

**OBTENCIÓN DE DÍMEROS DE CETENA DE ALTO PESO MOLECULAR  
POR DESHIDROHALOGENACIÓN  
(Estudio de Algunas Variables)**

**Autores**

**RAMON FRANCISCO RAMOS PALLARES  
KEVIN LEANDRO ROSAS BARRERA**

**Director**

**RAMIRO MARTÍNEZ REY, Ph. D.**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA  
2007**

**OBTENCIÓN DE DÍMEROS DE CETENA DE ALTO PESO MOLECULAR  
POR DESHIDROHALOGENACIÓN  
(Estudio de Algunas Variables)**

**Autores**

**RAMON FRANCISCO RAMOS PALLARES  
KEVIN LEANDRO ROSAS BARRERA**

**Director**

**RAMIRO MARTÍNEZ REY, Ph.D**

**Presentado a**

**COMITÉ DE PROYECTOS DE GRADO**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA  
2007**

## CONTENIDO

	Pág.
<b>INTRODUCCIÓN</b>	1
<b>1. MARCO TEÓRICO</b>	2
<b>1.1. CETENAS</b>	2
1.1.1. Clasificación	2
1.1.2. Propiedades Físicas de las Cetenas	3
1.1.3. Importancia de las Cetenas	3
<b>1.2. DÍMEROS DE CETENAS</b>	4
1.2.1. Propiedades Físicas de los Dímeros de Cetena	4
1.2.2. Importancia de los Dímeros y Aplicaciones	5
<b>1.3. OBTENCIÓN DE DÍMEROS DE CETENA DE ALTO PESO MOLECULAR</b>	6
1.3.1. Deshidrohalogenación de Cloruros de Ácidos Carboxílicos con Aminas Terciarias	6
1.3.2. Obtención de Dímeros de Cetena con Solvente	9
1.3.3. Obtención de Dímeros de Cetena sin Solvente	10
<b>1.4. SEPARACIÓN DEL DÍMERO DE CETENA DE LA SAL DE AMINA TERCIARIA</b>	11
1.4.1. Centrifugación	11
1.4.2. Extracción Líquido-Líquido	12
<b>1.5. IDENTIFICACIÓN Y CUANTIFICACIÓN DE LOS DÍMEROS DE CETENA DE ALTO PESO MOLECULAR</b>	12
1.5.1. Análisis de los Dímeros de Cetena por UV-VIS	12
1.5.2. Cuantificación de Dímeros de Cetena por Valoración Volumétrica	13
<b>2. DESARROLLO EXPERIMENTAL</b>	15
<b>2.1. SELECCIÓN DE REACTIVOS</b>	16
2.1.1. Ácidos Grasos Clorados	16
2.1.2. Amina Terciaria	16
2.1.3. Solventes	16

2.1.4. Variables a Estudiar	17
<b>2.2. PRODUCCIÓN DE DÍMEROS DE CETENA DE ALTO PESO MOLECULAR</b>	<b>18</b>
2.2.1. Montaje Experimental	18
2.2.2. Descripción del Experimento	20
<b>2.3. SEPARACIÓN DEL DÍMERO DE CETENA DE ALTO PESO MOLECULAR</b>	<b>21</b>
2.3.1. Centrifugación	21
2.3.2. Extracción Líquido-líquido	21
2.3.3. Destilación de la Fase Liviana	22
<b>2.4. CUANTIFICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DEL DÍMERO DE CETENA</b>	<b>22</b>
2.4.1. Análisis Por Espectrofotometría Ultravioleta y Visible	22
2.4.2. Análisis Por Espectrofotometría Infrarroja	23
<b>2.5. PLANTEAMIENTO EXPERIMENTAL</b>	<b>24</b>
<b>3. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN</b>	<b>26</b>
<b>3.1. INFLUENCIA DEL TIPO DE SEPARACIÓN SOBRE EL RENDIMIENTO</b>	<b>27</b>
<b>3.2. INFLUENCIA DEL SOLVENTE SOBRE LA PUREZA DEL PRODUCTO</b>	<b>29</b>
<b>3.3. INFLUENCIA DE LA AUSENCIA DE SOLVENTE SOBRE LA PUREZA DEL PRODUCTO</b>	<b>31</b>
<b>3.4. CARACTERIZACIÓN DEL PRODUCTO POR ESPECTROFOTOMETRÍA EN EL INFRAROJO</b>	<b>32</b>
<b>CONCLUSIONES</b>	<b>35</b>
<b>RECOMENDACIONES</b>	<b>36</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>37</b>
<b>ANEXOS</b>	<b>39</b>

## LISTA DE TABLAS

	Pág.
<b>Tabla 1.</b> Propiedades físicas de algunas cetenas	3
<b>Tabla 2.</b> Propiedades físicas de algunos dímeros de cetena	5
<b>Tabla 3.</b> Pureza de dímeros de cetena para diferentes solventes	10
<b>Tabla 4.</b> Cantidades de reactivos, solvente y aditivo utilizados para las diferentes pruebas	24
<b>Tabla 5.</b> Pruebas diseñadas para estudiar el efecto que sobre la pureza y el rendimiento del producto ejercen el solvente, la forma de separación y el aditivo PC-01	25
<b>Tabla 6.</b> Resultados del rendimiento y la pureza de las pruebas realizadas	26

## LISTA DE FIGURAS

	Pág.
<b>Figura 1.</b> Reacción de dimerización de las aldocetenas	4
<b>Figura 2.</b> Reacción de dimerización de las cetocetenas	4
<b>Figura 3.</b> Reacción del AKD con la celulosa del papel	5
<b>Figura 4.</b> Reacción global de obtención del dímero de cetena por el método de deshidrohalogenación de cloruros de acilo.	6
<b>Figura 5.</b> Etapas de la reacción de obtención del dímero de cetena	7
<b>Figura 6.</b> Reacción de hidrólisis del dímero de cetena	7
<b>Figura 7.</b> Estructuras de (a) 4-(N, N-dimetilamino)piridina y (b) derivado del dímero de cetena	13
<b>Figura 8.</b> Etapas para la síntesis de dímeros de cetena de alto peso molecular	15
<b>Figura 9.</b> (a) Reactor utilizado en los experimentos, (b) Vista de la tapa del reactor	19
<b>Figura 10.</b> Comparación del rendimiento en la producción de dímeros de cetena según el tipo de separación	27
<b>Figura 11.</b> Influencia del tipo de solvente y el uso de PC-01 sobre la pureza.	29
<b>Figura 12.</b> Efecto del solvente PO-01 sobre la pureza del producto.	31
<b>Figura 13.</b> Espectro infrarrojo con KBr de la prueba P3 (solvente: PO-01)	33
<b>Figura 14.</b> Espectro infrarrojo con KBr de la prueba P4 (solvente: AP-02)	33
<b>Figura 15.</b> Espectro infrarrojo con KBr de la prueba P6 (en ausencia de solvente)	34

## LISTA DE ANEXOS

	Pág.
<b>Anexo 1.</b> Construcción de la Curva de Calibración para la Cuantificación del Dímero de Cetena del Ácido Láurico Clorado	40
<b>Anexo 2.</b> Obtención de Dímeros de Cetena con Solvente, Protocolo	43
<b>Anexo 3.</b> Obtención de Dímeros de Cetena Sin Solvente, Protocolo	45
<b>Anexo 4.</b> Espectros Infrarrojos de las Muestras Obtenidas en las Diferentes Pruebas	47
<b>Anexo 5.</b> Cojinete ACE GLASS, ACE TRUBORE Z154407-1EA	51
<b>Anexo 6.</b> Espectros UV-VIS de las Muestras Obtenidas en las Diferentes Pruebas	52

**TÍTULO:** OBTENCIÓN DE DÍMEROS DE CETENA DE ALTO PESO MOLECULAR POR DESHIDROHALOGENACIÓN (Estudio de Algunas Variables)\*.

**AUTORES:** FRANCISCO RAMOS PALLARES, KEVIN LEANDRO ROSAS BARRERA†.

**PALABRAS CLAVES:** Dímeros de Cetena, Rendimiento y Pureza del dímero de cetena.

**DESCRIPCIÓN:** en este trabajo se obtuvo el dímero de la dodecilcetena a partir de la deshidrohalogenación del ácido láurico clorado en presencia de una amina terciaria. Se estudió el efecto que sobre el rendimiento y la pureza del producto tienen el solvente (ausencia y presencia de éste en la reacción), la forma de separación del dímero de cetena del medio de reacción (centrifugación y extracción líquido-líquido) y la presencia del aditivo comercial precursor de cristales en la masa de reacción.

