

# INSTITUTO TECNOLÓGICO Y DE ESTUDIOS SUPERIORES DE MONTERREY

CAMPUS MONTERREY

DIVISION DE GRADUADOS E INVESTIGACION  
PROGRAMA DE GRADUADOS EN INGENIERIA



DESARROLLO DE UN PROCESO PARA LA  
OBTENCION DE MONOESTEARATO DE GLICERILO

## T E S I S

PRESENTADA COMO REQUISITO PARCIAL  
PARA OBTENER EL GRADO ACADEMICO DE:  
MAESTRO EN CIENCIAS  
ESPECIALIDAD EN INGENIERIA QUIMICA

SILVIA ELIZABETH ESTRADA DIAZ

MAYO DE 1999

**INSTITUTO TECNOLOGICO Y DE ESTUDIOS SUPERIORES DE  
MONTERREY**

**CAMPUS MONTERREY**

**DIVISION DE GRADUADOS E INVESTIGACION**

**PROGRAMA DE GRADUADOS EN INGENIERIA**



**DESARROLLO DE UN PROCESO PARA LA OBTENCION DE  
MONOESTEARATO DE GLICERILO**

**TESIS**

**PRESENTADA COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER  
EL GRADO ACADEMICO DE:**

**MAESTRO EN CIENCIAS  
ESPECIALIDAD EN INGENIERIA QUIMICA**

**SILVIA ELIZABETH ESTRADA DIAZ**

**MAYO 1999**

---

## DEDICATORIAS

El presente trabajo se lo dedico a:

**Mis Abuelitos**

**Nemecia Bustamante de Estrada y Daniel Estrada López.**

**Mi Padre.**

**José Estrada Bustamante**

**Mi Hermano.**

**José Daniel**

**Mis Tíos:**

**Brenda Leticia y Julio César**

**Mis primitos y sobrinos.**

**Toñito, Alejandra y Julio**

**Sebastián y Daniel**

**Silvia Elizabeth Estrada**

---

---

## AGRADECIMIENTOS

A Dios

Por darme la salud, la fortaleza y mostrarme el camino para terminar con esta etapa de mi vida.

A mis abuelitos y a mi papá

Por todo el amor y apoyo durante todo el tiempo de estudio.

A mi Asesor el Dr. Miguel Angel Romero Ogawa

Por todo el apoyo, tiempo y conocimientos recibidos.

A mis Sinodales, M.C. Darinka Ramírez y Dr. Belzahet Treviño

Por los consejos y comentarios de gran valor que me dieron.

Muy especialmente al M.C. José Luis López Salinas

Por todo el apoyo que me a otorgado para poder terminar este estudio de investigación y también por el apoyo que me ha dado para desarrollarme profesionalmente.

Al Lic. Eduardo Cárdenas

Por el apoyo que me ha dado para la Tesis.

Al Laboratorio de Ingeniería Química y Térmica de Fluidos y a su personal

Por todo el apoyo para el desarrollo experimental de la Tesis.

A mis amigos, Angie, Jovita, Paty, Gaby, Paty López, Angélica, Armando, Rodolfo, Ana y Claudia

Por su amistad, por su apoyo y palabras de aliento que me han dado.

MUCHAS GRACIAS

---

## RESUMEN

La utilización de emulsionantes en la industria de Alimentos es muy amplia, esto es debido a las propiedades de cada emulsificante en formar emulsiones tipo agua en aceite (W/O) o aceite en agua (O/W), su uso en la fabricación de alimentos a nivel industrial tiene casi 100 años de antigüedad. Los agentes tensoactivos más utilizados en esta industria y para otras aplicaciones como lo son en la fabricación de cosméticos, ceras, cauchos sintéticos, textiles, etc. son los monoglicéridos. Los monoglicéridos en realidad son mezclas de mono-, di- y triglicéridos, la cantidad de monoglicéridos varía, ya que hay mezclas que contienen desde un 20% hasta un 90%.

Los monoglicéridos se obtienen comercialmente por esterificación de ácidos grasos o por la alcoholólisis de triglicéridos con glicerina. Estas reacciones son catalizadas por ácidos o sustancias alcalinas, las cuales son más frecuentemente utilizadas. Los procesos químicos varían dependiendo de las condiciones de reacción a usar, unos son a alta temperatura y presión de vacío o atmósfera inerte y los otros son procesos a baja temperatura, los cuales se pueden dividir en reacciones encimáticas y químicas.

Debido al costo de una fuente de energía externa en los procesos de alta temperatura y/o alto vacío, en la presente investigación se realizó una alcoholólisis (glicerólisis) a baja temperatura del sebo altamente hidrogenado con glicerina teniendo como objetivo formar una mezcla de reacción con un contenido de monoglicéridos (monoestearato de glicerilo) del 32% al 77% y así obtener un proceso con requerimientos de energía menores.

El desarrollo de la experimentación se realizó en varias etapas, la primera consistió en realizar pruebas preliminares con la finalidad de obtener las variables que intervienen en la glicerólisis. Para obtener las mejores condiciones de reacción se procedió a la aplicación del diseño experimental. El método de análisis utilizado fue el diseño factorial  $2^2$ , con el propósito de obtener los valores adecuados de las variables que afectan la reacción de glicerólisis.

Ya obtenidas las mejores condiciones de reacción para la glicerólisis del sebo altamente hidrogenado lo siguiente que se realizó fue el estudio cinético para obtener la expresión de la cinética de la reacción y el diseño del reactor.

La cuantificación de monoglicéridos se realizó mediante la técnica del ácido peryódico procedimiento para  $\alpha$ -monoglicéridos.

Los resultados obtenidos son los siguientes:

- Los parámetros y las condiciones de reacción que se establecieron durante la experimentación son:  $T = 115^{\circ}\text{C}$  ,  $P =$  presión atmosférica, agitación = nivel 6 (1000 - 1300 r.p.m.), tiempo de reacción = 45 minutos, volumen de agua caliente para inhibir el catalizador = 5 mililitros, cantidad base de sebo = 100 gramos, cantidad de catalizador = 2 gramos y la cantidad de glicerina = 24 gramos.
- Para las corridas con tres diferentes cantidades de catalizador se obtuvieron cantidades muy semejantes en la mezcla de reacción de monoglicéridos, aproximadamente 38%, para las corridas de 2 y 3 gramos, por lo cual se recomienda el uso de 2 gramos para la reducción de costos de materias primas. La corrida llevada a cabo con 1 gramo de catalizador tuvo muy baja conversión (0.052).
- Las corridas realizadas para obtener la cinética de la reacción muestran una cantidad aproximada de monoglicéridos de 34% en la mezcla de reacción, las corridas se realizaron a 105, 115 y  $125^{\circ}\text{C}$ , escogiéndose como la temperatura más adecuada la de  $105^{\circ}\text{C}$ .

# INDICE

	pág.
RESUMEN .....	i
INDICE.....	iii
LISTA DE GRAFICOS.....	vi
LISTA DE TABLAS.....	vii
NOMENCLATURA.....	ix
<b>CAPITULO 1.</b>	
<b>INTRODUCCION.</b>	
1.1 INTRODUCCION.....	1
1.2 ANTECEDENTES.....	3
1.3 DEFINICION DEL PROBLEMA.....	4
1.4 OBJETIVOS.....	4
1.5 HIPOTESIS.....	4
1.6 JUSTIFICACION.....	5
1.7 ALCANCES.....	5
<b>CAPITULO 2.</b>	
<b>REVISION BIBLIOGRAFICA.</b>	
2.1 LIPIDOS.....	6
2.2 ACIDOS GRASOS.....	6
2.3 ACEITES Y GRASAS.....	8
2.3.1 Grasas comestibles.....	10
2.4 ACILGLICERIDOS.....	11
2.4.1 Mono y Diacilglicéridos.....	12
2.4.2 Triacilglicéridos.....	12
2.5 EMULSIONES.....	13
2.6 EMULSIFICANTES.....	14
2.6.1 Clasificación de los emulsionantes.....	15
2.6.2 Monoestearato de glicerilo.....	17
2.7 SEBO.....	18

2.8 GLICEROL.....	19
2.8.1 Propiedades físicas y químicas.....	19
2.9 METILATO SODICO.....	20

### CAPITULO 3.

#### INTERESTERIFICACION.

3.1 INTRODUCCION.....	21
3.2 ALCOHOLISIS.....	21
3.2.1 Condiciones de reacción.....	21
3.2.2 Equilibrio.....	23
3.2.3 Velocidades de reacción.....	23
3.2.4 Mecanismo de reacción.....	23
3.2.5 Aplicaciones.....	24
3.3 PRODUCTOS Y PROCESOS DE INTERESTERIFICACION.....	25
3.4 PRODUCCION DE MONOGLICERIDOS.....	28
3.4.1 Proceso para preparar monoestearina de alta pureza.....	28
3.4.2 Distribución selectiva de ácidos grasos saturados en la fracción de monoglicéridos durante la glicerólisis enzimática.....	29
3.4.3 Fabricación de emulsificantes de ésteres de glicerol.....	29
3.4.4 Destilación por camino corto en la industria del aceite vegetal.....	29

### CAPITULO 4.

#### METODOLOGIA.

4.1 INTRODUCCION.....	31
4.2 DESCRIPCION DEL EQUIPO.....	32
4.3 ANALISIS DE LAS MATERIAS PRIMAS.....	32
4.3.1 Sebo altamente hidrogenado.....	32
4.3.2 Glicerina.....	33
4.4 ANALISIS DE LA MEZCLA DE REACCION.....	33
4.4.1 Técnica para la determinación de monoglicéridos.....	33
4.5 EXPERIMENTOS PRELIMINARES.....	36
4.6 DISEÑO EXPERIMENTAL.....	39
4.6.1 Selección de variables y niveles.....	39
4.6.2 Método de análisis.....	41
4.6.3 Matriz de experimentos.....	42
4.7 ESTUDIO CINETICO.....	43

### CAPITULO 5.

#### RESULTADOS.

5.1 EXPERIMENTOS PRELIMINARES.....	46
5.2 DISEÑO EXPERIMENTAL.....	47
5.2.1 Selección de variables y niveles.....	47



---

5.2.2 Matriz de experimentos.....	49
5.2.3 Método de análisis.....	50
5.2.4 Análisis de residuos.....	50
5.3 ESTUDIO CINETICO.....	54
5.3.1 Velocidad de reacción.....	62
5.3.1.1 Constante de velocidad.....	65
5.3.1.2 Constante de equilibrio.....	68
5.3.1.3 Expresión de la velocidad de reacción.....	70
5.4 DISEÑO DEL REACTOR.....	70
5.4.1 Balance de energía.....	73
CONCLUSIONES.....	74
BIBLIOGRAFIA.....	76
<b>APENDICE</b>	
APENDICE A. Análisis de las materias primas.....	80
APENDICE B. Técnica para la determinación de monoglicéridos.....	84
APENDICE C. Análisis de residuos.....	87
APENDICE D. Datos de concentración conversión y modelos teóricos de la conversión con respecto al tiempo para las diferentes corridas.....	88
APENDICE E. Estudio cinético.....	95

## LISTA DE GRAFICOS

Gráfico 5-1	% de $\alpha$ -M vs $W_c$	51
Gráfico 5-2	Residuos vs Factor A	52
Gráfico 5-3	Residuos vs Factor B	52
Gráfico 5-4	Residuos vs el valor estimado del % $\alpha$ -M	53
Gráfico 5-5	Variación con respecto al catalizador	57
Gráfico 5-6	Variación con respecto a la temperatura	59
Gráfico 5-7	Corrida C1, ( $x_T$ vs t)	60
Gráfico 5-8	Corrida C2, ( $x_T$ vs t)	60
Gráfico 5-9	Corrida C3, ( $x_T$ vs t)	61
Gráfico 5-10	Corrida T1, ( $x_T$ vs t)	61
Gráfico 5-11	Corrida T3, ( $x_T$ vs t)	62
Gráfico 5-12	Corrida C1, ( $dx_T/dt$ vs t)	62
Gráfico 5-13	Corrida C2, ( $dx_T/dt$ vs t)	63
Gráfico 5-14	Corrida C3, ( $dx_T/dt$ vs t)	63
Gráfico 5-15	Corrida T1, ( $dx_T/dt$ vs t)	64
Gráfico 5-16	Corrida T3, ( $dx_T/dt$ vs t)	64
Gráfico 5-17	Gráfico de la ecuación de Arrhenius	66
Gráfico 5-18	Tendencia de A	67
Gráfico 5-19	Gráfico de la ecuación de equilibrio	68
Gráfico 5-20	Tendencia de $C_1$	69

## LISTA DE TABLAS

Tabla 2-1	Algunos ácidos grasos importantes que existen en grasas naturales.	7
Tabla 2-2	Materiales primas para la extracción de aceites y grasas.	9
Tabla 2-3	Clasificación de los emulsionantes.	16
Tabla 2-4	Indice HBL <sup>A</sup> de algunos emulsionantes comunes en los alimentos.	17
Tabla 2-5	Propiedades físicas.	20
Tabla 3-1	Catalizadores de interesterificación.	27
Tabla 4-1	Precisión del método del ácido peryódico para la determinación de monoglicéridos en distintos niveles de contenidos en monoglicéridos.	34
Tabla 4-2	Cantidad de muestra requerida para la determinación de monoglicérido.	35
Tabla 4-3	Experimentos preliminares.	38
Tabla 4-4	Variación del % de $\alpha$ -monoglicéridos con respecto al tiempo de reacción.	40
Tabla 4-5	Variación del % de $\alpha$ -monoglicéridos con respecto a la cantidad de catalizador.	40
Tabla 4-6	Corridas en el diseño factorial completo 2 <sup>2</sup> .	42
Tabla 4-7	Corrida C1	43
Tabla 4-8	Corrida C2	44
Tabla 4-9	Corrida C3	44
Tabla 4-10	Corrida T1	45

Tabla 4-11	Corrida T3	45
Tabla 5-1	Resultados de los experimentos preliminares.	46
Tabla 5-2	Condiciones de reacción.	47
Tabla 5-3	% de $\alpha$ -monoglicéridos con respecto al tiempo de reacción.	48
Tabla 5-4	% de $\alpha$ -monoglicéridos con respecto a la cantidad de catalizador.	49
Tabla 5-5	Datos del diseño factorial completo $2^2$ .	49
Tabla 5-6	Análisis de variancia (ANOVA).	50
Tabla 5-7	Valores de los residuos.	51
Tabla 5-8	Residuos y probabilidad.	53
Tabla 5-9	% de $\alpha$ -monoglicéridos con respecto a la glicerina.	54
Tabla 5-10	Corrida C1	55
Tabla 5-11	Corrida C2, (T2).	55
Tabla 5-12	Corrida C3	56
Tabla 5-13	Corrida T1	58
Tabla 5-14	Corrida T3	58
Tabla 5-15	Corridas con diferentes cantidades de catalizador.	65
Tabla 5-16	Corridas con diferentes temperaturas	65

## NOMENCLATURA

T	Temperatura
P	Presión, máxima tolerancia de presión interna
r.p.m.	Revoluciones por minuto
R	Radical del ácido
BHL	Balance hidrófilo-lipófilo
$\mu\text{m}$	$10^{-6}$ m
PIT	Temperatura de inversión de la fase
p.f.	Punto de fusión
$d_4^{60}$	Densidad de la sustancia a 60°C con respecto al agua a 4°C
$d_4^{20}$	Densidad de la sustancia a 20°C con respecto al agua a 4°C
pH	Potencial de hidrógeno
$C_n$	Número (n) de Carbones que tiene una molécula
g	Gas
gr.	Gramos
min.	Minutos
ml	Mililitros
hr	Hora
s	Segundo
CAS	Número de registro del Chemical Abstracts Service
U.S.P.	Requisitos impuestos por la Farmacopea de los Estados Unidos
PPM	Partes por millón
N	Normalidad, normalidad de la solución de tiosulfato sódico
B	Valoración del blanco
S	Valoración de la muestra, máxima tolerancia de fuerza o tensión trabajando
W	Peso de la muestra en la parte alícuota
mono-	Monoglicéridos
di-	Diglicéridos
A	Nivel de agitación
$W_s$	Gramos de sebo hidrogenado
$W_G$	Gramos de glicerina
$W_C$	Gramos de catalizador
t	Tiempo, espesor
$V_A$	Volumen de agua caliente
atm.	Atmosférica

1:1	1 mol de sebo por mol de glicerina
1:2	1 mol de sebo por 2 moles de glicerina
A, B, ... K	Factores o variables
(1)	Los dos factores en el experimento se encuentran en el nivel bajo
a	El factor A se encuentra en el nivel alto y el otro en nivel bajo
b	El factor B se encuentra en el nivel alto y el otro en nivel bajo
ab	Los dos factores (A y B) se encuentran en el nivel alto
[F]	Efecto promedio del factor (F)
[AB]	Efecto promedio de la interacción de los factores (A, B)
$x_1$	Codificación del factor A
$x_2$	Codificación del factor B
$y^{\wedge}$	% de $\alpha$ -monoglicéridos estimada
% $\alpha$ -M	% de $\alpha$ -monoglicéridos
T	Triglicérido
G	Glicerina
M	Monoglicérido
$C_M$	Concentración del monoglicérido
$C_T$	Concentración del triglicérido
$x_T$	Conversión del triglicérido
C1	Corrida realizada con una concentración de catalizador de 1 gramo
C2	Corrida realizada con una concentración de catalizador de 2 gramos
C3	Corrida realizada con una concentración de catalizador de 3 gramos
T1	Corrida realizada con una temperatura de 105°C
T2	Corrida realizada con una temperatura de 115°C
T3	Corrida realizada con una temperatura de 125°C
k	Constante de velocidad
E	Energía de activación
A	Factor de frecuencia
K	Constante de equilibrio
$\Delta H^{\circ}$	Cambio de entalpia en estado normal para la reacción
$R_g$	Constante de los gases
$N_{i0}$	Moles del material y al inicio de la reacción
$x_{ie}$	Conversión del material i durante el tiempo de reacción t con $N_{i0}$
kg.	Kilogramo
$m_T$	Masa del triglicérido
$m_G$	Masa de la glicerina
H	Altura

d	Diámetro
Ej	Eficiencia de empalme expresada como fracción
Cc	Tolerancia para la corrosión
gal.	Galones
m	Metros
in	Pulgadas
lb	Libras

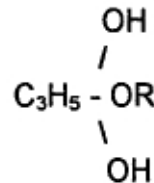
## INTRODUCCION

### 1.1 INTRODUCCION

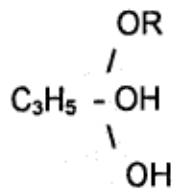
Los ésteres más importantes de la glicerina son los que resultan de la combinación de una molécula de glicerina con tres moléculas de ácidos grasos. Estos ésteres se encuentran en grandes cantidades en los aceites y grasas naturales, que están constituidas por una mezcla de triglicéridos simples y mixtos.

Siendo la glicerina un alcohol triatómico puede formar ésteres monoácidos y biácidos, por lo común, se denominan monoglicéridos y diglicéridos.

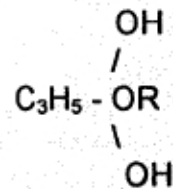
Los monoglicéridos tienen la forma general:



Los isómeros que se presentan según la posición del radical del ácido (R) son:



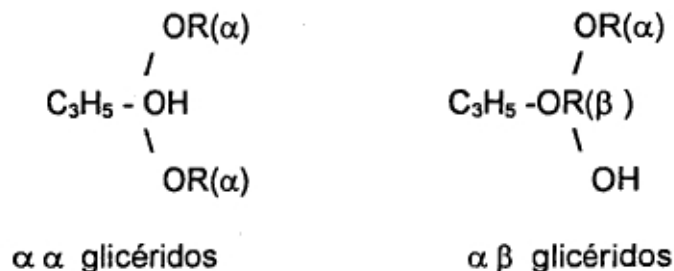
$\alpha$  - monoglicéridos



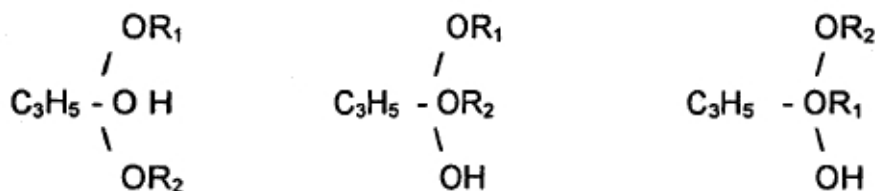
$\beta$  - monoglicéridos



Los isómeros del diglicérido son los siguientes:



La forma general de los diglicéridos mixtos es:



Los monoglicéridos y los diglicéridos no se encuentran en la naturaleza, pero se han adherido pruebas convincentes de que éstos ésteres se forman en el curso de hidrólisis lentas de triglicéridos naturales, de consiguiente deben encontrarse en grasas y aceites que se han enranciado por un proceso natural al estar expuestos a la acción del aire, de la luz y de la humedad [1].

Los monoglicéridos naturales se forman por la reacción de los ácidos grasos comerciales o los aceites naturales o hidrogenados, como los de la semilla de algodón y coco, con glicerol en exceso. No es posible preparar directamente un producto que se componga substancialmente de monoglicéridos o diglicéridos; por consiguiente, los monoglicéridos comerciales (salvo los productos fraccionados) son esencialmente mezclas de monoésteres y diésteres, con un pequeño porcentaje del triéster. Contiene también pequeñas cantidades del glicerol libre y de ácidos grasos libres.

Los monoésteres y diésteres más elevados son solubles en los aceites, pero insolubles en agua. Todos son comestibles (excepto el ricinoleato) y encuentran su principal uso como emulsificantes en el campo de los productos alimenticios y en la preparación de productos horneados. Una mezcla de monoglicéridos, diglicéridos y triglicéridos se fabrican en grandes cantidades para usarla en la manteca artificial superglicerizada. Los monoglicéridos se usan también en la preparación de cosméticos, pigmentos, ceras para pisos, cauchos sintéticos, revestimientos, textiles, etcétera [2].

## 1.2 ANTECEDENTES

En los EUA cada año se utilizan más de 90,800 ton de agentes tensoactivos en el procesamiento de alimentos. De éstos, el 75% son mono- y diglicéridos que incluyen mezclas que van desde un contenido de monoglicéridos inferior a 20% hasta más de 90%. Los ésteres de monoglicéridos son los más activos en la mayoría de las aplicaciones y con frecuencia en el ramo de los alimentos se conoce a estas mezclas como "monoglicéridos". Son emulsificantes no iónicos y pueden existir como líquidos, sólidos, plásticos o grasas duras dependiendo del tipo y distribución de ácidos grasos en la molécula.

Estructuralmente, los monoglicéridos son los productos de condensación de una molécula de glicerol con 1 o 2 moléculas de ácidos grasos. Estos productos aparecen en la naturaleza en las grasas que han sufrido cierta hidrólisis parcial. Comercialmente los monoglicéridos se preparan por esterificación de glicerina de ácidos grasos o por alcoholisis de triglicéridos con glicerina. Ambas reacciones son catalizadas por ácidos o, por lo que es más común, por materiales alcalinos. La glicerólisis de grasas naturales tienen una limitación práctica cuando la reacción se lleva a cabo comercialmente en el área de un 70% de monodiglicéridos totales. Aunque se preparan por glicerólisis mezclas de ésteres que contienen alrededor de un 40% total de "mono-" y sin duda tienen gran aplicación en la esterificación de alimentos, los productos con un gran contenido de monoglicérido total de 90% también son muy valiosos como emulsificadores de alimentos en un balance hidrofílico, hidrofóbico que se producen por glicerólisis de grasas naturales como sebo, lardo, aceite de semilla de algodón, aceite de soya hidrogenado, etc., para formar una mezcla de reacción cruda con un contenido total de mono entre 65 y 70% seguida por destilación molecular del crudo neutralizado para permitir la obtención emulsificante de monoglicéridos con un contenido total de monoglicéridos de 90%. Estos productos son especialmente valiosos como dispersantes del agua en aceite [3].

Según Markley [4] en la mayoría de los procesos investigados para la obtención de monoglicéridos a nivel comercial tienen requerimientos altos en temperaturas y la cantidad de glicerina a usar es variada, Tsuchiya y Akiyama investigaron la glicerólisis del aceite de pescado endurecido con respecto al efecto del tiempo, la temperatura, la razón del glicerol y los resultados que obtuvieron para el valor más alto del acetilo es cuando el aceite es calentado por 0.5 hr a 270 - 280°C y con 25 - 100% peso del glicerol. Lo constante del valor más alto de acetilo obtenido fue más bajo que el correspondiente a la conversión completa a monoglicéridos, por los que se asumió la presencia de diglicéridos en el producto de reacción. Carbonatos alcalinos, hidróxidos y los óxidos de magnesio, calcio y zinc aceleraron la reacción y fue posible una disminución considerable de la temperatura. El aceite de semilla de soya endurecido, el sebo, aceite de coco, aceite de oliva y castor se comportan similarmente al aceite de pescado con respecto a la glicerólisis [4]. Para un uso comestible los monoglicéridos son

preparados más cuidadosamente en especial en calderas que están equipadas con agitadores mecánicos y medios para producir vacío. Ordinariamente el material no adecuado de las calderas es el acero al carbón por contaminar el producto con jabones de hierro y produce un producto oscuro por los que se utilizan de materiales como el níquel, acero inoxidable o aluminio. Al cargar la grasa es añadido cerca de 25 - 40% de su propio peso de glicerol y de 0.05 - 0.20% de catalizador alcalino, usualmente hidróxido de sodio. El catalizador reacciona con la grasa formando jabones lo cual promueve la reacción, por lo menos en parte, incrementando la solubilidad del glicerol en la fase orgánica. El calentamiento de la carga comenzaría bajo presión reducida, al remover el aire disuelto, y después de eso es protegido de oxidación con un gas inerte, como el nitrógeno o hidrógeno. La temperatura es llevada a un máximo de 400 - 475°F con un tiempo de reacción de 1 - 4 hr [5].

### 1.3 DEFINICION DEL PROBLEMA

Debido a que los monoglicéridos son importantes agentes modificadores en la fabricación de resinas alquídicas, ciertos detergentes y su utilidad como emulsivos en la industria alimentaria, en la preparación de cosméticos, ceras, revestimientos; la presente investigación pretende desarrollar un proceso para obtener monoestearato de glicerilo a partir de sebos altamente hidrogenados y de glicerina, como materias primas siendo este un proceso a baja temperatura para poder disminuir los servicios externos de energía .

### 1.4 OBJETIVOS

Los objetivos del presente estudio son:

1. Desarrollar un proceso que permita obtener una mezcla de reacción con un contenido total de monoglicéridos entre un 32 al 77% a partir de sebos altamente hidrogenados y de la glicerina realizándose esta reacción a baja temperatura.
2. Proporcionar una base para el desarrollo de productos derivados del monoestearato de glicerilo.

### 1.5 HIPOTESIS

Es posible obtener monoestearato de glicerilo mediante la interesterificación de sebos altamente hidrogenados con exceso de glicerina a baja temperatura.

## 1.6 JUSTIFICACION

Considerando el amplio uso del monoestearato de glicerilo en la industria y la factibilidad de obtener las materias primas para su elaboración, es importante realizar un proceso para su obtención. La complicación del proceso radica en las condiciones óptimas de reacción para obtener un porcentaje elevado de monoestearato de glicerilo, ya que la mayoría de los procesos que se realizan comercialmente son de alta temperatura y/o requerimientos de vacío durante la reacción o de necesitar un gas inerte como atmósfera y además, el producto que se forma mediante la reacción de interesterificación es una mezcla que contiene esencialmente monoésteres y diésteres con un pequeño porcentaje del triéster.

El beneficio de éste proceso se verá reflejado en las empresas que fabrican las materias primas o que las obtienen como productos secundarios de otros procesos principales, debido a que serán más competitivas y contribuyendo así a un desarrollo más sostenible ya que se utilizarán los productos secundarios y la minimización de una cantidad de energía externa reflejándose el costo de operación del proceso.

## 1.7 ALCANCES

Lograr obtener un porcentaje alto de monoestearato de glicerilo que nos permitan poder producir este compuesto de manera industrial.

Aplicar el diseño experimental para seleccionar las mejores condiciones de operación para llevar a cabo la reacción de obtención del producto deseado.

## REVISION BIBLIOGRAFICA

### 2.1 LIPIDOS

Las grasas y aceites comunes constituyen una clase de compuestos orgánicos de importancia biológica. El término general para todos estos materiales es el de lípido. Los lípidos se caracterizan por la presencia de ácidos grasos o sus derivados, y por su solubilidad en solventes de grasas, como acetona, alcohol, éter y cloroformo. Los lípidos son constituyentes esenciales de prácticamente todas las células animales y vegetales. En el cuerpo humano se concentran en las membranas celulares y en cerebro y tejido nervioso. La extracción repetida en caliente de muestras de tejido corporal con solventes de grasa invariablemente proporciona una mezcla de compuestos lípidos.

