
	2	82294260	29833386	3691446	20628609
	3	77434813	27893490	1964766	20637957
4	1	104226608	26145504	4830863	20086673
	2	103934056	26417388	5071809	18109405
	3	100079439	25194420	4751405	18553424
5	1	98207551	16432836	9045737	16514488
	2	96227626	12594320	7016352	12315471
	3	74779439	17194420	3751405	13553424
6	1	114817075	0	9076223	0
	2	80026270	0	6718797	0
	3	81607333	0	6004072	0
	4	119798537	0	5763970	0

Se registró la razón de la masa del componente i entre la masa de acetonitrilo y la razón del promedio de las áreas del componente i entre el promedio de las áreas del estándar interno (ACN).

Ejemplo para el EtOH de la muestra 2:

$$\frac{m_{EtOH}}{m_{ACN}} = \frac{0.4065g}{1.002g} = 0.40568862$$

$$\frac{A_{EtOH}}{A_{ACN}} = \frac{34812558u^2 + 38366407u^2 + 37243181u^2}{85615714u^2 + 90405787u^2 + 87456838u^2} = 0.41909383$$

Muestra	$\frac{m_{EtOH}}{m_{ACN}}$	$\frac{A_{EtOH}}{A_{ACN}}$	$\frac{m_{AcLac}}{m_{ACN}}$	$\frac{A_{AcLac}}{A_{ACN}}$	$\frac{m_{LacEt}}{m_{ACN}}$	$\frac{A_{LacEt}}{A_{ACN}}$
1	0.4993	0.53594677	0	0	0.5304	0.42180545
2	0.40568862	0.41909383	0.31047904	0.03946003	0.41916168	0.36048671
3	0.32888579	0.34967274	0.1598128	0.0312158	0.32938365	0.26097873
4	0.23628405	0.25226215	0.28035019	0.04754111	0.21964981	0.18410811
5	0.1171	0.17169044	0.4393	0.07359739	0.1169	0.15743344
6	0	0	0.47905392	0.06955992	0	0

Los resultados de la tabla anterior se graficaron y dieron como resultado las curvas de calibración de la figura 9.

## Apéndice 2

A partir de las áreas de los picos cromatográficos y de las curvas de calibración, es posible calcular las fracciones mol de todas las especies.

t/min	m <sub>ACN</sub> /g	A <sub>ACN</sub> <sup>FID</sup> /u <sup>2</sup>	A <sub>LacEt</sub> <sup>FID</sup> /u <sup>2</sup>	A <sub>Ac.Lac</sub> <sup>FID</sup> /u <sup>2</sup>	A <sub>EtOH</sub> <sup>FID</sup> /u <sup>2</sup>
1	1.0359	609119383	255756565	14565342	2352746
5	1.0284	635672102	200624692	163598107	10564472
15	1.0297	1211386716	203026483	935856531	80994805
30	1.0152	1047065241	147088032	1396482900	87092757
60	1.0568	1031878747	105338828	1562512752	100513567
120	1.0209	793941468	45166099	1070060072	85807445
180	1.0427	456989939	14090394	706901538	50558872
300	1.041	456000115	9841234	706901538	50590117

El primer paso es obtener el peso de cada especie usando la ecuación 34 la cuál relaciona la masa con el área del pico:

$$m_i = \frac{F_i \left[ \frac{A_i}{A_{std}} \right]}{m_{std}}$$

Donde el factor respuesta ( $F_i$ ) es la pendiente de las curvas de calibración (figura 9):

$F_{LacEt}$	$F_{AcLac}$	$F_{EtOH}$
0.8282	0.1544	1.0689

Ejemplo: para LacEt a  $t = 1\text{min}$ :

$$m_{LacEt} = \frac{0.8282 \left[ \frac{255756565u^2}{609119383u^2} \right]}{1.0359g} = 335693g$$

t/min	m <sub>EtOH</sub> /g	m <sub>LacEt</sub> /g	m <sub>AcLac</sub> /g	m <sub>H<sub>2</sub>O</sub> /g
1	0.003985583	0.335692597	0.003564082	0.335568414
5	0.01727387	0.254170059	0.038639398	0.33037655
15	0.069406592	0.134801399	0.115841201	0.310007785
30	0.087577746	0.114600684	0.202841852	0.302908137
60	0.098523604	0.080002256	0.221232738	0.298631484
120	0.113159328	0.046150469	0.20383735	0.292913163
180	0.113414463	0.024490201	0.229055229	0.292813479
300	0.113916617	0.017169953	0.229927301	0.292617283

