

Empleo de una sonda infrarroja *in situ* para monitorear reacciones de esterificación

Using an infrared probe for *in situ* monitoring of esterifying reactions

Francisco J. Sánchez C¹., Carlos Cesteros,² e Issa A. Katime³

RESUMEN

Se empleó un reactor batch (por lotes), dotado de tres detectores: pH, Sonda IR y operación en continuo, de tal forma que puede operarse como un reactor CSTR. En la medida en que la esterificación procede, decrecen las bandas correspondientes al grupo -COOH del ácido carboxílico y la del grupo C-OH del alcohol, presentándose al mismo tiempo incremento en la banda del grupo -COOR del éster que se está formando. El progreso de la reacción se puede seguir por el registro continuo de los espectro IR. La banda correspondiente a H-O-H del agua no se puede seguir ya que se requiere de un ambiente absolutamente anhidro para hacerlo. De otro lado, por aparte pueden prepararse soluciones patrones para poder cuantificar la intensidad de los picos en el espectro IR, según la composición del componente en la mezcla. Sin embargo, cuando se presentan cambios de fase en la mezcla reactiva, este método no puede emplearse para seguir el curso de una reacción, ya que se presenta una variación muy aleatoria en la señal de intensidad de los picos.

Palabras clave: esterificación, ácidos grasos, sonda Infrarroja.

ABSTRACT

A batch reactor was employed having pH meter, IR probe and continuous operation detectors so that it could work as a CSTR reactor. As esterification advanced, then IR bands corresponding to the carboxyl acid COOH group and the alcohol C-OH group decreased whilst a parallel increase was presented in the ester -COOR group band which was forming. Reaction progress could be observed by continuous IR spectrum registration. The IR band for HOH (water) could not be studied because it needed a completely anhydrous medium for doing so. Standard solutions could be prepared for quantifying IR band peak intensity, according to a component's composition in the mixture. However, when phase changes occurred in the reaction mixture, this method could not be employed for following the course of a particular reaction because random variation was detected in band intensity.

Keywords: esterification, fatty acids, IR probe.

Recibido: agosto 9 de 2005

Aceptado: diciembre 28 de 2005

Introducción

En la reacción de esterificación se produce agua. En un reactor batch, si el agua no se retira por decantación o destilación, quedará disuelta en la mezcla reactiva, permitiendo el avance de la reacción solamente hasta su punto de equilibrio (Groggins, 1958). La adición de un adsorbente para el agua al medio de reacción puede causar el desplazamiento de la reacción beneficiando la formación de éster. Este adsorbente puede ser tamiz molecular o un hidrogel. Para lograr un buen efecto sobre el proceso, la velocidad de adsorción de agua por parte del aditivo, ha de ser similar o superior a la veloci-

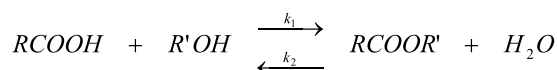
dad de formación de agua en la reacción (Machado y López, 1993).

El mecanismo de la esterificación ya ha sido planteado (Sánchez y Rodríguez, 1996; Morrison y Boyd, 1987; Vogel's Textbook of practical organic chemistry, 1999). Primero se protona el grupo carboxilo, por el catalizador ácido, y luego reacciona con el grupo hidroxilo del alcohol. En el caso de los hidrogeles, la capacidad de adsorción de agua no es buena a bajos pH (Katime, 1980), ya que la mayoría de ellos presentan excelentes propiedades de adsorción a pH neutros o alcalinos.

¹ Dr. Sc. Profesor en el Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, D.C. frasaca@hotmail.com

² Departamento de Química Física, Grupo de Nuevos Materiales, Universidad del País Vasco, Bilbao.

³ Departamento de Química Física, Grupo de Nuevos Materiales, Universidad del País Vasco, Bilbao



Si se quisiera seguir el curso de la reacción por el incremento de los picos IR del agua, resultaría muy dispendioso, ya que sería necesario usar sellos herméticos y procurar ausencia absoluta de humedad en la cámara de reacción, puesto que en el background del espectro aparecerían los picos de agua debidos a la humedad atmosférica. Es aconsejable seguir el decremento o incremento de picos de otras funciones o grupos que presenten picos IR diferentes a los de la región del agua. Existen diferentes opciones para poder hacer esto; por ejemplo en catálogos de espectros infrarrojos, se tiene (Charles, 1985):

Alcoholes	-OH libre 3650-3590 cm ⁻¹ agudo -OH puente de hidrógeno 3.550-3.450 cm ⁻¹ ancho -CH ₂ OH subrango 1.075-1.000 cm ⁻¹
Esteres	Alifáticos 1730-1710 cm ⁻¹ agudo α, β ácidos insaturados 1 730-1 710 cm ⁻¹ Vinilésteres 1.760 cm ⁻¹
Ácidos Carboxílicos	Subrango 3550 -3500 cm ⁻¹ agudo (en soluciones altamente diluidas) Puente de hidrógeno 3.300-2.500 cm ⁻¹ ancho 1.740-1.650 cm ⁻¹ C=O libre 1 800-1 740 cm ⁻¹ C=C-COOH 1715-1690 cm ⁻¹

Sin embargo, es mejor hacer un análisis preliminar tomando por separado cada uno de los espectros de reactivos y productos que intervienen en la reacción y luego superponerlos (el software lo permite), de esta forma se puede visualizar una vez inicie la reacción qué picos empezarán a decrecer de los reactivos y cuáles de los productos a incrementar, y que no se vean interferidos por el background (normalmente del agua).

Para poder cuantificar el curso de una reacción puede hacerse una curva de calibración previa: la intensidad (I) (de un pico IR que crece o aumenta) vs. la concentración medida para la especie en cuestión, en una mezcla patrón, determinada por otro método (p. ej: titulación) (MaClaurin y Crabb, 1996). El avance de la reacción puede seguirse por la relación I/I₀ (I₀ = intensidad inicial del pico; I = intensidad del pico en un tiempo t). En el caso de usar la titulación como método de calibración, es importante emplear un indicador apropiado (Tabla 1).

Por ejemplo, para una reacción que emplea H₂SO₄ como catalizador, cuyo pK_{a2} es 1.92 y se está esterificando un ácido orgánico, por ejemplo ácido acético, cuyo pK_a es 4.74, es necesario realizar dos titulaciones. En la primera se usará como indicador azul de timol que vira a pH= 3.0 (superior a 2.0 pero inferior a 4.5), esto asegura la titulación del ácido fuerte. En la segunda titulación se empleará como indicador fenolftaleína, que vira a pH= 8.0, esto asegura la titulación de toda la acidez de la

mezcla. Para determinar el volumen empleado en la titulación solamente del ácido orgánico residual, se calcula:

$$V_{NaOH \text{ FENOLFTALEÍNA}} - V_{NaOH \text{ AZUL TIMOL}} = V_{\text{ÁCIDO ORGÁNICO RESIDUAL}}$$

En el presente trabajo se empleó el método de titulación para la determinación de la conversión en el equilibrio en la esterificación del ácido acético con metanol y con etanol y su comparación con los resultados reportados en la literatura. También se utilizó el método de titulación para la esterificación de ácido esteárico con metanol para dos ensayos, uno con MgO como catalizador y el otro con H₂SO₄.