Químicamente los lípidos están formados por cinco elementos principales: carbón, hidrógeno, oxígeno y, a veces, nitrógeno y fósforo. En la actualidad no se dispone todavía de un método aceptado generalmente para clasificar los lípidos. Algunos esquemas los dividen en lípidos simples, lípidos compuestos y esteroides, para una clasificación más práctica puede ser la siguiente:

- Grasas y aceites: ésteres de ácidos grasos y glicerol.
- Fosfolípidos: compuestos que contienen fósforo, ácidos grasos, glicerol y un compuesto nitrogenado.
- Esfingolípidos: compuestos que contienen un ácido graso, ácido fosfórico, colina y un aminoácido, esfingosina.
- Glucolípidos: compuestos de un carbohidrato, un ácido graso y un alcohol amínico.
- Esteroides: alcoholes cíclicos de alto peso molecular.
- Vitaminas solubles en grasa: vitaminas liposolubles, vitaminas A, D, E y K.
- Ceras: ésteres de ácidos grasos con alcoholes que no son glicerol.

### 2.2 ACIDOS GRASOS

Como todas las grasas y aceites son ésteres de ácidos grasos y glicerol, procede considerar la composición y propiedades de los ácidos grasos. Los ácidos grasos que existen en la naturaleza tienen un número par de átomos de carbono en sus moléculas. Suelen ser ácidos orgánicos de cadena recta, que pueden ser saturados o insaturados. En la Tabla 2-1 se presentan algunos de los ácidos grasos que existen en grasas naturales.

En la serie de ácidos grasos saturados, los de peso creciente hasta llegar al ácido cáprico inclusive son líquidos a temperatura de la habitación. Los ácidos grasos

saturados más importantes son el palmítico y el esteárico. Forman parte de casi todas las grasas animales y vegetales.

**TABLA 2-1**  
**Algunos ácidos grasos importantes que existen**  
**en grasas naturales**

Nombre	Fórmula	Átomos de carbono
<b>Saturados</b>		
Butírico	$C_3H_7COOH$	4
Caproico	$C_5H_{11}COOH$	6
Caprílico	$C_7H_{15}COOH$	8
Cáprico	$C_9H_{19}COOH$	10
Láurico	$C_{11}H_{23}COOH$	12
Mirístico	$C_{13}H_{27}COOH$	14
Palmítico	$C_{15}H_{31}COOH$	16
Esteárico	$C_{17}H_{35}COOH$	18
Araquídico	$C_{19}H_{39}COOH$	20
<b>No saturados</b>		
Palmitoleico (1 =)*	$C_{15}H_{29}COOH$	16
Oleico (1 =)	$C_{17}H_{33}COOH$	18
Linoleico (2 =)	$C_{17}H_{31}COOH$	18
Linolénico (3 =)	$C_{17}H_{29}COOH$	18
Araquidónico (4=)	$C_{19}H_{31}COOH$	20

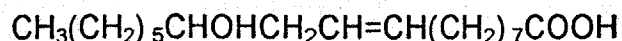
\* Número de dobles enlaces.

Fuente: Química Orgánica y Bioquímica [6]

Los ácidos grasos no saturados son constituyentes característicos de los aceites. El ácido oleico, que tiene un doble enlace, es el ácido graso insaturado más común. Su fórmula se escribe así:



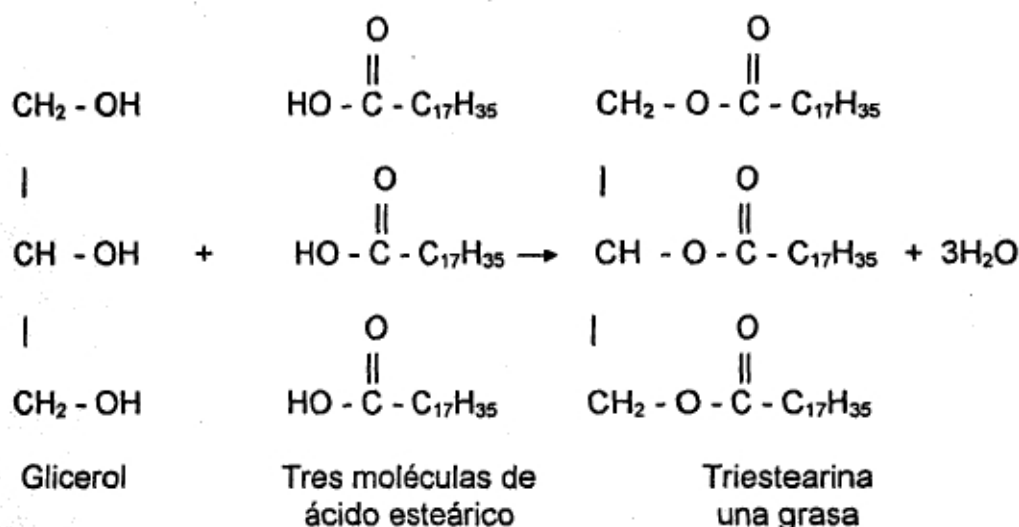
El ácido ricinoleico es un ácido graso no saturado caracterizado por la presencia de un grupo hidroxilo, y se halla en el aceite de ricino. Su fórmula es como sigue:



Desde un punto de vista nutritivo los tres ácidos grasos más importantes que se encuentran en las grasas vegetales y animales consumidas por el hombre son los ácidos palmítico, esteárico y oleico.

### 2.3 GRASAS Y ACEITES

Desde un punto de vista químico, las grasas y los aceites son ésteres de ácidos grasos y glicerol. Esta combinación de tres moléculas de ácido graso con una molécula de glicerol puede ilustrarse de la siguiente manera:



La triestearina se llama glicérido simple porque todos los ácidos grasos de la molécula grasa son el mismo. Otros ejemplos de glicéridos simples serían la tripalmitina y trioleína. En la mayor parte de grasas naturales hay diversos ácidos grasos en una misma molécula. Estos se denominan glicéridos mixtos y pueden contener al mismo tiempo ácidos grasos saturados e insaturados. Los glicéridos se denominan lípidos neutros, pues sus moléculas no tienen carga eléctrica.

Tanto las grasas como los aceites son ésteres de ácidos grasos y glicerol. En general, las grasas son sólidas a temperatura de habitación, y se caracterizan por un contenido relativamente elevado de ácidos grasos saturados. Los aceites son líquidos que contienen una elevada proporción de ácidos grasos insaturados. Una grasa que contiene ácidos grasos saturados de cadena corta también puede ser líquida a temperatura de la habitación [6].

Las grasas y los aceites de uso comercial en alimentos provienen de diversas fuentes, unas más tradicionales que otras, pero existen muchas materias primas de donde se pueden extraer estos lípidos; algunos ejemplos se muestran en la Tabla 2-2.

Las grasas provienen de los animales sacrificados, cuyo tejido adiposo se somete a un proceso térmico para romper las células y liberar su contenido; los aceites vegetales se producen a partir de las semillas oleaginosas, por prensado o con diferentes solventes como el hexano, o por una combinación de ambos. En la primera extracción se obtienen grasas y aceites, llamados crudos, que contienen una cierta cantidad de impurezas tales como ácidos grasos libres, proteínas, hidratos de carbono, agua, fosfátidos y otros, que contribuyen al color, sabor, olor, inestabilidad, espumado y otras características indeseables [7].

**TABLA 2-2**  
**Materias primas para la extracción de aceites y grasas**

Aceituna	Soya
Ajonjolí	Lino
Algodón	Palma
Cacahuate	Cerdo
Cacao	Peces
Cártamo	Germen de maíz
Coco	Salvado de arroz
Colza	Orujo de aceituna
Girasol	Pepita de uva

Fuente: Introducción a la Ciencia de los Alimentos [7]

La mayor parte de grasas animales son glicéridos que contienen ácidos grasos saturados e insaturados. Como predominan los ácidos grasos saturados, éstas grasas son sólidas a temperatura de la habitación. La grasa de la carne, la manteca y la mantequilla son ejemplos importantes de grasas animales. La grasa de la mantequilla se distingue fácilmente de otras grasas animales por su contenido relativamente elevado de ácidos grasos de cadena corta.

Los glicéridos de los vegetales suelen existir en forma de aceites, más que de grasas. Aceites vegetales como los de oliva, maíz, semilla de algodón y semilla de lino, se caracterizan por su elevado contenido de ácidos oleico, linoleico y linolénico. El aceite de coco, como la grasa de la mantequilla, contiene una proporción relativamente elevada de ácidos grasos de cadena corta [6].

La hidrogenación sobre un catalizador de níquel convierte a los triglicéridos insaturados en ésteres saturados. Puesto que la reacción eleva el punto de fusión de estas mezclas de triéster, al proceso se le llama también endurecimiento. Los



aceites de alta insaturación tales como los de maní y maíz, que son de bajo costo, se endurecen para obtener grasas de cocinar y oleomargarina. Otros aceites se hidrogenan parcialmente para eliminar olores y aumentar la estabilidad de los triglicéridos para usarlos como aceites para ensaladas y cosméticos. Las grasas insaturadas son susceptibles de oxidarse al aire en las posiciones alílicas del éster graso: este proceso forma ácidos alifáticos y aldehídos que imparten el olor rancio al aceite. Al disminuir el número de enlaces dobles del aceite o la grasa, se reduce el número de posiciones alílicas y su susceptibilidad a la oxidación con el aire [8].

### 2.3.1 Grasas comestibles

Las grasas sólidas o líquidas (aceites) son alimentos indispensables para la humanidad. Como grasas vegetales líquidas tenemos las de semilla de algodón, nueces, germen de trigo, linaza, maíz, semilla de calabaza, adormidera, oliva, remolacha, sésamo, soja y semilla de girasol. En los pasados tiempos de necesidad se aprovecharon también como aceites comestibles los de semillas de ciertos árboles, entre ellos los frutos del haya, *fagus silvática*. El cual da una aceite bastante bueno; sin embargo, los residuos del prensado no se pueden emplear como forraje por el contenido en saponinas.

Las grasas sólidas son: grasa de coco, palma, semilla de palma y manteca de cacao. Grasas animales: mantequilla, manteca de cerdo, aves (pato) y de huesos, como mantecas naturales, y las de buey, cordero, cabra y caballo después de endurecidas.

Las que se emplean tal como la naturaleza las proporciona, por simple expresión, tienen que tener un sabor agradable (aceite de oliva, mantequilla, aceite de nueces, etc.). Otras se obtienen por calefacción de los órganos que las encierran (eliminando primero el agua), por lo que el sabor natural cambia notablemente. La preparación de la mantequilla es una variante en el proceso de obtención, puesto que se verifica la reunión de las gotas dispersas. En ocasiones se mezclan aceites de buen sabor con otros que no lo tienen, produciendo luego con la mezcla una emulsión de la que se centrifuga una masa parecida a la mantequilla (margarina).

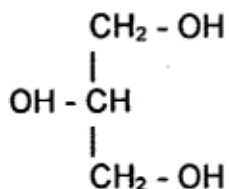
Las grasas y aceites comestibles han de tener buen sabor y olor y un alto valor alimenticio. Están expuestas a la descomposición provocada por la presencia de bacterias, enzimas o acciones químicas que originan el desdoblamiento de los glicéridos, oxidación en presencia del aire y la luz, etc. Es especialmente característico el enranciamiento de las grasas. El hierro y el cobre facilitan catalíticamente el enranciamiento (especialmente en las mayonesas). El aluminio y el estaño no tienen acción perjudicial. Por esta causa hay que evitar en la obtención y preparación de las grasas naturales y más aún en el almacenamiento,

que el proceso se inicie. Si la extracción de las grasas no da directamente grasas comestibles (libres de proteínas, ácidos y agua), aquéllas se neutralizan, deshidratan y se decoloran hasta lograr la pureza deseada. Frecuentemente hay que recurrir también a la desodoración del producto.

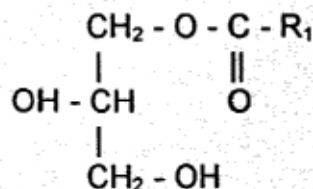
Las grasas se guardan en sitios fríos para impedir la descomposición. Como el enranciamiento de las grasas y aceites se debe, en parte, al desdoblamiento hidrolítico de los ésteres con formación simultánea de ácidos grasos libres, las grasas rancias se recuperan por la eliminación de éstos ácidos, obteniendo productos de sabor agradable. Se procede a la neutralización mezclando las grasas con sosa, lechada de cal, caliza, magnesia (*Neutroxid*, mezcla de carbonato, silicato y óxido de magnesio) o también se hierven con carbón vegetal o bien se recurre al método casero de hervirlos con remolachas, cebollas, miel, etc., ligando así los ácidos libres, las proteínas y las sustancias dispersas. La grasa renovada es un producto comercial, frecuente en EUA y se obtiene tratando la mercancía deteriorada con vapor de agua (eliminación de los ácidos grasos y sustancias olorosas), emulsionando el producto resultante, inodoro e insípido con leche [9].

## 2.4 ACILGLICERIDOS

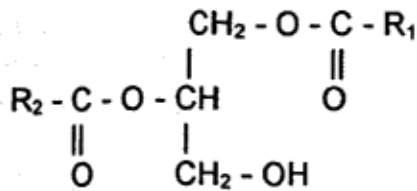
Los acilglicéridos (glicéridos), lípidos neutros o sin carga, son los productos derivados de la reacción de esterificación entre el glicerol y una, dos o tres moléculas de ácidos grasos; los átomos de carbono del glicerol se enumeran 1, 2 y 3, o  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\alpha'$ . La nomenclatura de los acilglicéridos se basa en la llamada enumeración estereoespecífica (que en inglés se designa con las letras "sn", de stereospecific numbers), en la que los sustituyentes de la molécula se designan 1, 2 y 3, y el 2 estará a la izquierda del plano de átomos de carbono.



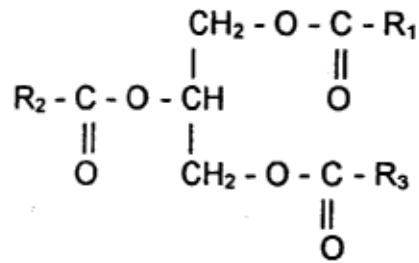
glicerina



1- monoacilglicérido



diacilglicérido



triacilglicérido

### 2.4.1 Mono y Diacilglicéridos

Tanto los mono como los diacilglicéridos representan una fracción muy pequeña de los constituyentes de las grasas y los aceites; de hecho, cuando se encuentran en una proporción mayor que la normal es indicación de una posible hidrólisis de los triacilglicéridos y la consecuente liberación de ácidos grasos; la acción de las diversas lipasas provoca su síntesis en los alimentos. Ambos grupos de sustancias se encuentran en las membranas de los glóbulos de las grasas, como ocurre en la leche.

Comercialmente se producen por una reacción de esterificación directa entre el glicerol y los ácidos grasos, o por medio de transesterificaciones entre grasas y glicerol.

Los mono y los diacilglicéridos, así como muchos de sus derivados, se usan mucho como emulsionantes pues tienen una parte hidrófoba y una hidrófila; desarrollan un determinado valor de BHL (balance hidrófilo-lipófilo) que depende de su estructura química y según esto, tienen una aplicación específica.

Algunos monoacilglicéridos (monoglicéridos) manifiestan una fuerte actividad antimicrobiana contra bacterias Gram positivas y algunas levaduras; en este sentido, los monoacilglicéridos con ácidos grasos de cadena media son muy efectivos. El monolaurato de gliceril se ha usado en carnes y pescados contra estafilococos y estreptococos.

### 2.4.2 Triacilglicéridos

Son los acilglicéridos más abundantes en la naturaleza y los principales componentes de todas las grasas y aceites ya que representan más del 95% de su composición; el tejido adiposo de los mamíferos está constituido por aproximadamente 98% de triacilglicéridos; se puede considerar que la hidrólisis de 100 gramos de éstos produce cerca de 95 gramos de ácidos grasos.

La nomenclatura de los triacilglicéridos simples se forma añadiendo el sufijo "ina" a la raíz que denota el ácido graso que contiene: triestearina, tripalmitina y trioleina, corresponden a triacilglicéridos que contienen ácido esteárico, palmítico y oleico. Por otra parte, la nomenclatura de los mixtos se basa en indicar consecutivamente los tres ácidos grasos, utilizando la terminación "il" o "ato" para cada uno; cuando se hacen en forma ordenada se llama enumeración estereoespecífica, y se denota con el prefijo "sn" que se escribe antes del compuesto. Por ejemplo, un triacilglicérido con los ácidos linoleico, esteárico y palmítico en posiciones 1, 2 y 3 respectivamente, se denomina sn-gliceril-1-linoleato-2-estearato-3-palmitato, o bien, linoleo-estearo-palmitina, o 1-linolil-2-estearil-3-palmitina. Los que contienen dos ácidos grasos iguales y uno desigual se designan con el prefijo "di", o bien se enumeran las posiciones donde se encuentran dichos ácidos:  $\beta$ -palmitil- $\alpha,\alpha'$  diestearina, o 2-palmitil-1,3-diestearina; en muchos casos se omiten las posiciones de los ácidos, para este ejemplo sería la diestearopalmitina o palmitildiesterina.

Las características físicas y químicas de los triacilglicéridos dependen fundamentalmente del tipo, la concentración y la forma de distribución de sus ácidos grasos en las tres posiciones. Las posibles combinaciones son muy variadas; por ejemplo, en caso de tener sólo dos ácidos grasos (A y B), se obtienen seis combinaciones isométricas (AAB, ABA, ABB, BBA, BAA y BAB), y cuando tiene tres se forman hasta 18 combinaciones. Mediante algunos estudios se sabe que existen ciertas tendencias, como, por ejemplo el hecho de que en muchas grasas de origen animal los ácidos palmítico y esteárico están en las posiciones 1 y 3, mientras que la 2 contiene un insaturado, o ácido mirístico; la excepción a esto es la manteca de cerdo que concentra el palmítico en el carbono 2, el esteárico en el 1 y 3 en el linoleico y linolénico [7].

## 2.5 EMULSIONES

Una emulsión se describe generalmente como un sistema que contiene dos fases líquidas inmiscibles, dispersas una en otra, en forma de pequeñas gotas que tienen entre 0.1 y 50  $\mu\text{m}$  de diámetro. La fase constituida por pequeñas gotitas se denomina fase interna o dispersa, y la matriz en la que están disueltas se denomina fase externa o continua. La importancia de la fase cristalina líquida o mesomórfica en las propiedades de las emulsiones ha sido descubierta muy recientemente y se ha visto reflejada en la definición de una emulsión dada en 1972 por la IUPAC, que dice que "en una emulsión, hay gotas líquidas y/o cristales líquidos dispersos en un líquido". Con frecuencia se utilizan las abreviaturas O/W y W/O para indicar el tipo de emulsión, aceite en agua y agua en aceite, respectivamente.

La formación de pequeñas gotas dispersas está asociada a un incremento del área interfacial de los dos líquidos, valor que aumenta exponencialmente a medida que disminuye el diámetro de la gotita. En la práctica, el área interfacial puede alcanzar valores tan altos que parecen imposibles.

El porcentaje en volumen de la fase dispersa varía desde valores muy pequeños, 2-3% en la leche, a valores grandes como un 65-80% en una mayonesa, o incluso del 99% en emulsiones experimentales.

Debido a la gran cantidad de energía libre positiva existente en la interfase de los dos líquidos, las emulsiones son termodinámicamente inestables, por lo que tienden a desestabilizarse por uno o más de los tres mecanismos siguientes:

- **Formación de nata o sedimentación.** Este mecanismo se produce bajo la acción de la fuerza gravitatoria entre fases que tienen distinta densidad.
- **Floculación o agregación.** Es un segundo mecanismo que desestabiliza las emulsiones. Al producirse la floculación los glóbulos grasos se mueven como un conjunto en vez de como individuos. La floculación no implica una ruptura de la película interfacial que rodea normalmente cada glóbulo y por tanto no implica un cambio en el tamaño de los glóbulos originales. La principal causa de la floculación es la carga electrostática inadecuada de la superficie del glóbulo.
- **Coalescencia.** Es la tercera forma y la más grave de desestabilización de un emulsión, e implica la ruptura de la película interfacial, el agrupamiento de los glóbulos y la reducción del área interfacial. En el caso extremo, existirá una interfase plana entre la fase lipídica homogénea y la fase acuosa homogénea. El contacto de los glóbulos es una etapa previa a la coalescencia, y esto puede producirse mediante la floculación, formación de nata o sedimentación.

## 2.6 EMULSIFICANTES

Para obtener emulsiones estables debe contrarrestarse la tendencia espontánea a minimizar el área interfacial a través de la coalescencia, lo que generalmente se consigue añadiendo a la disolución unas sustancias conocidas como emulsificadores, también llamados emulsionantes, que usualmente son compuestos activos superficialmente que se adsorben en la interfase disminuyendo la tensión interfacial, ofreciendo una resistencia física a la coalescencia y, a veces, aumentando la carga superficial. En virtud de que actúan en la interfase de la emulsión, también se les designa con el nombre de surfactante.

Las emulsiones y los emulsificadores tienen gran importancia en la industria de los alimentos. La leche, la nata, la mayonesa, el aliño para las ensaladas, los

helados y la masa para repostería son emulsiones de aceite en agua; la margarina y la mantequilla son emulsiones de agua en aceite.

El desarrollo continuo de nuevos tipos de productos alimentarios y la continua mecanización del procesado de los alimentos ha incrementado el uso de emulsiones alimentarias y la necesidad de un mayor conocimiento de sus propiedades.

### 2.6.1 Clasificación de los emulsionantes

Hoy en día se dispone comercialmente de numerosos agentes emulsionantes confeccionados para satisfacer una gran variedad de aplicaciones específicas. Se clasifican según sea su naturaleza en aniónicos, catiónicos o no iónicos, si son naturales o sintéticos, si funcionan como sustancias activas superficialmente, si aumentan la viscosidad, si son absorbentes sólidos, o si predominan sus propiedades hidrofóbicas o hidrofílicas. Sin embargo, estas clasificaciones son arbitrarias, se solapan unas con otras, y a menudo ocultan la función y aplicabilidad real del emulsionante [10]. La manera más común de clasificar estos aditivos se basa en su estructura química, conforme a su grado de ionización; así se tienen dos grandes grupos: los iónicos que a su vez se dividen en aniónicos y catiónicos, y los no iónicos; esta clasificación se muestra en la Tabla 2-3. Los primeros como el estearoil-2-lactilato de sodio son por su naturaleza muy reactivos y tienen el inconveniente de que interaccionan con diferentes iones y con moléculas cargadas con signo opuesto, ocasionando una neutralización de su carga eléctrica y de sus propiedades emulsionantes; por otra parte, los no iónicos, como los ésteres de glicerol, de mono y diacilglicéridos, etc., son los que más se emplean en la industria alimentaria, pues no tienen la reactividad de los anteriores y por consiguiente son los más estables y efectivos.

Tanto los emulsionantes iónicos como los no iónicos están constituidos por dos fracciones con propiedades diferentes: una parte de su molécula es hidrófila, pues se solubiliza en agua, mientras que la otra es hidrófoba (o lipófila) que lo hace mejor en los lípidos. Sin embargo, siempre predomina una de las dos características, es decir, son un poco más hidrosolubles que liposolubles, o viceversa. Por otra parte la temperatura también determina su tendencia a la solubilización; así si un emulsionante se solubiliza fácilmente en agua fría, es muy probable que al aumentar la temperatura del sistema lo haga mejor en los lípidos [7].

En el mercado existe un gran número de emulsionantes pero no todos funcionan adecuadamente en cualquier alimento: de acuerdo con su composición y estado de dispersión cada sistema requiere de un emulsionante específico. Por esta razón, la selección del aditivo adecuado debe ser muy cuidadosa. Algunos de los métodos para seleccionar un emulsificante se presentan a continuación.

**Sistema HLB para seleccionar los emulsionantes.** Aunque los principales agentes emulsionantes son compuestos que contienen tanto grupos hidrofóbicos como hidrofílicos, y a pesar de que generalmente son más solubles en la fase continua, se puede predecir el tipo de emulsión obtenido en base a las propiedades hidrofílicas-lipofílicas del emulsionante. De acuerdo con el concepto de balance hidrofílicidad-lipofílicidad (HLB), a cada agente activo superficialmente se le asigna un valor numérico que representa su HLB. En la Tabla 2-4 se muestran los números HLB de algunos de los emulsionantes comunes. La serie de solubilidades de los emulsionantes en agua generalmente sigue sus valores de HLB. Como regla general, los emulsionantes con valores de HLB comprendidos entre 3 y 6 favorecen las emulsiones de agua en aceite, y los comprendidos entre 8 y 18 favorecen las emulsiones de aceite en agua.

**TABLA 2-3**  
**Clasificación de los emulsionantes**

---

**A. Naturales**

**Iónicos:**

Sales biliares  
Fosfolípidos  
Proteínas  
Gomas

**No iónicos:**

Colesterol  
Saponinas  
Gomas

**B. Sintéticos**

**Iónicos:**

Sales de ácidos grasos  
Estearoil-2-lactilato de sodio

**No iónicos:**

Esteres del glicerol  
Esteres del poliglicerol  
Esteres del propilenglicol  
Esteres de la sacarosa  
Esteres de ácidos grasos con sorbitana  
Esteres polioxietilénicos de sorbitana

---

Fuente: Introducción a la Ciencia de los Alimentos [7]

**TABLA 2-4**  
**Indice HLB<sup>A</sup> de algunos emulsionantes**  
**comunes en los alimentos**

Emulsionante	Indice HLB
Monoestearato de glicerol	3.8
Monoestearato de diglicerol	5.5
Monoestearato de tetraglicerol	9.1
Ester del ácido succínico de los monoglicéridos	5.3
Ester del ácido diacetil tartárico de los monoglicéridos	9.2
Estearoil-2-lacitalato de sodio	21.0
Triestearato de sorbitan (SPAN 15 <sup>B</sup> )	2.1
Monoestearato de sorbitan (SPAN 60 <sup>B</sup> )	4.7
Monooleato de sorbitan (SPAN 80 <sup>B</sup> )	4.3
Monoestearato de sorbitan polioxietileno (TWEEN 60 <sup>B</sup> )	14.9
Monoestearato de propen glicol	3.4
Monooleato de sorbitan polioxietileno (TWEEN 80 <sup>B</sup> )	15.0

<sup>A</sup> Balance hidrofílico- lipofílico,

<sup>B</sup> Marca registrada del Atlas.

Fuente: Food Chemistry [10]

**La temperatura de inversión de fase como base para seleccionar los emulsionantes.** Un emulsionante que tienda a disolverse preferentemente en agua a temperaturas relativamente bajas puede llegar a disolverse preferentemente en aceite a temperaturas mucho más altas, en las que las interacciones hidrofóbicas son mucho más fuertes. La determinación de la temperatura a la que tiene lugar esta inversión proporciona una base útil para seleccionar un emulsionante. Existe una fuerte correlación positiva entre la temperatura de inversión de la fase (PIT) de los emulsionantes y la estabilidad de la emulsión.

### 2.6.2 Monoestearato de glicerilo

Los ésteres del glicerol son una clase de emulsionantes no iónicos utilizados ampliamente en la industria alimentaria. Los monoglicéridos (monoacilgliceroles)



se preparan por medio de una reacción directa entre el glicerol y los ácidos grasos o grasas refinadas en presencia de un catalizador alcalino. Los monoglicéridos comerciales contienen generalmente una mezcla de mono-, di- y triésteres de ácidos grasos, representando los monoglicéridos aproximadamente el 45%, aunque se pueden preparar productos concentrados, con más de un 95% del monoéster, por medio de la destilación molecular. Los monoacilgliceroles destilados se utilizan comúnmente en la elaboración de la margarina, los productos de cafetería, los alimentos bajos en calorías, los postres batidos y congelados y las pastas alimenticias [10].

Monoestearato de glicerilo, monoestearina,  $C_3H_5(OH)_2(C_{17}H_{35}COO)$ , peso molecular 358.55. Es un sólido blanco, inodoro, con punto de fusión de 81.5 °C. El monoestearato comercial es blanco o de color crema y tiene la siguiente composición aproximada de ácidos grasos: ácido palmítico, 54%; ácido esteárico, 43-44%; el resto es ácido oleico. Contiene en la fracción insoluble en agua 45-60% de monoéster, 36-43% de diéster, 2-10.5% de triéster y 1.5-2% de ácidos grasos libres; la composición varía con la calidad.