El detector de ionización por flama del cromatógrafo no genera señales para el agua, por lo tanto, la masa aproximada del agua en las muestras se estimó usando las masas de los otros compuestos y la relación molar inicial  $\left(\frac{n_{H_2O,t=0}}{n_{LacEt,t=0}}\right)$  de la siguiente manera:

$$m_{H_2O} = \left[ \left( \frac{m_{LacEt,t=1min}}{M_{LacEt}} \right) \left( \frac{n_{H_2O,t=0}}{n_{LacEt,t=0}} * M_{H_2O} \right) \right] + \left[ \left( \frac{m_{EtOH,t=1}}{M_{EtOH}} \right) * M_{H_2O} \right] \dots$$

$$- \left[ \left( \frac{m_{EtOH,t=t}}{M_{EtOH}} \right) * M_{H_2O} \right]$$

Ejemplo para  $t = 300\text{min}$  y  $\frac{n_{\text{H}_2\text{O},t=0}}{n_{\text{LacEt},t=0}} = \frac{100\text{g}/18\text{gmol}^{-1}}{100.037\text{g}/118.13\text{gmol}^{-1}} = 6.56$ :

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = \left[ \left( \frac{0.3356\text{g}}{118.13\text{g/mol}} \right) (6.56 * 18\text{g/mol}) \right] + \left[ \left( \frac{0.00398\text{g}}{46.07\text{g/mol}} \right) * 18\text{g/mol} \right] \dots$$

$$- \left[ \left( \frac{0.113916\text{g}}{46.07\text{g/mol}} \right) 18\text{g/mol} \right]$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = 0.2926\text{g}$$

Por último, para calcular las fracciones mol, se dividieron los moles del componente  $i$  entre la sumatoria de los moles de todos los componentes:

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n} \quad \text{donde} \quad n_i = \frac{m_i}{M_i}$$

Ejemplo para el cálculo de la fracción mol de AcLac a  $t = 300\text{min}$ :

$$x_{\text{AcLac}} = \frac{\frac{0.2299\text{g}}{90.08\text{g/mol}}}{\frac{0.2926\text{g}}{18\text{g/mol}} + \frac{0.0172\text{g}}{118.13\text{g/mol}} + \frac{0.2299\text{g}}{90.08\text{g/mol}} + \frac{0.1139\text{g}}{46.07\text{g/mol}}} = 0.1191$$

t/min	X <sub>EtOH</sub>	X <sub>LacEt</sub>	X <sub>AcLac</sub>	X <sub>H2O</sub>
1	0.004003216	0.131497341	0.001830858	0.862668584
5	0.017595147	0.100968437	0.020129057	0.861307359
15	0.071210262	0.053937929	0.060784766	0.814067042
30	0.086600189	0.044194711	0.102582311	0.766622789
60	0.097819236	0.030977347	0.1123371	0.758866317
120	0.114870658	0.018270603	0.105825992	0.761032747
180	0.114611926	0.009651876	0.118383565	0.757352634
300	0.115400298	0.006783393	0.119124263	0.758692046