Para los demás ensayos se presenta la evolución de la reacción siguiendo en los espectros IR la disminución de unos picos y el incremento de otros. A continuación se muestra en la tabla 1 los pH de variación para algunos indicadores (Kolthoff y Sandell, 1952; Weast., 1988).

Tabla 1. Indicadores de pH

Indicador	Color ácido	Intervalo pH	Color básico
Acido pícrico	Incoloro	0.1 – 0.8	Amarillo
Rojo para-metileno	Rojo	1.0 – 3.0	Amarillo
Azul de timol	Rojo	1.8 – 2.8	Amarillo
Amarillo de metilo	Rojo	2.9 – 4.0	Amarillo
2,6-nitrofenol	Incoloro	2.0 – 4.0	Amarillo
Anaranjado de metilo	Rojo	3.1 – 4.4	Amarillo-naranja
Azul de bromofenol	Amarillo	3.0 – 4.0	Azul púrpura
Rojo congo	Azul	3.0 – 5.0	Rojo
Anaranjado de etilo	Rojo	3.4 – 4.5	Amarillo
Rojo de alizarina-5	Amarillo	3.7 – 5.0	Púrpura
Verde de bromocresol	Amarillo	3.8 – 5.4	Azul
Rojo de metilo	Rojo	4.2 – 6.2	Amarillo
Rojo de cloro fenol	Amarillo	4.8 – 6.4	Rojo
Para-nitrofenol	Incoloro	5.0 – 7.0	Amarillo
Azul de bromotimol	Amarillo	6.0 – 7.6	Azul
Rojo de fenol	Amarillo	6.4 – 8.0	Rojo
Azul de timol	Amarillo	8.0 – 9.6	Azul
Fenolftaleína	Incoloro	8.0 – 9.8	Rojo-violeta

Procedimiento experimental

Ensayos con sonda IR

Se usó un reactor de vidrio de 1 litro Lab Max Mettler Toledo, dotado con condensador de reflujo, sonda IR y detector con N₂ líquido; controles de temperatura, de velocidad de agitación, de pH, de velocidad de alimentación. Su manejo se ejecuta desde un computador. El esquema puede verse en las figuras 1 y 2. En este caso el sistema se operó como un batch. Se cerró el sistema, se puso a funcionar el condensador de reflujo, se introdujo la sonda IR, evitando su roce con el ancla del agitador. Se procedió a ajustar los parámetros IR, altura de pico superior a 10.000 y contraste superior a 140: logrado esto, se tomó el espectro IR de *background*.

Luego se procedió a colocar dentro del reactor el ácido orgánico, se puso la velocidad de agitación requerida y la

temperatura de reacción, enseguida se adicionó el alcohol. Se tomó un segundo espectro IR cuando la mezcla presentó homogeneidad. Se programó el intervalo de tiempo para la toma secuencial de los espectros IR y el tiempo total de duración del evento. Se adicionó el catalizador y se dio inicio al programa de toma de espectros. Se ejecutaron los ensayos que a continuación se relacionan.

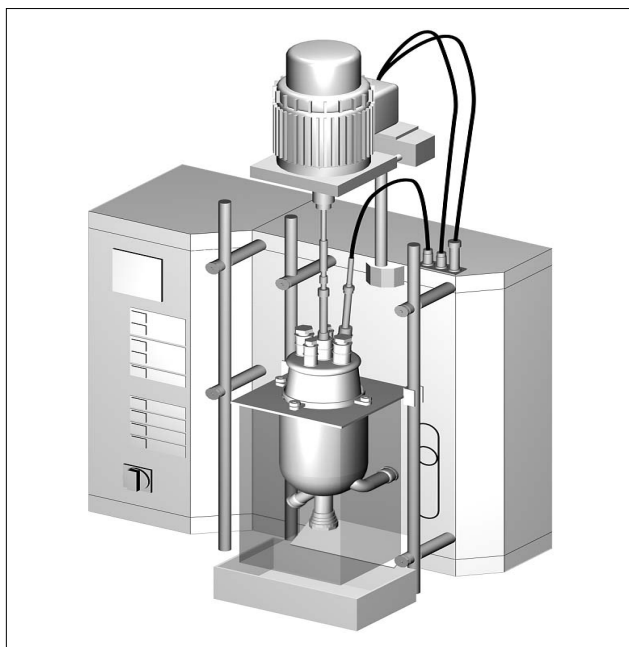


Figura 1. Sistema de reacción

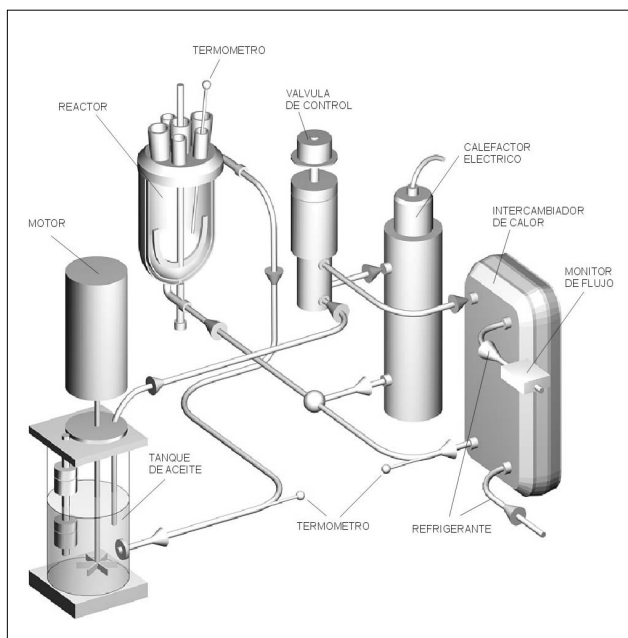


Figura 2. Sistema de temperatura

Reacciones de esterificación

Nota: En todos los casos, el programa inicia la toma de los espectros IR, inmediatamente, luego de adicionar el catalizador.

Acetato de metilo

Catalizador $\text{H}_2\text{SO}_4 = 0.3\%$ en peso; $T = 60^\circ\text{C}$; $t = 2 \text{ h}$; 100 rpm

Ácido acético	184.30 g	3 moles	1
Metanol	98.37 g	3 moles	1

Se adicionaron 0.09 g de hidrogel

Observaciones. Se forma el éster, no se observa hinchamiento del hidrogel. pH final = 0.33. Con el transcurso del tiempo se observa, en el IR, el incremento de las bandas del éster, decremento en las bandas del alcohol y del ácido acético. Figuras 6, 17 y 19.

Acetato de etilo

Catalizador $\text{H}_2\text{SO}_4 = 0.3\%$; $T = 60^\circ\text{C}$; $t = 2 \text{ h}$; 100 rpm

Ácido acético	150.12 g	2.5 moles	1
Etanol	115.17 g	2.5 moles	1

Se adicionaron 0.2 g de hidrogel

Observaciones. Se formó el éster. No se aprecia hinchamiento del hidrogel. En el IR se observa el incremento paulatino de las bandas del éster. pH final = 0.6. Decremento en las bandas del etanol y del ácido acético. Figuras 7, 18 y 20.

Adipato de metilo (A)

Catalizador $\text{H}_2\text{SO}_4 = 0.33\%$; $T = 60^\circ\text{C}$; $t = 4 \text{ h}$; 100 rpm

Ácido adípico	27 g	0.1847 moles	1
Metanol	214 g	6.657 moles	36

Observaciones. En los espectros IR se ve la formación paulatina de las bandas del éster. Al enfriar el producto de la reacción, permaneció líquido. Se nota muy leve decremento de la banda del metanol y del ácido adípico. Figura 8.