Un producto comercial con 60% de monoéster tiene las siguientes propiedades: p.f. (tubo abierto, 56-57°C;  $d_4^{60}$  (líquido), 0.926;  $d_4^{20}$  (sólido), 1.02; pH (dispersión al 10%), 6.8; solubilidad en agua (glicerol), 10%; índice de yodo, 4.5; índice de saponificación, 173; índice de ácido, 4.

Una calidad destilada con un contenido mínimo de monoéster de 90%, un máximo de glicerol de 2.5% y un máximo de ácidos grasos libres de 2.5% se encuentra también en el comercio. Tiene las siguientes propiedades; p.f. 70°C;  $d_{475}$  (líquido), 0.958; índice de yodo, 3 (máximo); índice de saponificación, 160-170; color 5.25 pulgadas Lovibond, 10Y/1.5R (máximo).

El monoestearato de glicerol es insoluble en agua y en glicoles y soluble en dicloruro de etileno, benceno, acetona y aceites vegetales calientes. Puede usarse en la fabricación de muchos cosméticos, en la aplicación de revestimientos de pigmentos y colores, como plastificante y como agente formador de cuerpo para cauchos y plásticos, en la preparación de productos para pulir y limpiar, para facilitar el tratamiento de los textiles y como agente estabilizador en los alimentos [11].

## 2.7 SEBO

Grasa animal que contiene desde  $C_{16}$  a  $C_{18}$ . Los principales constituyentes son: estearina, palmitina y oleína.

**Propiedades:** los puntos de solidificación de los diferentes sebos son como sigue; 20-45 °C para la grasa de caballo; 27-38 °C para el sebo de buey; 50-56 °C

para la estearina y oleomargarina; 32-41 °C para el sebo de carnero; d. 0.86; índice de refracción 46-49 (40 °C ) (Zeiss); índice de yodo 193-202; p. de inflamación 265 °C . Combustible.

**Obtención:** grasa extraída de la grasa sólida del ganado vacuno, ovino o equino por laceración seca o húmeda.

**Cualidades:** comestible; no comestible; sebo de buey; sebo de carnero; grasas de caballo, no ácidas, comestible extra.

**Usos:** materia prima del jabón; adobo de cueros; velas; grasas; fabricación de ácidos esteárico y oleico, piensos animales, adherente en moldes de neumáticos [12].

## 2.8 GLICEROL

El glicerol (1,2,3-propanotiol, glicerina),  $\text{CH}_2\text{OHCHOHCH}_2\text{OH}$ .

Es un líquido incoloro, transparente, viscoso, higroscópico, de sabor dulce. El glicerol existe en las grasas y los aceites en forma de ésteres de ácidos grasos (triglicéridos). A veces se prefiere el término glicerol para el compuesto químico puro y se aplica el nombre de glicerina a las calidades técnicas.

Los usos de la glicerina son muchos, pero las mayores cantidades se emplean en la fabricación de las resinas sintéticas y gomas de ésteres, dinamita y nitroglicerina, en el tratamiento del tabaco y en la fabricación de películas de celulosa y envolturas para carnes o tripas artificiales. Se usan también grandes cantidades de glicerina y glicéridos en la fabricación de pastas dentífricas, cosméticos, productos farmacéuticos y productos alimenticios.

### 2.8.1 Propiedades físicas y químicas

El glicerol es completamente miscible en agua y con alcohol, poco soluble en éter, acetato de etilo y dioxano e insoluble en los hidrocarburos. Algunas constantes de las propiedades físicas se mencionan en la Tabla 2-5.

**Reacciones.** El glicerol, alcohol trivalente, forma ésteres, haluros, amins aldehídos y algunos compuestos no saturados, como la acroleína. Puesto que es un alcohol, el glicerol puede formar sales como el gliceróxido de sodio. Por oxidación, el glicerol da una gran variedad de productos según las condiciones en que se verifica la reacción. Usando agentes oxidantes suaves, es posible oxidar solamente un grupo hidroxilo para obtener gliceraldehído (glicerosa),  $\text{CH}_2\text{OHCHOHCHOH}$ , y dihidroxiacetona,  $\text{CH}_2\text{OHCOCH}_2\text{OH}$ . Estos compuestos pueden considerarse como aldosa y la cetosa más sencillas, y la mezcla de los dos compuestos obtenida partiendo del glicerol se ha llamado también glicerosa.

El ácido nítrico convierte el glicerol en ácido glicérico,  $\text{CH}_2\text{OHCHOHCOOH}$ , que se funde a  $134\text{-}135^\circ\text{C}$  cuando es puro, pero que por lo general se obtiene en forma de líquido oleoso y siruposo, soluble en agua y en alcohol, pero insoluble en éter [11].

**TABLA 2-5**  
**Propiedades físicas**

Punto de fusión	17.9 °C
Punto de ebullición ( $eb_4$ )	147.9 °C
Presión de vapor a 50 °C	0.0025 mmHg
Tensión superficial a 30°C	62.08 Dinas/cm
Viscosidad a 20°C	939 cp
Calor específico a 26°C	0.5795 cal/gr.
Calor de vaporización a 55°C	21,060 cal/mol
Calor de disolución	1381 cal/mol
Calor de formación	159.8 Kcal/mol
Conductividad calorífica	0.00068 cal/s-cm-°C
Punto de inflamación	177 °C
Punto de combustión	204 °C

Fuente: Enciclopedia de Tecnología Química, Tomo VIII [11]

## 2.9 METILATO SODICO

Metóxido sódico. CAS 124 - 41 - 4.  $\text{CH}_3\text{ONa}$ .

**Propiedades:** polvo blanco, amorfo suelto, sensible al oxígeno; lo descompone el agua; soluble en metanol y etanol; se descompone en aire por encima de los  $126^\circ\text{C}$ .

**Peligros:** sólido, inflamable cuando está expuesto al calor o flama; en solución, inflamable, moderado riesgo de incendio.

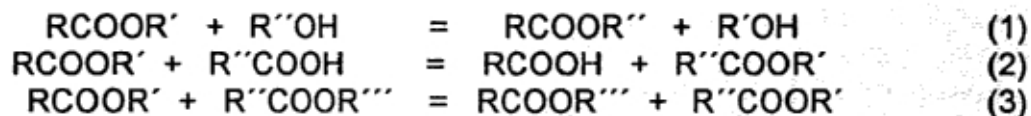
**Usos:** reacciones de condensación en general; catalizador en tratamientos de grasas y los aceites comestibles, especialmente de cerdo; intermedio de productos farmacéuticos; preparación de celulato de sodio; reactivo analítico [12].

## INTERESTERIFICACION

### 3.1 INTRODUCCION

El intercambio de ésteres (reesterificación, transesterificación o interesterificación) es una reacción entre un éster y otro compuesto, que se caracteriza por el cambio de grupos alcoxis o acilos, de lo que resulta la formación de un éster diferente. Es, pues, un proceso de esterificación, si se acepta este término en su sentido más amplio, que incluye todos los procesos por cuyo medio se producen ésteres.

En los tipos más conocidos de intercambio de ésteres, el compuesto con que reacciona el éster es un alcohol (ecn. 1), un ácido (ecn. 2) u otro éster (ecn. 3). Estos tipos de intercambio de ésteres pueden ser nombrados de manera más específica: intercambio de éster-alcohol o alcoholisis, intercambio de éster-ácido o acidólisis e intercambio de éster-éster, respectivamente.



Estas reacciones son reversibles y ordinariamente no implican grandes cambios de energía.

### 3.2 ALCOHOLISIS

#### 3.2.1 Condiciones de reacción

Por regla general, se efectúa la reacción en fase líquida, y algunas veces uno de los reactantes sólo es parcialmente soluble y se disuelve poco a poco al progresar la reacción. A menos que se ponga exceso de uno de los reactantes o que uno de los productos sea extraído de la fase reaccionante por vaporización o precipitación, la reacción no llega a su término, sino que se detiene con proporciones considerables de ambos alcoholes y ambos ésteres en equilibrio. Las concentraciones en equilibrio dependen de las características de los alcoholes y los ésteres que participan, pero en la mayoría de los usos prácticos de la reacción se emplea uno de los artificios mencionados, o ambos, para hacer que la reacción llegue a su término.

Se han aplicado **temperaturas** muy variadas a las reacciones de alcoholisis. Con catalizadores alcalinos se efectúa con frecuencia la reacción a la temperatura ordinaria, o aún a menor temperatura. Con catalizadores ácidos son más comunes las temperaturas próximas a 100 °C, y sin catalizador a caso se requieran temperaturas aproximadamente de 250 °C, o aún más altas, para obtener velocidad conveniente de reacción. Las estructuras del alcohol y el éster respectivos, así como el catalizador que se emplee, no producen efecto alguno en la velocidad de reacción a determinada temperatura. Algunos ésteres reaccionan con metanol a 100 °C, o menos sin catalizador.

**Presión.** La presión que se aplique depende principalmente de la volatilidad de los reactantes y de la temperatura de reacción, así como de las concentraciones que se deban mantener. En la alcoholisis de un éster con exceso de un alcohol volátil como el metanol acaso convenga aplicar presión de más de 1 atm. En cambio, cuando se ha de hacer que la reacción llegue hasta su término mediante la vaporización de uno de los productos, posiblemente sea preferida la presión reducida.

**Catalizadores.** Los álcalis y los ácidos son los catalizadores más usuales. De los catalizadores alcalinos, los alcóxidos de metales alcalinos son los más eficaces; ordinariamente se prefiere el alcóxido sódico o potásico del alcohol que entra en la reacción. Cuando se emplea hidróxido de sodio, carbonato de potasio o sustancias similares para catalizar la alcoholisis, es probable que el catalizador efectivo sea el alcóxido que se forma con el álcali y el alcohol. Los alcóxidos en solución alcohólica, especialmente en metanol, pueden existir en equilibrio con hidróxidos en presencia de fuertes concentraciones de agua.

En casos especiales, son de preferir otros catalizadores de alcalinidad más suave. Por ejemplo: se afirma que el carbonato de metilo y sodio (metilcarbonato de sodio) empleado como catalizador de la metanolisis de acetato de polivinilo produce alcohol polivinílico de mejor color. Se ha recomendado el alcóxido de aluminio como catalizador de la alcoholisis de ciertos ésteres insaturados; otros ésteres sensibles han sido preparados con reactivo de Grignard como catalizador. Otros metales cuyos óxidos, alcóxidos, etc., tienen acción más o menos catalizadora son: calcio, magnesio, plomo, estaño y cinc. El cinc es un catalizador eficaz de la alcoholisis de ésteres etílicos de ácidos alifáticos  $\alpha$ -halogenados con alcoholes alílico y metilalílico; los catalizadores ordinarios fomentarían reacciones colaterales indeseables.

Entre los catalizadores ácidos, los más usuales son los ácidos sulfúrico y clorhídrico y algunos ácidos sulfónicos. Con alcoholes polihídricos se prefiere el ácido sulfúrico al clorhídrico por la tendencia del segundo a formar clorhidrina.

### 3.2.2 Equilibrio

Los alcoholes y los ácidos difieren en su actividad para la esterificación y el intercambio de ésteres. Por ejemplo: si se calientan juntas cantidades equivalentes de metanol y acetato isopropílico hasta que no se efectúe ya ninguna alteración, en circunstancias que impidan el escape de cualquiera de los componentes de la mezcla, la composición de equilibrio contiene mayores concentraciones molares de acetato de metilo y de alcohol isopropílico que acetato isopropílico y metanol. De esta manera se han comprobado diversos alcoholes. En general, los alcoholes primarios son más activos que los secundarios (esto es: aquéllos tienden a desplazar a éstos), y los alcoholes secundarios tienden a desplazar a los alcoholes terciarios, pero además hay diferencias considerables entre distintos miembros de la misma clase. Entre los alcoholes primarios, uno de los más activos es el metanol. También los diferentes ácidos tienen diversos grados de actividad.

### 3.2.3 Velocidades de reacción

Una característica notable de la reacción de alcoholólisis es la velocidad con se efectúa en presencia de un catalizador alcalino. Por ejemplo en la saponificación de glicéridos con lejía alcohólica, la acidólisis es más rápida que la saponificación, de suerte que los glicéridos son convertidos principalmente en ésteres etílicos y glicerol antes de que se forme gran cantidad de jabón. El benzoato de metilo disuelto en diez equivalentes de alcohol etílico con 0.05 equivalentes de etóxido de potasio es convertido casi totalmente en benzoato de metilo en una hora a la temperatura ordinaria. En cambio, estas mismas circunstancias de reacción son demasiado suaves para producir reacción considerable entre benzoato de metilo y alcoholes secundarios o terciarios, o entre benzoatos metílicos *o*-sustituidos y alcoholes primarios, todo lo cual pone de manifiesto el efecto de la estructura sobre la velocidad de reacción.

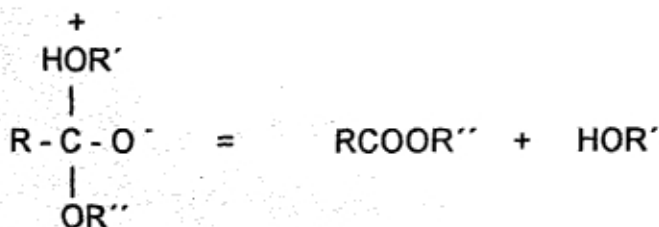
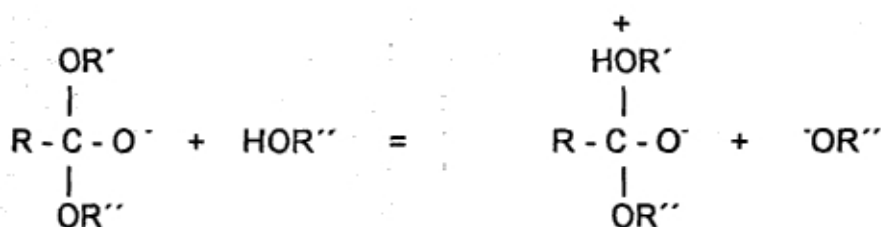
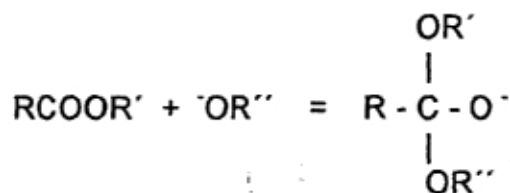
### 3.2.4 Mecanismo de reacción

En la alcoholólisis de un éter, lo mismo que en la hidrólisis, el grupo alcoxi queda intacto; el enlace que se rompe es el que hay entre el grupo -OR y el átomo de carbono del carbonilo. La única excepción es la alcoholólisis de ésteres de alcoholes terciarios en medio neutro o ácido; pero cuando hay catalizador alcalino es válida esta regla incluso para los ésteres de alcoholes terciarios.

Se han postulado diversos mecanismos de la hidrólisis de ésteres y de la alcoholólisis, que se pueden suponer que ocurren con arreglo a un mecanismo análogo. Las formulaciones que se presentan a continuación dan una

representación útil que concuerda con los hechos conocidos y con las ideas actuales.

**Reacción con un catalizador alcalino.** Según esta teoría, el primer paso de la reacción es el ataque contra el átomo de carbono del carbonilo del éster por el anión del alcohol. Se puede considerar que la energía de activación es la energía que se requiere para unir el anión al grupo carbonilo; podría esperarse que los sustituyesen R o R' que tienden a disminuir la basicidad del grupo CO facilitarían la reacción al reducir la energía de activación.



### 3.2.5 Aplicaciones

Son tan numerosas las aplicaciones que tiene la alcoholisis, investigación y producción, que es imposible enumerarlas a menudo. A continuación se dan algunos ejemplos.

**Regeneración de hidratos de carbono con carbohidratos acetilados.** Cuando se hace la investigación de azúcares y otros hidratos de carbono, con frecuencia conviene estabilizar el material por medio de la acetilación, y al final de las manipulaciones o transformaciones que se deseen se recupera el carbohidrato libre. Para esto se suele preferir el conocido método de Zemplén, con el cual la reacción es rápida y se puede efectuar a la temperatura ordinaria con destrucción mínima del carbohidrato. El acetato del azúcar se disuelve en exceso de metanol anhidro, al que se añade pequeña cantidad de sodio para formar metóxido de sodio. Esta cantidad es un fracción pequeña de la equivalente al acetato. Casi inmediatamente se separa el azúcar libre. A la temperatura del baño María es total la reacción en menos de tres minutos.

Se facilita la separación total de los acetilos del carbohidrato para formar acetato de metilo si se pone exceso de metanol, o bien por la circunstancia de que el carbohidrato libre es insoluble en metanol y se precipita de la solución.

**Alcohol polivinílico.** Se prepara el alcohol polivinílico en forma que puede ser filtrado y lavado fácilmente, por la alcoholólisis de acetato polivinílico mejor que mediante la saponificación en un sistema acuoso.

El empleo de una cantidad catalizadora de álcali equivalente a sólo una fracción pequeña del acetato tiene la ventaja de que se reduce la contaminación del alcohol polivinílico con sales que son difíciles de extraer. Una variante interesante del proceso es el uso de una mezcla de alcohol con éster acético producido por la alcoholólisis, la cual mezcla sirve de agente alcoholizante. Esto permite regular la separación total de los acetilos del acetato polivinílico.

**Monoglicéridos.** Los monoglicéridos, muy usados como intermedios en la fabricación de las resinas alquídicas, como agentes emulsivos liposolubles y como ingredientes de grasas para hojaldre, se preparan con grasas (triglicéridos) mediante la alcoholólisis con glicerol.

**Esteres acrílicos.** Se ha descrito un procedimiento para preparar ésteres superiores con acrilato metílico, lo que es un ejemplo del uso de un catalizador ácido y de la separación de uno de los productos por destilación azeotrópica [13].

### 3.3 PRODUCTOS Y PROCESOS DE INTERESTERIFICACION

La alcoholólisis (Figura 3-1) , la reacción de una grasa y un alcohol tiene muchas implicaciones comerciales. El triglicérido puede ser reaccionado con alcohol metílico o etílico para producir el correspondiente éster de metilo o etilo y glicerol libre en rendimientos estequiométricos virtualmente. La reacción puede ser llevada a cabo completamente removiendo el producto de reacción más volátil.



La producción de mono- y diglicéridos de una grasa es actualmente una reacción de alcoholisis, con glicerina como el alcohol. Esteres de sorbitol y sucrosa también son producidos por alcoholisis como por esterificación directa de ácidos grasos. Un solvente mutuo para la grasa y el alcohol, como el dimetilsulfóxido, es frecuentemente requerido para tales reacciones.

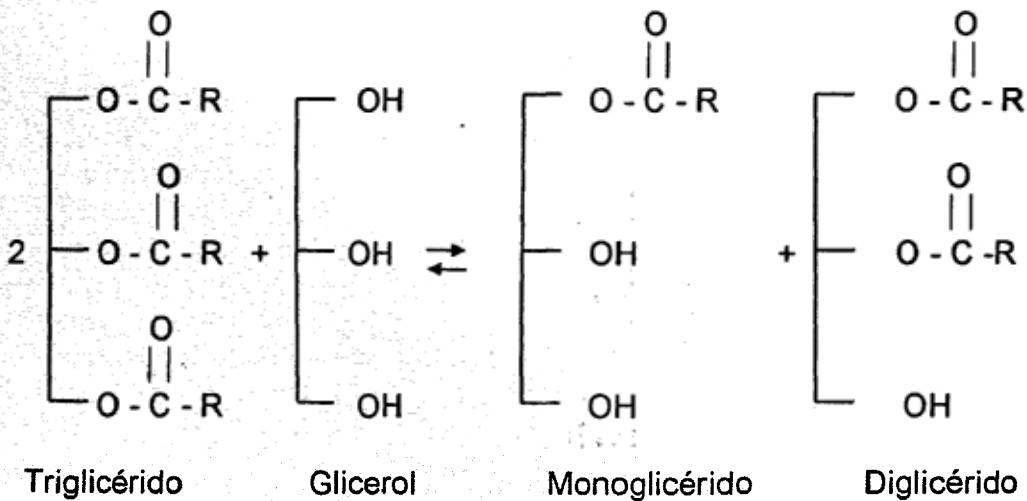
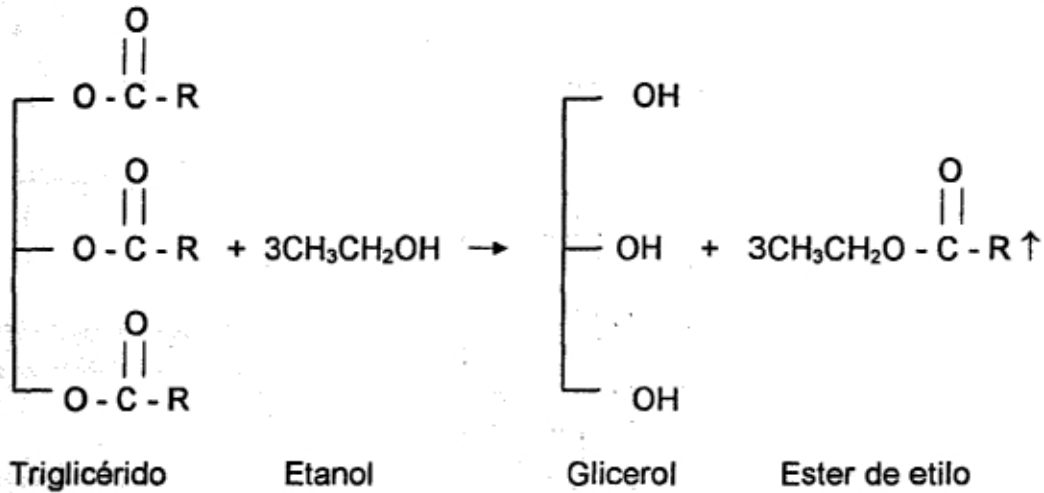


Figura 3-1 Reacciones de alcoholisis

**Reacomodo catalítico.**

El reacomodo de los triglicéridos puede ocurrir sin agregar catalizador. Muy altas temperaturas son requeridas, en el orden de 450 - 500 °F.

Sin embargo, la reacción procede al equilibrio muy lentamente; arriba de 24 horas son requeridas. Bajo estas condiciones los glicéridos sufrirían alguna descomposición, y allí se desarrollarían ácidos grasos libres.

Es generalmente más conveniente el uso de un catalizador para la velocidad de reacción y reduce los requerimientos de temperatura. Muchos han sido propuestos (Tabla 3-1). El reacomodo catalítico puede ser convenientemente dividido en dos clases; una en la cual trabajaría solamente para altas temperaturas y otra en la cual trabajaría en ambas, alta y baja temperatura. La diferencia entre los dos tipos es función de su habilidad de reaccionar con el agua. Los alcoholatos metálicos o metales alcalinos y otros catalizadores de baja temperatura reaccionarían con el agua presente en el sistema por lo cual es necesario tener condiciones secas. En la otra clase, los catalizadores de alta temperatura, se requiere de una fuente de energía externa como de temperatura y/o alto vacío para remover la humedad del sistema [14].

**TABLA 3-1**  
**Catalizadores de interesterificación**

Tipo	Ejemplo	Nivel requerido
<b>Temperatura Alta (250 - 500 °F)</b>		
Sal de metal	Cloruro de Zinc	0.1 - 0.2 %
Hidróxido metal álcali	Hidróxido de sodio	0.5 - 1
Hidróxido metal álcali	Hidróxido de sodio + glicerina	0.02 - 0.08
Jabón	Estearato de sodio + glicérido	0.5 - 1.0
<b>Temperatura baja (45 - 375 °F)</b>		
Alcoholato metálico	Metilato de sodio	0.5 - 1.0
Metal álcali	Sodio	0.2 - 0.5
	Aleación sodio/potasio	0.2 - 0.5
Hídrido metal álcali	Hídrido de sodio	0.2 - 2.0
Amida metal álcali	Amida de sodio	0.15 - 2.0

Fuente: Interesterification Products and Process, JAOCS [14]

### 3.4 PRODUCCION DE MONOGLICERIDOS

Como se expresó anteriormente los monoglicéridos son ampliamente usados como emulsificantes en alimentos, farmacéuticos y cosméticos. En el presente más emulsificantes son preparados por esterificación de glicerol y ácidos grasos o por glicerólisis de grasas naturales [15]. Los procesos varían dependiendo del catalizador a usar o de la temperatura alta o baja especificada; en lo cual repercute en los requerimientos del sistema.

En pocas décadas pasadas, las lipasas también han sido investigadas por su uso potencial en la producción de monoglicéridos. Varias maneras de producción de monoglicéridos catalizadas por lipasas han sido sugeridos. Los monoglicéridos pueden ser formados aplicando hidrólisis regioselectiva de triglicéridos con 1,3-lipasa específica, resultando una mezcla de mono- y diglicéridos de ácidos grasos, los cuales pueden ser purificados. Alternativamente, los monoglicéridos pueden ser sinterizados por interesterificación de triglicéridos con exceso de glicerol y una 1,3-lipasa específica. Resultando una mezcla que contiene  $\alpha$ - como  $\beta$ -monoglicéridos. Finalmente, los monoglicéridos pueden ser formados esterificando ácidos grasos libres con exceso de glicerol y lipasa no específica a ciertas condiciones, el rendimiento predominante es de  $\alpha$ -monoglicéridos [15].

#### 3.4.1 Proceso para preparar monoestearina de alta pureza

La monoestearina es preparada vía transesterificación de la glicerina con aceites hidrogenados, en el cual en el proceso es usada una mezcla gas-sólido[es decir,  $\text{NaHCO}_3\text{-CO}_2$  (g) ] como catalizador, el  $\text{CO}_2$  es utilizado como gas protector, la temperatura de reacción es de 230 - 260°C, la glicerina es separada directamente de la mezcla de reacción, el residuo es extraído dos veces con alcohol etílico, y el producto es separado mecánicamente. El uso de  $\text{CO}_2$  es para purgar aire y agua del sistema de reacción además de formar el catalizador con  $\text{NaHCO}_3$ .

La manteca hidrogenada (100 g) se calentó a 70 - 80°C, se añadió la glicerina (40 g), la mezcla de reacción fue calentada a 240°, y se agregó  $\text{NaHCO}_3$  (9.5 g), el  $\text{CO}_2$  se introdujo a 0.6 L/min. a la mezcla de reacción y se comenzó con el agitación en el reactor, la temperatura de 255°C se mantuvo por espacio de 25 min.

La mezcla de reacción fue entonces centrifugada ( para separar la glicerina) a 6000 r.p.m. dando un producto de una mezcla de ésteres, conteniendo ésta un 52% de monoestearina, el cual fue extraído con alcohol etílico con calentamiento, se enfrió a 31°C, el sólido fue separado, la mezcla se enfrió a 25°C, el sólido fue separado nuevamente, la mezcla fue enfriada a -10°C, y la monoestearina

deseada se separó; el alcohol etílico se separó por centrifugación, después se obtiene 91% de monoestearina [16].

#### 3.4.2 Distribución selectiva de ácidos grasos saturados en la fracción de monoglicéridos durante la glicerólisis enzimática

Cuatro triglicéridos grasas y aceites (sebo, manteca, aceite y aceite de soya) son reaccionados con glicerol usando como catalizador una lipasa. Para todas las grasas examinadas la temperatura de reacción fue cerca de la temperatura crítica, la composición de los ácidos grasos en la fracción de monoglicéridos y diglicéridos y de la grasa original fueron similares. Un relativo bajo rendimiento de monoglicéridos fue obtenido (20 - 30 % en peso). Cuando la reacción es llevada a cabo con el sebo o con la manteca a temperatura abajo de la temperatura crítica (40°C), la concentración de ácidos grasos saturados en la fracción de los monoglicéridos fue de dos a cuatro veces más grande que en la fracción de diglicéridos. Correspondientemente, la concentración de ácidos grasos insaturados en la fracción de diglicéridos fue de más de dos veces más grande que en la fracción de monoglicéridos. A 5°C, una tendencia similar fue observada para el aceite de colza y el de soya. El análisis directo de los glicéridos parciales durante la glicerólisis por cromatografía gas-líquido de alta temperatura mostró que abajo de la temperatura crítica el contenido de monoglicéridos C16 aumentan relativamente más que los monoglicéridos C18. Los diglicéridos C36 y los triglicéridos C54 son aparentemente resistentes a la glicerólisis. La preferencial distribución de ácidos grasos saturados en la fracción de los monoglicéridos fue acompañada de un alto rendimiento de monoglicérido (45-70% en peso) y la solidificación de la mezcla de reacción. Esto concluye que durante la glicerólisis abajo de la temperatura crítica la cristalización ocurre de preferencia para los monoglicéridos que contienen ácidos grasos saturados [17].