### Apéndice 3

Experimento	t / min	m <sub>ACON</sub> / g	A <sub>ACON</sub>	A <sub>LacEt</sub>	A <sub>AcLac</sub>	A <sub>EtOH</sub>
1	1	1.0218	460112769	87051465	382800	1863275
	5	1.045	405536008	73891698	24864700	1917255
	15	1.0077	420219420	62047188	75910710	4014738
	30	1.132	1781424227	234314147	727749300	40874457
	60	1.0261	1743328679	146820609	659793360	55008639
	120	1.0126	1740490369	75586769	975218767	73086769
	180	1.0123	1885031848	45727730	1235801764	95834577
	300	1.0648	1.89E+09	33453214	1385418654	100962254
2	1	1.0221	1854741218	219486811	138855	3066715
	5	1.0039	1772758339	187684956	91884126	7118614
	15	1.0386	1397604920	112784428	209448902	15611740
	30	1.0043	1741591823	100659051	421350611	31252130
	60	1.0433	1630110341	54042756	588464541	43040926
	120	1.015	1353933322	18380618	563964288	42292120
	180	1.0961	1595857344	16117252	788084108	56957505
	300	1.0044	1.66E+09	12068463	707565152	55452324
3	1	1.0561	997780126	167693104	1677624	1790407
	5	1.0177	1318969332	175330280	172571395	12868274
	15	1.02	950894767	88269508	286984985	20675923
	30	1.0153	1215634761	68504017	529495364	41380656
	60	1.063	1134153398	28025730	680384481	50007177
	120	1.0663	990686812	14515683	649756731	46952071
	180	1.0354	621147992	6514976	390545190	29406452
	300	1.551	668468662	11058456	644236540	46888454
4	1	1.0293	810862838	113831295	2041919	1590833
	5	1.019	1382534738	120832788	227019424	19971631
	15	1.0197	1107289558	47995851	480085063	32075306
	30	1.0177	1096676336	32686218	483850920	40299705
	60	1.0236	686579529	6870155	360662155	28083396
	120	1.0184	1188646994	7921557	623701628	46182612
	180	1.0236	880015908	7046931	478507581	35356166
	300	1.0401	897515934	5903333	498458240	36268541

5	1	1.0224	1118778748	165970811	16566811	3351322
	5	1.0199	906853126	133672614	160524563	8672179
	15	1.0136	1401279411	119376826	621423227	33864354
	30	1.1822	852610756	17104110	501725287	35227229
	60	1.014	683895907	5404757	367552035	27867584
	120	0.9966	1285458644	10606466	720190293	53130397
	180	1.0276	653271242	5424289	362957763	27287335
	300	1	1002254689	6674655	564564125	41854885
6	1	1.0359	609119383	255756565	14565342	2352746
	5	1.0284	635672102	200624692	163598107	10564472
	15	1.0297	1211386716	203026483	935856531	80994805
	30	1.0152	1047065241	147088032	1396482900	87092757
	60	1.0568	1031878747	105338828	1562512752	100513567
	120	1.0209	793941468	45166099	1070060072	85807445
	180	1.0427	456989939	14090394	706901538	50558872
	300	1.041	456000115	9841234	706901538	50590117
7	1	1.167	711383629	79112865	11403657	1254195
	5	1.0068	706349130	65834443	58622541	6271201
	15	1.0613	834206289	53351592	203132743	11330719
	30	1.1475	888836255	19040042	382065061	22342045
	60	1.1053	998717474	18264671	420022682	27587886
	120	1.0513	667348706	4715619	272356588	18536130
	180	1.0294	676663509	1912927	249243378	22047361
	300	1.0002	715568234	1115478	251259854	20895741