Adipato de metilo (B)

Catalizador $\text{H}_2\text{SO}_4 = 0.3\%$; $T = 60^\circ\text{C}$; $t = 4 \text{ h}$; 100 rpm

Ácido adípico	79.54 g	0.544 moles	1
Metanol	174.16 g	5.435 moles	10

Se adicionaron 0.25 g de hidrogel.

Observaciones. No se observa hinchamiento del hidrogel. El espectro IR evoluciona paulatinamente, creciendo las bandas del éster. Al enfriar posteriormente la mezcla reactiva se solidificó. Decremento de las bandas del metanol y del ácido adípico. Figura 9.

Estearato de metilo

Catalizador $\text{H}_2\text{SO}_4 = 0.37\%$; $T = 65^\circ\text{C}$; $t = 4 \text{ h}$; 100 rpm

Ácido esteárico	115.7 g	1 moles	
Metanol	104.3 g	8.5 moles	

Observaciones. Después de 15 minutos de iniciar la reacción, se tornó lechoso, aparecen dos fases inmiscibles. Inicialmente los espectros IR aparecen con variación continua uniforme; después del cambio de fase, los espectros IR no muestran una tendencia, siendo su variación demasiado irregular. Posteriormente, después de enfriar la mezcla reactiva, esta se solidificó. Figuras 10 y 21.

Estearato de etilo		
Catalizador H ₂ SO ₄ = 0.37%; T = 65°C; t = 4 h; 100 rpm		
Ácido esteárico	95.84 g	1 moles
Etanol	125.0 g	8 moles
Observaciones. La reacción ocurrió en fase totalmente homogénea, no se enturbio. Las bandas del IR muestran un progresivo incremento del éster. Cuando la mezcla reactiva se dejó enfriar, se solidificó. Decremento paulatino de las bandas del ácido esteárico y del etanol. Figuras 11 y 22.		

Palmitato de metilo		
Catalizador H ₂ SO ₄ = 0.37%; T = 65°C; t = 4 h; 100 rpm		
Ácido palmítico	110.03 g	0.429 moles
Metanol	129.74 g	3.44 moles
Observaciones. Después de 55 minutos de iniciada la reacción se observó un enturbamiento por cambio de fase. Antes del enturbamiento los espectros IR presentaban una variación pareja, pero luego este ritmo se perdió y su variación fue dispareja. Inmediatamente después de descargada la mezcla reactiva desde el reactor, se notaban perfectamente dos fases inmiscibles. Posteriormente, al enfriar, ambas fases se solidificaron. Figuras 12 y 23.		

Palmitato de etilo		
Catalizador H ₂ SO ₄ = 0.37%; T = 65°C; t = 4 h; 100 rpm		
Ácido palmítico	90.258 g	1 moles
Etanol	129.74 g	8 moles
Observaciones. La reacción ocurrió en fase totalmente homogénea, no se enturbio. Las bandas del IR muestran un progresivo incremento del éster. Cuando se dejó enfriar el producto no se solidificó, permaneció líquido. Decremento de las bandas del ácido palmítico y del etanol. Figuras 13 y 24.		

Palmitato de etilo (Lipasa)		
Catalizador Lipasa Sigma Type V11 de 815 unidades/mg de sólido = 0.23 g; T = 48°C; t = 4.5 h; 100 rpm		
Ácido palmítico	90.295 g	1 moles
Etanol	130.0 g	8 moles
Observaciones. Una vez adicionada la Lipasa, la mezcla se tornó opaca - lechosa. No se presentó banda de ésteres. No hubo reacción. Los espectros IR fueron iguales durante todo el tiempo. No se presentaron variaciones disparejas. Después de enfriar la mezcla reactiva, esta se solidificó. No se observa decremento de las bandas del ácido palmítico ni del etanol. Figura 14.		

Palmitato de etilo (MgO)		
Catalizador MgO = 0.4%; T = 65°C; t = 4 h; 100 rpm		
Ácido palmítico	90.258 g	1 moles
Etanol	130.1 g	8 moles
Observaciones. Después de adicionar el MgO, la mezcla reactiva se tornó lechosa y opaca. No se presentó variación en los espectros IR. No hubo reacción. Los espectros IR no fueron disparejos. No se observó decremento en las bandas del palmitato ni del etanol. Figura 15.		

Palmitato de 1-butilo		
Catalizador H ₂ SO ₄ = 0.37%; T = 90°C; t = 4 h; 100 rpm		
Ácido palmítico	66.425 g	1 moles
1-butanol	154 g	8 moles
Observaciones. En el fondo del reactor se observó una formación de agua, pero esta no entró en emulsión y la fase reactiva permaneció homogénea. Los espectros IR variaron uniformemente, se presentaron bien definidos los picos de formación del éster. Se presentó decremento uniforme de las bandas del palmitato y del 1-butanol. Figura 16.		

Ensayos con titulación

Para seguir la cinética por titulación, para diferentes tiempos, se tomaron dos muestras, cada una aproximadamente de 0.5 g, y se le adicionaron 2 mL de metanol. Una muestra se tituló usando azul metileno y en la otra fenolftaleína. En ambos casos se usó NaOH 0.1N.

Acetato de metilo. Conversión en equilibrio

Ácido acético	184.30 g	= 3.07 Eq-G	Hidrogel = 0.09 g
Metanol	98.37 g		
H ₂ SO ₄	0.85 g		
Total	283.50 g		

Luego de 2.5 h de iniciada la reacción, no se presentó variación en la acidez de la mezcla.

Peso de muestra = 3.9 g

Volumen de NaOH 0.49N (usando fenolftaleína) = 26.3 mL

Volumen de NaOH 0.49N (usando rojo de metilo) = 2.1 mL

Ácido acético residual en la muestra = $(26.3 - 2.1) \times 10^{-3}$ L x 0.49 Eq/L = 1.18×10^{-2} Eq.

Ácido acético residual en el reactor =

$$\frac{283.59 \text{ gr} \times 1.18 \times 10^{-2} \text{ Eq}}{3.9 \text{ gr}} = 0.86 \text{ equivalentes}$$

X (% de avance de la reacción): $\frac{3.07 \text{ Eq} - 0.86 \text{ Eq}}{3.07 \text{ Eq}} = 72\%$

X (% avance teórico (Groggins, 1958)) = 69.56%

Acetato de etilo. Conversión en equilibrio.

Ácido acético (99.5%)	150.12 g	= 2.50 Eq-g	Hidrogel = 0.2 g
Metanol (99.9%)	115.17 g		
H ₂ SO ₄	0.80 g		
Total	266.10 g		

Después de 2.5 h de iniciada la reacción:

Peso de muestra = 3.7 g

Volumen de NaOH 0.49N (usando fenolftaleína) = 27.3 mL

Volumen de NaOH 0.49N (usando rojo de metilo) = 3.3 mL

Ácido acético residual en la muestra = $(27.3 - 3.3) \times 10^{-3}$ L x 0.49 Eq/L = 1.18×10^{-2} Eq.

Ácido acético residual en el reactor =

$$\frac{266.1 \text{ gr} \times 1.18 \times 10^{-2} \text{ Eq}}{3.7 \text{ gr}} = 0.85 \text{ equivalentes}$$

X (% de avance de la reacción): $\frac{2.50 \text{ Eq} - 0.85 \text{ Eq}}{2.50 \text{ Eq}} = 66\%$

X (% avance teórico (Groggins , 1958)) = 66%.