Los resultados obtenidos muestran que el rendimiento del dímero de cetena no es afectado por los solventes, sin embargo la forma de separación, centrifugación o extracción líquido-líquido, sí afecta el rendimiento del producto. Por otro lado, se encontró que la adición del precursor de cristales a la masa de reacción mejora la pureza del dímero de cetena obtenido y que las condiciones más favorables para obtener mayor pureza y rendimiento del producto se dan cuando se utiliza un solvente polar, adición del precursor de cristales y separación por extracción líquido-líquido.

---

\* TRABAJO DE GRADO

† FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS, ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA. DIRECTOR DEL PROYECTO: RAMIRO MARTÍNEZ REY, Ph.D.

**TÍTULO:** SYNTHESSES OF ALKYL KETENE DIMERS BY DEHYDROHALOGENATION OF ACYL HALIDES\*.

**AUTHORS:** FRANCISCO RAMOS PALLARES, KEVIN LEANDRO ROSAS BARRERA†

**KEY WORDS:** Ketene Dimers, Yield and Assay.

**DESCRIPTION:** in this work the dodecylketene dimer was obtained starting from the deshidrohalogenación of the lauroyl chloride in presence of a tertiary amine. The effect was studied that it has more than enough the yield and the purity of the product they have the solvent (absence and witnesses of this in the reaction), the form of separation of the ketene dimer of the means of reaction and the presence of a commercial additive in the reaction mass.

The obtained results show that the yield of the ketene dimer is not affected by the solvents, however the separation form, if it affects the yield of the product. On the other hand, it was found that the addition of the commercial additive to the reaction mass improves the purity of the ketene dimer of obtained and that the most favorable conditions to obtain bigger purity and yield of the product are given when it is used a polar solvent, the addition of the commercial additive and separation by extraction liquid-liquid

---

\* THESIS WORK

† SCHOOL OF PHYSICO-CHEMICAL ENGINEERING, DEPARTMENT OF CHEMICAL ENGINEERING, PROJECT DIRECTOR: RAMIRO MARTINEZ REY Ph.D.

## **AGRADECIMIENTOS**

*Al profesor Ramiro Martínez Rey, Ph.D; director del Proyecto.*

*A la ingeniera Adriana Judith Becerra, estudiante de doctorado en Ingeniería Química.*

*Al centro de Investigaciones en Catálisis, CICAT.*

*Al ingeniero Guillermo Acero Medina, laboratorio de análisis térmico, escuela de Ingeniería Química.*

*A los técnicos de laboratorio Eduardo Carreño y Wilson Carreño.*

*A nuestros padres y familiares por su valioso apoyo y colaboración.*

*A Dios por darnos la oportunidad de llegar hasta esta meta y cumplirla satisfactoriamente.*

## INTRODUCCIÓN

Los dímeros de cetena de alto peso molecular son utilizados en la industria papelerá para conferirle un carácter hidrofóbico al papel. La hidrofobicidad es una propiedad importante del papel para aplicaciones industriales y comerciales. Para poder ser utilizados, los dímeros de cetena deben tener una pureza alta para así garantizar que el papel cumpla con los estándares de calidad requeridos.

El método convencional de deshidrohalogenación de haluros de acilo en presencia de una amina terciaria para producir dímeros de cetena de alto peso molecular presenta dos variantes: uso de un solvente y ausencia de éste. La primera opción presenta purezas altas pero la dificultad radica en el momento de la separación del dímero. La segunda opción presenta serios problemas a causa de la alta viscosidad de la mezcla de reacción lo cual afecta la cinética y consecuentemente la pureza del producto obtenido.

El problema de la pureza se ha abordado principalmente desde dos frentes: el primero es analizar la influencia del solvente utilizado en la síntesis y el segundo, es la manera como se separa el dímero de cetena de la mezcla de reacción de la cual se obtiene.

En este trabajo se estudió la influencia que sobre el rendimiento y la pureza del producto tienen el solvente, la forma de separación del dímero de cetena del medio de reacción y la presencia de un aditivo (PC-01) en la mezcla de reacción. Se utilizaron dos solventes en la síntesis, uno de naturaleza polar (denominado PO-01) y otro de naturaleza apolar (denominado AP-02), además se estudió el efecto de la ausencia de

solvente sobre la reacción, mientras que las formas de separación fueron la centrifugación y la extracción líquido-líquido.

## 1. MARCO TEÓRICO

### 1.1 CETENAS

Las cetenas<sup>1,2</sup> son sustancias químicas que tienen dentro de su estructura el grupo funcional  $>C=C=O$ . La fórmula general de una cetena es  $R_1R_2C=C=O$  donde los grupos  $R_1$  y  $R_2$  pueden ser hidrógenos, grupos alquílicos, arílicos o cualquier combinación de éstos. El grupo funcional cetena es altamente reactivo caracterizado por un carbono fuertemente electrofílico unido a un grupo carbonilo. Además de su alta reactividad las cetenas se caracterizan por su inestabilidad química lo que conduce a que se autocondensen para formar dímeros<sup>4</sup>.

#### 1.1.1 Clasificación

Las cetenas se clasifican de acuerdo a la naturaleza química de sus dos sustituyentes. Cuando estos sustituyentes son estructuras carbonadas tales como los grupos alquílicos, arílicos, acilos, se habla de cetenas carbonosustituidas. Las cetenas pueden estar sustituidas también por halógenos, nitrógeno y oxígeno<sup>5</sup>.

Cuando uno de los sustituyentes en una cetena carbonosustituida es hidrógeno, se habla entonces de aldocetenas ( $RH-C=C=O$ ). Si los dos sustituyentes son cualquiera de los grupos alquílicos anteriormente mencionados ya sean iguales o diferentes, se habla de cetocetenas ( $RR'-C=C=O$ ). Las aldocetenas son mucho más reactivas que las

cetocetenas y se autocondensan rápidamente para producir dímeros lo cual impide que sean obtenidas como monómeros puros<sup>5</sup>.

### 1.1.2 Propiedades Físicas de las Cetenas

Las propiedades físicas de las cetenas varían según el número y el tipo de sustituyentes. Las aldocetenas de bajo peso molecular son gases a temperatura ambiente y las de alto peso molecular son líquidos incoloros que debido a su alta reactividad se hace imposible tratar de determinar sus propiedades físicas<sup>3</sup>. Las propiedades físicas de algunas cetenas representativas<sup>3</sup> se listan en la Tabla 1.

Nombre	Formula	Pto de Fusión (°C)	Pto de Ebullición (°C)
Cetena	$\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$	-134	-41
Dimetilcetena	$(\text{CH}_2)_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$	-97	34
Butiletilcetena	$(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_4\text{H}_9)\text{C}=\text{C}=\text{O}$	-	145
Metilfenilcetena	$\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}=\text{C}=\text{O}$	-7	76 (14 mmHg)
Difenilcetena	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$	-	120 (3.5 mmHg)

**Tabla 1.** Propiedades físicas de algunas cetenas.

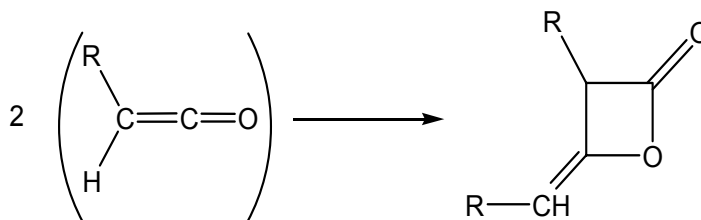
### 1.1.3 Importancia de las Cetenas

Las cetenas son reactivos químicos de gran demanda industrial debido a su uso como agentes acilantes<sup>10</sup> de compuestos polihidroxílicos tales como glicoles, gliceroles, aceites vegetales, y materiales celulósicos<sup>3,4</sup>. Las cetenas también son utilizadas en la producción del acetato de fenilo, acetato de linalilo, ácido acetilsalicílico y algunos derivados del amoníaco tales como acetamidas y acetanilidas<sup>3</sup>.