#### 3.4.3 Fabricación de emulsificantes de ésteres de glicerol

El glicerol es esterificado con ácidos grasos que contienen del C<sub>10-20</sub> en presencia de NaOH o, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> o jabones de sodio a 150°C/ 550-660 mm por una hora, el glicerol no reaccionado es destilado a 10 mm por espacio de 30 min. [18].

#### 3.4.4 Destilación por camino corto en la industria del aceite vegetal

Una mezcla con monoglicéridos 44.6, diglicéridos 39.4, triglicéridos 8.3, glicerol 5.2, y ácido esteárico 2.5% fue preparada a partir de estearina y glicerol (Peredi, J., 1952). El glicerol fue removido de la mezcla por medio de la destilación flash.

Subsecuentemente, los monoglicéridos fueron obtenidos por destilación por camino corto a 175°C y 0.016 mbar [19].

## METODOLOGIA

### 4.1 INTRODUCCION

En la primera etapa de la presente investigación consistió en una revisión bibliográfica para conocer los rangos de operación de la presión, temperatura, agitación, cantidad de cada reactivo y de catalizador para la reacción de glicerólisis a baja temperatura.

De esta etapa se obtuvieron los siguientes datos: la temperatura de la reacción es de cerca de los 200°C con un catalizador alcalino y la cantidad de grasa y glicerol usado es variable dependiendo de la cantidad de monoglicéridos obtenida ( 30 - 60% ) [25]; la reacción de glicerólisis es llevada a cabo bajo un gas inerte o bajo vacío para prevenir la oxidación y la glicerina requerida para la reacción es de una a cinco del peso de los triglicéridos [26]. En otros casos la cantidad de glicerina es de 20 partes con 0.2 partes de NaOH por 100 partes de aceites con una temperatura aproximada de 190°C, una presión de 50 mmHg y una agitación vigorosa [13]. Para la interesterificación a baja temperatura ( 45 a 375°F ) se proponen diferentes catalizadores, es decir, alcoholatos metálicos, metales alcalinos, hídrido de metales alcalinos y amida de metales alcalinos, la cantidad de catalizador es variada, para nuestro caso el metóxido de sodio es de 0.5 a 1%, este catalizador es el que más se usa para temperaturas bajas y se escogió porque presenta la ventaja de que se dispersa fácilmente en la grasa [14].

La segunda etapa consiste en realizar experimentos preliminares con los rangos obtenidos en la etapa de investigación bibliográfica y así obtener los parámetros y escoger las variables o factores con sus niveles que intervienen en la reacción de glicerólisis y realizar como tercera etapa el diseño factorial  $2^2$  con el fin de obtener los niveles de los factores más adecuados para producir una cantidad de monoglicéridos de entre el 32 al 77%.

Como etapa final y ya habiendo obtenido las mejores condiciones de reacción, se realizará un estudio cinético para la glicerólisis para observar el efecto de la temperatura de reacción y la cantidad de catalizador empleada.

Para la cuantificación de  $\alpha$  - monoglicéridos en la mezcla de reacción en todos los experimentos realizados ( experimentos preliminares, del diseño factorial  $2^2$  y para el estudio cinético ) se utilizó el Método del Acido Peryódico [20].

## 4.2 DESCRIPCION DEL EQUIPO

La reacción de interesterificación del sebo con glicerol en presencia de  $\text{NaOCH}_3$  como catalizador se llevará a cabo en un recipiente de vidrio de 250 ml de capacidad; el cual se muestra en la Figura 4-1. Este reactor está equipado con:

- Agitador magnético.
- Controlador de temperatura.
- Equipo para vacío.
- Chaqueta.
- Plancha de calentamiento.
- Termómetro.

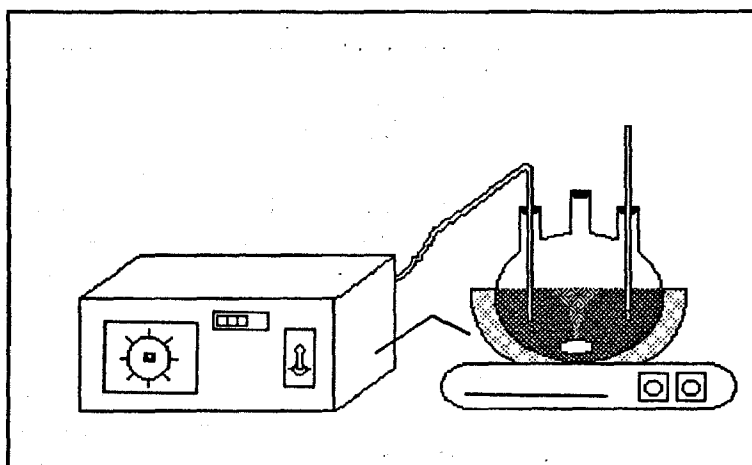


Figura 4-1

## 4.3 ANALISIS DE LAS MATERIAS PRIMAS

Los resultados de los análisis de las materias primas, que para nuestro caso son el sebo altamente hidrogenado y la glicerina se presentan a continuación.

### 4.3.1 Sebo altamente hidrogenado

El análisis cromatográfico de esta materia prima utilizada para la reacción de alcoholisis es el siguiente:

## COMPOSICION

	% MUESTRA
C14- MIRISTICO	0.078
C16- PALMITICO	10.386
C18- ESTEARICO	88.361
C18-2H OLEICO CIS	1.174

## 4.3.2 Glicerina

EL certificado de análisis para la glicerina utilizada en la reacción de glicerólisis es el siguiente.

Producto: Glicerina U.S.P.

Análisis	Límites	Resultados
Glicerina	95 - 101 %	99.19
Grav. específica	1.2490 Min.	1.2613
Ac. grasos y ésteres	1.0 ml Max.	0.12
Cloruros	Debe pasar	ok pasa
Sulfatos	Debe pasar	ok pasa
Met. pesados	Debe pasar	ok pasa
Comp. clorinados	30 PPM Max	< 30
Arsénico	1.5 PPM Max	ok pasa
Resd. ignición	100 PPM Max.	0
Color	Debe pasar	ok pasa

## 4.4 ANALISIS DE LA MEZCLA DE REACCION

Para la determinación cuantitativa de los monoglicéridos de la mezcla de reacción se procederá con la técnica del ácido peryódico.

## 4.4.1 Técnica para la determinación de monoglicéridos

**Método del ácido peryódico.**

Preparar la solución de ácido peryódico disolviendo 5.4 gr. de ácido peryódico (grado reactivo), en 100 ml de agua destilada y añadir 1900 ml de ácido acético glacial. Dicha solución debe protegerse de la luz durante su almacenaje.



La adecuabilidad de este reactivo para la valoración de los monoglicéridos se determina mediante el siguiente ensayo.

A 0.5-0.6 gr. de glicerol puro disuelto en 50 ml de agua destilada, añadir 50 ml de solución de ácido peryódico. Preparar un blanco por adición de 50 ml de solución de ácido peryódico en 50 ml de agua destilada. Dejar en reposo tanto el blanco como el problema durante 30 min. y valorar ambos según se ha descrito últimamente para la determinación de monoglicéridos. La valoración de la solución que contiene el glicerol dividida por la valoración del blanco debe estar comprendida entre 0.75 y 0.76; si no fuese así, el ácido peryódico no es satisfactorio.

**TABLA 4-1**  
**Precisión del método del ácido peryódico para la determinación de monoglicéridos en distintos niveles de contenido en monoglicéridos**

Monoglicérido presente aproximadamente. (%)	Diferencia entre una sola determinación por el mismo analista en días diferentes*. (%)	Diferencia de un solo análisis entre diferentes laboratorios*. (%)
3.0 ± 0.36	0.27	0.51
40.0 ± 0.8	0.6	1.2
90.0 ± 2.2	0.6	3.2

\*Límites de probabilidad para el 95%.

Fuente: Análisis de Grasas y Aceites [20]

Evaluar la calidad del cloroformo valorando dos porciones de 50 ml de solución de ácido peryódico, una de ellas conteniendo 50 ml de cloroformo y la otra conteniendo 50 ml de agua. Estas valoraciones no deben de diferir en más de 0.5 ml de solución 0.1 N de tiosulfato sódico. Si la diferencia sobrepasa 0.5 ml el cloroformo no es garantía.

Preparación de la muestra. Las muestras deben ser homogéneas. Si fuese necesario una fusión, la temperatura de la misma no debe de exceder en 10 °C por encima del punto de fusión de la grasa.

**Procedimiento para  $\alpha$ -monoglicéridos.**

Pesar exactamente en una cápsula tarada, la cantidad de muestra requerida, según se indica en la Tabla 4-2, dependiendo del contenido de monoglicérido. Disolver la mezcla en cloroformo y pasar la solución a un matraz aforado de 100 ml, empleando pequeñas porciones de cloroformo. Añadir suficiente disolvente para llevar el volumen total a 100 ml.

**TABLA 4-2**  
**Cantidad de muestra requerida**  
**para la determinación de monoglicérido**

Monoglicérido (%)	Cantidad de muestra (gr.)
100	$0.3 \pm 0.0002$
75	$0.4 \pm 0.0002$
50	$0.6 \pm 0.0003$
40	$0.7 \pm 0.0005$
30	$1.0 \pm 0.001$
20	$1.5 \pm 0.001$
10	$3.0 \pm 0.002$
5	$6.0 \pm 0.004$
3 o menos	$10.0 \pm 0.01$

Fuente: Análisis de Grasas y Aceites [20]

Pasar todo el contenido a un matraz erlenmeyer de 500 ml y añadir 100 ml de agua destilada. Si se forma una emulsión que no se separa, emplear 100 ml de ácido acético al 5% en lugar de agua. Tapar el matraz y agitar vigorosamente durante 1 min. y dejar en reposo hasta que la fase acuosa se separe de la capa de cloroformo. Esta operación requiere de 1 a 3 horas de reposo.

Después de la separación la capa de cloroformo debe ser clara o, a lo sumo, sólo ligeramente nublada. Tomar una pipeta de 50 ml de solución de ácido peryódico en un vaso de 400 ml y añadir 50 ml de la solución de cloroformo de la muestra.

Preparar y realizar determinaciones del blanco de forma semejante a la muestra, pero empleando 50 ml de cloroformo en vez de la solución de muestra. Agitar el vaso suavemente para mezclar.

Cubrir el vaso con un vidrio de reloj y dejar reposar durante 30 min. No dejar que la temperatura de la muestra o del blanco sobrepasen los 35 °C. Añadir 20 ml de yoduro potásico al 15% y mezclar. Dejar en reposo por lo menos 1 min. pero nunca más de 5 min. antes de valorar, y evitar la luz solar directa. Añadir 100 ml de agua destilada y valorar después con solución 0.1 N de tiosulfato sódico, empleando un agitador eléctrico para mantener la solución perfectamente homogénea. Continuar la valoración hasta la desaparición del color castaño de yodo de la capa acuosa. Añadir 2 ml de almidón como indicador (10 gr./ litro de agua) y continuar la valoración hasta la desaparición del color azul de la capa acuosa. Es fundamental una agitación intensa para la eliminación completa del yodo de la capa del cloroformo.

El exceso exacto del ácido peryódico es esencial y decisivo. Este exceso se rige por la selección de la cantidad de la muestra, según se indica en la Tabla 4-2 y puede confirmarse, además, por el criterio siguiente. La valoración de la muestra debe ser, cuando menos, 0.8 de la valoración del blanco; si no es así emplear una mezcla más pequeña.

Si la valoración del blanco menos la valoración de la muestra es menor que 4 ml, emplear una muestra mayor, pero el tamaño de la muestra nunca debe exceder de 10 gr. [20].

$$\% \text{ de } \alpha\text{-monoglicérido} = (B-S) \cdot N \cdot 17.927 / W$$

Donde:

B = valoración del blanco

S = valoración de la muestra

N = normalidad de la solución de tiosulfato sódico

W = peso de la muestra en la parte alícuota

17.927 = peso molecular de la monoestearina/ 20.

#### 4.5 EXPERIMENTOS PRELIMINARES

Las variables importantes en la reacción de glicerólisis son la temperatura, presión, cantidad de reactantes, cantidad de catalizador, la agitación y el tiempo de reacción. De los estudios por parte de Bailey y Sonntag los monoglicéridos producidos por glicerólisis van desde un 40 a un máximo de 60% y lo demás es de diglicéridos y triglicéridos. La cantidad de glicerol varía desde un 7 hasta un 24%. Para predecir un alto contenido de diglicéridos se usa de 6 a 8 partes de

glicerina por cien partes de grasa, la mezcla en el equilibrio contendría un 15% de mono-, 50% de di- y un 35% de triglicéridos [27].

Como en nuestro estudio nos interesa producir una alta cantidad de monoglicéridos en la referencia anterior [27] nos señala la cantidad de glicerina a usar, siendo estas desde un 14 hasta un 24% produciendo una cantidad de monoglicéridos en el equilibrio del 40 al 60%.

Debido a lo anterior se establecieron en los experimentos preliminares las diferentes corridas con una cantidad de glicerina de un 20%, 24% y 40% esta última cantidad se tomó de los estudios realizados por Zhou y colaboradores [16].

Para la cantidad de catalizador Bailey [4] presenta el siguiente rango de 0.05 - 0.2%, de Going [14] la cantidad de catalizador usada oscila entre 0.5 - 1% para el metóxido de sodio, en los experimentos la cantidad de catalizador utilizada fue de 0.05, 0.2, 1 y 2% para ver su efecto en la glicerólisis; este catalizador utilizado se escogió en base a su uso para bajas temperaturas y tiempo de reacción de 30 min. [10]

Otra variable importante es la agitación durante la reacción ya que las fases son poco miscibles, por lo que se procuró tener un máximo de agitación, el cual fue de un nivel de 6, es decir, de 1000 - 1300 r.p.m., debido a que la reacción es a baja temperatura.

La presión en el trabajo realizado por Zwerzykowski y colaboradores [18] se maneja alrededor de 550 - 660 mmHg, Zhou y colaboradores [16] mantienen una atmósfera inerte (  $\text{CO}_2$  ) y Bailey [4] menciona una presión arriba de la atmosférica. Por lo que se consideró hacer corridas con presiones de vacío proporcionadas por el equipo desde 90 - 145 mmHg, 525 mmHg y a presión atmosférica.

Para el tiempo de reacción se mencionan desde 25 min. [16] y de 1 a 2 horas [4] por lo que se consideró hacer corridas desde los 20 min. hasta los 180 min.

Finalmente se eligió la temperatura a 115, 100 y 80°C; la primera se eligió debido a que el metóxido de sodio se descompone en aire por encima de los 126°C, la temperatura de 80°C se estableció como la temperatura a la cual el sebo es completamente líquido y se eligió una temperatura intermedia para ver el efecto en la reacción.

En los experimentos que se muestran en la Tabla 4-3 se tomaron en cuenta los factores que afectan a la cantidad de monoglicéridos presentes en la mezcla de reacción, que es el parámetro monitoreado en la reacción de glicerólisis. Las variables se muestran a continuación.

## Descripción de variables:

T = Temperatura en grados centígrados

P = Presión en mmHg

A = Nivel de agitación (6 = 1000-1300 r.p.m.)

W<sub>s</sub> = Gramos de sebo hidrogenadoW<sub>G</sub> = Gramos de glicerinaW<sub>C</sub> = Gramos de catalizador

t = Tiempo de reacción

V<sub>A</sub> = Volumen de agua caliente

**Tabla 4-3**  
Experimentos preliminares

Corrida No.	T (° C)	P (mmHg)	t (min.)	W <sub>s</sub> (gr.)	W <sub>G</sub> (gr.)	W <sub>C</sub> (gr.)	A (nivel)	V <sub>A</sub> (ml)
1	80	145	30	100	20	0.05	4-5	5
2	100	145	30	100	20	0.2	5	1
3	100	145	30	100	24	0.2	6	5
4	100	atm.	90	100	40	0.5 (7 ml EtOH)	6	2
5	100	300	90	100	40	0.5 (2 ml EtOH)	6	2
6	100	145	30	100	40	0.5	6	3
7	100	145	30	100	24	0.5	6	5
8	100	145	90	100	24	0.2	6	5
9	115	90	120	100	24	0.2	6	5
10	115	atm.	45	100	40	0.5	6	10
11	115	90	180	100	24	0.2	6	5
12	115	atm.	60	100	24	0.2	6	5
13	115	90	30	100	24	0.2	6	-
14	115	90	60	100	24	0.2	6	-
15	115	525	25	100	40	1	6-7	5
16	115	atm.	20	100	24	2	6-9	5
17	115	atm.	40	100	24	2	6-10	2
18	115	atm.	40	100	40	2	6-10	2
19	115	atm.	30	200	48	4	1300 r.p.m.	4
20	115	atm.	180	200	48	4	1300 r.p.m.	4
21	115	atm.	30	100	40	4	5-6	2

## 4.6 DISEÑO EXPERIMENTAL

Para que un experimento se realice en la forma más eficiente, es necesario emplear métodos científicos en su planeación. El diseño estadístico de experimentos es el proceso de planear un experimento para obtener datos apropiados, que puedan ser analizados mediante métodos estadísticos, con el objeto de producir conclusiones válidas y objetivas.

Algunas aplicaciones del diseño experimental en el diseño de ingeniería son:

1. Evaluación y comparación de configuraciones de diseño básicas.
2. Evaluación de materiales alternativos.
3. Selección de parámetros de diseño de modo que el producto funcione bien en una amplia variedad de condiciones de campo [21].

En la presente investigación, será estudiar la cinética de la reacción en las mejores condiciones, logrando éste objetivo mediante el diseño experimental. El método de análisis a utilizar es el diseño factorial  $2^2$  para seleccionar los factores o variables más importantes en la obtención de monoestearato de glicerilo.

### 4.6.1 Selección de variables y niveles

De los experimentos preliminares se determinó los factores o variables que influían en la reacción de glicerólisis determinando y fijando los siguientes:

- Temperatura = 115 °C, se establece este valor porque a mayor temperatura hay más miscibilidad entre ambas fases.
- Presión = atmosférica ( atm. ), la presión en los experimentos preliminares no hubo un cambio significativo en la concentración por lo que se eligió la presión atmosférica.
- Agitación = 6 ( 1000 - 1300 r.p.m. ), por ser la máxima proporcionada por el equipo.
- $W_s = 100$  gr., se estableció como base.
- $V_A = 5$  ml de agua caliente para inhibir la acción del catalizador.

Para fijar el tiempo de reacción se procedió a realizar tres corridas que se muestran en la Tabla 4-4 con el objetivo de establecer el mejor tiempo de reacción, esto se realizó debido a que en los experimentos preliminares se obtienen la mayor cantidad de  $\alpha$  - monoglicéridos con diferentes tiempos. Para establecer los niveles de los factores restantes como lo son la cantidad de catalizador se procedió a realizar las siguientes corridas experimentales que se encuentran en la Tabla 4-5 y así determinar los dos niveles del factor, esto se realizó porque durante los experimentos preliminares se observó que a mayor cantidad de catalizador mayor %  $\alpha$  - monoglicéridos, por lo que se realizaron las corridas para obtener el límite superior de cantidad de catalizador. Para escoger los dos niveles del otro factor para completar el diseño experimental, que es la

cantidad de glicerina, se tomó la referencia estequiométrica de 1:1 y 1:2 con glicerina en exceso [4].

Con las corridas de la Tabla 4-4 se pudo establecer como parámetro el tiempo de reacción el cual se considerará de 40 min., quedando como nuestros dos factores para el diseño de experimento la cantidad de glicerina y la cantidad del catalizador.

**Tabla 4-4**  
**Variación del % de  $\alpha$ -monoglicéridos con respecto al tiempo de reacción**

Corrida No.	t (min.)
1	20
2	40
3	60

Estas tres corridas se realizaron con las siguientes condiciones: T=115 °C, P=atm.,  $W_S=100$  gr.,  $W_G=24$  gr.,  $W_C = 2$  gr., A= 6-10 y  $V_A= 5$  y 2 ml.

**Tabla 4-5**  
**Variación del % de  $\alpha$ -monoglicéridos con respecto a la cantidad de catalizador**

Corrida No.	$W_C$ (gr.)
1	2
2	4
3	6

Estas tres corridas se realizaron con las siguientes condiciones: T=115 °C, P=atm., t=20 min.,  $W_S=100$  gr.,  $W_G=24$  gr., A= 6-9 y  $V_A=5$  ml.

De lo anterior, se obtiene que las variables que influyen o afectan en el proceso de obtención de monoglicéridos son las siguientes:

1. Cantidad de glicerina: cuando la producción máxima de monoglicéridos es deseada es preferible usar una cierta cantidad de glicerina. En este caso se

utilizará 14 y 24 partes de glicerina por cien partes de sebo altamente hidrogenado.

2. Cantidad de catalizador: El porcentaje de catalizador a emplear es de 0.2 y 2%.

#### 4.6.2 Método de análisis

1. Contraste<sub>AB...K</sub>: Es el efecto total del factor o factores:

$$\text{Contraste}_{AB...K} = (a \pm 1)(b \pm 1)...(k \pm 1) \quad (1)$$

En cada conjunto de paréntesis debe usarse el signo negativo si se incluye el factor en ese efecto y el positivo en caso contrario.

2. Efecto promedio del factor:

$$AB...K = 2/(n * 2^k) * (\text{Contraste}_{AB...K}) \quad (2)$$

n el número de repeticiones del experimento.

3. Sumas de cuadrados de cada efecto:

$$SS_{AB...K} = 1/(n * 2^k) * (\text{Contraste}_{AB...K})^2 \quad (3)$$

4. Suma de cuadrados totales:

$$SS_T = Y_1^2 + Y_2^2 + \dots + Y_m^2 + \sum_{i=1}^m Y_i^2 \quad (4)$$

$Y_i$  = respuesta del sistema

5. Suma de cuadrados del error:

$$SS_E = SS_T - SS_{AB...K} \quad (5)$$

6. Grados de libertad.

Para  $SS_{AB...K}$  :  $GL = 1$

Para  $SS_T$  :  $GL = [(ab...k)n] - 1$

Para  $SS_E$  :  $GL = (ab...k)(n - 1)$



7. Media de cuadrados:

$$MS_i = SS_i / GL_i \quad (6)$$

8. Prueba de significancia:

$$F_{o,i} = MS_i / MS_E \quad (7)$$

Sí el factor  $F_o$  es mayor al factor  $F_{\text{crítico}}$  de tablas se confirma la significancia del ó los efectos [21].

#### 4.6.3 Matriz de experimentos

Para obtener las mejores condiciones de reacción se procederá a realizar un diseño factorial completo  $2^k$ . Para este trabajo se utilizarán dos factores o variables cada uno a dos niveles, uno alto y uno bajo; para tener un diseño factorial completo  $2^2$ .

Las variables o factores principales para la reacción de alcoholísis son:

- Cantidad de catalizador, (A).
- Cantidad de glicerol, (B).

La matriz de experimentos obtenida con el diseño factorial  $2^2$  tiene en total 4 combinaciones de tratamientos, como se muestra en la Tabla 4-6. El diseño experimental se repetirá 2 veces, (n=2) [21].

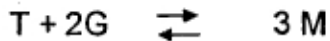
**TABLA 4-6**  
**Corridas en el diseño factorial completo  $2^2$**

Corrida	A	B	Combinaciones de tratamientos
1	-	-	(1)
2	+	-	a
3	-	+	b
4	+	+	ab

- Nivel bajo del factor  
+ Nivel alto del factor

## 4.7 ESTUDIO CINETICO

Una vez obtenidas las mejores condiciones de reacción se procedió a realizar cinco corridas diferentes para observar la velocidad de reacción de la siguiente ecuación química.



Donde: T = Triglicérido  
G = Glicerina  
M = Monoglicérido

Con los datos obtenidos de las diferentes corridas se obtendrá un modelo que satisfaga la reacción de alcoholisis del sebo altamente hidrogenado.

Las corridas C1, C2 y C3 se realizaron a diferentes cantidades de catalizador, siendo C1 a 1 gr., C2 a 2 gr. y C3 a 3 gr. ; manteniendo como parámetros los siguientes, T = 115 °C, P=atm., t = 40 min., W<sub>s</sub>=100 gr. , W<sub>G</sub>=24 gr. , A= 6 y V<sub>A</sub>= 2 ml.

Para observar el efecto de la temperatura se realizaron otras dos corridas más, la corrida T1 y T3, una realizada a 105 °C y la otra a 125 °C; los parámetros que se utilizaron son los siguientes, P=atm., t = 40 min., W<sub>s</sub>=100 gr. , W<sub>G</sub>=24 gr. , W<sub>C</sub>= 2 gr., A= 6 y V<sub>A</sub>= 2 ml. Con estas condiciones se añadiría al estudio la corrida C2 la cual también podemos catalogar como corrida T2.

Las corridas realizadas se muestran a continuación:

**Tabla 4-7**  
**Corrida C1**

t (min.)	% $\alpha$ - monoglicéridos
5.2	1.5113
10.2	2.1302
15.2	2.8403
20.2	3.3380
25.2	3.7921
30.2	4.2164
40.2	5.0674

**Tabla 4-8**  
**Corrida C2, (T2)**

---

t (min.)	% $\alpha$ - monoglicéridos
2.2	2.6153
4.2	6.3684
6.2	12.3844
8.2	30.5642
10.2	33.1046
12.2	35.7011
14.2	37.1508
16.2	34.5874
18.2	36.0365
20.2	33.8457
25.2	33.9
30.2	33.866
40.2	33.1245

---

**Tabla 4-9**  
**Corrida C3**

---

t (min.)	% $\alpha$ - monoglicéridos
1.15	2.0927
2.15	5.9474
2.65	7.9506
3.15	13.3345
3.65	18.5347
4.15	28.7183
5.15	34.3392
6.15	37.3692
8.15	34.2555
10.15	30.8995

---

**Tabla 4-10**  
**Corrida T1**

---

t (min.)	% $\alpha$ - monoglicéridos
2.2	1.5103
4.2	2.7311
6.2	3.5497
8.2	5.1907
10.2	5.7688
12.2	6.2516
14.2	8.0118
16.2	9.4453
18.2	13.9332
20.2	19.8858
25.2	32.5158
30.2	33.4961

---

**Tabla 4-11**  
**Corrida T3**

---

t (min.)	% $\alpha$ - monoglicéridos
1.15	3.0420
2.15	4.8785
3.15	7.5708
4.15	12.5971
4.65	14.5351
5.15	19.7922
5.65	22.8928
6.15	25.8256
8.15	36.6865
10.15	33.8144

---

## RESULTADOS Y DISCUSION

### 5.1 EXPERIMENTOS PRELIMINARES

Los resultados de los experimentos de la Tabla 4-3 se muestran a continuación en la Tabla 5-1, en la cual se indica el número de la corrida y la cantidad de  $\alpha$ -monoglicéridos en %.

**Tabla 5-1**  
**Resultados de los experimentos preliminares**

Corrida No.	% $\alpha$ - monoglicérido
1	$\leq 10$
2	8.3
3	$\leq 20$
4	1.77
5	1.42
6	$\leq 20$
7	$\leq 20$
8	$\leq 20$
9	$\leq 10$
10	$\leq 3$
11	0.995
12	$\leq 20$
13	$\leq 20^*$
14	$\leq 20$
15	$< 30$
16	33.87
17	34.97
18	34.73
19	27.73
20	$\leq 20$
21	36.25, 35.65

\* Tiene menos contenido de  $\alpha$ - monoglicérido que la No. 14

En la Tabla 5-1 se puede apreciar el efecto de la presión en las corridas 4 y 5, las cuales se realizaron a presión atmosférica y 300mmHg respectivamente, obteniendo resultados muy semejantes de  $\alpha$  - monoglicéridos, por lo que se eligió trabajar a presión atmosférica. Otro dato importante es que al aumentar el tiempo de reacción, en las corridas 19 y 20, de 30 minutos a 3 horas, disminuye la cantidad de  $\alpha$  - monoglicéridos de 27.73 a menor o igual a 20%. La mayoría de las corridas se realizaron con una cantidad de glicerina de 24 gramos, debido a que se requiere la cantidad máxima de monoglicéridos y esta se obtiene trabajando en un rango de 14% y 24% [27].

En las corridas 16 y 17 al aumentar el tiempo de reacción, de 20 minutos a 40 minutos respectivamente, los resultados de  $\alpha$  - monoglicéridos son muy parecidos, los cuales son 33.87 y 34.97%. Al aumentar la cantidad de catalizador, de 1 gramo a 4 gramos, se observa mayor conversión de producto deseado, esto ocurre en las corridas 15 y 21, en donde en la primera se obtiene una cantidad menor al 30% de  $\alpha$  - monoglicéridos comparada con la cantidad de 36.25% de la corrida 21.