Estearato de etilo. Cinética. Etanol/ácido esteárico = 8/1

Ácido esteárico	48.05 g	Hidrogel = 0.2 g
Etanol	62.50 g	
MgO (cat)	0.45 g	
Total	111.00 g	

Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Cinética de la reacción del estearato de etilo. (Etanol/Ácido esteárico = 8/1). Catalizador MgO = 0.4%w. T = 65°C.

Nº	Peso muestra (g)	Vol NaOH 0.1N	Tiempo (min)	Eq _{Acido residual} gr
1	0.53	3.7	0	0.703
2	0.48	3.3	15	0.690
3	0.63	4.3	45	0.682
4	0.54	3.8	90	0.703
5	0.55	3.9	200	0.709
6	0.60	4.2	300	0.700

Estearato de etilo. Cinética. Etanol/ácido esteárico = 8/1

Catalizador = H₂SO₄

Mezcla inicial:

Ácido esteárico	95.84 g
Etanol	125.00 g
H ₂ SO ₄ (cat)	0.70 g
Total	221.50 g

Los resultados se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3. Cinética de la reacción del estearato de etilo. (Etanol/Ácido esteárico = 8/1). Catalizador H₂SO₄ = 0.3%w, T = 65°C.

Nº	Peso muestra (g)	Vol NaOH 0.1N	Tiempo (min)	Eq _{Acido residual} gr
0*	0.51	4.00	0	0.984
1	0.68	5.80	0	0.853
2	0.55	4.32	15	0.786
3	0.57	4.27	35	0.749
4	0.58	3.11	55	0.537
5	0.59	2.31	80	0.391
6	0.43	1.28	145	0.297
7	0.47	0.82	205	0.174
8	0.50	0.76	265	0.153
9	0.48	0.72	325	0.150
10	0.47	0.66	385	0.140

* Sin catalizador

Los resultados de las Tablas 2 y 3 pueden apreciarse en la Figura 3. Puede observarse que a 65°C, el MgO no cataliza la reacción de esterificación del ácido esteárico y el etanol, mientras que el H₂SO₄, aunque está en concentración baja (0.3%) cataliza bien esta reacción.

Avance de la reacción con H₂SO₄:

$$\begin{aligned} \text{Equivalentes de H}_2\text{SO}_4 \text{ iniciales} &= 0.853 \frac{\text{Eq}}{\text{gr}} - 0.784 \frac{\text{Eq}}{\text{gr}} \\ &= 0.069 \frac{\text{Eq}}{\text{gr}} \text{ inicial.} \end{aligned}$$

$$\text{Eq H}_2\text{SO}_4 \text{ iniciales} = \text{Eq H}_2\text{SO}_4 \text{ finales.}$$

$$\text{Eq de ácido esteárico inicial} = 0.784 \frac{\text{Eq}}{\text{gr}}$$

$$\text{Eq de ácido esteárico final} = (0.140 - 0.069) = 0.071 \frac{\text{Eq}}{\text{gr}} \text{ final.}$$

$$X (\%) = \frac{0.784 - 0.071}{0.784} = 90\% \text{ de conversión después de 6.4 horas.}$$

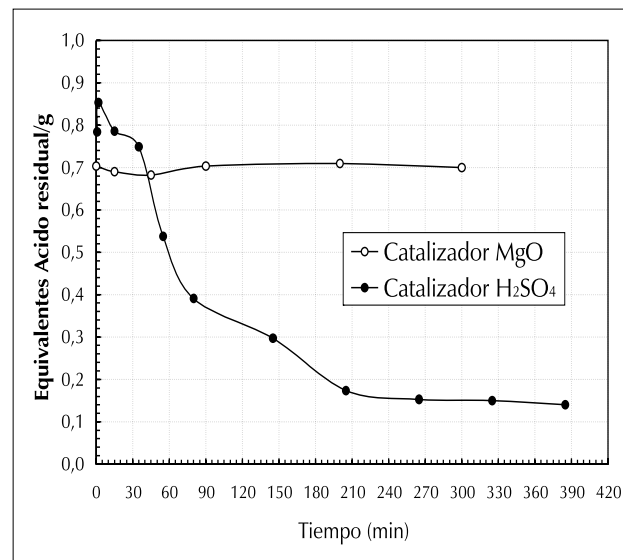


Figura 3. Esterificación ácido esteárico-etanol

Los espectros IR para los ensayos pueden verse en las Figuras 4 a 24.

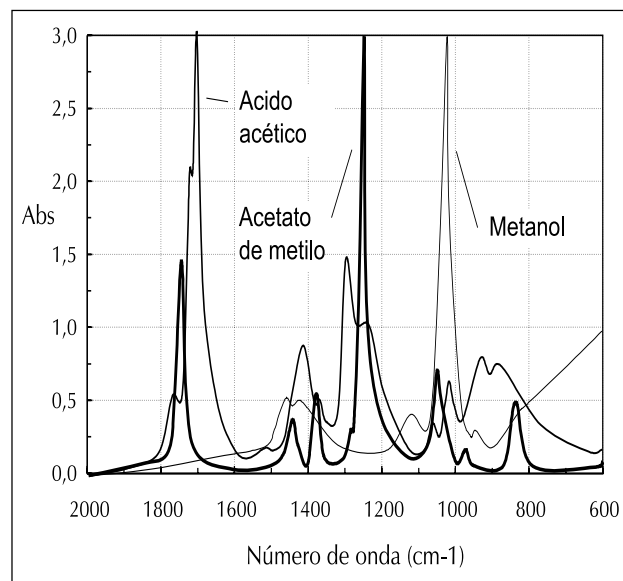


Figura 4. Patrones del ácido acético, metanol y acetato de metilo

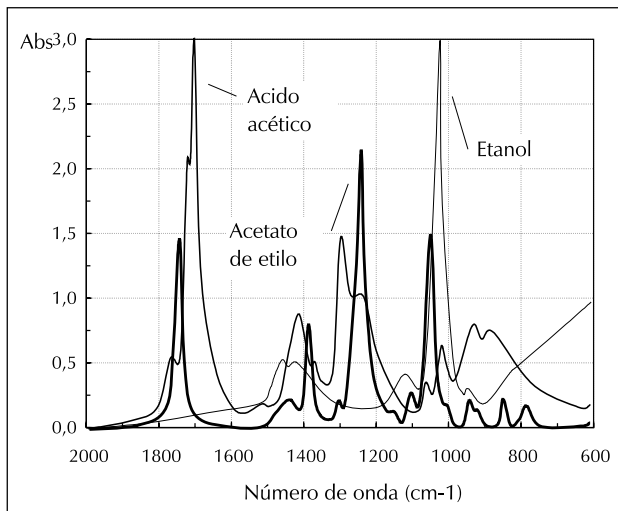


Figura 5. Patrones del ácido acético, etanol y acetato de etilo

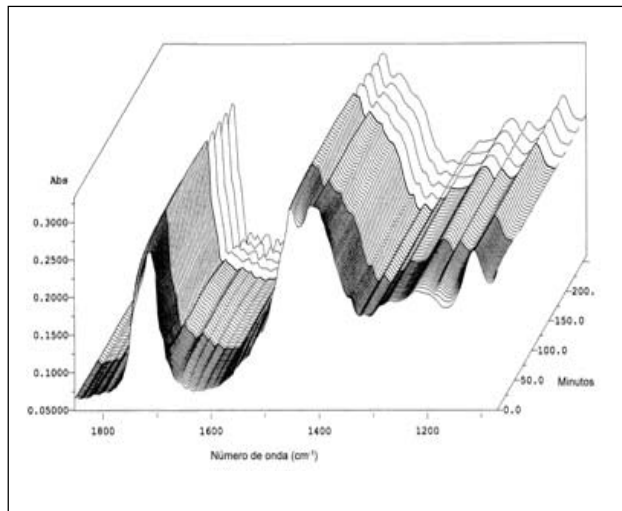


Figura 8. Ácido adípico-metanol (1/36, 60°C, H₂SO₄ 0.3%)