El uso más importante de las cetenas, en la industria, es la producción de anhídrido acético que se utiliza principalmente para la fabricación de acetato de celulosa así como también en la producción de medicinas, plásticos, fibras sintéticas, explosivos y herbicidas.

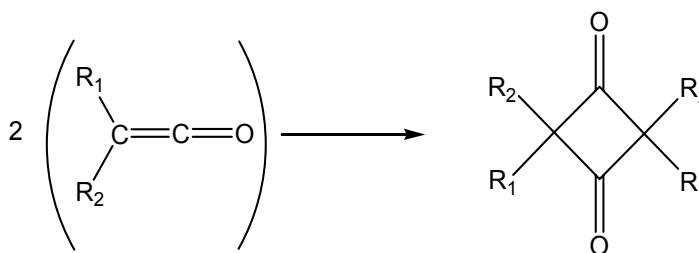
## 1.2 DÍMEROS DE CETENAS

Los dímeros de cetena son sustancias químicas derivadas de las cetenas y se obtienen por la reacción de autocondensación de éstas. Las cetenas tienen reacciones de cicloadición con grupos nucleófilos y con enlaces tales como C=C, C=O, C=N. La dimerización de las cetenas es un ejemplo de esta reacción; las aldocetenas dimerizan por la adición que involucra al enlace carbonilo (C=O) formando dímeros asimétricos con estructura de  $\beta$ -lactona<sup>3,5</sup>.



**Figura 1.** Reacción de dimerización de las aldocetenas.

Por su parte las cetocetenas dimerizan por la adición que involucra al enlace oleofínico (C=C) para así obtener dímeros simétricos con estructura de 1.3- ciclobutadienonas<sup>3,5</sup>.



**Figura 2.** Reacción de dimerización de las cetocetenas.

### 1.2.1 Propiedades Físicas de los Dímeros de Cetena

Los dímeros de cetena de bajo peso molecular son líquidos incoloros de olor irritante mientras que los de alto peso molecular son sólidos de textura pastosa. Los dímeros de cetena son solubles en

solventes apolares y de baja polaridad como los hidrocarburos, éteres, esterres y cetenas.

No existen en la literatura muchos datos relacionados con las propiedades físicas de los dímeros de cetena. Sin embargo, algunos autores reportan los correspondientes puntos de fusión, ebullición e índice de refracción de estas sustancias<sup>6</sup>. Algunos de estos valores se muestran en la Tabla 2.

Nombre	Pto de fusión (°C)	Pto de Ebullición (°C)	Índice de Refracción
dicetena	-6.5	127.4	1.4379
dipropionilcetena	-	57-58 (12 mm Hg)	1.4280
diisovalerilcetena	-	108-110 (35 mm Hg)	1.4343
diestearoilcetena	65-63	-	-

**Tabla 2.** Propiedades físicas de algunos dímeros de cetena.

### 1.2.2 Importancia de los Dímeros y Aplicaciones

Los dímeros de cetena se utilizan en la industria papelera para conferirle al papel la propiedad de hidrofobicidad. La hidrofobicidad en el papel permite que éste pueda ser utilizado para los diferentes fines comerciales e industriales en los que es demandado, como por ejemplo para la fabricación de empaques, papel para impresión, etc.

El proceso por el cual se le da al papel la propiedad de hidrofobicidad se denomina en inglés *paper-sizing*. Este proceso consiste en la reacción del dímero de cetena de alto peso molecular (AKD)\*\* con los grupos hidroxilos de la celulosa del papel para formar  $\beta$ -cetoesteres. El dímero se une a la molécula de celulosa formando una cadena hidrofóbica<sup>9</sup>. Dicha reacción se muestra en la figura 3.

---

\*\* AKD: alkyl ketene dimers, nombre con que se conocen los dímeros de cetena de alto peso molecular



**Figura 3.** Reacción del AKD con la celulosa del papel.

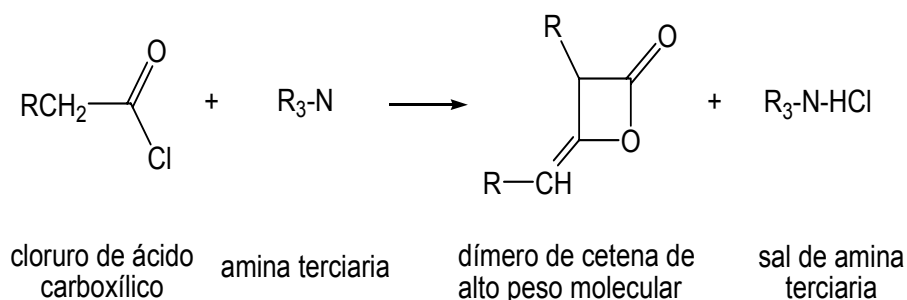
Posteriormente el papel es sometido a un proceso de secado con el objeto de eliminar el dímero que no reacciona y también para mejorar las propiedades de las láminas de papel que luego se enrollan y quedan listas para su uso final. Lograr que el papel tenga una buena hidrofobicidad depende de la calidad del dímero de cetena empleado para ello; la calidad de los dímeros de cetena es proporcional a su pureza<sup>9</sup>.

### 1.3 OBTENCIÓN DE DÍMEROS DE CETENA DE ALTO PESO MOLECULAR

Existen diferentes métodos para la preparación de dímeros de cetena, la reacción de deshalogenación de  $\alpha$ -halohaluros de ácidos carboxílicos con zinc<sup>6</sup>, la descomposición térmica de las cetenas<sup>2</sup> y la deshidrohalogenación de haluros de acilo con aminas terciarias<sup>6, 7</sup>; este último método es el empleado en la actualidad para la producción industrial de dímeros de cetena de alto peso molecular.

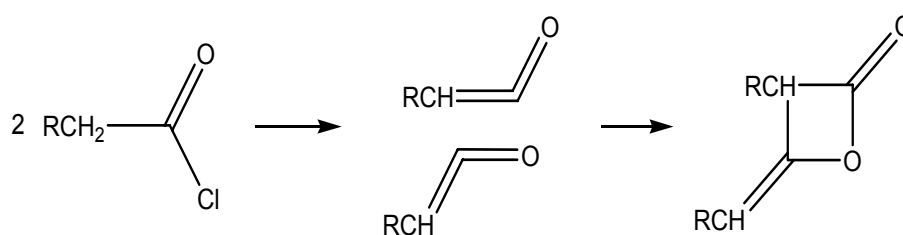
#### 1.3.1 Deshidrohalogenación de Cloruros de Ácidos Carboxílicos con Aminas Terciarias.

En 1940 Sauer<sup>7,11</sup> sintetizó los primeros dímeros de cetena por deshidrohalogenación de cloruros de ácidos carboxílicos con aminas terciarias utilizando como solvente éter de petróleo. La reacción global se muestra en la Figura 4.



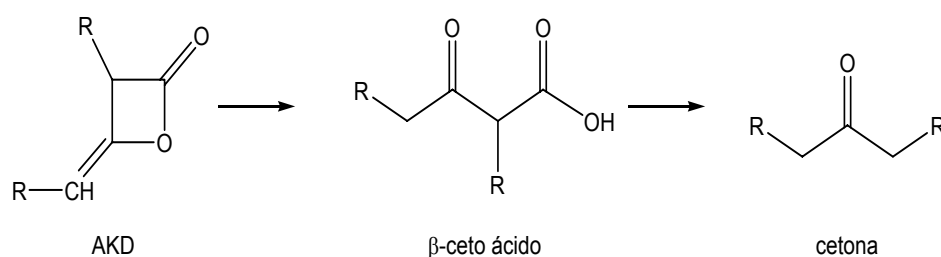
**Figura 4.** Reacción global de obtención de dímeros de cetena por el método de deshidrohalogenación de cloruros de acilo.

Sauer propuso que la reacción procede en dos etapas: la primera es la formación de la cetena y la segunda la dimerización de ésta bajo la influencia catalítica de la sal de amina terciaria. Dichas etapas se muestran en la Figura. 5.



**Figura 5.** Etapas de la reacción de obtención del dímero de cetena

La humedad es uno de los factores que afecta el rendimiento de la reacción y la pureza del dímero obtenido, debido a que éste se hidroliza (ver Figura 6) formando subproductos indeseados que afectan su calidad. Además de la hidrólisis del dímero de cetena, el cloruro de acilo reacciona con el agua para formar el ácido carboxílico correspondiente<sup>9</sup>; por ello, es necesario llevar a cabo la reacción en un sistema libre de la humedad, así como el uso de reactivos totalmente anhidros.