Experimento	t / min	m <sub>EtOH</sub> / g	m <sub>LacEt</sub> / g	m <sub>AcLac</sub> / g	m <sub>H<sub>2</sub>O</sub> / g
1	1	0.00423627	0.15334906	0.000125716	0.40694838
	5	0.00483583	0.14440597	0.009059095	0.40671413
	15	0.01013414	0.12135284	0.027678527	0.40464403
	30	0.02166583	0.0962321	0.055720539	0.40013849
	60	0.03286995	0.06797564	0.056949023	0.39576093
	120	0.04432679	0.03551988	0.085435782	0.39128463
	180	0.05368233	0.01984664	0.099992673	0.38762932
	300	0.05358701	0.0137574	0.106216435	0.38766657
2	1	0.00172915	0.09588859	1.13092E-05	0.25446347
	5	0.00427556	0.08734231	0.007971642	0.25346857
	15	0.01149624	0.06435046	0.022278844	0.25064738
	30	0.01909883	0.04766265	0.037194702	0.24767697
	60	0.02705157	0.02631761	0.053424613	0.24456975
	120	0.03289525	0.01107725	0.063362978	0.24228657
	180	0.03480517	0.00763101	0.06956257	0.24154035
	300	0.03555359	0.00599534	0.065530032	0.24124793
3	1	0.00181614	0.13179852	0.000245811	0.34975911
	5	0.01024715	0.10817768	0.019850051	0.34646504
	15	0.02278607	0.07537257	0.045685022	0.34156596
	30	0.03583744	0.04596781	0.066238725	0.33646666
	60	0.0443368	0.0192525	0.087135802	0.33314587
	120	0.04750902	0.01138038	0.094969093	0.33190646
	180	0.04887384	0.00838967	0.093759513	0.33137321
	300	0.04834039	0.00883358	0.095940019	0.33158163
4	1	0.00203738	0.11295554	0.000377743	0.29975472
	5	0.01515306	0.07103457	0.024880556	0.2946303
	15	0.03036507	0.03520508	0.065649567	0.28868682
	30	0.03859586	0.02425502	0.066936133	0.28547097
	60	0.04271354	0.00809619	0.079236766	0.28386215
	120	0.04077972	0.00541969	0.079552327	0.28461771
	180	0.04195478	0.0064791	0.08201916	0.2841586
	300	0.04152885	0.00523739	0.082443954	0.28432502
5	1	0.00313176	0.12017161	0.002236254	0.31890431
	5	0.01002238	0.11969696	0.026797498	0.31621208
	15	0.02548523	0.06960876	0.067552812	0.3101706
	30	0.03735716	0.01405381	0.076854893	0.30553212
	60	0.04295448	0.00645481	0.081834827	0.30334519
	120	0.04433035	0.00685689	0.086799169	0.30280762
	180	0.04344908	0.00669207	0.083480636	0.30315194
	300	0.04463804	0.00551551	0.086972605	0.3026874

6	1	0.00398558	0.3356926	0.003564082	0.33556841
	5	0.01727387	0.25417006	0.038639398	0.33037655
	15	0.06940659	0.1348014	0.115841201	0.31000779
	30	0.08757775	0.11460068	0.202841852	0.30290814
	60	0.0985236	0.08000226	0.221232738	0.29863148
	120	0.11315933	0.04615047	0.20383735	0.29291316
	180	0.11341446	0.0244902	0.229055229	0.29281348
	300	0.11391662	0.01716995	0.229927301	0.29261728
7	1	0.00161483	0.07892373	0.002120883	0.36970894
	5	0.00942595	0.07667005	0.012727682	0.36665706
	15	0.0136799	0.04990809	0.035425469	0.364995
	30	0.02341454	0.01546068	0.057837587	0.36119158
	60	0.02671362	0.01370327	0.058748559	0.3599026
	120	0.02824078	0.00556666	0.059938476	0.35930592
	180	0.03383271	0.00227445	0.055247675	0.3571211
	300	0.03120735	0.0012908	0.054204145	0.35814685

Experimento	t / min	$x_{EtOH} / g$	$x_{LacEt} / g$	$x_{AcLac} / g$	$x_{H2O} / g$
1	0	0	0.0543	0	0.9457
	1	0.003831416	0.0540897	5.81506E-05	0.94202074
	5	0.004369404	0.05088551	0.004186255	0.94055883
	15	0.009152278	0.04274155	0.012784245	0.93532193
	30	0.019486718	0.03375525	0.025631177	0.92112685
	60	0.029842871	0.02406871	0.026443424	0.91964499
	120	0.040174901	0.01255504	0.039602094	0.90766797
	180	0.048595466	0.00700663	0.046293752	0.89810415
	300	0.048473706	0.00485335	0.049139222	0.89753373
2	0	0	0.054319	0	0.945681
	1	0.002504511	0.05416442	8.37744E-06	0.94332269
	5	0.006186109	0.0492842	0.005898786	0.9386309
	15	0.016673178	0.03639757	0.016525143	0.93040411
	30	0.027654418	0.02691497	0.0275441	0.91788651
	60	0.039171046	0.014862	0.039564339	0.90640262
	120	0.047692226	0.00626332	0.046982897	0.89906156
	180	0.050327983	0.00430334	0.051443581	0.89392509
	300	0.051611713	0.00339419	0.048651363	0.89634273