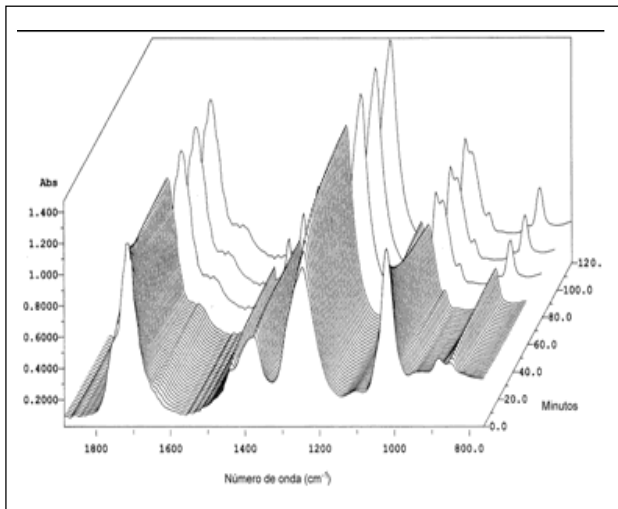


Figura 6. Ácido acético-metanol (1/1, 60°C, H₂SO₄ 0.3%)

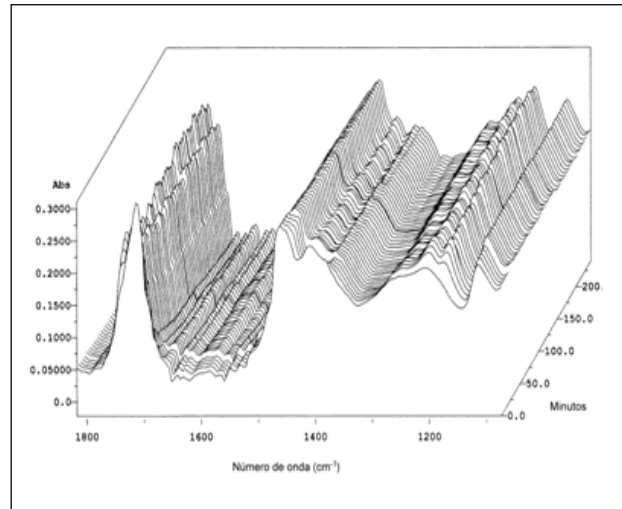


Figura 9. Ácido atípico--metanol (1/10, 60°C, H₂SO₄ 0.3%)

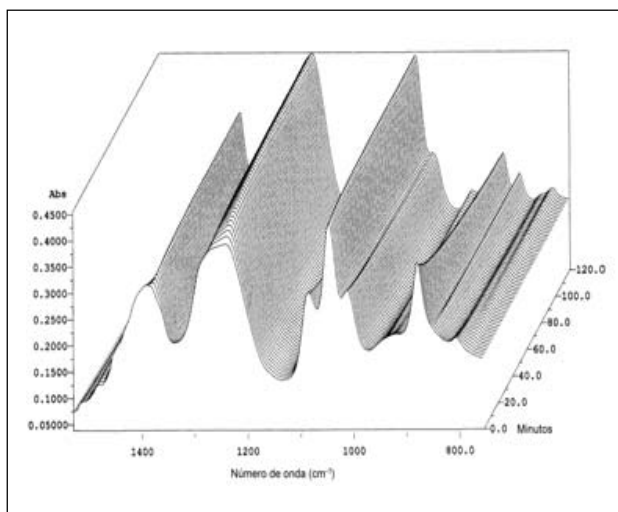


Figura 7. Ácido acético-etanol (1/1, 60°C, H₂SO₄ 0.3%)

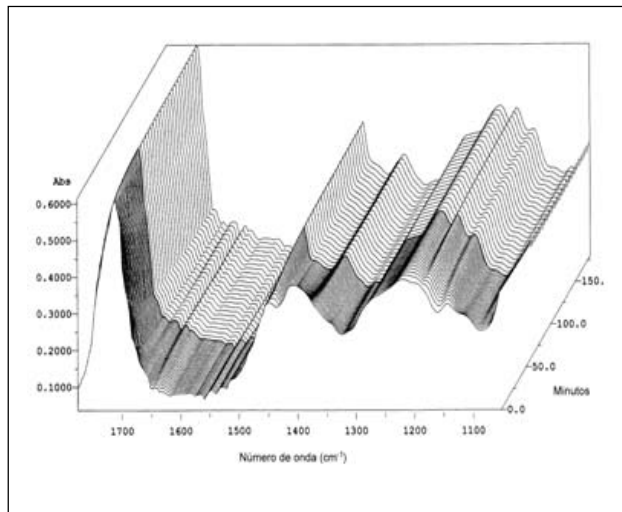


Figura 10. Ácido esteárico-metanol (1/8, 60°C, H₂SO₄ 0.3%)

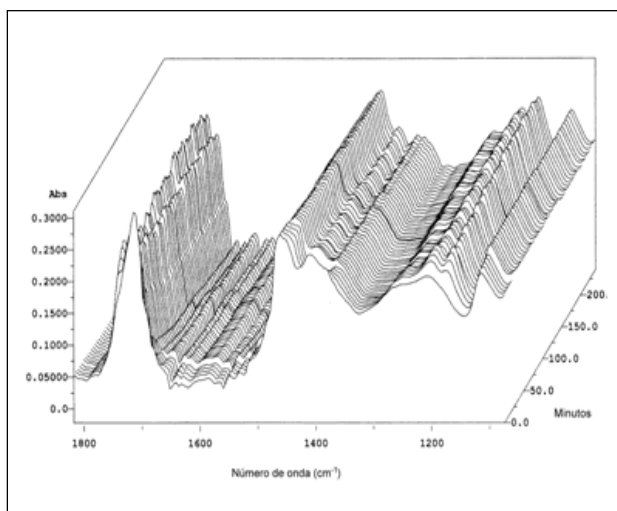


Figura 11. Ácido esteárico-etanol (1/8, 65°C, H_2SO_4 0.3%)