**Figura 6.** Reacción de hidrólisis del dímero de cetena.

Los cloruros de acilo utilizados en esta reacción son ácidos grasos clorados saturados o insaturados de 8 a 32 átomos de carbono<sup>11-14</sup>. Entre éstos se encuentran los ácidos clorados láurico, oléico, palmítico, mirístico, esteárico o mezclas de ellos.

La reacción de obtención de dímeros de cetena por el método de Sauer se caracteriza por elevada liberación de calor en la medida que la reacción procede. Este carácter exotérmico es amortiguado cuando en la reacción hay presencia de solvente el cual absorbe calor ayudando a regular la temperatura de la mezcla de reacción y evitando la evaporación de los reactivos. No existen aún en la literatura datos referentes a las propiedades termodinámicas asociadas a la reacción de obtención de dímeros de cetena.

Para deshidrohalogenar haluros de acilo se utilizan solo aminas terciarias, tanto alifáticas como cíclicas, puesto que las primarias y secundarias producen amidas. Sauer<sup>11</sup> y Nolan<sup>13</sup> utilizan aminas alifáticas como trimetilamina, triisopropilamina. Zhang<sup>14</sup> por su parte argumenta que el uso de aminas cíclicas como la N-metilpirrolidina o la N-metilpiperidina mejora los rendimientos y la pureza del dímero, pero el alto costo de estas aminas las convierte en poco atractivas a la hora de utilizarlas en los procesos industriales.

La sal de amina terciaria que se obtiene como subproducto de la reacción de deshidrohalogenación es un sólido cristalino insoluble en el medio de reacción. Si los cristales de sal de amina terciaria formados son pequeños, éstos quedan suspendidos en la mezcla de reacción transfiriendo una elevada viscosidad; por ello es deseable que los cristales que se formen tengan un tamaño considerable con el fin de que precipiten rápidamente y faciliten así su separación del medio de reacción por medios mecánicos tales como centrifugación o filtración.

El proceso para la obtención de AKD presentado por Sauer ha sido intensamente estudiado y ha cambiado relativamente poco con el paso del tiempo. Desafortunadamente la información al respecto del proceso de

obtención de AKD está circunscrita a patentes debido a la importancia económica de los AKD para la industria del papel.

### **1.3.2 Obtención de Dímeros de Cetena con solvente**

La razón principal por la cual se utiliza solvente para la síntesis de dímeros de cetena es disminuir la alta viscosidad que presenta la mezcla de reacción al formarse los cristales de amina terciaria. Estos cristales no deben disolverse en el solvente para facilitar su extracción.

Los solventes utilizados en la obtención de dímeros de cetena de alto peso molecular pueden ser clasificados como<sup>13,14</sup>:

1. Alcanos y solventes derivados del petróleo.
2. Cicloalcanos tales como ciclohexano y metilciclohexano.
3. Hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno y xileno.
4. Solventes clorados tales como diclorobenceno, cloroformo, tetracloruro de carbono y tricloroetileno.
5. Solventes oxigenados de baja polaridad como éteres, esterres y cetonas.

Los primeros solventes utilizados en la síntesis de AKD fueron los clorados tales como tetracloruro de carbono y cloroformo<sup>11,12</sup> obteniéndose una alta selectividad (mayor del 80%), un producto de alta pureza (mayor del 90%) y una viscosidad baja de la mezcla de reacción. Otros solventes que cumplen con estos propósitos son el clorobenceno, diclorobenceno, tricloroetileno, benceno y xileno<sup>12</sup>.

Aunque la selectividad y la pureza del producto son considerablemente mayores cuando se utiliza como solvente sustancias cloradas o hidrocarburos aromáticos, estos compuestos han caído en desuso debido a los serios problemas ambientales y de salud ocupacional que ocasionan. Los solventes oxigenados de baja polaridad tienen el balance ideal entre los factores pureza e impactos a la salud y el ambiente; es por ello que son de amplia utilización en la actualidad.

Nolan<sup>13</sup> argumenta que el uso de los solventes oxigenados de baja polaridad contribuye a la disminución de la viscosidad de la mezcla de reacción debido a que estos solventes ejercen cierta influencia en el proceso de nucleación de los cristales de sal de amina terciaria. Esta influencia de los solventes oxigenados causa la formación de cristales de mayor tamaño lo que favorece la velocidad de sedimentación ocasionando así una disminución en la viscosidad de la mezcla de reacción.

La eficiencia de un solvente en la síntesis de AKD se mide en función de la pureza del dímero obtenido. Nolan<sup>13</sup> compara varios solventes y los clasifica como preferidos (los que dan mayor pureza al AKD), aceptables e inaceptables (purezas por debajo del 80%). Dicha clasificación se presenta en la Tabla 3.

Solvente	AKD pureza (% P/P)*	Clasificación según Nolan
Metil Fenil Éter (anisol)	90.7	Preferido
Acetato de Butilo	89.7	Preferido
Ciclohexanona	86.0	Aceptable
Heptano	65.8	Inaceptable
Metil Ciclohexanona	75.3	Inaceptable

\* % P/P: porcentaje en masa

**Tabla 3.** Pureza de dímeros de cetena para diferentes solventes.

### 1.3.3 Obtención de Dímeros de Cetena sin solvente

Uno de los avances más significativos en esta tecnología ha sido la síntesis de dímeros de cetena en ausencia de solvente. Este proceso es mucho más amigable con el medio ambiente y la salud humana, pero persiste el problema de la alta viscosidad de la mezcla de reacción.

Brolund<sup>16</sup>, propone un proceso donde el cloruro de acilo es alimentado bajo agitación intensa en el sistema de reacción, el cual contiene la amina terciaria. Además propone la extracción líquido-líquido como la forma de separar la sal de amina terciaria del medio de reacción;

el líquido extractante es una solución acuosa de HCl que disuelve la sal de amina terciaria y es inmisible en la fase que contiene al dímero de cetena.

Nicholass<sup>15</sup> presenta un proceso de obtención de AKD en el cual se pone en marcha la reacción en presencia de una mezcla compuesta por cristales de sal de amina terciaria y dímeros de cetena. La sal amina terciaria funciona como semilla para el crecimiento de nuevos cristales (nucleación), los cuales cuentan con un mayor tamaño favoreciendo su sedimentación, reduciéndose así la viscosidad de la mezcla de reacción.

Una de las ventajas adicionales de no utilizar solvente en la síntesis de AKD radica en el hecho de que los dímeros obtenidos se encuentran libres de residuos de solvente (que afecta la calidad del producto) y contienen únicamente una mínima cantidad de impurezas asociadas a los reactivos<sup>16</sup>.

## **1.4 SEPARACIÓN DEL DÍMERO DE CETENA DE LA SAL DE AMINA TERCIARIA.**

Para separar el dímero de cetena de la sal de amina terciaria, formada en la reacción, existen dos métodos. El primero es la separación mecánica por centrifugación y el otro es la extracción líquido-líquido.

### **1.4.1 Centrifugación**

Cuando se utiliza solvente en la reacción, la centrifugación se convierte en la manera como se separan la mezcla dímero-solvente de la sal de amina terciaria. Nolan<sup>13</sup> argumenta que la centrifugación es la mejor forma de separación puesto que no permite la adición de sustancias extrañas a la mezcla de reacción. La adición de sustancias extrañas a la mezcla de reacción podría alterar la naturaleza química del dímero de cetena disminuyendo así su pureza y calidad.

Después del proceso de centrifugación es necesario separar el dímero del solvente; para ello se utiliza ya sea la destilación al vacío<sup>11,12</sup> o

la rotoevaporación<sup>13,14</sup> obteniéndose finalmente dímeros con purezas del 90 al 92 %.

#### **1.4.2 Extracción líquido-líquido**

La extracción con solvente o extracción líquido-líquido es uno de los métodos utilizados para separar el dímero de cetena formado de la sal de amina terciaria<sup>15,16</sup>. Para extraer la sal de amina terciaria de la mezcla de reacción se utiliza como líquido extractante una solución acuosa diluida; el extracto que contiene la sal de amina terciaria (fase pesada) se separa del dímero de cetena por decantación. La cantidad de solución extractante requerida es la necesaria para mantener la mezcla de reacción en un rango de pH ácido<sup>16</sup>.