## 5.2 DISEÑO EXPERIMENTAL

### 5.2.1 Selección de variables y niveles

Las variables o factores más importantes en la glicerólisis del sebo altamente hidrogenado son la temperatura, la agitación, el tiempo de reacción, la presión y las que se consideraron en el diseño factorial  $2^2$ , que son la cantidad de catalizador y de glicerina.

Los valores de las siguientes condiciones de reacción que resultaron de los experimentos preliminares, teniendo como objetivo la mayor cantidad de monoglicérido, se muestran en la Tabla 5-2.

**Tabla 5-2**  
**Condiciones de reacción**

Temperatura	115 °C
Presión	atmosférica
Agitación	nivel 6 (1000-1300 r.p.m.)
Cantidad de sebo	100 gr.
Volumen de agua	5 ml caliente

Los resultados de las corridas de la Tabla 4-4 para obtener el mejor tiempo de reacción y así producir la mayor cantidad de monoglicérido, se muestran en la Tabla 5-3, en la cual se observa una concentración de  $\alpha$  - monoglicéridos muy semejantes, por lo que se eligió un valor intermedio de 40 minutos. En las corridas posteriores se manejará este tiempo de reacción.

**Tabla 5-3**  
**% de  $\alpha$ -monoglicéridos con respecto al tiempo de reacción**

Corrida No.	t (min.)	% $\alpha$ -monoglicéridos
1	20	33.87, 33.79
2	40	34.97
3	60	31.29

Estas tres corridas se realizaron con las siguientes condiciones:  $T=115\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P=\text{atm.}$ ,  $W_S=100\text{ gr.}$ ,  $W_G=24\text{ gr.}$ ,  $W_C=2\text{ gr.}$ ,  $A=6-10$  y  $V_A=5\text{ y }2\text{ ml.}$

Los resultados de la Tabla 4-5 para establecer los niveles de la cantidad de catalizador se presentan en la Tabla 5-4.

Como en los experimentos preliminares se observó que al aumentar la cantidad de catalizador aumenta la cantidad de  $\alpha$  - monoglicéridos por lo que fue conveniente realizar los experimentos que se muestran en la Tabla 5-4, en los cuales se visualiza una disminución de  $\alpha$  - monoglicéridos, de un 33.87% a menor de 20%, por consiguiente se estableció como nivel alto del factor A (cantidad de catalizador) como 2 gramos.

Por lo tanto, los factores para el diseño factorial  $2^2$  con sus respectivos niveles quedan de la siguiente manera:

- **Cantidad de catalizador:** nivel alto 2 gr. y nivel bajo 0.2 gr.
- **Cantidad de glicerina:** nivel alto 24 gr. y nivel bajo 14 gr.

**Tabla 5-4**  
**% de  $\alpha$ -monoglicéridos con respecto**  
**a la cantidad de catalizador**

Corrida No.	W <sub>c</sub> (gr.)	% $\alpha$ -monoglicéridos
1	2	33.87, 33.79
2	4	26.45
3	6	< 20

Estas tres corridas se realizaron con las siguientes condiciones: T=115 °C, P=atm., t=20 min. , W<sub>S</sub>=100 gr. , W<sub>G</sub>=24 gr., A= 6-9 y V<sub>A</sub>=5 ml.

### 5.2.2 Matriz de experimentos

La matriz de experimentos del diseño factorial completo 2<sup>2</sup> ya con los resultados de los ocho experimentos realizados se muestra en la Tabla 5-5. En donde:

- El factor A es la cantidad de catalizador
- El factor B es la cantidad de glicerina.

**Tabla 5-5**  
**Datos del diseño factorial completo 2<sup>2</sup>**

Combinación de tratamientos	Réplica		Total
	I	II	
	% de $\alpha$ - monoglicéridos		
(1)	0.558	0.576	1.134
a	26.797	27.806	54.603
b	0.525	0.501	1.026
ab	33.006	33.883	66.889



## 5.2.3 Método de análisis

El efecto promedio del factor A y B y de la interacción AB son los siguientes.

$$[A] = 29.833$$

$$[B] = 3.0445$$

$$[AB] = 3.0985$$

El análisis de variancia (ANOVA) de los resultados del diseño factorial completo  $2^2$  se presenta en la Tabla 5-6.

**Tabla 5-6**  
**Análisis de variancia (ANOVA)**

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Medias de cuadrados	$F_0$
A	1780.01	1	1780.01	7824.22*
B	18.53	1	18.53	81.45*
AB	19.2	1	19.2	84.4*
Error	0.91	4	0.2275	
Total	1818.65	7		

\* Significativo al 1%

Los efectos principales A y B, así como la interacción AB son significativos al 1%, donde el  $F_{0.01,1,4} = 21.2$  [21].

## 5.2.4 Análisis de residuos

El análisis de residuos es una herramienta utilizada para comprobar la idoneidad del modelo y poder así validar nuestras conclusiones del análisis de variancia. El cálculo de residuos de un diseño  $2^2$  por medio de un modelo de regresión se presenta a continuación.

Para nuestro experimento el modelo de regresión es:

$$\hat{y} = \hat{\beta}_0 + \hat{\beta}_1 x_1 + \hat{\beta}_2 x_2 + \hat{\beta}_{12} x_1 x_2 + \varepsilon$$

EL modelo de regresión con los valores de las betas es el siguiente:

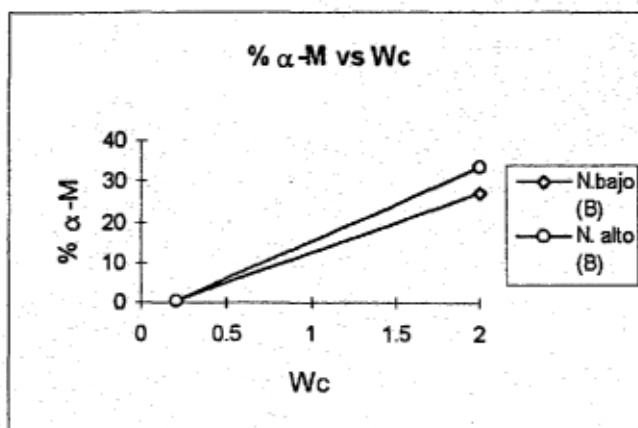
$$\hat{y} = 15.4565 + 14.916 x_1 + 1.522 x_2 + 1.549 x_1 x_2$$

Los valores de los residuos de los niveles de los factores se muestran en la Tabla 5-7, y se muestra también el gráfico.

**Tabla 5-7**  
**Valores de los residuos**

Nivel	$\hat{y}$	Residuos $e_i$
bajo, $x_1 = -1, x_2 = -1$	0.567	$e_1 = -0.009, e_2 = 0.009$
alto, $x_1 = 1, x_2 = -1$	27.3015	$e_3 = -0.5045, e_4 = 0.5045$
bajo, $x_1 = -1, x_2 = 1$	0.513	$e_5 = 0.012, e_6 = -0.012$
alto, $x_1 = 1, x_2 = 1$	33.4445	$e_7 = -0.4385, e_8 = 0.4385$

**Gráfico 5-1**



En el Gráfico 5-1 se observa que a mayor cantidad de catalizador y de glicerina se obtiene un porcentaje de monoglicéridos mayor, por lo que resultó conveniente realizar otras corridas aumentando la cantidad de glicerina, las cuales se muestran en la Tabla 5-9, estableciendo que la mayor cantidad de monoglicéridos se obtiene con la cantidad de glicerina de 24 gr. y a un nivel alto de la cantidad de catalizador, siendo esta cantidad de 2 gr. Las condiciones en que se realizaron estas tres corridas son:  $T=115\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P=\text{atm.}$ ,  $t=40\text{ min.}$ ,  $W_s=100\text{ gr.}$ ,  $W_c=2\text{ gr.}$ ,  $A=6-9$  y  $V_A=5\text{ ml.}$

Gráfico 5-2

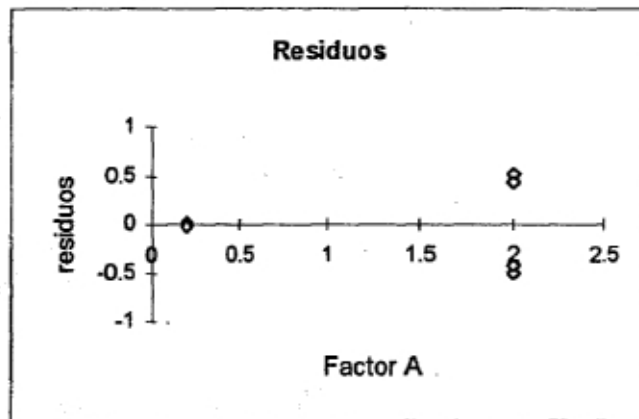


Gráfico 5-3

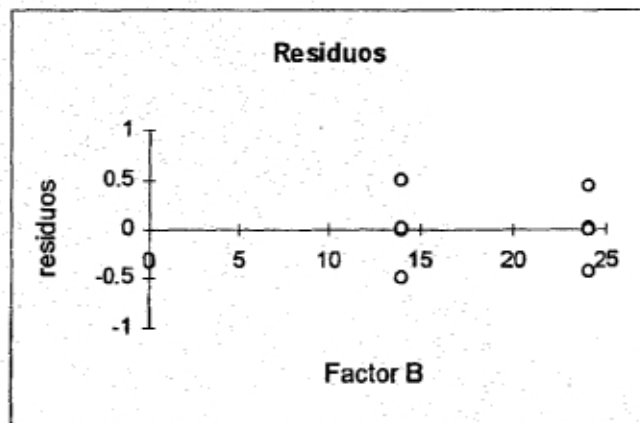
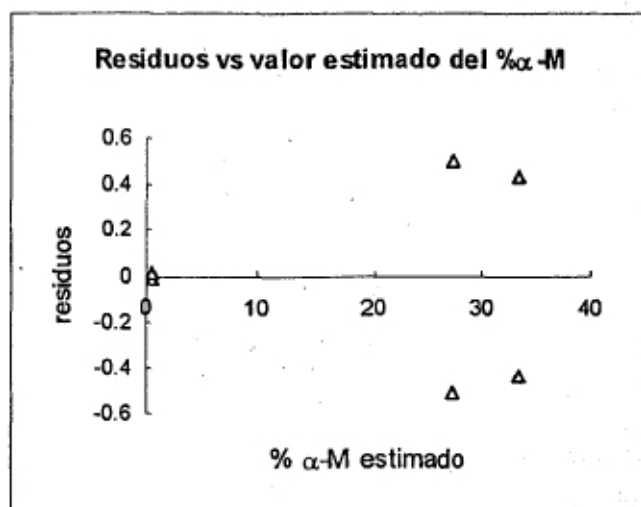


Gráfico 5-4



En el Gráfico 5-2 se observa una mayor variabilidad al trabajar con el nivel alto del factor A (2 gr. de catalizador), esto se debe a que en el nivel bajo de A el sebo reacciona muy poco con la glicerina y es por esto que se observa la gran dispersión de los puntos en el nivel alto. Esta conclusión se ratifica con el Gráfico 5-3 ya que en ambos niveles de la cantidad de glicerina se observa una variabilidad semejante. Con respecto al Gráfico 5-4 en donde se muestran los residuos contra el valor estimado del %  $\alpha$ -monoglicéridos se puede ver que no existe ninguna tendencia de los residuos por lo que se reafirma la conclusión del análisis de variancia, que los dos factores (A y B) y la interacción (AB) son los efectos significativos.

Tabla 5-8  
Residuos y probabilidad

Orden ( k )	Residuo (e <sub>ij</sub> )	P <sub>k</sub> = (k-0.5)/8	P <sub>k</sub> (100)
1	-0.5045	0.0625	6.25
2	-0.4385	0.1875	18.75
3	-0.012	0.3125	31.25
4	-0.009	0.4375	43.75
5	0.009	0.5625	56.25
6	0.012	0.6875	68.75
7	0.4385	0.8125	81.25
8	0.5045	0.9375	93.75

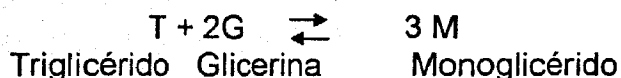
**Tabla 5-9**  
**% de  $\alpha$ -monoglicéridos con respecto a la glicerina**

Corrida No.	$W_G$ (gr.)	% $\alpha$ -M
1	34	31.83
2	44	31.74
3	54	31.73

Para las corridas presentadas en la Tabla 5-9 se observa que al aumentar la cantidad de glicerina la cantidad de monoglicéridos obtenidos es prácticamente igual por lo que se estableció trabajar con una cantidad de 24 gr. de glicerina para el estudio cinético.

### 5.3 ESTUDIO CINETICO

Los resultados de las cinco corridas realizadas se presentan a continuación. La obtención de la cantidad de triglicérido (tristearina) se basó en la ecuación química



$\Delta H_{rxn}$  (25 °C) = 403 KJ/molT, [22],[23].

$\Delta H_{rxn}$  (115 °C) = 404,755 J/molT = 134,918.3 J/molM, [22],[23].

Los resultados de las corridas C1, C2, y C3 se presentan en las siguientes Tablas y en forma seguida la gráfica de la conversión del triglicérido ( $x_T$ ) contra el tiempo (t) para las tres corridas.

La descripción de los encabezados de las Tablas se presenta a continuación:

t (hr) = tiempo en horas

%  $\alpha$ -M = % de alfa-monoglicérido

$C_M$ (mol/m<sup>3</sup>) = concentración del monoglicérido

$C_T$ (mol/m<sup>3</sup>) = concentración del triglicérido

$x_T$  = conversión del triglicérido

**Tabla 5-10**  
**Corrida C1**

t (hr)	% $\alpha$ -M	$C_M(\text{mol}/\text{m}^3)$	$C_T(\text{mol}/\text{m}^3)$	$X_T$
0.08666	1.5113	38.69	817.54	0.01553
0.17	2.1302	54.53	812.26	0.021889
0.25333	2.8403	72.71	806.2	0.029186
0.33666	3.338	85.45	801.95	0.034298
0.42	3.7921	97.07	798.08	0.038965
0.50333	4.2164	107.94	794.46	0.043326
0.67	5.0674	129.72	787.19	0.052069

**Tabla 5-11**  
**Corrida C2, (T2)**

t (hr)	% $\alpha$ -M	$C_M(\text{mol}/\text{m}^3)$	$C_T(\text{mol}/\text{m}^3)$	$X_T$
0.03666	2.6153	66.95	808.12	0.026874
0.07	6.3684	163.03	776.09	0.06544
0.10333	12.3844	317.04	724.76	0.127256
0.13666	30.5642	782.44	569.62	0.314065
0.17	33.1043	847.48	547.95	0.340172
0.20333	35.7011	913.95	525.79	0.366851
0.23666	37.1508	951.06	513.42	0.381747
0.27	34.5874	885.44	535.29	0.355406
0.30333	36.0365	922.53	522.92	0.370302
0.33666	33.8457	866.45	541.62	0.347787
0.42	33.9	867.84	541.16	0.348345
0.50333	33.866	866.97	541.45	0.347995
0.67	33.1245	847.98	547.77	0.340374

En la Tabla 5-10 que corresponden a los resultados de la corrida C1, se observa que al aumentar el tiempo de reacción aumenta la concentración de alfa-monoglicéridos en concentraciones muy pequeñas, por lo cual, la reacción tiene muy poca conversión. Para los resultados presentados en la Tabla 5-11 para la

corrida C2 se observa una concentración mucho mayor de alfa-monoglicéridos con respecto a la corrida C1, por lo que la cantidad de catalizador hace mucho más rápida la reacción facilitando el contacto de ambas fases, la cantidad de alfa-monoglicéridos máxima existente en la mezcla de reacción fue del 37%.

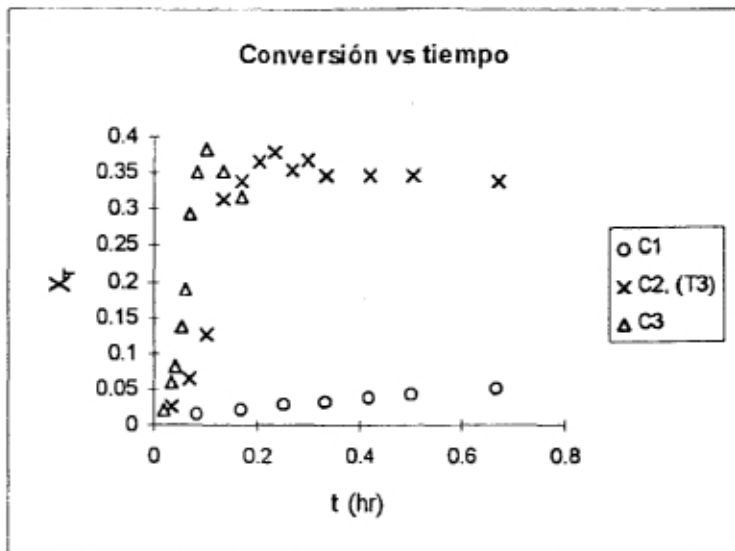
**Tabla 5-12**  
**Corrida C3**

t (hr)	% $\alpha$ -M	$C_M(\text{mol}/\text{m}^3)$	$C_T(\text{mol}/\text{m}^3)$	$x_T$
0.01916	2.0927	53.57	812.58	0.021504
0.03583	5.9474	152.25	779.68	0.061111
0.04416	7.9506	203.53	762.59	0.081697
0.0525	13.3345	341.36	716.65	0.13702
0.06083	18.5347	474.36	672.27	0.190455
0.06916	28.7183	735.19	585.37	0.295099
0.08583	34.3392	879.08	537.41	0.352857
0.1025	37.3692	856.65	511.55	0.383993
0.13583	34.2555	876.94	538.12	0.351997
0.16916	30.8995	791.02	566.76	0.317512

Los resultados mostrados en la Tabla 5-12 para la corrida C3 presentan una cantidad máxima de alfa-monoglicéridos muy semejante a la corrida C2 pero en un tiempo más corto, por lo que se acelera más la reacción de glicerólisis, el inconveniente de esta reacción es que después de haber transcurrido 6.15 minutos la cantidad de alfa-monoglicéridos comienza a disminuir hasta un 7% en un lapso de tiempo de 4 minutos, lo cual es diferente a lo que ocurre en la corrida C2, ya que durante aproximadamente 20 minutos se mantiene en un cantidad de alfa-monoglicéridos del 33%, disminuyendo solamente en ese lapso de tiempo un 4% de la cantidad máxima de alfa-monoglicéridos.

Las tres corridas C1, C2 y C3 se realizaron bajo las siguientes condiciones,  $T = 115\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P = \text{atm.}$ ,  $t = 40\text{ min.}$ ,  $W_s = 100\text{ gr.}$ ,  $W_G = 24\text{ gr.}$ ,  $A = 6$ ,  $V_A = 2\text{ ml}$  y la variación fue con respecto al catalizador,  $W_C = 1, 2\text{ y }3\text{ gr.}$  respectivamente.

**Gráfico 5-5**  
**Variación con respecto al catalizador**



Con el Gráfico 5-5 se puede observar el efecto del catalizador para la reacción de glicerólisis, en el cual muestra una cantidad muy pequeña de alfa-monoglicéridos cuando se utiliza 1 gramo del catalizador metóxido de sodio (corrida C1). Para las corridas C2 y C3, con 2 y 3 gramos de catalizador respectivamente, se presenta un avance de reacción muy semejante pero con la diferencia que tiende a disminuir la conversión para la corrida C3.

Las siguientes Tablas muestran los resultados de las corridas T1 y T3, así como también se presenta un gráfico con las tres corridas a diferentes temperaturas, siendo, T1, T2 y T3. Recordando las condiciones en que fueron realizadas las cuales fueron las siguientes:  $T = 105, 115$  y  $125$  °C respectivamente para las tres corridas, manteniendo las mismas condiciones siguientes,  $P = \text{atm.}$ ,  $t = 40$  min.,  $W_s = 100$  gr.,  $W_G = 24$  gr.,  $A = 6$ ,  $V_A = 2$  ml y  $W_C = 2$  gr.



**Tabla 5-13**  
**Corrida T1**

t (hr)	% $\alpha$ -M	$C_M(\text{mol}/\text{m}^3)$	$C_T(\text{mol}/\text{m}^3)$	$x_T$
0.03666	1.5103	38.66	817.55	0.01552
0.07	2.7311	69.91	807.13	0.028064
0.10333	3.5497	90.87	800.15	0.036476
0.13666	5.1907	132.88	786.14	0.053338
0.17	5.7688	147.68	781.21	0.059278
0.20333	6.2516	160.04	777.09	0.064238
0.23666	8.0118	205.1	762.07	0.082326
0.27	9.4453	241.8	749.84	0.097055
0.30333	13.9332	356.69	711.54	0.143172
0.33666	19.8858	509.07	660.74	0.204339
0.42	32.5158	832.4	552.97	0.33412
0.50333	33.4961	857.5	544.6	0.344195

En la tabla anterior se muestra los resultados de la corrida T1, en esta tabla se puede visualizar que al principio la reacción es muy lenta en la cual la conversión va aumentando aproximadamente 2 centésimas y después da un salto del valor de la conversión de 0.097 a 0.1431, este ocurre en el tiempo de reacción de los 16.2 a 18.2 minutos, en los siguientes minutos va en aumento la reacción llegando hasta un valor de 0.3441, lo cual en porcentaje de alfa-monoglicéridos sería un 33.5% aproximadamente.

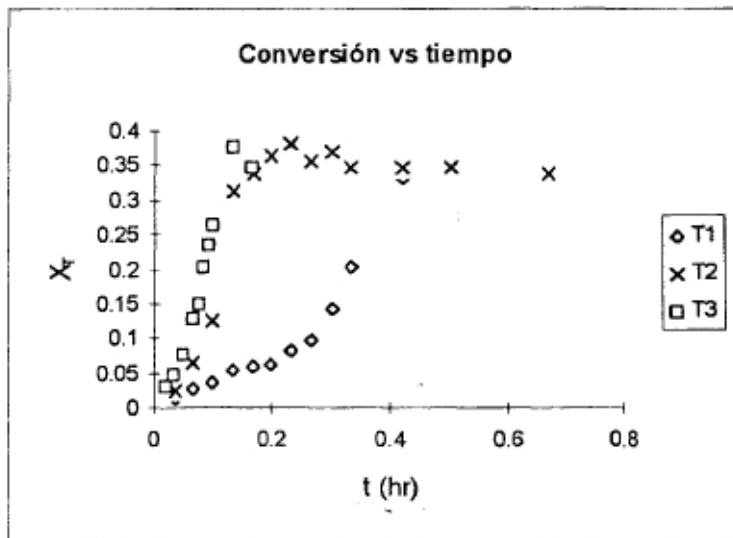
**Tabla 5-14**  
**Corrida T3**

t (hr)	% $\alpha$ -M	$C_M(\text{mol}/\text{m}^3)$	$C_T(\text{mol}/\text{m}^3)$	$x_T$
0.01916	3.042	77.87	804.48	0.031257
0.03583	4.8785	124.89	788.81	0.050128
0.0525	7.5708	193.81	765.83	0.077793
0.06916	12.5971	322.48	722.94	0.129443
0.0775	14.5351	372.1	706.4	0.149358
0.08583	19.7922	506.68	661.54	0.203378
0.09416	22.8928	586.05	635.08	0.235237
0.1025	25.8256	661.13	610.06	0.265373
0.13583	36.6865	939.17	517.38	0.376977
0.16916	33.8144	865.65	541.89	0.347464

La Tabla 5-14 presenta los resultados de la corrida T3, la cual es mucho más rápida la velocidad de reacción obteniéndose una conversión máxima de 36.68% de alfa monoglicéridos en un tiempo de reacción de 8.15 minutos a diferencia de la corrida T2 (C2) en la cual el porcentaje mayor ocurre en un tiempo de 14.2 minutos.

Para observar las diferencias de las tres corridas, T1, T2 y T3 se presenta el Gráfico 5-6. Para la corrida T1 el avance de la reacción es el más lento pero llegando a una conversión muy semejante con respecto a las otras dos corridas. En las corridas T2 y T3 el avance de la reacción es rápido para la corrida T3, pero con cantidades máximas de alfa-monoglicéridos muy parecidos para ambas corridas, las cuales son del 37.15% y 36.68% para la corrida T2 y T3 respectivamente.

**Gráfico 5-6**  
**Variación con respecto a la temperatura**



Una vez obtenidos los resultados para las diferentes corridas, se procedió a obtener el modelo teórico de la conversión ( $x_r$ ) en función del tiempo (hr) contando con el paquete de Table Curve para ajustar los resultados de las corridas y así obtener las ecuaciones para las corridas.

Se presentan a continuación los gráficos para las corridas a diferentes concentraciones del catalizador metóxido de sodio, las cuales como se recordará son C1, C2 y C3, en la sección de apéndice se encontrará las ecuaciones teóricas para cada corrida.

Gráfico 5-7

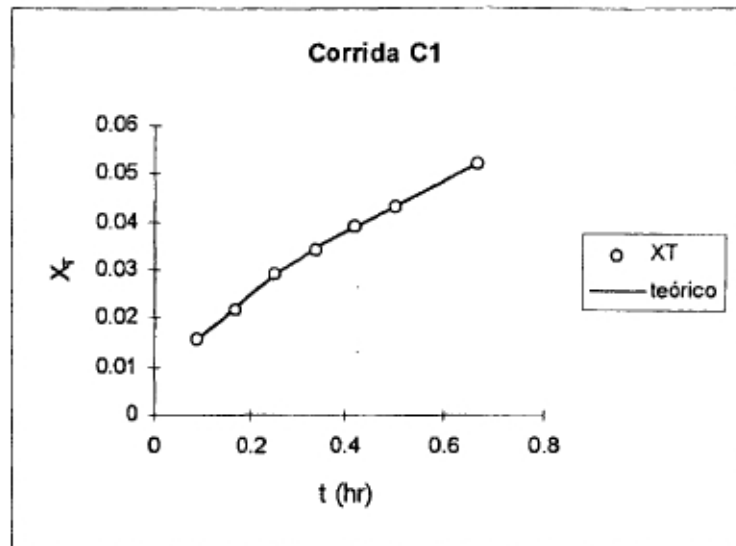


Gráfico 5-8

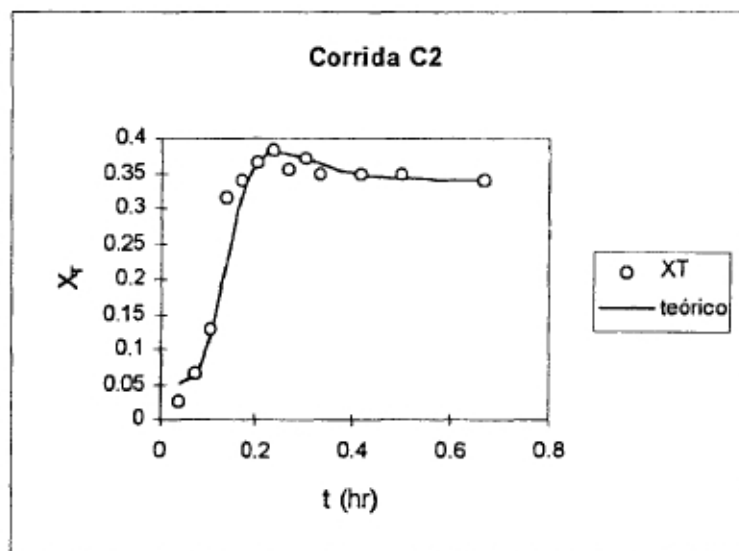
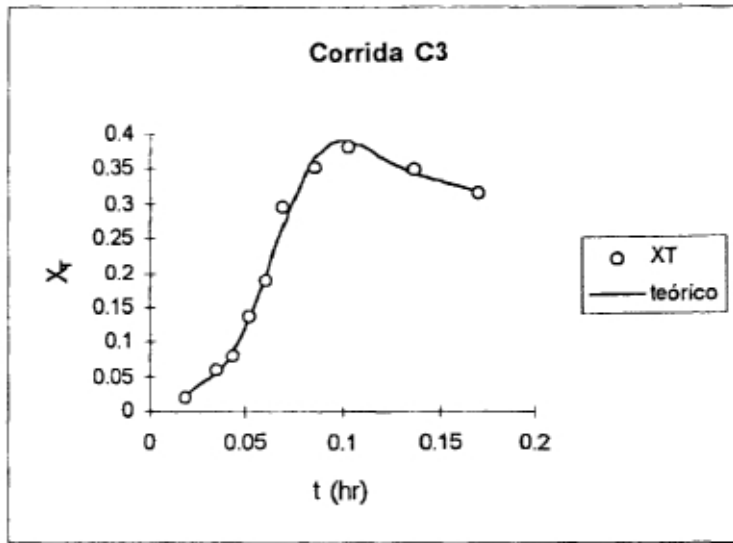


Gráfico 5-9



Los modelos teóricos obtenidos a diferentes temperaturas se presentan en los siguientes gráficos, una para la temperatura de 105 °C y la otra gráfica para el experimento llevado a cabo a 125 °C, la otra temperatura de 115 °C es el mismo gráfico que para C2.