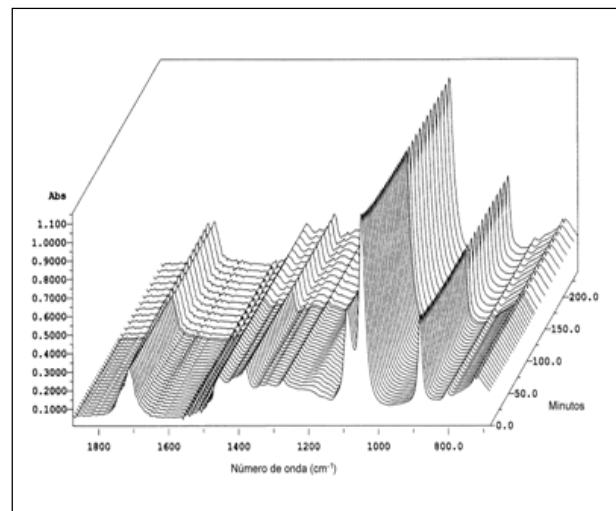


Figura 14. Ácido palmítico-etanol (1/8, 65°C, Lipasa 0.3%)

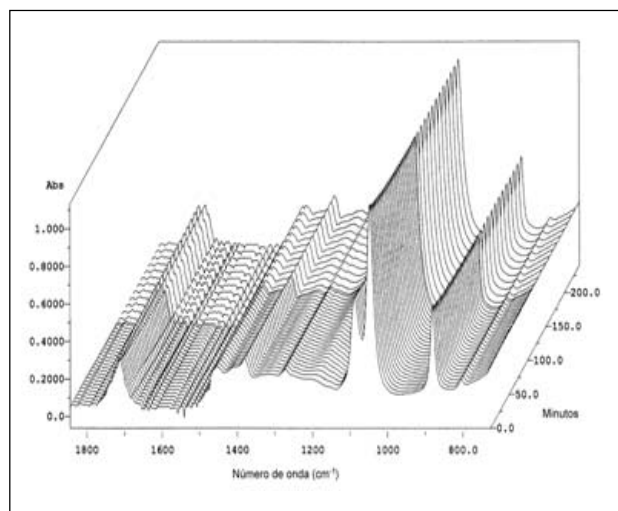


Figura 12. Ácido palmítico-metanol (1/8, 65°C, H_2SO_4 0.3%)

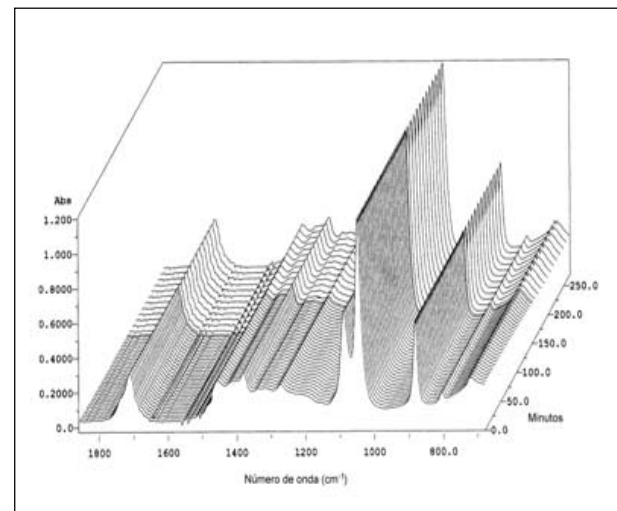


Figura 15. Ácido palmítico-etanol (1/8, 65°C, MgO 0.5%)

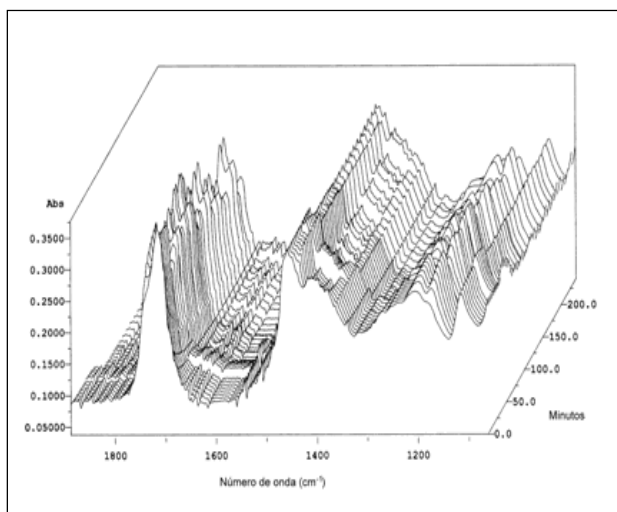


Figura 13. Ácido palmítico-etanol (1/8, 65°C, H_2SO_4 0.3%)

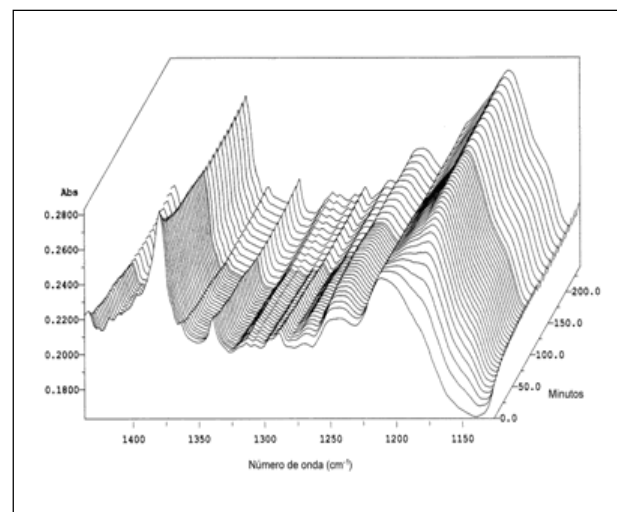


Figura 16. Ácido palmítico-butanol (1/8, 90°C, H_2SO_4 0.3%)

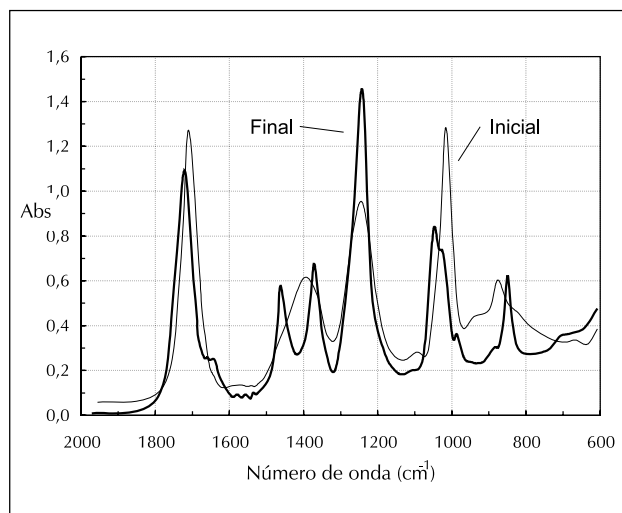


Figura 17. Espectros antes y después de terminar la reacción (acetato de metilo)

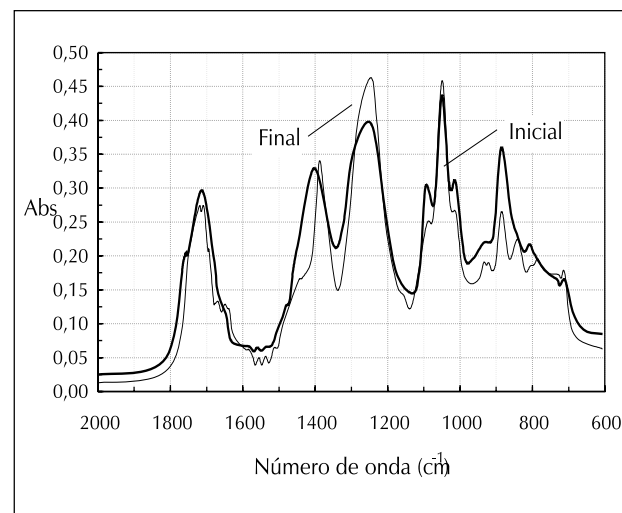


Figura 18. Espectros antes y después de terminar la reacción (acetato de etilo).