### **1.5 IDENTIFICACIÓN Y CUANTIFICACIÓN DE LOS DÍMEROS DE CETENA DE ALTO PESO MOLECULAR.**

Para determinar la pureza de un dímero de cetena se ha utilizado espectroscopia de ultravioleta y visible (UV-VIS) a un derivado coloreado del dímero<sup>17</sup>. Otras de las técnicas utilizadas para la caracterización de los dímeros de cetena son la espectroscopia infrarroja<sup>23</sup> y la espectrometría de masas<sup>24</sup>.

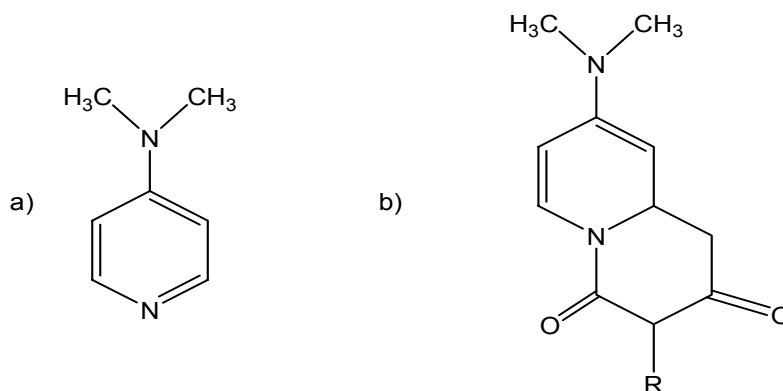
#### **1.5.1 Identificación de dímeros de cetena por UV-VIS.**

Una de las pruebas que permite identificar a los dímeros de cetena es la reacción de éstos con compuestos heterocíclicos de nitrógeno, en la que ocurre una adición nucleofílica al enlace C=N para producir estructuras de cetopiperidonas, compuestos por lo general coloreados<sup>3, 18</sup>.

Berson<sup>18</sup> señala que las cetenas y sus dímeros reaccionan con la piridina para producir una sustancia de coloración amarilla y cuya concentración se puede determinar cuantitativamente por UV-VIS. Roberts<sup>17</sup> estudia la misma reacción pero con la

4-(N, N-dimetilamino) piridina donde se produce un derivado de coloración amarilla que presenta dos picos intensos a 338 nm (región ultravioleta) y 450 nm (región visible); La reacción de la 4-(N, N-dimetilamino) piridina y el dímero de cetena procede estequiométricamente.

Las estructuras de la 4-(N, N-dimetilamino) piridina y del derivado coloreado se muestran en las figuras 7(a) y 7(b) respectivamente.



**Figura 7.** Estructuras de (a) 4-(N, N-dimetilamino) piridina y (b) derivado del dímero de cetena.

### 1.5.2 Cuantificación de dímeros de cetena por valoración volumétrica.

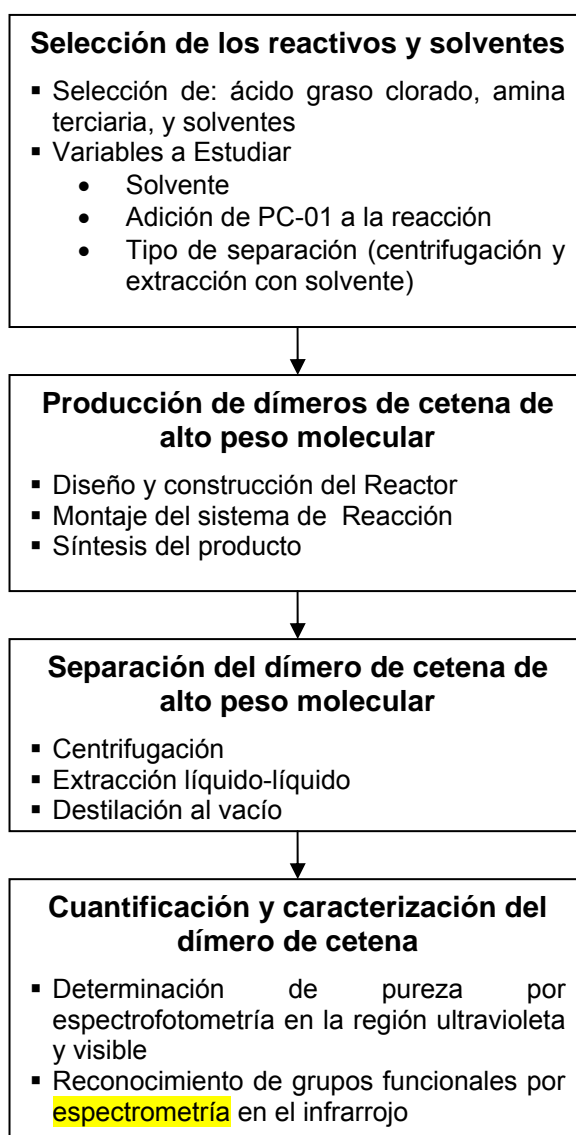
La cuantificación de los dímeros de cetena se hace mediante una reacción altamente específica, en la cual el dímero de cetena reacciona estequiométricamente con una cantidad en exceso de anilina para producir acetacetanilidas<sup>7,20</sup>. La anilina que no reacciona es valorada, volumétricamente por retroceso, con una solución estándar de ácido perclórico en ácido acético<sup>20</sup>. Las moles de dímero de cetena presente en la muestra se determinan por la diferencia entre las moles iniciales y finales de anilina, estas últimas son las que se determinan por medio de la valoración volumétrica.

La anilina, por ser una base débil, no se puede valorar por una volumetría ácido-base convencional. Por ello es necesario utilizar un ácido muy fuerte como lo es el perclórico y un ácido débil como el acético para lograr que la anilina se protone y pueda ser cuantificada (ver anexo 1).

Con este trabajo se busca estudiar la influencia que sobre el rendimiento y la pureza del producto (dímeros de cetena) tienen: el solvente (ausencia y presencia en la reacción), la forma de separación del dímero de cetena del medio de reacción (centrifugación y extracción líquido-líquido) y la presencia de un aditivo comercial denominado PC-01 en la mezcla de reacción. Además de analizar la influencia de los factores solvente, forma de separación y presencia de un aditivo sobre la pureza y rendimiento del producto de reacción, se planteó la necesidad de diseñar y construir un sistema de reacción adecuado para la síntesis de los dímeros de cetena.

## 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

A continuación se muestran las diferentes etapas utilizadas para el estudio de la síntesis de dímeros de cetena de alto peso molecular a partir de ácidos grasos clorados y aminas terciarias.



**Figura 8.** Etapas para la síntesis de dímeros de cetena de alto peso molecular.

## 2.1 SELECCIÓN DE REACTIVOS

### 2.1.1. Ácido Graso Clorado

Debido a su disponibilidad, pureza y bajo costo se seleccionó el ácido láurico clorado (cloruro de ácido dodecanoico,  $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{10}\text{-COCl}$ , ALDRICH 98%) para la obtención de su correspondiente dímero. El producto que se obtiene por la deshidrohalogenación de este ácido es el dímero de la dodecilcetena, tipo  $\beta$ -lactona tal como se ilustra en la Figura 1.

### 2.1.2. Amina Terciaria

En la síntesis de AKD por deshidrohalogenación de cloruros de acilo se emplean aminas terciarias alifáticas tales como la trietilamina, triisopropilamina, dimetiletilamina, entre otras. Sauer<sup>11</sup> y Nolan<sup>13</sup> utilizaron la trietilamina debido a que ésta, al parecer, presenta menos impedimento estérico comparado con el que presentan las aminas terciarias antes citadas. La baja viscosidad de la mezcla de reacción es otra de las razones argumentadas por Sauer<sup>11</sup> y Nolan<sup>13</sup> para el uso de las aminas terciarias alifáticas en la síntesis de AKD. Tomando ese precedente, en este trabajo se utilizó la amina terciaria denominada (AT-03) para realizar la síntesis de los dímeros de cetena.