Gráfico 5-10

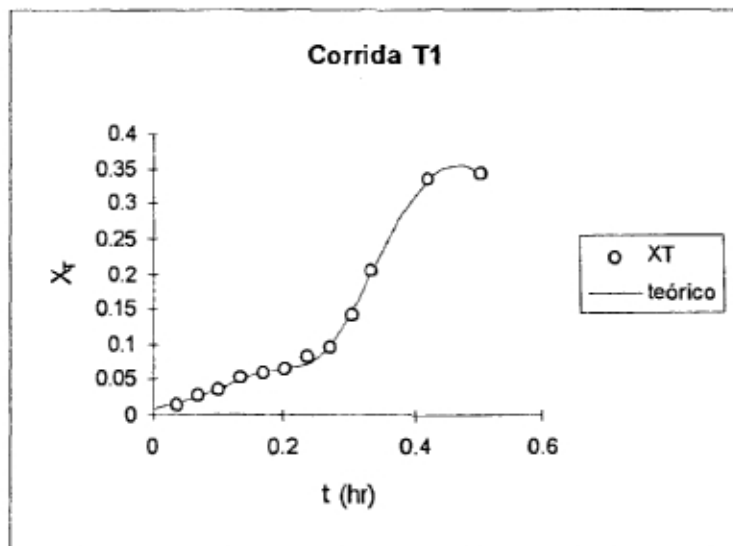
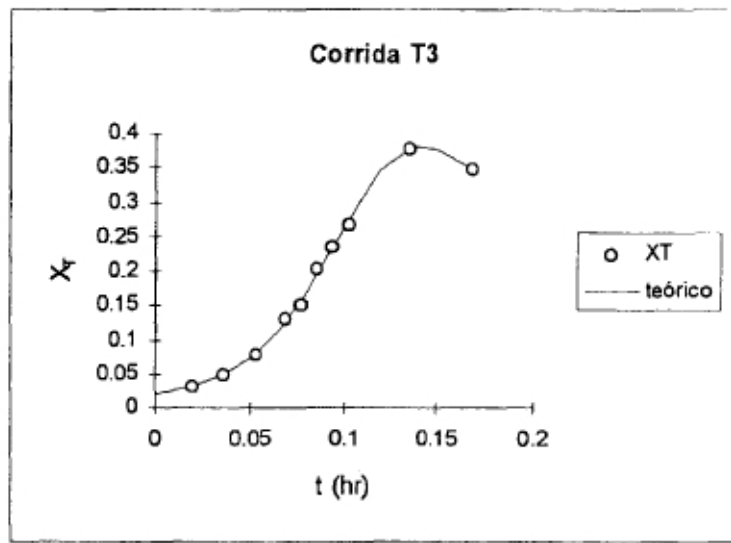


Gráfico 5-11



## 5.3.1 Velocidad de reacción

Una vez obtenido los modelos teóricos de  $x_T$  de las cinco corridas el paso siguiente es el cálculo de la derivada de  $x_T$  con respecto al tiempo.

Con las derivadas obtenidas se procedió a graficar cada corrida para la obtención del modelo teórico de la velocidad de reacción.

Gráfico 5-12

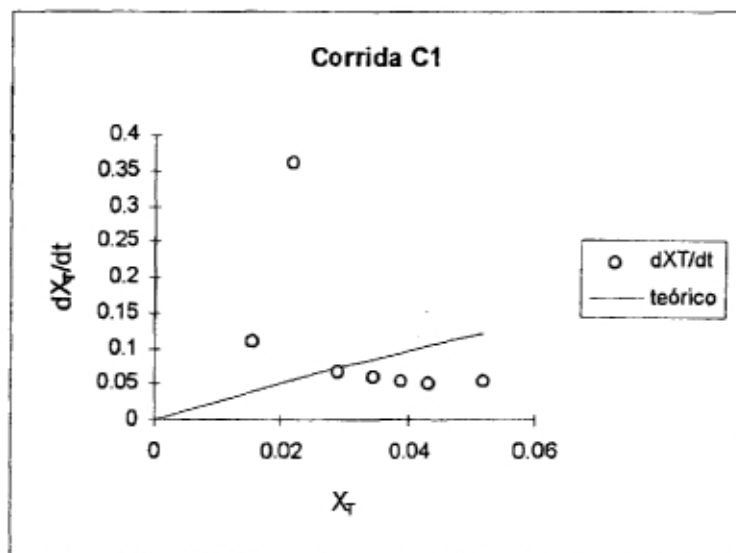


Gráfico 5-13

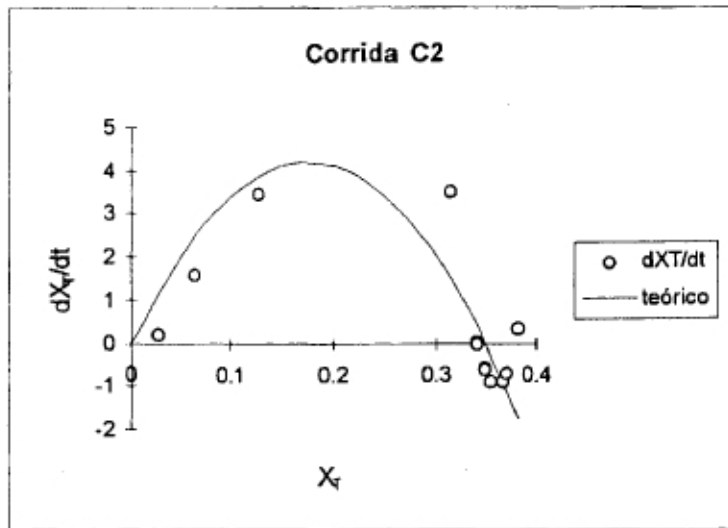


Gráfico 5-14

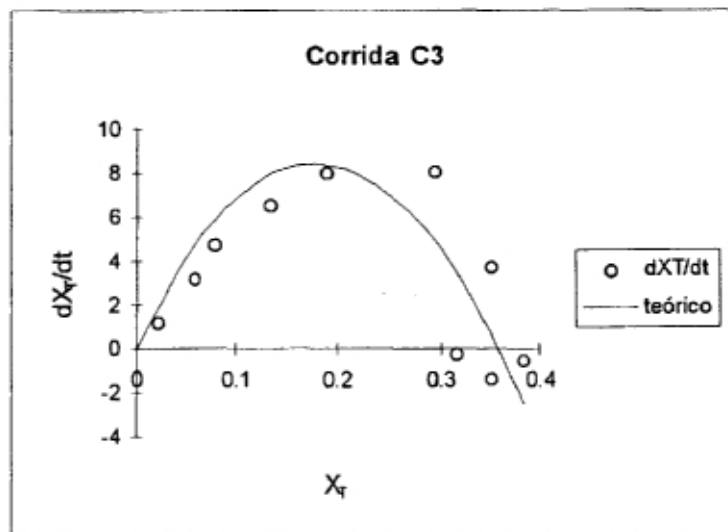


Gráfico 5-15

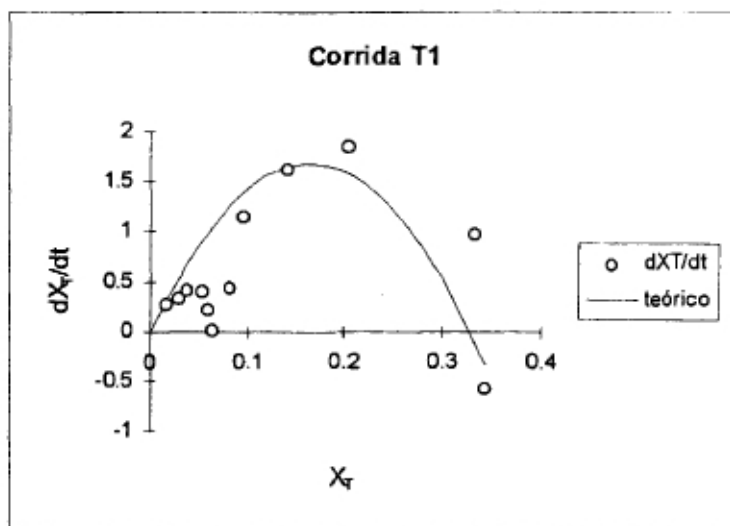
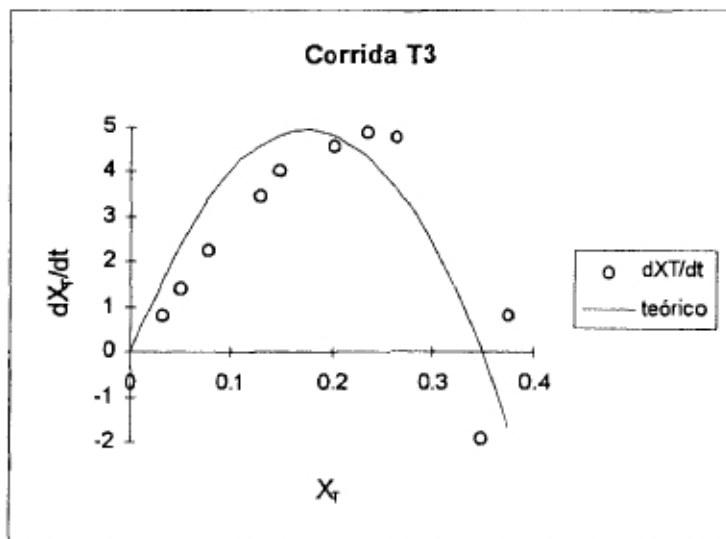


Gráfico 5-16



El modelo teórico es el siguiente:

$$dx_T/dt = k * x_T * (K - x_T)$$

Los valores de k y K para las cinco diferentes corridas se muestran en la siguientes tablas.

**Tabla 5-15**  
**Corridas con diferentes cantidades de catalizador**

Corrida	k (hr <sup>-1</sup> )	K
C1	7.98	0.3422
C2	138.82	0.3487
C3	262.65	0.3586

**Tabla 5-16**  
**Corridas con diferentes temperaturas**

Corrida	k (hr <sup>-1</sup> )	K
T1	62.22	0.3284
T2	138.82	0.3487
T3	161.82	0.3496

#### 5.3.1.1 Constante de velocidad

De la ecuación de Arrhenius se obtuvo la energía de activación (E) y el factor de frecuencia (A) [28].

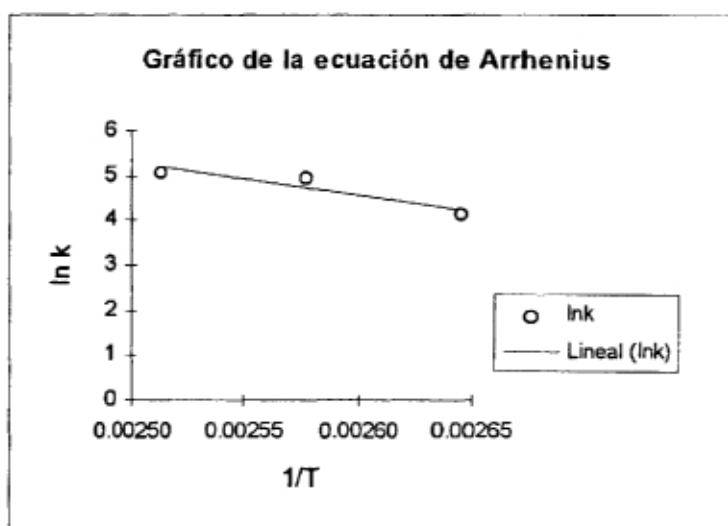
$$\ln k = \ln A - E/RgT$$



A continuación se presenta los datos y el gráfico con los valores de la constante de velocidad a las tres diferentes temperaturas, que son de las corridas T1, T2 y T3.

T (K)	k (hr <sup>-1</sup> )	1/T	lnk
378	62.22	0.002646	4.1307
388	138.82	0.002577	4.9332
398	161.82	0.002513	5.0865

Gráfico 5-17



La ecuación de Arrhenius queda de la siguiente manera.

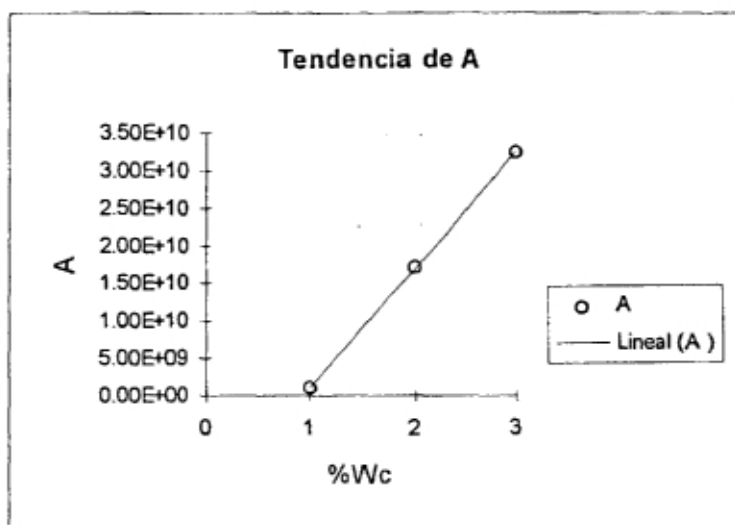
$$\ln k = 23.359 - 7230.1 \cdot (1/T)$$

Por consiguiente el valor de  $A = 1.3954E+10 \text{ hr}^{-1}$  y la  $E = 60,111.05 \text{ J/mol}$ .  
La ecuación para la constante de velocidad es:

$$k = 1.3954E+10 \cdot e^{(-60,111.05 / RgT)}$$

Para observar el efecto de la cantidad de catalizador en la constante de velocidad se procedió a graficar el valor del factor de frecuencia (A) contra la cantidad de catalizador y así obtener una expresión general para la constante de velocidad. El valor de A para cada corrida se determinó conociendo el valor de la energía de activación y el valor de la constante de velocidad.

Gráfico 5-18



La ecuación para el factor de frecuencia (A) en función de la cantidad de catalizador (Wc) es la siguiente:

$$A = 1.58E+10 * \%Wc - 1.46E+10$$

La expresión de la constante de velocidad en función de la cantidad de catalizador es la siguiente:

$$k = (1.58E+10 * \%Wc - 1.46E+10) * e^{(-60,111.05 / RgT)}$$

## 5.3.1.2 Constante de equilibrio

Los resultados de las corridas para la constante de equilibrio a diferentes temperaturas son los siguientes:

T ( K)	K	1/T	lnK
378	0.3284	0.0026455	-1.1135
388	0.3487	0.0025773	-1.0535
398	0.3496	0.0025126	-1.0510

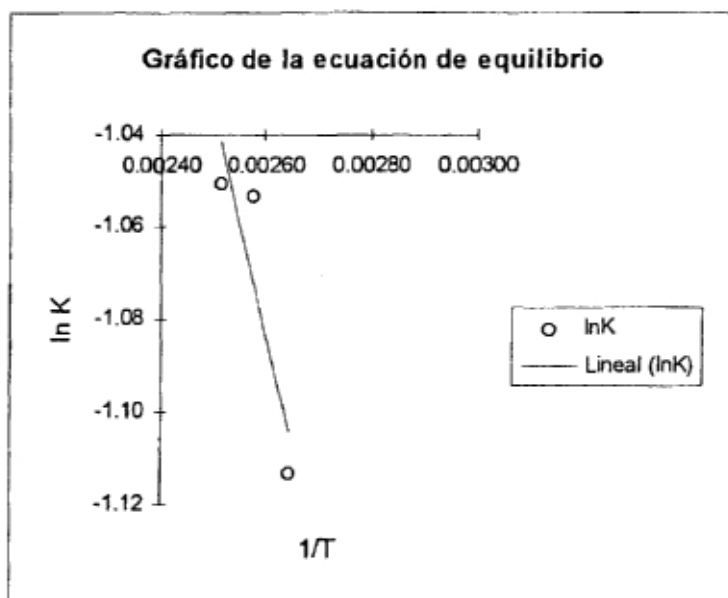
Para obtener una constante de equilibrio en las condiciones de reacción La ecuación de van't Hoff expresa esta relación en forma diferencial.

$$d(\ln K)/dT = \Delta H^0/RgT^2$$

En donde  $\Delta H^0$  es el cambio de entalpía en estado normal para la reacción [28]. Integrando la ecuación de van't Hoff y considerando  $\Delta H^0$  constante tenemos la siguiente expresión, la cual se procedió a graficarla.

$$\ln K = - \Delta H^0/RgT + C$$

Gráfico 5-19



Por lo tanto la ecuación queda expresada de la siguiente manera:

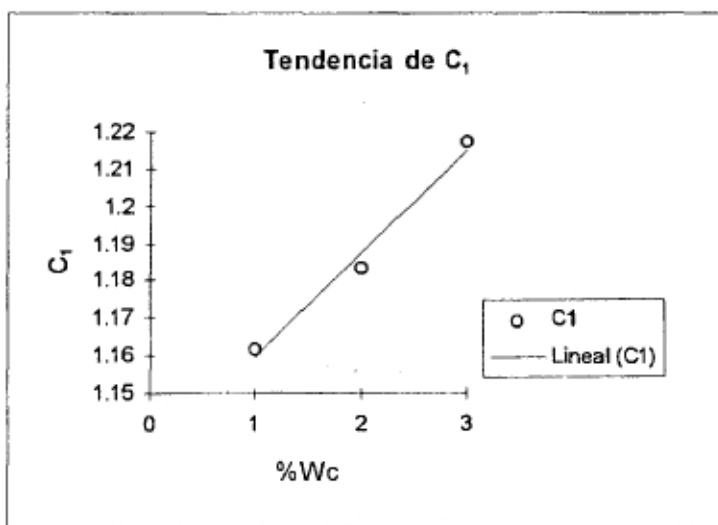
$$\ln K = -474.17 \cdot (1/T) + 0.15$$

De la cual se obtiene que  $\Delta H^0/Rg = 474.17$ , por lo tanto,  $\Delta H^0 = 3942.25 \text{ J/mol}$  y  $C_1 = e(C) = 1.1618$ , y la expresión de la constante de equilibrio es:

$$K = 1.1618 \cdot e^{(-3942.25/RgT)}$$

De manera semejante a la constante de velocidad, la constante de equilibrio varía con respecto a la cantidad de catalizador ( $W_c$ ) usada, por lo que se consideró su efecto, observando la tendencia del valor de  $C_1$ .

Gráfico 5-20



De tal manera que

$$C1 = 0.0279 \cdot \%Wc + 1.1317$$

Por lo que, la ecuación para la constante de equilibrio queda expresada de la siguiente manera.

$$K = (0.0279\%Wc + 1.1317) * e^{(-3942.25/RgT)}$$

### 5.3.1.3 Expresión de la velocidad de reacción

Una vez obtenidas las expresiones de las constantes de velocidad y de equilibrio, la ecuación de la velocidad de reacción para la glicerólisis del sebo altamente hidrogenado es la siguiente.

$$dX_T/dt = k * X_T * (K - X_T)$$

Donde:

$$k = (1.58E+10 * \%Wc - 1.46E+10) * e^{(-60,111.05 / RgT)}$$

$$K = (0.0279\%Wc + 1.1317) * e^{(-3942.25/RgT)}$$

## 5.4 DISEÑO DEL REACTOR

Debido a que se obtiene la expresión de velocidad de la reacción de glicerólisis se consideró realizar el diseño del reactor con una producción hipotética de 60 Kg./hr de monoglicéridos para tener resultados preliminares. Esta sección comprende el dimensionamiento del reactor y su costo estimado, el balance de energía y flujo de calor requerido para la reacción.

La ecuación básica de diseño para un reactor Batch es la siguiente [29]:

$$\int_0^t dt = t = N_{i0} \int_0^{x_{ie}} dx_i$$

donde  $N_{i0}$  = moles del material y al inicio de la reacción

$x_{ie}$  = conversión del material i durante el tiempo de reacción t con  $N_{i0}$

La expresión experimental para la velocidad de reacción es:

$$dX_T/dt = k * X_T * (K - X_T)$$

integrando la ecuación se tiene que

$$t = 1/(kK)[\ln(x_T/x_0) - \ln((K-x_T)/(K-x_0))] + t_0$$

Para las condiciones de reacción de  $W_C = 2$  gr. y  $x_T = 0.34$ , siendo un porcentaje de  $\alpha$ -M de 33.088% y con las siguientes condiciones iniciales,  $x_0 = 0.026874$  y  $t_0 = 0.03666$ hr, se obtiene los siguientes tiempos de reacción para cada temperatura:

T (°C)	min.
105	19.167
115	9.728
125	6.231

Para obtener el tiempo de ciclo para cada corrida se consideró la siguiente base, tiempo de carga = 15 min., tiempo de descarga = 5 min., tiempo de mantenimiento = 25 min.

T (°C)	Tiempo de ciclo (min.)
105	79.17
115	69.73
125	66.24

La carga del reactor se determinó para una producción de 60 kg./hr de monoglicéridos [28].

$$60\text{kg./hr} = (m_T/890)358(0.34)/\text{Tiempo del ciclo}$$

$$\text{carga total} = m_T + m_G + m_C = m_T + 0.24m_T + 0.02m_T$$

$$\text{volumen del reactor} = \text{carga total} / \text{densidad de la mezcla}$$

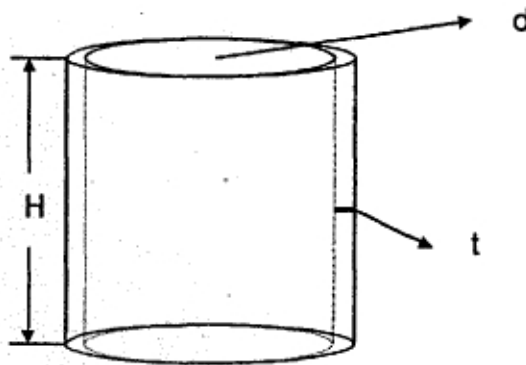
donde  $m_T$  = masa del triglicérido  
 890 = peso molecular del triglicérido  
 358 = peso molecular del monoglicérido  
 $m_G$  = masa de la glicerina

$m_c$  = masa del catalizador  
 densidad de la mezcla = 916.43 kg./m<sup>3</sup>

Los resultados se presentan a continuación.

T (°C)	Carga total (kg.)	Volumen del reactor (m <sup>3</sup> )
105	729.39	0.796
115	642.41	0.701
125	610.27	0.666

Realizando el costeo para el volumen mayor y contando con un volumen de diseño = 1.15(volumen del reactor) = 1.15\*0.796 = 0.9154 m<sup>3</sup>, tenemos que, para los reactores Batch el diseño mecánico es en forma de tanques [29] y empleando una relación de H/d (altura/diámetro) = 1.25, se obtiene una H = 1.225 m y un d = 0.976 m



El cálculo del espesor (t) de la coraza cilíndrica se obtuvo mediante la siguiente ecuación [29]:

$$t = P r_i / (S E_j - 0.6P) + C_c$$

donde  $t$  = espesor, in  
 $P$  = máxima tolerancia de presión interna, psig  
 $r_i$  = radio interior de la coraza, in  
 $S$  = máxima tolerancia de fuerza o tensión trabajando, psi  
 $E_j$  = eficiencia de empalme expresada como fracción  
 $C_c$  = tolerancia para la corrosión, in

Para un material de acero inoxidable 304 se tiene,  $S = 10500$  psi,  $P = 50$  psig, se recomienda una tolerancia de corrosión = 0.125 in [29],  $E_j = 0.85$  y  $r_i = 0.488$  m = 19.212 in por lo cual se obtiene un espesor,  $t = 0.126$  in para el reactor.

Ya teniendo las dimensiones del reactor con el volumen del reactor ( $0.9154 \text{ m}^3 = 242$  gal.) a partir de la figura 15-37 de Timmerhaus, se obtuvo el tiempo de instalación y el costo de un reactor enchaquetado y con agitador.

Material	Presión	Tiempo de instalación (hr)	Costo (dólares) Ene '79	Costo (dólares) 1997
acero inoxidable	50 lb/in <sup>2</sup>	30	9500	17895.9

Los índices de costo utilizados son los de Marshall y Swift, los valores para enero de 1979 es de 561 [29] y el del año de 1997 es de 1056.8 [30]. El costo para 1997 debe tomarse como un estimado, ya que los índices de costo no toman en cuenta todos los factores, tales como avance tecnológicos especiales o condiciones locales.

#### 5.4.1 Balance de energía

Para la obtención de la energía necesaria para la reacción se realizó lo siguiente: el cálculo de la energía para fundir el triglicérido considerando un tiempo de 10 min., el cálculo de energía para llevar los reactivos de una temperatura de 30°C a 115°C, el cálculo de energía una vez iniciada la reacción considerando el tiempo de reacción para 115°C de 9.73 min. = 583.8 segundos y se consideró que de la energía de requerida para la reacción se añadiría un 15% más de energía debido a las pérdidas de calor hacia los alrededores. La energía total requerida es de 780.945 KW necesitando un flujo de vapor de 0.3684 Kg./s



## CONCLUSIONES

De la presente investigación y de los resultados presentados se concluye que es posible obtener monoglicéridos a partir de la alcoholólisis a baja temperatura del sebo altamente hidrogenado con glicerina utilizando como catalizador metóxido de sodio.

Durante el desarrollo de la investigación se obtuvieron las siguientes conclusiones:

- En la realización de los experimentos preliminares se observaron las variables que influyen durante el avance de reacción, es decir, la temperatura, cantidad de glicerina, cantidad de catalizador y presión para obtener los factores del diseño experimental, llegando a la conclusión que la agitación (1000 - 1300 r.p.m.) de la mezcla de reacción es de suma importancia durante la adición del catalizador así como para la conversión del triglicérido durante la reacción, debido a que la temperatura de reacción utilizada es baja (105, 115 y 125°C); se estableció durante la experimentación una presión atmosférica como parámetro. La cantidad de glicerina y catalizador más adecuadas que resultó de los experimentos fueron de 24 gramos y 2 % respectivamente, teniendo como base 100 gramos de sebo altamente hidrogenado.
- Para el diseño factorial se obtuvieron los factores que afectan la alcoholólisis del sebo hidrogenado, siendo estos, la cantidad de catalizador, la cantidad de la glicerina y su interacción obteniendo como conclusiones en el análisis estadístico las siguientes: no existe variabilidad en el proceso; que en el nivel alto del factor A ( 2 % de catalizador) el porcentaje de alfa-monoglicéridos es mayor cuando la cantidad de glicerina es de 24 gramos que cuando tiene 14 gramos, por lo que se realizaron experimentos a mayor cantidad de glicerina ( 34, 44, y 54 gramos) obteniéndose que la mejor cantidad de glicerina es la de 24 gramos y la cantidad de catalizador es de 2 %. Del análisis de residuos se confirmó que tanto los efectos principales como la interacción son significativos, ya que los residuos no presentan ninguna tendencia al graficarlos con el valor estimado de la cantidad de  $\alpha$ -monoglicéridos por lo cual se comprobó la idoneidad del modelo.
- Ya obtenidas las mejores condiciones de reacción, es decir 24 gramos de glicerina, presión atmosférica, nivel 6 de agitación (1000 -1300 r.p.m.) se procedió a realizar los experimentos para la cinética de reacción, por lo cual se realizaron 5 corridas, las primeras tres se realizaron para ver el efecto del catalizador y las otras 2 se realizaron a dos diferentes temperaturas para

observar el efecto de la temperatura en la reacción de glicerólisis, las cuales se realizaron con la mejor cantidad de catalizador usada en las tres corridas anteriores, la cual fue de 2 % de catalizador. Las conclusiones que se obtuvieron de este estudio son: que en las corridas para las tres cantidades del catalizador se obtuvo como resultado que en la corrida realizada para 1 % de catalizador existe muy poca conversión del triglicérido, es decir nula, para la corrida de 3 % se visualizó que es más rápida la velocidad de reacción en comparación con la corrida de 2 %, por ejemplo para alcanzar el valor de conversión de 0.38 el tiempo fue de 6.5 minutos y para la corrida con 2 % es de 14.2 minutos. Otra conclusión a la cual se llega a partir de estas dos corridas es que la conversión es prácticamente igual para ambas reacciones. En estas tres corridas que se realizaron a tres diferentes cantidades de catalizador se llevaron a cabo a una temperatura de 115°C. Con respecto a las corridas de diferentes temperaturas se obtiene un producto más claro para la corrida a más baja temperatura 105°C con respecto a las otras dos y también se observa un velocidad de reacción más rápida para la de mayor temperatura pero llegando a un valor de conversión muy parecido para las tres.