3	0	0	0.0544983	0	0.9455017
	1	0.001914684	0.0541897	0.000132538	0.94376307
	5	0.010793902	0.04443971	0.010693676	0.93407271
	15	0.02399127	0.03094961	0.024600705	0.92045841
	30	0.037770968	0.01889439	0.035704501	0.90763014
	60	0.046715667	0.00791122	0.046955306	0.89841781
	120	0.05000876	0.00467181	0.051126042	0.89419339
	180	0.051542237	0.00345056	0.050569887	0.89443731
	300	0.050910492	0.00362821	0.05167575	0.89378555
4	0	0	0.054238	0	0.945762
	1	0.0025045	0.05415198	0.000237484	0.94310604
	5	0.01871509	0.03421522	0.015715979	0.93135371
	15	0.037187113	0.01681441	0.04111875	0.90487973
	30	0.047477135	0.01163599	0.042110875	0.898776
	60	0.05254304	0.00388408	0.049850119	0.89372276
	120	0.050218714	0.00260288	0.050103034	0.89707537
	180	0.051559413	0.00310527	0.051550357	0.89378496
	300	0.051052728	0.00251097	0.051834355	0.89460194
5	0	0	0.0542916	0	0.9457084
	1	0.00361068	0.05403321	0.001318596	0.94103752
	5	0.011392485	0.05306264	0.01557872	0.91996616
	15	0.028926122	0.03081226	0.039213441	0.90104817
	30	0.043230605	0.00634263	0.045486118	0.90494065
	60	0.049731941	0.00291453	0.048456827	0.8988967
	120	0.05116521	0.00308645	0.051236448	0.8945119
	180	0.050250227	0.00301839	0.049377949	0.89735343
	300	0.051546188	0.00248391	0.051364579	0.89460532

6	0	0	0.13226	0	0.86774
	1	0.004003216	0.13149734	0.001830858	0.86266858
	5	0.017595147	0.10096844	0.020129057	0.86130736
	15	0.071210262	0.05393793	0.060784766	0.81406704
	30	0.086600189	0.04419471	0.102582311	0.76662279
	60	0.097819236	0.03097735	0.1123371	0.75886632
	120	0.114870658	0.0182706	0.105825992	0.76103275
	180	0.114611926	0.00965188	0.118383565	0.75735263
	300	0.115400298	0.00678339	0.119124263	0.75869205
7	0	0	0.0315034	0	0.9684966
	1	0.001648244	0.03141664	0.001107135	0.96582798
	5	0.009576546	0.03037858	0.006613371	0.9534315
	15	0.013881938	0.01975132	0.01838538	0.94798136
	30	0.023807986	0.00613089	0.03007718	0.93998394
	60	0.027168566	0.00543521	0.03055773	0.93683849
	120	0.028796849	0.00221371	0.031258191	0.93773125
	180	0.034628935	0.0009079	0.028920527	0.93554264
	300	0.031971814	0.00051574	0.028400936	0.93911152

## Referencias

1. Shao-tong Jiang, Mo Liu, Li-Jun Pan. (2010). Kinetic study for hydrolysis of methyl lactate catalyzed by cation-exchange resin. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 41, 190-194.
2. Patricia Delgado, María Teresa Sanz, Sagrario Beltrán (2007). Kinetic study for esterification of lactic acid with ethanol and hydrolysis of ethyl lactate using an ion-exchange resin catalyst. Chemical Engineering Journal, 126, 111-118.
3. Maria Teresa Sanz, Ruth Murga, Sagrario Beltrán,\* and Jose Luis Cabezas. (2004). Kinetic Study for the Reactive System of Lactic Acid Esterification with Methanol: Methyl Lactate Hydrolysis Reaction. Ind. Eng. Chem. Res., 43, 2049-2053.
4. Danner, H; Madzingaidzo, L; Thomasser, C; Neureiter, M y Braun, R. 2002. Thermophilic production of lactic acid using integrated membrane bioreactor systems coupled with monopolar electrodialysis. Applied Microbiology and Biotechnology. Springer – Verlag 10.1007/s00253-002-0998-4
5. Fabio Andres Castillo Martineza, Eduardo Marcos Balciunasa, José Manuel Salgadob, José Manuel Domínguez Gonzálezb, Attilio Convertic, Ricardo Pinheiro de Souza Oliveira. (Marzo 2013). Lactic acid properties, applications and production: A review. Trends in Food Science & Technology, 30, 70-83.
6. Daniel Bello Gil, G. Michelena Alvarez, Manuel Rendueles de la Vega. (2006). Los polilactatos y los materiales plásticos biodegradables métodos de obtención y aplicaciones del ácido láctico y los polilactatos. Ingeniería Química, 432, 176-184.
7. B.A.N.N. Bamunusingha, E.C.L. De Silva, M.Y. Gunasekera\*. (agosto 2015). Performance of ion exchange resin as solid catalyst for the esterification of acetic acid with ethanol. J.Natn.Sci.Foundation Sri Lanka, 44, 83-93.