### 2.1.3. Solventes

Para analizar los efectos que ejerce el tipo de solvente sobre el rendimiento y la pureza del producto se seleccionaron dos solventes: PO-01 (ALDRICH 99%) y AP-02 (J. T. Baker 100%). El primero se caracteriza por ser una sustancia polar oxigenada que presenta dentro de su estructura el grupo carbonilo y el segundo por ser un hidrocarburo aromático apolar.

La ausencia de solvente fue otro de los factores que se analizó en la reacción; esta variable es importante ya que permite analizar el verdadero

efecto que tiene el solvente sobre la mezcla de reacción y las características finales del producto.

#### **2.1.4. Variables a Estudiar**

En este trabajo se estudió la influencia que ejercen el solvente, la forma de separación del dímero de cetena de la masa de reacción (centrifugación y extracción líquido-líquido) y la adición de PC-01 (aditivo comercial), a la mezcla de reacción, sobre el rendimiento final y la pureza del producto.

Las proporciones de reactivos que se utilizaron en esta investigación están dentro de los intervalos recomendados en las patentes de Nolan<sup>13</sup>, Brolund<sup>16</sup> y Zhang<sup>14</sup>. Estos autores sugieren una cantidad de solvente entre el 30% y 100% en exceso con relación a la masa de ácido clorado alimentado a la reacción; así mismo, esos autores sugieren un exceso de amina terciaria que oscile entre el 10% y 20% en mol con relación al ácido clorado alimentado<sup>13</sup>. En este trabajo se utilizó una cantidad de solvente correspondiente al 50% en exceso con relación a la masa de ácido clorado y un exceso de amina terciaria del 15%; estas proporciones de solvente y de amina terciaria pueden dar un balance óptimo entre la viscosidad de la mezcla de reacción y la facilidad en la separación del solvente por destilación al vacío.

## **2.2 PRODUCCIÓN DE DÍMEROS DE CETENA DE ALTO PESO MOLECULAR**

### **2.2.1. Diseño y Montaje del Sistema de Reacción**

La característica más importante que presenta la reacción deshidrohalogenación de haluros de acilo en presencia de una amina terciaria para la síntesis de dímeros de cetena de alto peso molecular es la alta viscosidad de la mezcla reaccionante (esta viscosidad está por encima de 250 mPa.s, según mediciones hechas por Brolund<sup>16</sup>). La viscosidad es

el factor que determina en gran medida los efectos cinéticos y térmicos del sistema, puesto que ésta influye sobre la eficiencia de la transferencia de calor con los alrededores y la homogeneidad de la mezcla.

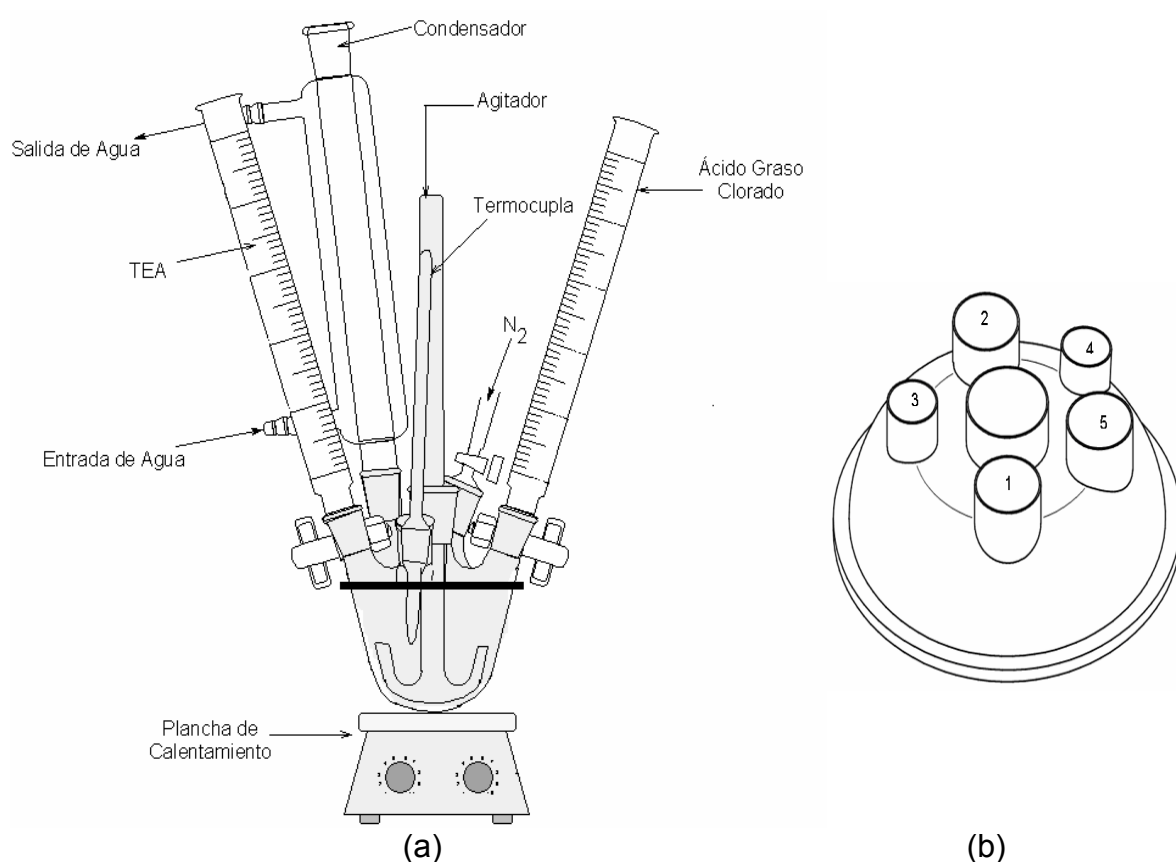
Para contrarrestar el efecto de la viscosidad en la reacción de síntesis de dímeros de cetena, es necesario contar con un agitador tipo ancla, fabricado en teflón, que permita barrer toda la superficie interna del reactor y generar en el seno de la masa reaccionante un efecto de retromezcla que logre homogenizarla. El eje de este agitador está fabricado en acero inoxidable (SS316) con un calibre de 1 cm recubierto en teflón.

La liberación de calor fue otra de las características que se tuvieron en cuenta en el momento del diseño del reactor. Dicha liberación de calor causa un aumento vertiginoso en la temperatura del sistema, como se observó en las pruebas preliminares realizadas, siendo este calor suficiente para evaporar la amina terciaria y el solvente. Para evitar pérdidas por evaporación se adicionó al reactor un sistema de reflujo equipado con un condensador con dos pasos por la carcasa para el líquido refrigerante. Se encontró que el líquido refrigerante, agua en éste caso, debe estar a una temperatura entre 285 K y 288 K para impedir la pérdida por evaporación de la amina terciaria y el solvente.

Para el funcionamiento del sistema de reacción, se requirió un diseño donde la tapa del reactor tuviese 6 bocas destinadas a los diferentes dispositivos acoplados a éste: dos buretas dosificadoras para adición de reactivos, un condensador, una termocupla, el agitador y una boca que permite el suministro de nitrógeno al sistema de reacción. El reactor se fabricó en vidrio pyrex con un volumen de 200 ml, de forma cónica con un fondo redondo (ver Figura 9).

En la boca central se introduce el agitador mecánico. El eje de este agitador está acoplado al reactor por medio de un cojinete fabricado en teflón (ACE-GLASS Z154407-1EA), el cual evita el ingreso de aire al

sistema. La forma y las características de este cojinete se presentan en el anexo 5.



**Figura 9.** (a) Reactor utilizado en los experimentos.

(b) Isométrico de la tapa del reactor.

El ácido graso clorado se adiciona al reactor por medio de una bureta dosificadora fabricada en vidrio con un volumen aproximado de 60 ml. La bureta cuenta con un sello de protección de humedad que contiene cloruro de calcio. La bureta dosificadora utilizada para la amina terciaria tiene las mismas características de la anterior y son acopladas al reactor por medio de las bocas esmeriladas 1 y 2 que se muestran en la Figura 9.

Al reactor se introduce nitrógeno por la boca número 4, como se indica en la figura 9. El flujo de nitrógeno tiene por objeto mantener una atmósfera inerte dentro del sistema. En la boca número 5 se acopla el condensador para reflujo ya descrito. La salida de este condensador está

acoplada a un sello de aceite que evita el ingreso de humedad al sistema (ver sección 1.3.1).