- Del estudio cinético se obtiene las siguientes conclusiones: el modelo teórico para la glicerólisis del sebo altamente hidrogenado es el siguiente,

$$dx_T/dt = k \cdot x_T \cdot (K - x_T)$$

en la cual la constante de velocidad (k) esta expresada de la siguiente manera,  $k = (1.58E+10 \cdot \%Wc - 1.46E+10) \cdot e^{(-60,111.05/RgT)}$  y la constante de equilibrio (K) como,  $K = (0.0279 \cdot \%Wc + 1.1317) \cdot e^{(-3,942.25/RgT)}$ . Como se puede observar de las expresiones anteriores la cantidad de catalizador varía linealmente con respecto al valor de frecuencia para la constante de velocidad y para el valor de la constante en la ecuación de la constante de equilibrio.

- Para el diseño del reactor se obtuvieron los tiempos de residencia para las tres temperaturas (105, 115 y 125°C), llegando a las siguientes conclusiones: el tiempo de residencia mayor fue para la corrida de temperatura más baja (105°C), por lo cual el tiempo del ciclo y la carga total del reactor son los más altos para la temperatura de 105°C; por consiguiente se realizó el diseño del reactor Batch para esta temperatura. Las dimensiones del reactor tipo tanque fueron las siguientes: Altura = 1.225 m, diámetro = 0.976 m y un espesor de 0.126 in. El costo estimado del reactor es de 17,895.9 dólares, el cual considera un reactor enchaquetado y con agitador de acero inoxidable y una presión de 50 lb/in<sup>2</sup>.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] Thorpe, E., et al, *Enciclopedia de Química Industrial*, Tomo IV, Editorial Labor, pp. 7-26, España, 1992.
- [2] Kirk, Raymond E. and Othmer, Donald F. , *Encyclopedia of Chemical Technology*, Tomo X, 2nd ed., De. John Wiley & Sons, pp. 830-844, USA, 1966.
- [3] W. Desrosier, Norman, *Elementos de Tecnología de Alimentos*, pp. 523-532.
- [4] Markley, Klare S., *Fatty Acids*, Interscience Publishers, Inc., New York, USA, 1947.
- [5] Bailey's Industrial Oil and Fat Products, Third Edition, Interscience Publishers, pp. 931-973, USA, 1964.
- [6] Burton, Donald J. y Joseph Y. Routh, *Química Orgánica y Bioquímica*, Nueva Editorial Iberoamericana, S. A. de C. V., pp. 231-234, México, 1977.
- [7] Fennema, Owen R., *Introducción a la Ciencia de los Alimentos*, Ed. Reverté, pp. 221-233, España, 1985.
- [8] *Biblioteca de Química Orgánica*, V.2, Ediciones Monitor, S.A., pp. 386, 1985.
- [9] Blücher, *Enciclopedia de Química Industrial*, pp. 650-651, 1958.
- [10] Fennema, Owen R., *Food Chemistry* , Secod edition, Marcel Dekker, Inc., pp.140-226, USA, 1985.
- [11] Kirk, Raymond E. ; Othmer, Donald F. ; Scott, Janet D. y Anthony Standen, *Enciclopedia de Tecnología Química*, Tomo VIII, 1<sup>ª</sup> edición, Unión Tipográfica Editorial Hispano Americana, pp. 830-843, México, 1962.
- [12] Hawley, Gessner G., *Diccionario de Química y de productos químicos*, Ediciones Omega; pp. 886, 910, Barcelona, España, 1993.
- [13] Kirk, Raymond E. ; Othmer, Donald F. ; Scott, Janet D. y Anthony Standen, *Enciclopedia de Tecnología Química*, Tomo VII, 1<sup>ª</sup> edición, Unión Tipográfica Editorial Hispano Americana, pp. 221-225, México, 1962.

- 
- [14] Going, Louis H. , *Interesterification Products and Process* , J. Am. Oil Chemist's Soc., September 1967, Vol. 44, pp. 414A-456A.
- [15] Boswinkel, G . ; Derksen, J. T. ; van't Riet K. and F. P. Cuperus, *Kinetics of Acyl Migration in Monoglycerides and Dependence on Acyl Chainlength*, J. Am. Oil Chemist's Soc., Vol. 73, No. 6, 1996, pp.707-711.
- [16] Zhou, Duanwu ; Liu, Xiaozhen ; Li, Xinzhong; *Preparation of process for preparing high-purity monoestearin*, Chemical Abstracts, Vol. 120, pp. 993, 1994.
- [17] McNeill, Gerald P. ; Borowitz , Dieter and Ralf G. Berger, *Selective Distribution of Saturated Fatty Acids into the Monoglyceride Fraction During Enzymatic Glycerolysis*, J. Am. Oil Chemist's Soc., November 1992, Vol. 69, No. 11, pp. 1098-1103.
- [18] Zwierzykowski , Wlodzimierz ; Jurasz , Krzysztof ; Szelag ,Halina ; marcinkiewicz; Janina, *Manufacture of glycerol ester emulsifiers*, Chemical Abstracts, Vol. 115, 1991.
- [19] Peredi, Jozsef; Balog, Antonia, *Short-path distillation in the vegetable oil industry*, Chemical Abstracts, Industrial Organics, Vol. 118, pp.79, 1993.
- [20] Mehlenbacher, V. C., *Análisis de grasas y aceites*, pp. 497-525, Ediciones Urmo, España, 1977.
- [21] Montgomery, Douglas C., *Diseño y Análisis de Experimentos*, Grupo Editorial Iberoamérica; pp. 241-259, México, 1991.
- [22] R. Lide, David, *Handbook of Chemistry and Physics*, 74<sup>th</sup> edition, 1993-1994.
- [23] Fernández V., Edgar A. y otros, *Proyecto de Plantas Químicas, Monoestearato de Glicerina*, ITESM, Campus Monterrey, 1997.
- [24] Fogler, H. Scott, *Elements of Chemical Reaction Engineering*, PTR Prentice Hall, Englewood Cliffs, 2<sup>da</sup> ed., pp. 62-65,190-209, 383-395, New Jersey, USA, 1992.
- [25] Roller Sibel and Sylvia A. Jones, *Handbook of Fat Replacers*, pp. 213-217, CRC Press, Inc, USA, 1996.

- [26] Potter, Norman N., Hotchkiss, Joseph H., *Food Science*, Fifth Edition, Chapman & Hall, pp. 361-369.
- [27] Larsson, Kare y Stig E. Friberg, *Food Emulsions*, Marcel Dekker, Inc. , pp. 130-139, New York, USA, 1990.
- [28] Smith, J. M., *Ingeniería de la Cinética Química*, Compañía Editorial Continental, S.A. de C.V., pp. 29-40, 69-71, México, 1991.
- [29] Peters, Max S., Timmerhaus, Klaus D., *Plant Design and Economics for Chemical Engineers*, McGraw-Hill, Inc., Third edition, pp. 160-162, 570-574, 790-792, USA, 1980.
- [30] Chemical Engineering, November, pp. 194, 1998.
- [31] Monoglycerides and free glycerol, *Special Properties of Fats, Oils and Shortenings*, AACC Method 58-45.
- [32] Watty B., Margarita, *Química Analítica*, Ed. Alhambra Mexicana S.A., 1<sup>a</sup> ed., pp. 51-55, 180-181, México, 1982.
- [33] Woodman, Alpheus G., *Food Analysis*, Ed. McGraw-Hill, 4<sup>ta</sup> ed., pp. 186, New York, 1941.
- [34] Fessenden, R. and Fessenden, J., *Química Orgánica*, Ed. Iberoamericana, pp. 583-597, México, 1983.
- [35] Howard, P. and Niel, M., *Dictionary of Quematical Names and Synonyms*, Ed. Lewis, pp. 1.309-1.310, USA, 1992.
- [36] Ulman's, *Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Tomo A12, Ed. Advisory Board, pp. 477-489, Germany, 1985.
- [37] Gross, Akiva, *Enzymatic Catalysis in the Production of Novel Food Ingredients*, Food Technology , January 1991, 45, pp. 96-97.
- [38] Macrae, A. R., *Lipase-Catalyzed Interesterification of Oils and Fats*, J. Am. Oil Chemist's Soc., February 1983, Vol. 60, No 2, pp. 243A-246A.
- [39] Yamane, Tsuneo; Tae Kang, Sung; Kawahara, Katsuyoshi and Yoshito Koizumi, *High-Yield Diacylglycerol Formation by Solid-Phase Enzymatic*

*Glycerolysis of Hydrogenated Beef Tallow*, J. Am. Oil Chemist's Soc., March 1994, Vol. 71, No. 3, pp. 339-342.

APENDICE A

Análisis de las materias primas



# TRON HERMANOS S.A. DE C.V.

Fábrica de aceites y grasas vegetales "LA TORRE"

PLANTA CENTRO  
 AV. HS. DE NOCUPETARO 825  
 MORELIA, MICH. C/P 58000  
 TEL. (45) 12-02-22  
 FAX (45) 12-44-46

PLANTA CD. INDUSTRIAL  
 EJE NORTE SUR 451  
 CD. INDUSTRIAL  
 MORELIA, MICH. C/P 58200  
 TEL. Y FAX (45) 15-08-09

## DEPARTAMENTO DE CONTROL DE CALIDAD

PRODUCTO : Alto hidrogenado.  
 LOTE/PCS : \_\_\_\_\_  
 FECHA : (análisis) 12/OCT/96  
 CLIENTE : G.S. Alimentos.  
 ESPECIFICACIONES CLIENTE : \_\_\_\_\_  
 ESPECIFICACIONES : \_\_\_\_\_

COMPOSICION		CARACTERISTICAS FISICOQUIMICAS			
	% MUESTRA	ESPECIF.		MUESTRA	ESPECIF.
C6-CAPROICO			ACIDEZ		
C8-CAPRILICO			COLOR LOVIBOND 5 1/4"		
C10-CAPRICO			ROJO		
C12-LAURICO			AMARILLO		
C12-2H LAUROLEICO			AZUL		
C13-TRIDECANOICO			I. DE PEROXIDO		
C14-MIRISTICO	0.078%		JABON		
C14-2H MIRISTOLEICO			PUNTO DE FUSION		
C15-PENTADECANOICO			VALOR DE IODO		
C16-PALMITICO	10.386%		SABOR		
C16-2H PALMITOLEICO			OLOR		
C17-MARGARICO			PRUEBA DE NIQUEL		
C16-4H PALMITOLENICO			I. DE SAPONIFICACION		
C18-ESTEARICO	88.361%				
C18-2H OLEICO CIS	1.174%				
C18-2H OLEICO TRANS					
C18-4H LINOLEICO					
C20 ARAQUICO					
C18-6H LINOLENICO			PERFIL DE SOLIDOS		
C20-8H ARAQUIDONICO					
			TEMPERATURA °C		% SFI

OBSERVACIONES : \_\_\_\_\_

ANALIZO : Balinda A. Soja P. APROBO : \_\_\_\_\_



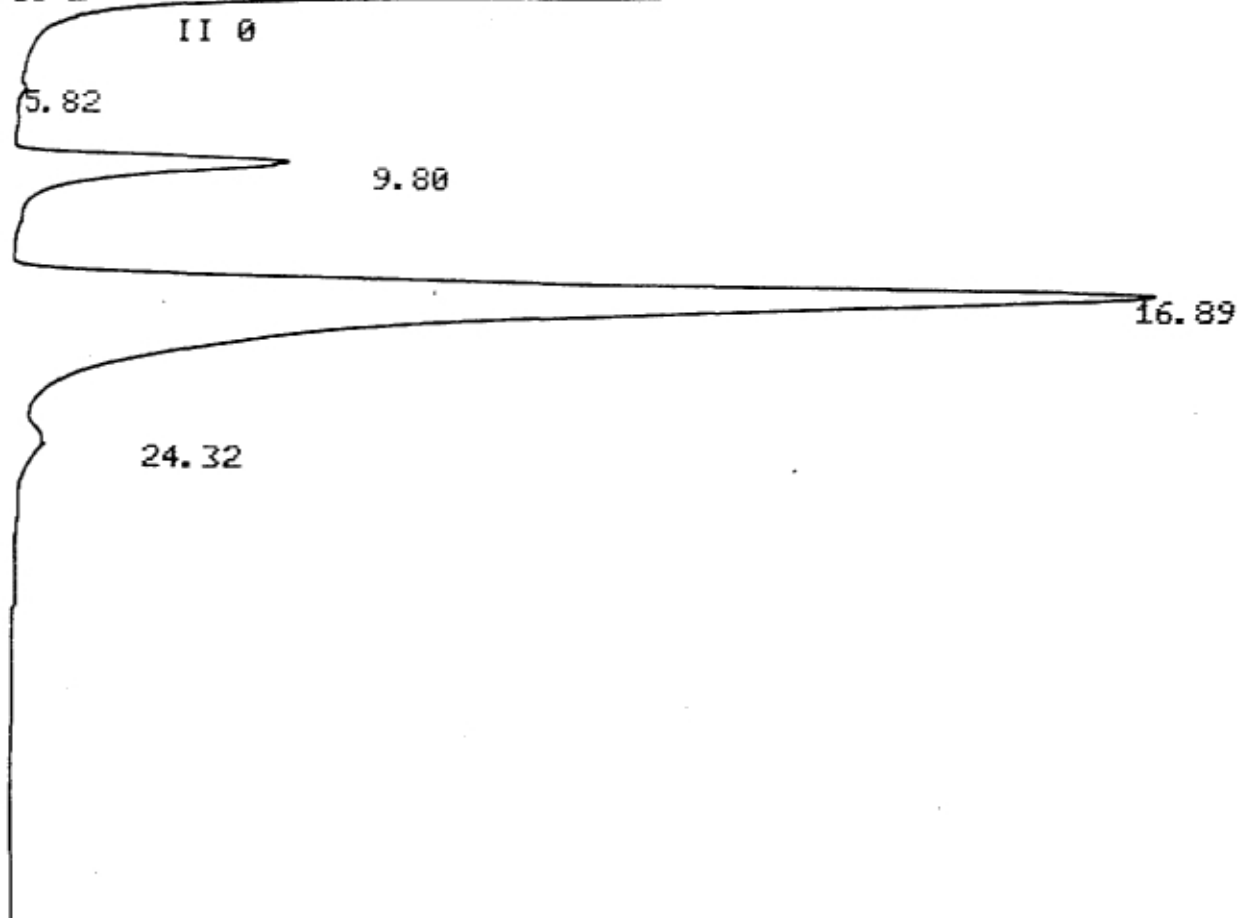
NI= 8  
CS= 0.25  
ALTO HIDROGENADO

atn Srta. Adriana Araiza

.A FAULT 10

CHANNEL A INJECT 14/10/96 14:07:22

YI 1 AZ 1



14/10/96 14:07:22

CH= "A" PS= 1.

FILE 1. METHOD 0. RUN 4 INDEX 4

PEAK#	AREA%	RT	AREA	BC
1	0.078	5.82	1498	01 NAPOLCO
2	10.386	9.8	198643	01 Palmítico
3	88.361	16.89	1689939	08 Esterílico
4	1.174	24.32	22450	05 Oleico.

TOTAL 100. 1912530

atte.

Belinda A. Soria



DIS

Calle

Post-It® Fax Note	7671	Date	3/10/96	# of pages	1
To	Esparquima	From	Naty Mez Quina		
Co./Dept.	Guillermo	Co.	NORMA		
Phone	331-52-72	Phone #	370-78-21		
Fax #		Fax #			

DE C. V.

510 México, D.F.

Teléfonos 715-91-92 715-89-42 769-24-94 • Fax 769-42-44

CERTIFICADO DE ANALISIS

PRODUCTO: GLICERINA U.S.P.

LOTE No.: 67

ANALISIS	LIMITES	RESULTADOS
GLICERINA *	95.0-101.0%	99.19
GRAV. ESPECIFICA	1.2490 MIN.	1.2613
AC. GRASOS Y ESTERES	1.0 ML. MAX.	0.12
CLORUROS	DEBE PASAR	OK PASA
SULFATOS	DEBE PASAR	OK PASA
MET. PESADOS	DEBE PASAR	OK PASA
COMP. CLORINADOS	30 PPM. MAX.	< 30
ARSENICO	1.5 PPM. MAX.	OK PASA
RESD. IGNICION	100 PPM. MAX.	0
COLOR	DEBE PASAR	OK PASA

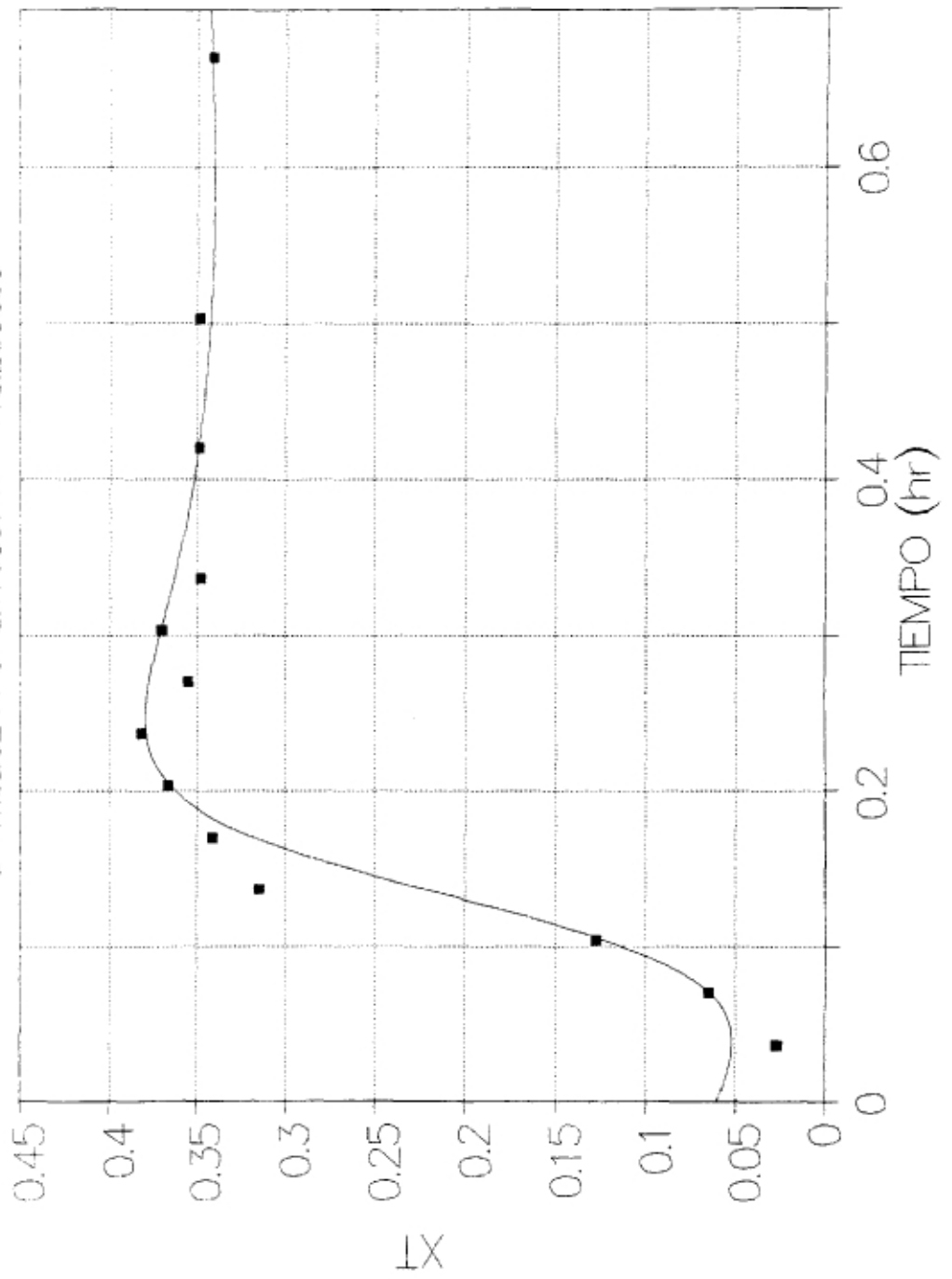
NOTA: \* ESTOS DATOS SON COPIA FIEL DE LOS PROPORCIONADOS POR NUESTRO - - - PROVEEDOR.

ATENTAMENTE

Q.F.B. JOSE FELIPE VAZQUEZ MARTINEZ  
CED. PROF. 589941  
REG. S.S. 12035  
AUT. RESP. 28482

TIC2

$r^2=0.944817859$  FitStdErr=0.0383773591 Fstat=23.9705271  
 Rank 111 Eqp 7004  $y=(a+cx+ex^2)/(1+bx+dx^2+fx^3)$   
 $a=0.060651812$   $b=-10.240089$   $c=-0.99087849$   
 $d=41.920244$   $e=8.1766674$   $f=-13.200836$



## APENDICE B

Técnica para la determinación de monoglicéridos

**Apparatus**

1. Buret, 50-ml., accurately calibrated.
2. Meniscus magnifier, such as to permit reading the buret to 0.1 ml.
3. Flasks, volumetric, 1,000-ml.
4. Flasks, volumetric, 100-ml.; glass-stoppered are preferred, but regular volumetric flasks and rubber stoppers may be used. Note: Cork stoppers must never be used where periodic acid can come in contact with them.
5. Pipets, volumetric, 10-, 25-, and 50-ml. The 25- and 50-ml. pipets must conform to Bureau of Standards tolerances and be accurately calibrated to deliver 25 and 50 ml., respectively.
6. Siphon, a two-hole rubber stopper fitted with small-diam. glass tubing.
7. Beakers, 250-, 400-, and 600-ml.; watch-glasses to serve as covers.
8. Variable-speed electric stirrer with glass stirring rod.
9. Graduated cylinders, 100- and 1,000-ml.
10. Separatory funnel, 500-ml.
11. Soxhlet flasks, 250-ml.
12. Buchner funnel, about 75-mm. diam.
13. Filter paper, quantitative grade, Whatman No. 40 or equiv.

**Reagents**

1. Periodic acid soln. Dissolve 5.4 g. of periodic acid (HIO<sub>4</sub>), reagent grade, in 100 ml. water, add 1.0 liters of glacial acetic acid, and mix thoroughly. Store soln. in dark glass-stoppered bottle, or store in the dark in a clean glass-stoppered bottle. (Note: cork stoppers must never be used where periodic acid can come in contact with them.)

*Test for quality.* To 0.5 to 1.0 g. of C.P. glycerine in 50 ml. of distilled water add 50 ml. of periodic acid reagent with a pipet. Prep. a blank, using 50 ml. water instead of the 50 ml. periodic acid reagent. Let stand 30 min. Add 20 ml. KI soln., mix by gentle shaking, and let stand at least 1 min. but never more than 5 min. before titrating; do not let stand in strong sunlight. Add 100 ml. water and titrate with 0.1N Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> soln. (Use variable-speed electric stirrer to keep soln. thoroly mixed.) Continue titration to disappearance of brown iodine color. Add 2 ml. of starch indicator soln. (see para. 5) and continue titration to disappearance of blue iodo-starch color. Vigorous agitation is essential. Titration of soln. contg. glycerol divided by titration of blank will be between 0.75 and 0.76 when periodic acid is satisfactory.

2. Sodium thiosulfate soln., 0.1N (Method 70-75).
3. Potassium iodide soln. Dissolve 150 g. of potassium iodide (ACS grade) in water and dil. to 1 liter.
4. Glacial acetic acid, ACS grade, 99.5%.
5. Starch indicator soln. Make a homogeneous paste of 10 g. soluble starch in cold water. Add to mixt. 1 liter of boiling water, stir rapidly, and cool. Salicylic acid (1.25 g. per liter) may be added to preserve the indicator. If long storage is required, add 0.1 g. of sodium borate per liter.

**Monoglycerides and Free Glycerol (continued)**

Fresh indicator must be prepd. when end point of titration from blue to colorless fails to be sharp.

*Test for sensitivity:* Place 2 ml. of starch soln. in 100 ml. water and add 0.05 ml. 0.1N iodine soln. The deep blue color produced must be discharged by 0.05 ml. of 0.1N sodium thiosulfate.

6. Chloroform, U.S.P. or reagent grade. Blank tests run on periodic acid with and without 50 ml. of chloroform must check within 0.5 ml. If they do not, get a new supply of chloroform.

**Procedure**

*Preparation of samples*

1. Solid samples in flake form. Mix without melting and take portion for test.
2. Solid samples not in flake form. Melt at not more than 10° above melting point, mix thoroly, and take portion for analysis. Do not attempt to test samples which contain so much free glycerol that it separates when sample solidifies.
3. Semisolid and liquid samples. Liquify by heating at not more than 10° above melting point, mix thoroly, and take portion for analysis. Do not attempt to test a sample which contains so much free glycerol that it separates from sample when cooled to room temperature. CAUTION: The sample must not be subjected to temps. in excess of that required to melt them since the monoglyceride content may be reduced if any soap is present.

*Procedure for monoglyceride*

(a) Weigh duplicate samples accurately into 100-ml. glass-stoppered volumetric flasks. The proper size of sample is indicated in the following table:

Monoglyceride	Approximate Size of Sample	Weighting Factor
100	0.50	0.0002
75	0.40	0.0002
50	0.60	0.0003
40	0.70	0.0005
30	1.00	0.001
20	1.50	0.001
10	3.00	0.002
5	6.00	0.004
30 or less	10.00	0.010

(b) Add 50 ml. chloroform with graduated cylinder. Dissolve sample in chloroform and mix thoroly by shaking. Warm flask on steam bath if necessary to effect complete soln. and then cool to room temp.

(c) Add 25 ml. water, stopper flask tightly, and shake vigorously for 30 to 60 sec. so that contact is good between aqueous and chloroform phases. Flask

### Monoglycerides and Free Glycerol (continued)

must be tightly stoppered and adequate precaution taken so that none of aqueous extn. soln. or chloroform soln. is lost.

(d) Set flask aside until aqueous and chloroform layers separate. Transfer aqueous layer to glass-stoppered 100-ml. volumetric flask, using a glass siphon. Aqueous layer must be transferred as completely as possible without including any of chloroform layer. (Note: When an emulsion forms because of the presence of soap in the sample, add 3 or 4 ml. of glacial acetic acid to break emulsion.)

(c) Ext. three more times with 25, 25, and 20 ml. water as directed in paras. c and d.

(f) Add chloroform to original flask until level of chloroform coincides with 100-ml. mark on flask. Using a glass siphon or a pipet, transfer as much as possible of aqueous layer above chloroform layer to flask contg. aqueous exts. (Save aqueous exts. in volumetric flask for detn. of free glycerol.) Stopper flask tightly and mix thoroly by inverting.

(g) Pipet 50 ml. of periodic acid soln. (reagent 1) into a series of 400-ml. beakers. Prep. three for blanks, adding 50 ml. chloroform to two and 50 ml. water to the third. The titrations of the water and chloroform blanks are used as a check on the chloroform (reagent 6).

(h) Pipet 50 ml. of chloroform-sample soln. into a 400-ml. beaker contg. 50 ml. periodic acid soln., and shake gently to effect thoro mixing. Cover with watch-glass and let stand 30 min. (Note: Samples may be allowed to stand 1.5 hr. at room temp. before titration, but never longer.)

(i) Add 30 ml. KI soln. (reagent 3), mix by gentle shaking, and let stand at least 1 min., but never more than 5 min., before titrating. Do not let stand in strong sunlight. Add 100 ml. water and titrate with 0.1N  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  soln. (reagent 2). Use variable-speed electric stirrer to keep soln. thoroly mixed. Continue titration to disappearance of brown iodine color from aqueous layer. Add 2 ml. starch indicator soln. (reagent 5) and continue titration to disappearance of iodine from chloroform layer and disappearance of blue iodo-starch color from aqueous layer. Vigorous agitation is essential for complete removal of iodine from chloroform layer.

(j) Read buret to hundredths of a ml.

(k) Blanks are handled exactly like samples, as in para. i.

(l) If titration of sample (para. i) is less than 0.8 of titration of blank (k), there is not a sufficient excess of periodic acid to assure complete reaction. When this occurs, repeat analysis with smaller portions—25, 10, or 5 ml. in para. h—until titration of sample is more than 0.8 of that of blank. When 10 ml. (or less) is required, repeat analysis by starting at beginning with a smaller sample, referring to para. a to find proper amt. of sample to weigh.

(m) For best results, difference between titration of blank (k) and titration of sample should be more than 4 ml. When less than 4 ml., it is advisable to repeat the analysis beginning with para. a and using twice as much sample. If sample size doubled exceeds 10 g., use only 10 g.