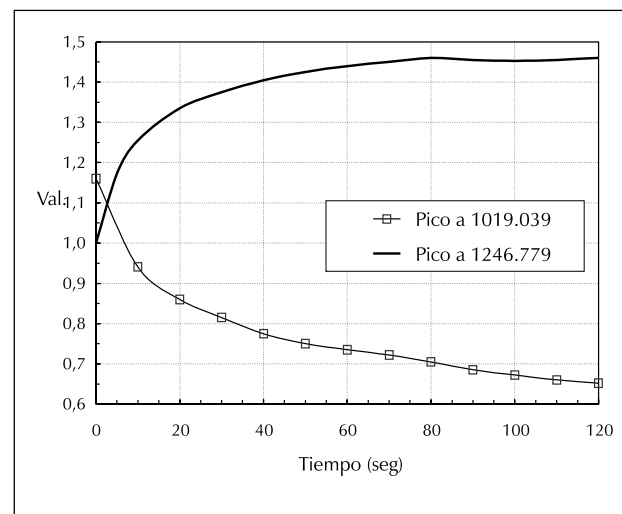


Figura 19. Perfil de picos creciente y decreciente para acetato de metilo (Acido acético + metanol (1:1), 60°C, H_2SO_4).

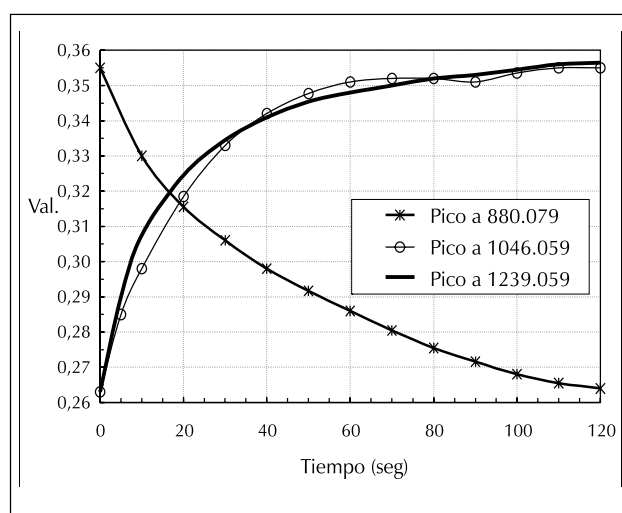


Figura 20. Perfil de picos creciente y decreciente para acetato de etilo (Acido acético + etanol (1:1), 60°C, H_2SO_4).

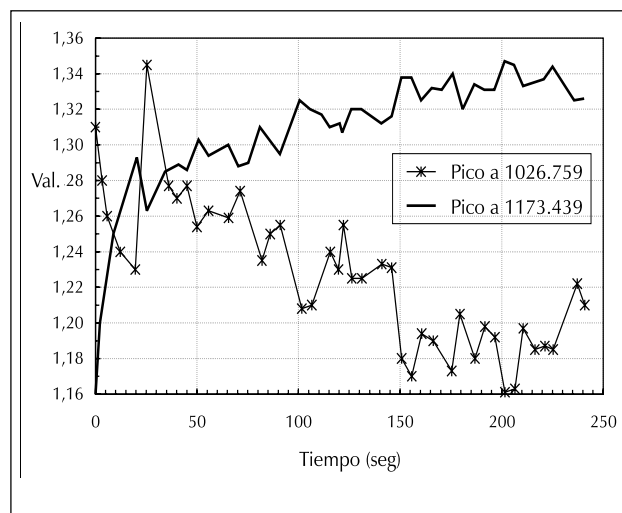


Figura 21. Perfil de picos creciente y decreciente para estearato de metilo (Acido esteárico + metanol (1:8), 65°C).

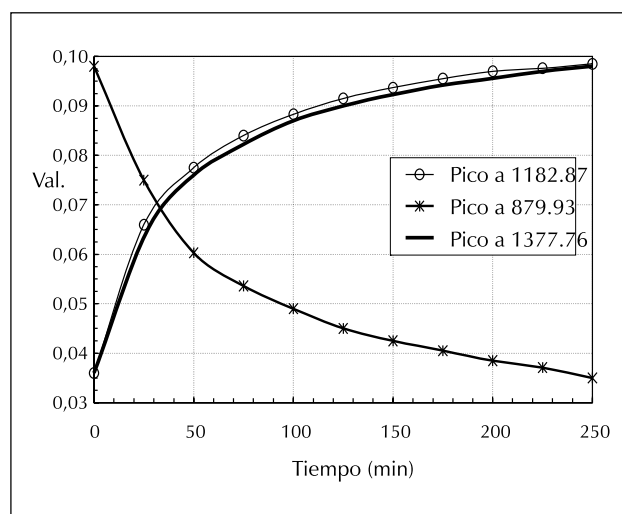


Figura 22. Perfil de picos creciente y decreciente para estearato de etilo (Acido esteárico + etanol (1:8), 65°C)

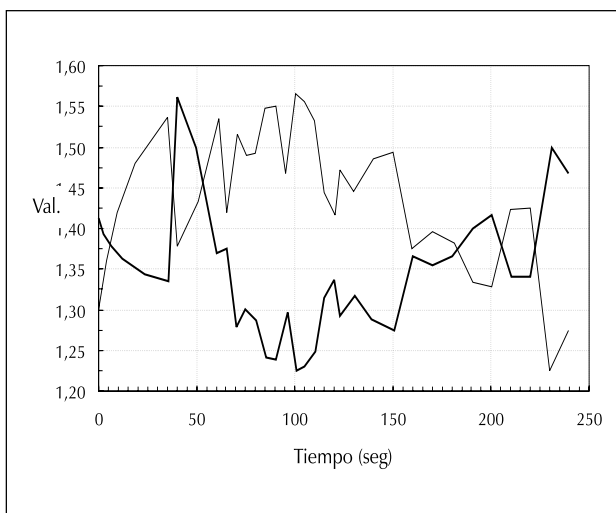


Figura 23. Perfil de picos creciente y decreciente para palmitato de metilo (Acido palmítico + metanol (1:8), 65°C).