La boca número 3 se utiliza para introducir una termocupla tipo K con un recubrimiento en vidrio. La termocupla está conectada a un controlador de temperatura on/off (OHMRON E5CK) que controla la potencia eléctrica suministrada a una placa de calentamiento.

### **2.2.2. Descripción del Experimento**

Para evitar la degradación de los reactivos por cuenta de la humedad ambiente, el ácido láurico clorado (ALDRICH, 98%) y la amina terciaria (ALDRICH, 99.5%) se cargan en sus respectivas buretas dosificadoras dentro de una cabina de atmósfera inerte (la atmósfera inerte dentro de la cabina se mantiene por la inyección y purga de nitrógeno). Posteriormente se acoplan las buretas dosificadoras en el reactor, luego se purga el reactor con nitrógeno para garantizar una atmósfera inerte. Se sigue con el encendido de la bomba que suministra el agua al condensador de reflujo del reactor y el agitador mecánico a una velocidad de 150 rpm. (Cuando se utiliza solvente, éste se carga antes de purgar el reactor).

A continuación, se adiciona la amina terciaria en el reactor y se inicia el calentamiento hasta 313 K. Al alcanzar esta temperatura se inicia la adición del ácido clorado; se adicionan 23 ml de ácido láurico clorado por espacio de 1 hora. Después de terminar la adición del ácido láurico clorado, el sistema se mantiene en agitación y a 313 K por 15 min para luego separar el dímero de cetena del medio de reacción.

### **2.3. SEPARACIÓN DEL DÍMERO DE CETENA DE ALTO PESO MOLECULAR**

La masa final de reacción está constituida por el dímero de cetena, la amina terciaria y el solvente (si se usa) además de pequeñas cantidades de ácido graso clorado y amina terciaria que no reaccionan. La amina terciaria está dispersa homogéneamente en todo el volumen de la masa de

reacción y se hace necesario entonces separarla de la fase que contiene el dímero de cetena y el solvente. Para conseguir la separación de la amina terciaria se utilizan básicamente dos técnicas: la centrifugación y la extracción líquido-líquido.

### **2.3.1. Centrifugación**

La masa final de reacción es sometida a separación mecánica en una centrífuga (Labofugue 15000) a una velocidad de 10000 rpm por un tiempo de 2400 s. La fase pesada (sal de amina terciaria) se precipita y la mezcla de dímero de cetena y solvente es recuperada.

### **2.3.2. Extracción Líquido-Líquido**

Para la extracción líquido-líquido del dímero de cetena se utiliza como agente extractante una solución acuosa de ácido (Al-01) al 4,7 % en peso, la cual disuelve la sal de amina terciaria y la amina terciaria presentes en la masa final de reacción. Este procedimiento permite la separación por decantación de la fase orgánica que contiene el dímero de cetena (fase liviana).

Para realizar la extracción líquido-líquido, una vez finalizada la reacción, se alimenta al reactor la solución de ácido precalentada a 313 K manteniendo la agitación por 300 s más. Posteriormente la mezcla es trasvasada a un embudo de separación, provisto de una chaqueta de calentamiento, donde al cabo de 900 s finaliza la separación de las fases.

### **2.3.3. Destilación de la Fase Liviana**

Finalmente, se elimina por evaporación el solvente y las impurezas volátiles contenidas en la fase liviana (dímero – solvente). Este proceso se lleva a cabo usando un rotoevaporador BÜCHI, B-480.

La rotoevaporación se realiza a una velocidad de rotación de 90 rpm, y la temperatura se ajusta según el tipo de solvente (338 K para el

PO-01, 363 K para el AP-02, y a 313 K cuando no se usa solvente en el proceso).

## 2.4. CUANTIFICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DEL DÍMERO DE CETENA

Para la identificación, caracterización y cuantificación de los dímeros de cetena de alto peso molecular se utilizan técnicas instrumentales de análisis químico tales como la espectrofotometría ultravioleta-visible (UV-VIS) y la espectroscopia infrarroja (IR).

### 2.4.1. Análisis por Espectrofotometría Ultravioleta-Visible

Para obtener el derivado coloreado planteado por Roberts<sup>17</sup> (sección 1.5.1), se pesa alrededor de 1 mg de muestra, se afora a 10 ml utilizando cloroformo como solvente y se mezcla con 8 ml de solución de 4-(N, N-dimetilamino) piridina con una concentración de 0.01 g/ml. La mezcla es puesta en ebullición a reflujo por un tiempo de 7200 s. Posteriormente se toma una alícuota de 3.6 ml, se afora a 5 ml con cloroformo y se mide su absorbancia en un espectrofotómetro de ultravioleta y visible (Hewlett Packard 8653) que realiza un barrido entre 200 nm y 1500 nm.

El pico de absorción que permite cuantificar la cantidad de dímero de cetena en una muestra es el que aparece a 338 nm. Es necesario contar con una curva de calibración que permita relacionar la absorbancia de la muestra, a esta longitud de onda, con su concentración (El procedimiento para obtener dicha curva de calibración se muestra en el anexo 1). Conocida la concentración de la solución a la cual se le mide la absorbancia, el porcentaje de pureza de la muestra de dímero de cetena se determina según la siguiente ecuación:

$$\% \text{ Pureza} = 25 \times \frac{[AKD]}{\text{masa de muestra (g)}} \quad (1)$$

Donde:

[AKD]=concentración de la solución a la cual se le determina la absorbancia (g/ml).

#### **2.4.2. Análisis por Espectrofotometría Infrarroja**

La característica estructural más importante en un dímero de cetena que se puede detectar en un espectro infrarrojo es la presencia del anillo  $\beta$ -lactona (ver estructura de los dímeros de cetena en la sección 1.2), el cual presenta un pico de absorción<sup>22</sup> entre 1850 y 1860  $\text{cm}^{-1}$ . Otros de los picos de absorción que se encuentran en el espectro infrarrojo de un dímero de cetena de alto peso molecular son: el enlace carbonilo (C=O) a 1600-1800  $\text{cm}^{-1}$ , las tensiones de los grupos metilo (-CH<sub>3</sub>) y metileno (-CH<sub>2</sub>) a 2962-2800  $\text{cm}^{-1}$  sus respectivas flexiones a 1450-1500  $\text{cm}^{-1}$  y la tensión del hidrogeno vinílico (H-C=C) a 2900-3050  $\text{cm}^{-1}$ .

Para caracterizar los dímeros de cetena por infrarrojo se utilizó un equipo SHIMATZU, FTIR-8400S. Los espectros infrarrojos se tomaron en fase sólida utilizando como diluyente KBr.

#### **2.5. PLANTEAMIENTO EXPERIMENTAL**

Los experimentos que se realizaron fueron diseñados para analizar la influencia que sobre el rendimiento y la pureza del producto final ejercen el solvente, el tipo de separación y la presencia del aditivo en la mezcla de reacción. Las cantidades de reactivos, solvente y aditivo utilizados en este trabajo se muestran en la Tabla 4.

Sustancia	Cantidad
Ácido láurico clorado	23 ml
Amina terciaria	15.5 ml
Solvente	36 ml
Aditivo (PC-01)	2 g

**Tabla 4.** Cantidades de reactivos, solvente y aditivo utilizados para las diferentes pruebas

Para realizar la comparación entre las diferentes pruebas se utilizarán como parámetros el porcentaje de rendimiento final (Y), y el porcentaje de pureza de la muestra obtenida, calculados según las siguientes expresiones:

$$Y = \frac{\text{masa total de dímero obtenido}}{\text{masa de dímero teórico}} \times 100\% \quad (1)$$

$$\% \text{ Pureza} = \frac{\text{masa pura de dímero obtenido}}{\text{masa total de dímero obtenido}} \times 100\% \quad (2)$$

Las pruebas que se diseñaron se resumen en la Tabla 5. En las pruebas P1, P2, P3 y P4 la separación del AKD se hizo por centrifugación, mientras que en las pruebas P5, P6, P7 y P8 la separación del AKD se realizó por extracción líquido-líquido. En las pruebas P1 y P2 se analizó la influencia de los solventes PO-01 y AP-02. En las pruebas P3 y P4 se estudió el efecto de la presencia del aditivo PC-01 en la mezcla de reacción. En las pruebas P5 y P6 se analizó la influencia del aditivo PC-01 en ausencia de solvente.