8. Mónica Quiroga María Rosa Capeletti Nora Fígoli Ulises Sedran. (8 de febrero de 1999). Catalyst deactivation by acetonitrile in MTBE synthesis. Applied Catalysis A: General, 177, 37-42. 24/10/2017, De sciencedirect.com  
Base de datos
9. Chakrabarti, Animesh & Sharma, M.M.. (1993). Cationic Ion Exchange Resins as Catalyst. Reactive Polymers. 20. 1-45. 10.1016/0923-1137(93)90064-M.
10. Octave Levenspiel. (2004). Reacciones catalizadas por solidos. En Ingeniería de las reacciones químicas(367-402). Mexico: Limusa, Wiley.
11. [http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/SolucionesNoElectrolitos\\_14274.pdf](http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/SolucionesNoElectrolitos_14274.pdf) Consultado el 30/01/2018.
12. Aspen Physical Property System: Physical Property Methods and Models 11.1 2001 by Aspen Technology©, Inc.
13. Troupe, R. A. y K. A. Kobe, "Kinetics of Methanol – Lactic Acid Reaction – Reactions with 44% Acid," Ind. Eng. Chem., 42 (7), 1403 (1950a).
14. Carla S. M. Pereira, Simaño P. Pinho, Viviana M. T. M. Silva, and Alirio E. Rodrigues. (2008). Thermodynamic Equilibrium and Reaction Kinetics for the Esterification of Lactic Acid with Ethanol Catalyzed by Acid Ion-Exchange Resin. Ind. Eng. Chem, 47, 1453-1463.
15. José Luis Martínez González. (2001). OPTIMIZACION Y AJUSTE DE PARAMETROS MEDIANTE EL METODO SIMPLEX ( Nelder-Mead ). 19/02/2018, de 1ª Reunión de Usuarios de EcosimPro Sitio web: [https://www.ecosimpro.com/wp-content/uploads/2015/02/C01\\_19\\_es.pdf](https://www.ecosimpro.com/wp-content/uploads/2015/02/C01_19_es.pdf)
16. Serna-Cock, L.\*; Rodríguez-de Stouvenel, A. (2005). BIOTECHNOLOGICAL PRODUCTION OF LACTIC ACID: STATE OF THE ART. Cienc. Tecnol. Aliment, 5, 54-65.
17. Naitove, M. 1998. Se prevé una bonanza de los biopolímeros más allá de los degradables. Tecnología de Plásticos. p 27-34
18. H. Benninga. (1990). A history of lactic acid making. United Kingdom: Kluwer Academic publishers.

19. Rogelio Cuevas Garcia. (2010). Ecuaciones LHHW. 26/03/2018, de UNAM  
Sitio web:  
[http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/ecuacionesLHHW\\_10352.pdf](http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/ecuacionesLHHW_10352.pdf)
20. Iván Darío Gil Chaves, José Luis García Zapata, Javier Ricardo Guevara López, Alexander Leguizamon Robayo, Gerardo Rodríguez Niño. (2016). Process Analysis and Simulation in Chemical Engineering. Switzerland: © Springer International Publishing Switzerland.