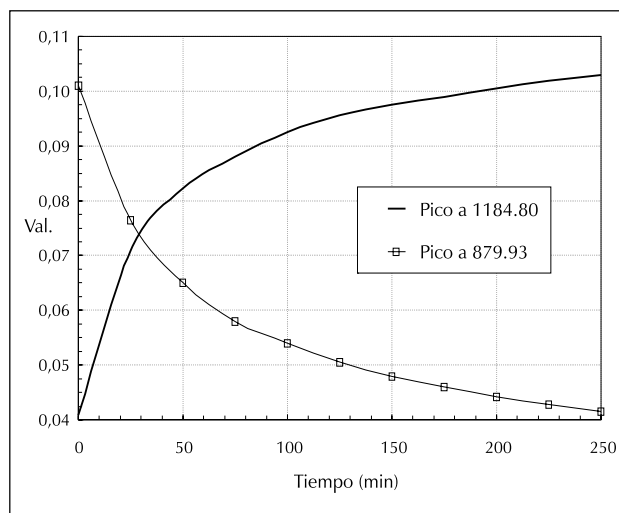


Figura 24. Perfil de picos creciente y decreciente para palmitato de etilo (Acido palmítico + etanol (1:8), 65°C)

Discusión

En las esterificaciones de ácido acético con metanol y etanol, puede verse el incremento en las bandas 850, 1220 cm^{-1} propia del éster y la disminución de las bandas 890, 1640 cm^{-1} y 1020 cm^{-1} del grupo carboxilo y del alcohol, respectivamente. Al graficar la intensidad de incremento o decremento de estas bandas contra el tiempo, puede verse perfectamente el avance de la reacción. El incremento de unas bandas y decremento de otras, de antemano podía predecirse a partir de los espectros superpuestos para los componentes puros que intervienen en la reacción. (Figuras 4 y 5).

Cuando se obtuvo adipato de metilo (ácido adípico/metanol = 1/36), se nota el incremento en las bandas 1177, 1370 cm^{-1} y decremento en las bandas 1020, 1415 cm^{-1} , pero debido a la fuerte presencia de metanol la variación de las bandas apenas si es perceptible en el IR.

En cambio, para la misma reacción pero empleando relación molar ácido adípico/metanol = 1/10, la variación de las bandas es más apreciable, debido a que el espectro del metanol no es tan dominante en este caso.

Durante la preparación del estearato de metilo, en los primeros 15 minutos de reacción, la variación de las bandas IR fue pareja y se observó una mezcla homogénea; pero luego la mezcla se enturbió y los espectros IR fueron dispares, muy seguramente por la falta de solubilidad del estearato de metilo en el medio reaccionante que entró en suspensión. Aunque la reacción puede seguir avanzando, la heterogeneidad que se presenta en el sistema hace que el método IR falle para seguir el curso de la reacción.

De otro lado, cuando se esterificó ácido esteárico con etanol, la mezcla permaneció homogénea, la variación de los espectros IR fue pareja, mostrando en este caso que la reacción puede seguirse perfectamente empleando esta técnica.

En la preparación de palmitato de metilo y de etilo, ocurrió algo similar al caso anterior. Cuando se usó metanol, después de 15 minutos de reacción el sistema se enturbió y la variación de los IR fueron dispares. Para el etanol la mezcla reactiva permaneció homogénea y los IR variaron uniformemente.

Cuando se emplearon como catalizadores Lipasa y MgO a 60°C en la esterificación de palmítico y etanol, no se observa reacción alguna. En el caso de la Lipasa, bien si estaba desactivada o no, se aplicó un procedimiento adecuado para su activación. En el caso del MgO la temperatura fue muy baja, pues este es activo a $T > 110^\circ\text{C}$. Aunque en ambos casos la mezcla permaneció turbia-lechosa (fases inmiscibles) los espectros IR no fueron parejos.

En la preparación del palmitato de butilo se observó una fase inmiscible en el fondo del reactor (agua), pero esta no entró a emulsionarse en el seno de la mezcla reactiva y se pudo obtener la evolución uniforme de los espectros IR.

En las reacciones donde la secuencia de los espectros IR fue uniforme, graficando la intensidad de una banda (creciente o decreciente) contra el tiempo, puede seguirse el curso de la reacción. En el caso donde la variación de los IR no fue uniforme, es imposible aplicar esta técnica.

Conclusiones

Para las reacciones de esterificación, puede seguirse el curso de la reacción por el espectro IR tomado in situ siguiendo el incremento o decremento de la intensidad de una banda a cierta longitud de onda. Para poder cuantificar se requirió de un trabajo paralelo adicional, preparando soluciones de concentraciones conocidas y tomando los espectros IR, lo que permite preparar una curva de calibración, graficando intensidad de un pico vs. concentración en la muestra.

Si durante la reacción se forma una fase inmiscible que causa enturbiamiento de la mezcla reactante, la técnica de seguir el curso de una reacción tomando espectros IR in situ no es aplicable.

De otro lado, si la fase que se forma, aunque sea inmiscible, se separa nítidamente de la mezcla reactante (por ejemplo: decanta) la técnica sí puede emplearse. Adicionalmente, si desde el inicio la mezcla es turbia debido a un sólido o a una fase emulsificada, y esta permanece estable, la técnica también se puede aplicar.

Los catalizadores Lipasa y MgO no mostraron actividad catalítica para la esterificación a las condiciones usadas.

Recomendaciones

Buscar un hidrogel que pueda adsorber agua a pH bajos.

Buscar catalizadores básicos para esterificación que trabajen a temperaturas menores de 90°C (para evitar daño al hidrogel).

Agradecimientos

Al grupo de Nuevos Materiales de la Universidad del País Vasco; a la Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, y al CYTED.

Bibliografía

Charles, J., The Aldrich Library, FI-IR spectros, Poncelet, Aldrich Chemical Co., Vols. I, II, 1985.

Groggins, P. H., Unit processes in Organic Synthesis, 5a Ed., McGraw Hill, 1958, pp. 697.

Katime, A., Síntesis y usos de hidrogeles, CYTED, Universidad del País Vasco, 1980.

Kolthoff, M., and Sandell, E. B., Textbook of quantitative inorganic analysis, 3a Ed., Ed. McMillan, New York, 1952, pp. 427-453.

Machado, F., y López, C. M., Tamiz molecular, CYTED, Dic. 1993.

MaClaurin, P., and Crabb, N. C., "Quantitative in situ monitoring of an elevated temperature reaction using a water-cooled mid-infrared fiber-optic probe", Anal. Chem., 68, 1996, pp. 1116-1123.

Morrison, R. T., y Boyd, R. N., Química Orgánica. Ed. Addison Wesley Iberoamericana, México, 1987.

Sánchez, F., y Rodríguez, G., Esterificación., En Revista Ingeniería e Investigación, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, 33, 1996, pp. 19.

Vogel's Textbook of practical organic chemistry, 5a Ed., Editorial Longman, 1999.

Weast, R. C., CRC, Handbook of chemistry and physics, CRC Press, 1988, pp. D-101.

LABORATORIOS DE INGENIERÍA QUÍMICA FACULTAD DE INGENIERÍA



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA
SEDE BOGOTÁ
FACULTAD DE INGENIERÍA



La misión del Laboratorio es apoyar el desarrollo de las actividades docentes, investigativas y de extensión del Departamento de Ingeniería Química y de la Facultad de Ingeniería, prestando los equipos, reactivos y materiales, para la realización de prácticas, estudios y ejecución de ensayos de caracterización de combustibles, lubricantes, pinturas, polímeros, materiales celulósicos, recubrimientos electrolíticos, entre otros.

El laboratorio presta servicios de docencia y realización de prácticas regulares de la carrera de Ingeniería Química y Diseño Industrial, entre otros, suministra equipos y materiales para la realización de Tesis de Maestría y Doctorado en Ingeniería Química.

Mayor información:

Universidad Nacional de Colombia, Bogotá. Departamento de Ingeniería Química
Edificio 412, oficina 212. E-mail: labiq_fibog@unal.edu.co Tel: (57 1) 316 5672 – 316 5617
Contacto: Ing. Paulo César Narváez Rincón. Tel: (571) 3165000 Ext:13305. E-mail: gibeltranc@unal.edu.co