### Monoglycerides and Free Glycerol (continued)

#### Procedure for free glycerol:

Add water to combined aqueous exts. from monoglyceride test (para. f) until vol. is 100 ml., and mix thoroly. Analyze in same manner as prescribed for monoglycerides, paras. g to m inclusive.

#### Calculations

##### For monoglycerides:

The following cales. assume the monoglyceride to be monostearin.

$$\text{Monoglyceride, \%} = \frac{(B - S) \cdot N \cdot 17.927}{W}$$

where B = titration of blank contg. 50 ml. chloroform;  
S = titration of sample;  
N = normality of  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  soln.;  
W = wt. of sample, represented by aliquot pipetted for the test (para. h); and  
17.927 = mol. wt. of monostearin divided by 20.

##### For glycerol:

$$\text{Free glycerol, \%} = \frac{(B - S) \cdot N \cdot 2.30}{W}$$

where B = titration of blank contg. 50 ml. water,  
S = titration of sample;  
N = normality of  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  soln.;  
W = wt. of sample represented by aliquot taken for test; and  
2.30 = mol. wt. of glycerol divided by 40.

#### Reference

AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY, Official Methods Cd 11-57, Ca 14-56.

APENDICE C

Análisis de residuos

El cálculo de residuos de un diseño  $2^2$  por medio de un modelo de regresión se presenta en esta sección. Para nuestro experimento el modelo de regresión es:

$$\hat{y} = \hat{\beta}_0 + \hat{\beta}_1 x_1 + \hat{\beta}_2 x_2 + \hat{\beta}_{12} x_1 x_2 + \varepsilon$$

Donde:

$\hat{y}$  = valor estimado de  $\alpha$ -monoglicéridos

$$x_1 = \frac{\text{catalizador} - (\text{catalizador}_{\text{bajo}} + \text{catalizador}_{\text{alto}})/2}{(\text{catalizador}_{\text{alto}} - \text{catalizador}_{\text{bajo}})/2}$$

$$x_2 = \frac{\text{glicerina} - (\text{glicerina}_{\text{bajo}} + \text{glicerina}_{\text{alto}})/2}{(\text{glicerina}_{\text{alto}} - \text{glicerina}_{\text{bajo}})/2}$$

$$\hat{\beta}_0 = \bar{x} = 15.4565$$

$$\hat{\beta}_2 = [B]/2 = 1.522$$

$$\hat{\beta}_1 = [A]/2 = 14.916$$

$$\hat{\beta}_{12} = [AB]/2 = 1.549$$

EL modelo de regresión con los valores de las betas es el siguiente:

$$\hat{y} = 15.4565 + 14.916 x_1 + 1.522 x_2 + 1.549 x_1 x_2$$

APENDICE D

Datos de concentración, conversión y modelos teóricos de la conversión con respecto al tiempo para las diferentes corridas

Corrida T1				
TIEMPO HR	% A-M	CM (mol/m <sup>3</sup> )	CT (mol/m <sup>3</sup> )	XT
0.03666	1.5103	38.66	817.55	0.01552
0.07	2.7311	69.91	807.13	0.028064
0.10333	3.5497	90.87	800.15	0.036476
0.13666	5.1907	132.88	786.14	0.053338
0.17	5.7688	147.68	781.21	0.059278
0.20333	6.2516	160.04	777.09	0.064238
0.23666	8.0118	205.1	762.07	0.082326
0.27	9.4453	241.8	749.84	0.097055
0.30333	13.9332	356.69	711.54	0.143172
0.33666	19.8858	509.07	660.74	0.204339
0.42	32.5158	832.4	552.97	0.33412
0.50333	33.4961	857.5	544.6	0.344195

Corrida T3				
TIEMPO HR	% A-M	CM (mol/m <sup>3</sup> )	CT (mol/m <sup>3</sup> )	XT
0.01916	3.042	77.87	804.48	0.031257
0.03583	4.8785	124.89	788.81	0.050128
0.0525	7.5708	193.81	765.83	0.077793
0.06916	12.5971	322.48	722.94	0.129443
0.0775	14.5351	372.1	706.4	0.149358
0.08583	19.7922	506.68	661.54	0.203378
0.09416	22.8928	586.05	635.08	0.235237
0.1025	25.8256	661.13	610.06	0.265373
0.13583	36.6865	939.17	517.38	0.376977
0.16916	33.8144	865.65	541.89	0.347464



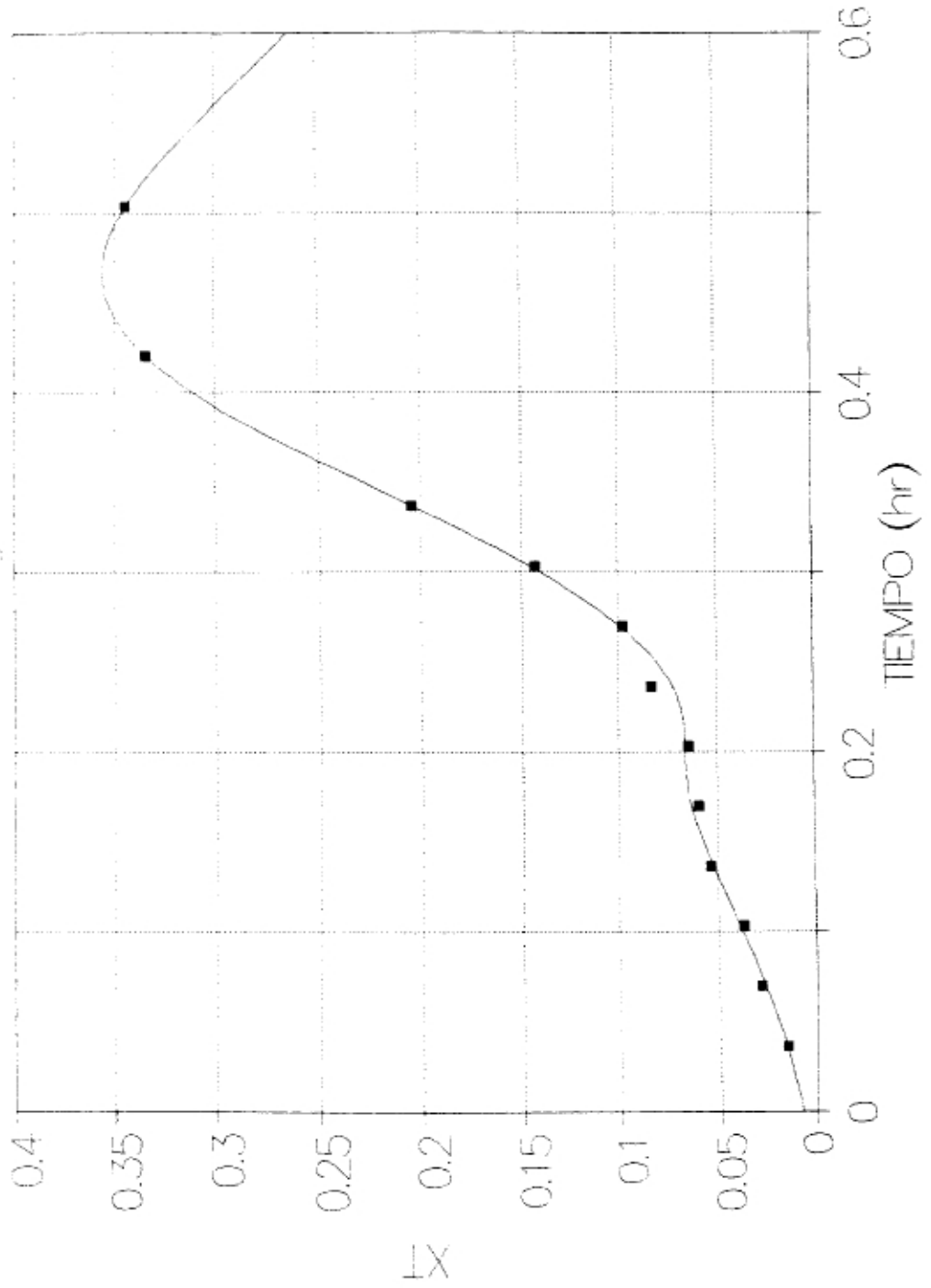
Corrida C1				
TIEMPO HR	% A-M	CM (mol/m <sup>3</sup> )	CT (mol/m <sup>3</sup> )	XT
0.08666	1.5113	38.69	817.54	0.01553
0.17	2.1302	54.53	812.26	0.021889
0.25333	2.8403	72.71	806.2	0.029186
0.33666	3.338	85.45	801.95	0.034298
0.42	3.7921	97.07	798.08	0.038965
0.50333	4.2164	107.94	794.46	0.043326
0.67	5.0674	129.72	787.19	0.052069

Corrida C2				
TIEMPO HR	% A-M	CM (mol/m <sup>3</sup> )	CT (mol/m <sup>3</sup> )	XT
0.03666	2.6153	66.95	808.12	0.026874
0.07	6.3684	163.03	776.09	0.06544
0.10333	12.3844	317.04	724.76	0.127256
0.13666	30.5642	782.44	569.62	0.314065
0.17	33.1043	847.48	547.95	0.340172
0.20333	35.7011	913.95	525.79	0.366851
0.23666	37.1508	951.06	513.42	0.381747
0.27	34.5874	885.44	535.29	0.355406
0.30333	36.0365	922.53	522.92	0.370302
0.33666	33.8457	866.45	541.62	0.347787
0.42	33.9	867.84	541.16	0.348345
0.50333	33.866	866.97	541.45	0.347995
0.67	33.1245	847.98	547.77	0.340374

Corrida C3				
TIEMPO HR	% A-M	CM (mol/m <sup>3</sup> )	CT (mol/m <sup>3</sup> )	XT
0.01916	2.0927	53.57	812.58	0.021504
0.03583	5.9474	152.25	779.68	0.061111
0.04416	7.9506	203.53	762.59	0.081697
0.0525	13.3345	341.36	716.65	0.13702
0.06083	18.5347	474.36	672.27	0.190455
0.06916	28.7183	735.19	585.37	0.295099
0.08583	34.3392	879.08	537.41	0.352857
0.1025	37.3692	856.65	511.55	0.383993
0.13583	34.2555	876.94	538.12	0.351997
0.16916	30.8995	791.02	566.76	0.317512

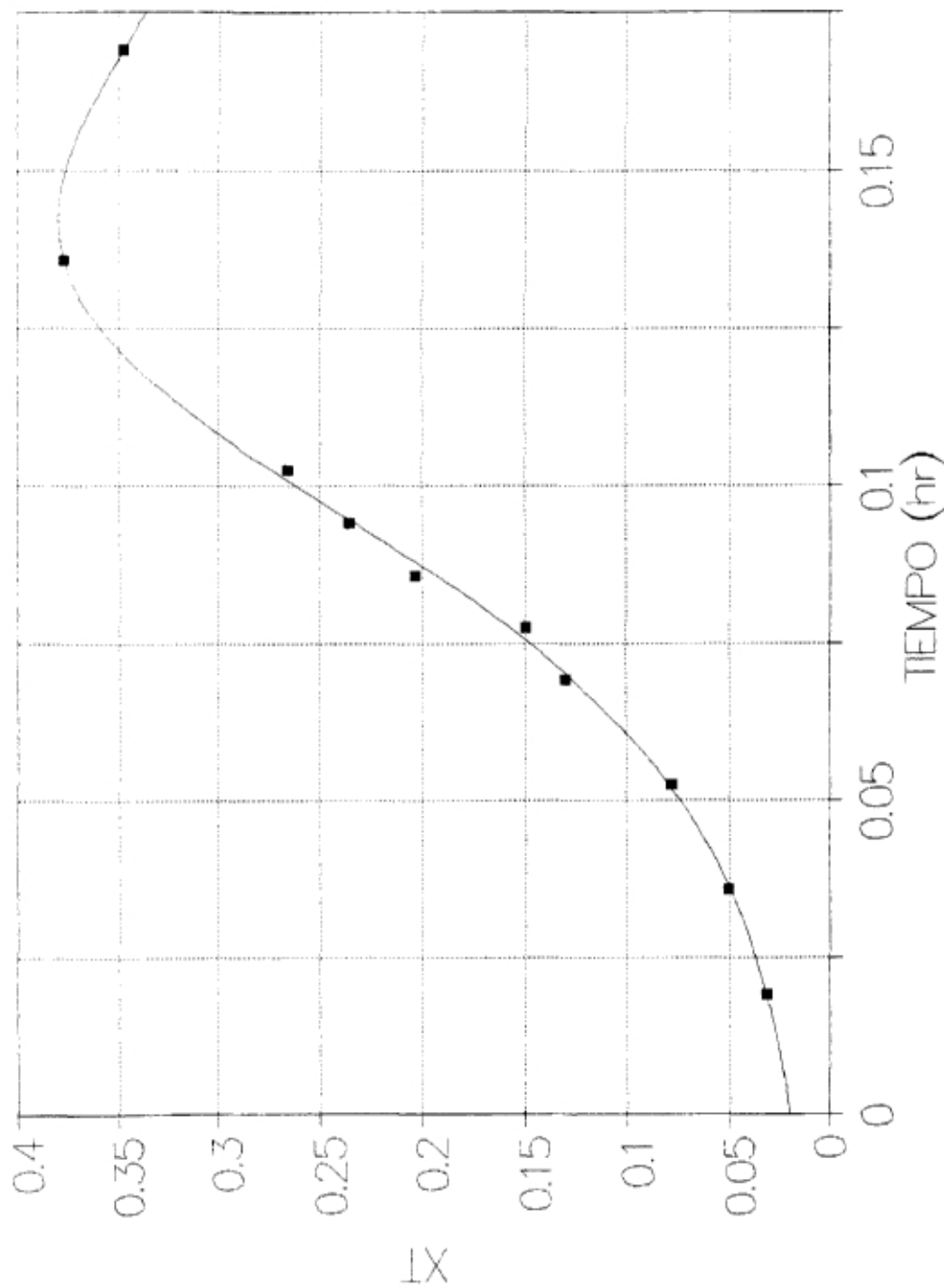
105 C

$r^2=0.998987207$  FitStdErr=0.00602253033 Fstet=563.639463  
 Rank 7 Eqr 7006  $y=(a+cx+ex^2+gx^3)/(1+bx+dx^2+fx^3+hx^4)$   
 $a=0.0073665685$   $b=-12.234714$   $c=0.11576347$   $d=57.311647$   
 $e=-1.2867205$   $f=-118.04465$   $g=31052565$   $h=94.76478$



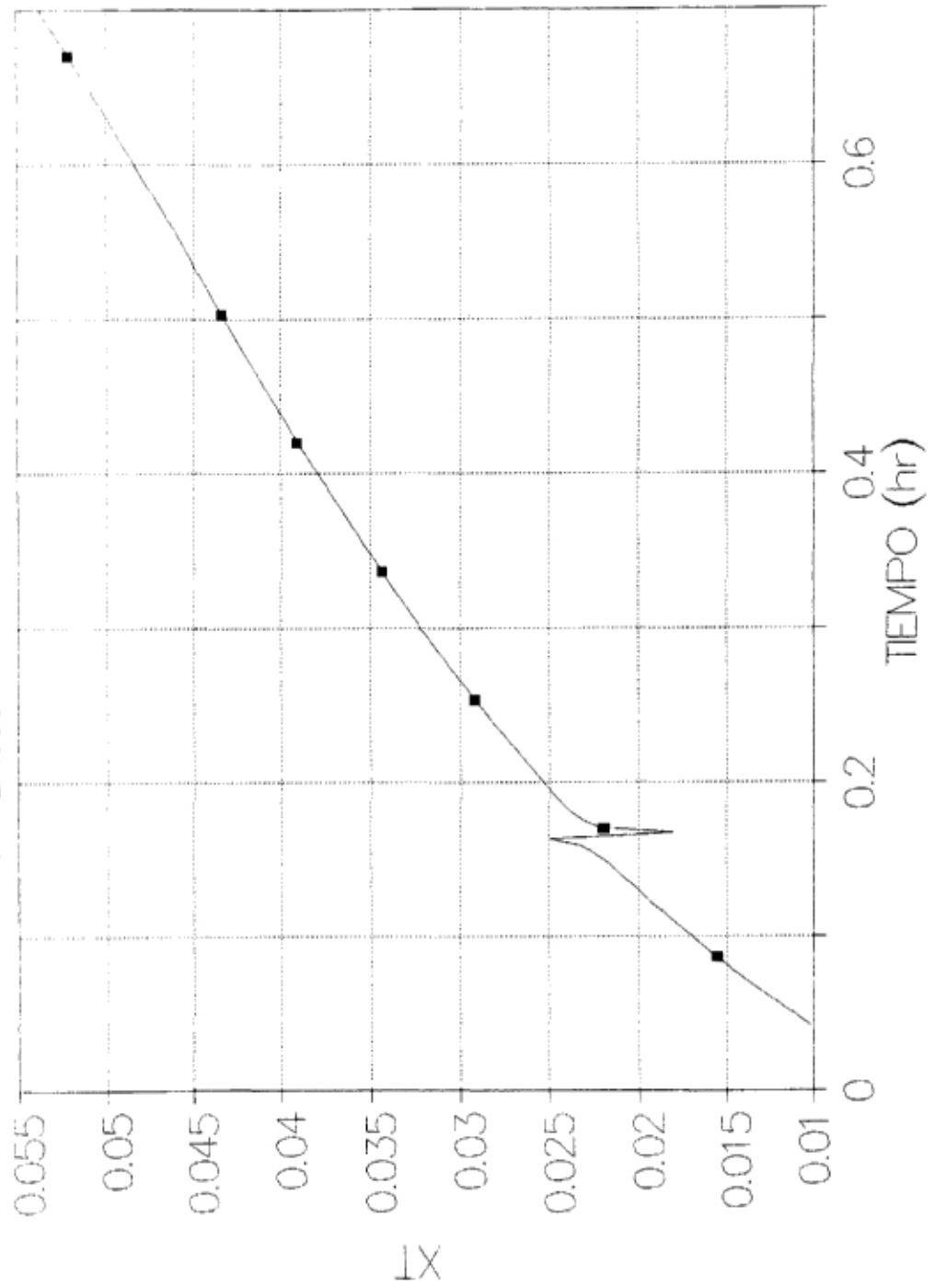
125 C

$r^2=0.998106056$  FitStdErr=0.00702328592 Fstat=658.748266  
 Rank 7 Ecn 7003  $y=(a+cx+ex^2)/(1+bx+cx^2)$   
 $a=0.019974968$   $b=-12.910751$   $c=0.16588564$   
 $d=55.62222$   $e=3.2662509$



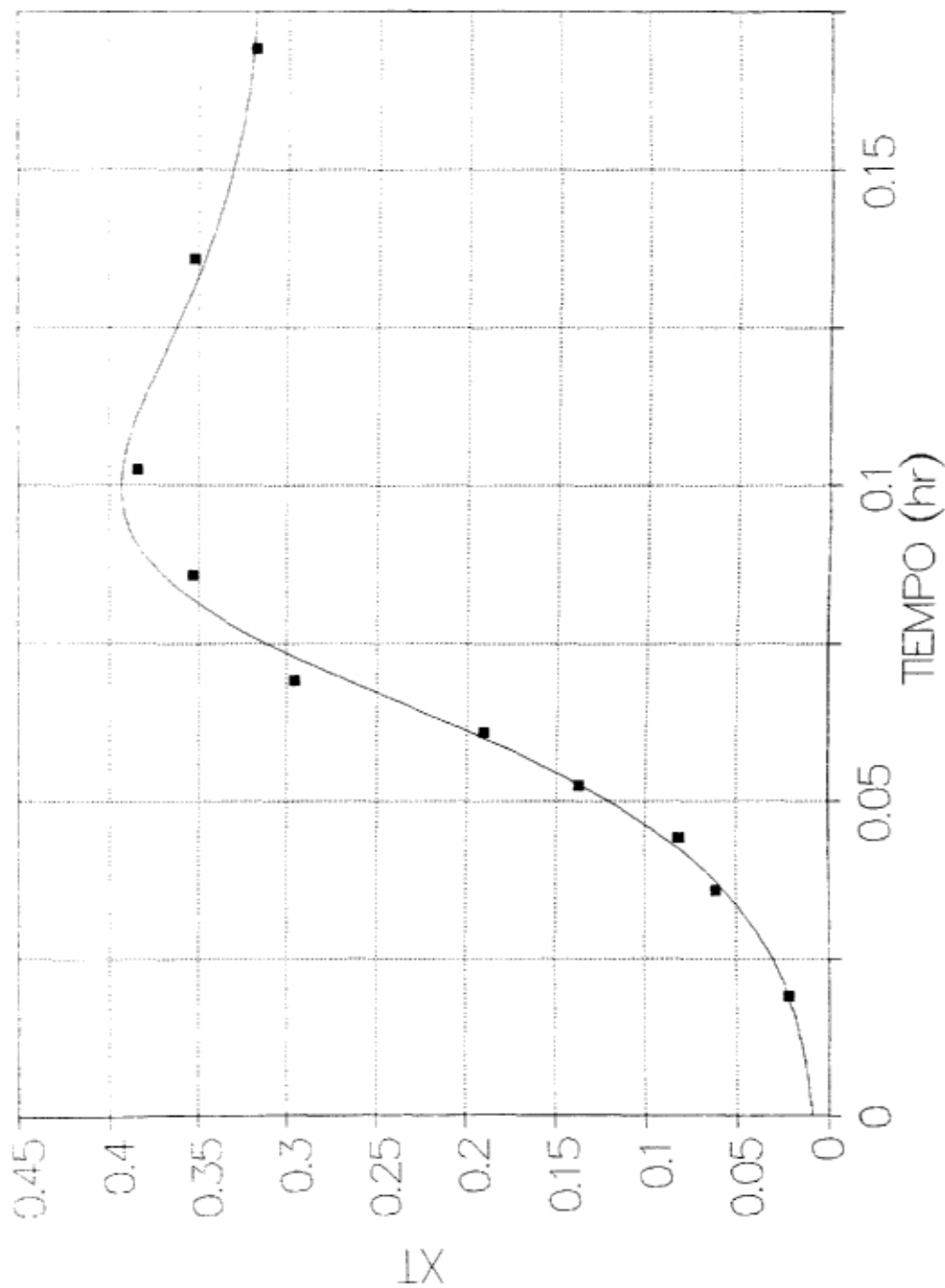
T1C1

$r^2=0.999970722$  FitStdErr=0.000166612066 Fstat=6830.77796  
 Rank 5 Egn 7004  $y=(a+cx+ex^2)/(1+bx+dx^2+fx^3)$   
 $a=0.00360566982$   $b=-2.6690517$   $c=0.16524892$   
 $d=-21.933696$   $e=-1.12415$   $f=10.434349$



TIC3

$r^2=0.991623683$  FitStdEr=0.0187924148 Fstat=94.7073744  
 Rank 5 Eqn 7004  $y=(a+cx+ex^2)/(1+bx+dx^2+fx^3)$   
 $a=0.0088603594$   $b=-23.367584$   $c=0.10453833$   
 $d=198.65072$   $e=1.777217$   $f=-407.84133$



APENDICE E

Estudio Cinético

CORRIDA T1C1			
MODELO XT 7004		a	7.98
MODELO DXT 2192	teórico, $dX_T/dt = a \cdot X_T \cdot (b - X_T)$	b	0.3422
$X_T$	$dX_T/dt$	teórico	
0		0	
0.01553	0.10983	-3.0692E-05	
0.021889	0.3611475	-6.0972E-05	
0.029186	0.066251	-0.0001084	
0.034298	0.057826	-0.0001497	
0.038965	0.0536295	-0.00019321	
0.043326	0.0519845	-0.00023888	
0.052069	0.053825	-0.00034501	

CORRIDA T1C2			
MODELO XT 7006		a	138.82
MODELO DXT 2192		teórico , $dX_T/dt = a \cdot X_T \cdot (b - X_T)$	b
$X_T$	$dX_T/dt$	teórico	0.3487
0		0	
0.026874	0.205705	1.20051765	
0.06544	1.579455	2.57298283	
0.1		3.45204372	
0.127256	3.486525	3.91142291	
0.15		4.13688503	
0.17		4.21646785	
0.2		4.12760597	
0.22		3.92954065	
0.25		3.42420655	
0.27		2.94849307	
0.3		2.02668675	
0.314065	3.53119499	1.50847364	
0.32		1.27332513	
0.340172	0.01756917	0.40098857	
0.340374	-0.00108527	0.39168176	
0.347787	-0.57350639	0.0423036	
0.347995	-0.58626934	0.0322804	
0.348345	-0.60732015	0.01538733	
0.355406	-0.91297598	-0.3326828	
0.366851	-0.8743575	-0.92626416	
0.370302	-0.71766478	-1.11238258	
0.381747	0.34851535	-1.7532987	

CORRIDA T1C3			
MODELO XT 7004		a	<b>262.65</b>
MODELO DXT 2192		teórico, $dX_T/dt=a \cdot X_T \cdot (b-X_T)$	b
$X_T$	$dX_T/dt$	teórico	<b>0.3586</b>
0		0	
0.01		0.91549305	
0.021504	1.220535	1.90370053	
0.03		2.58888712	
0.04		3.34678815	
0.05		4.0521585	
0.061111	3.172045	4.7742864	
0.07		5.30530719	
0.081697	4.744015	5.9408299	
0.09		6.34833319	
0.1		6.79105019	
0.12		7.51889215	
0.13702	6.557	7.97279292	
0.16		8.344208	
0.18		8.44168189	
0.190455	7.96355	8.40900569	
0.21		8.19391268	
0.24		7.47336741	
0.27		6.28004609	
0.295099	8.08625	4.91844253	
0.317512	-0.27474	3.42285662	
0.351997	-1.35795	0.60636484	
0.352857	3.7563	0.52814231	
0.383993	-0.50155	-2.56553977	



<b>CORRIDA 105 C</b>			
<b>MODELO XT 7006</b>		<b>a</b>	<b>62.22</b>
<b>MODELO DXT 2192</b>		<b>b</b>	<b>0.3284</b>
		<b>teórico, <math>dX_T/dt = a \cdot X_T \cdot (b - X_T)</math></b>	
<b>X<sub>T</sub></b>	<b>dX<sub>T</sub>/dt</b>	<b>teórico</b>	
0		0	
0.015519	0.26912	0.30215881	
0.028064	0.33957	0.52450776	
0.036475	0.403231	0.66261829	
0.053338	0.398892	0.91299473	
0.059278	0.214366	0.99276227	
0.064239	0.0183245	1.05601809	
0.082326	0.437695	1.26070095	
0.097056	1.145862	1.39731729	
0.11		1.49508107	
0.12		1.55633358	
0.13		1.60514209	
0.143172	1.62392	1.6504418	
0.16		1.6769037	
0.18		1.6625248	
0.19		1.63666937	
0.204339	1.83114	1.57788069	
0.22		1.48443912	
0.24		1.32073233	
0.26		1.10724956	
0.28		0.84399084	
0.3		0.53095614	
0.334121	0.963055	-0.11799598	
0.344194	-0.575475	-0.33727401	

<b>CORRIDA 125 C</b>			
<b>MODELO XT 7003</b>		<b>a</b>	<b>161.82</b>
<b>MODELO DXT 2192</b>	<b>teórico, <math>dX_T/dt = a \cdot X_T \cdot (b - X_T)</math></b>	<b>b</b>	<b>0.3496</b>
<b>X<sub>T</sub></b>	<b>dX<sub>T</sub>/dt</b>	<b>teórico</b>	
0		0	
0.01		0.54950029	
0.031258	0.815765	1.61010467	
0.050129	1.381985	2.42907835	
0.077794	2.248705	3.42137492	
0.09		3.78043357	
0.11		4.2645366	
0.129443	3.4191	4.61106289	
0.149357	4.03835	4.83916019	
0.16		4.90844114	
0.18		4.93946175	
0.203377	4.5629	4.81163573	
0.235238	4.85725	4.35263437	
0.265375	4.778835	3.61612872	
0.28		3.15278305	
0.3		2.40709095	
0.32		1.53194674	
0.347465	-1.91231	0.11920848	
0.376977	0.821205	-1.6709159	

---

## VITA

Silvia Elizabeth Estrada Díaz nació el 31 de Diciembre de 1969 en la Ciudad de Linares, N.L. Realizó sus estudios básicos y de preparatoria en la Ciudad de Cadereyta Jiménez, N.L., en donde actualmente radica.

Estudió la carrera de Ingeniería Química en la Universidad Autónoma de Nuevo León en el periodo de Agosto de 1987 a Enero de 1992.

En el año de 1995 inicio sus estudios de Maestría en Ingeniería Química gracias a la beca otorgada por CONACYT y el Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey. Desde 1996 a la fecha es instructor del Laboratorio de Térmica y Fluidos participando también en proyectos de investigación.

---