En las pruebas P7 y P8 se estudió el efecto que tiene la separación del dímero de cetena de la masa de reacción por extracción líquido-líquido, ambas pruebas se realizaron utilizando como solvente PO-01. La prueba P8 contó con la adición de PC-01 a la masa de reacción con el fin de analizar la influencia de este aditivo.

<b>Prueba</b>	<b>Solvente</b>	<b>Forma de Separación</b>	<b>Aditivo PC-01</b>
P1	PO-01	Centrifugación	-
P2	AP-02	Centrifugación	-
P3	PO-01	Centrifugación	si
P4	AP-02	Centrifugación	si
P5	Sin Solvente	Líquido-Líquido	-
P6	Sin Solvente	Líquido-Líquido	si
P7	PO-01	Líquido-Líquido	-
P8	PO-01	Líquido-Líquido	si

**Tabla 5.** Pruebas diseñadas para estudiar el efecto que sobre la pureza y rendimiento del producto ejercen el solvente, la forma de separación y el aditivo PC-01.

### 3. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

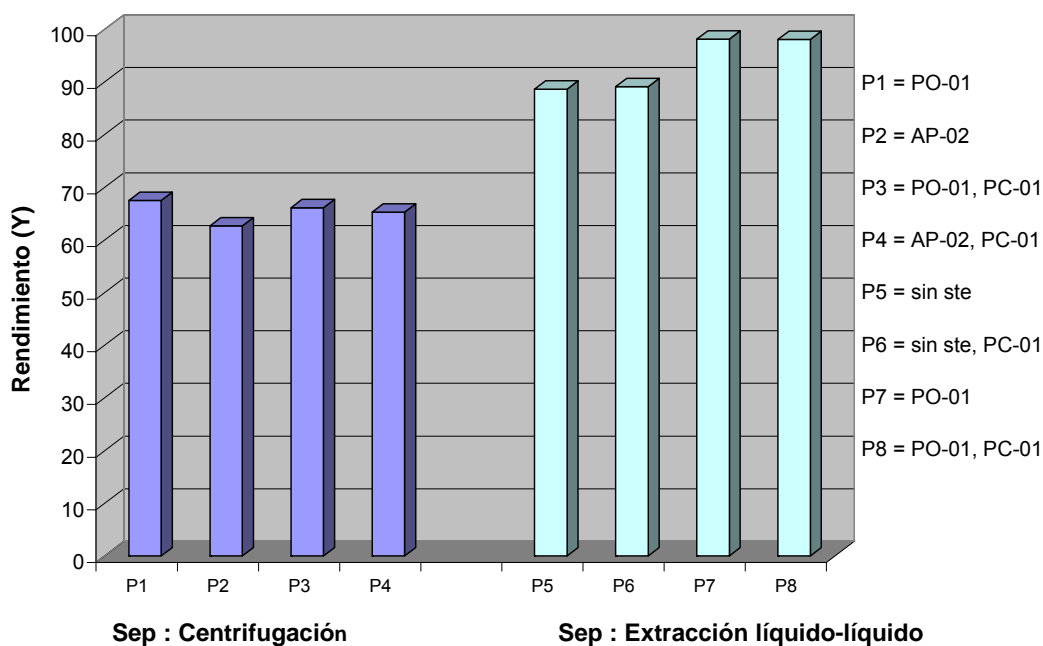
Los resultados de los experimentos realizados se muestran en este capítulo acompañados de su respectivo análisis, comparación y discusión. En la Tabla 6 se recogen los resultados correspondientes a rendimiento y pureza encontrados en cada una de las pruebas realizadas.

Prueba	Solvente	Forma de Separación	Aditivo PC-01	Rendimiento (Y)	% Pureza
P1	PO-01	Centrifugación	-	67,54	91,14
P2	AP-02	Centrifugación	-	62,70	69,60
P3	PO-01	Centrifugación	si	66,17	95,45
P4	AP-02	Centrifugación	si	65,31	82,39
P5	Sin Solvente	Líquido-Líquido	-	88,67	66,70
P6	Sin Solvente	Líquido-Líquido	si	89,17	80,61
P7	PO-01	Líquido-Líquido	-	98,47	85,30
P8	PO-01	Líquido-Líquido	si	98,13	96,44

**Tabla 6.** Resultados del rendimiento y la pureza de las pruebas realizadas

#### 3.1 INFLUENCIA DEL TIPO DE SEPARACIÓN SOBRE EL RENDIMIENTO

En la Figura 10 se presentan los resultados de rendimiento de las pruebas realizadas agrupados según el método de separación. Las pruebas en donde la separación de la amina terciaria hidroclicada, formada en la reacción, se hizo por centrifugación (P1, P2, P3 y P4) muestran rendimientos más bajos con respecto a las pruebas donde la separación de la amina terciaria hidroclicada se hizo por extracción líquido-líquido (P5, P6, P7 y P8).



**Figura 10.** Comparación del rendimiento en la producción de dímeros de cetenas según el tipo de separación.

Esta disminución en el rendimiento final en las pruebas donde se utilizó la centrifugación puede obedecer a la retención de producto (dímero de cetena) que se presenta en los cristales de sal de amina terciaria. Experimentos adicionales en los cuales se separó el dímero de cetena del medio de reacción por centrifugación y se recuperó el dímero de cetena retenido en los sedimentos de sal de amina terciaria permitieron determinar que la retención<sup>††</sup> de dímero de cetena está en 23% cuando se utilizó como solvente PO-01 y en un 32% cuando se utilizó como solvente AP-02. Según estos resultados la retención de dímero de cetena en los sedimentos de amina terciaria hidrociorada es función del solvente utilizado en la síntesis.

Nolan<sup>13</sup> encontró que los solventes como el PO-01 favorecen el aumento de tamaño de los cristales de sal de amina terciaria que se forman durante la reacción de obtención de dímeros de cetena. Este aumento de tamaño de los cristales de sal de amina terciaria sugerido por Nolan<sup>13</sup> es la causa de la disminución en la retención de dímero de cetena

<sup>††</sup> Retención = masa de AKD retenido/ masa de cristales de sal de amina terciaria

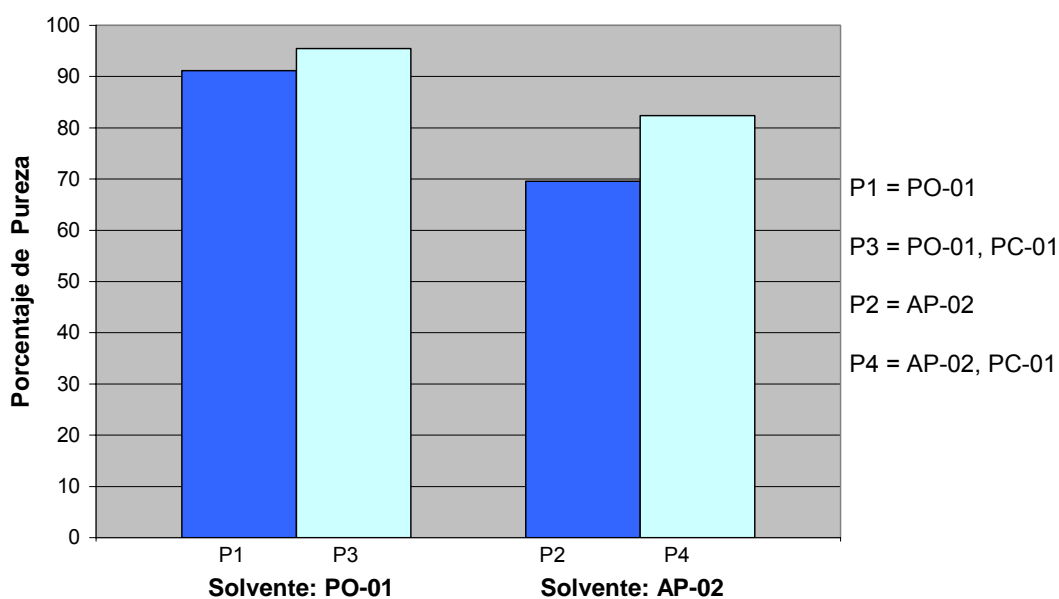
en los sedimentos de sal de amina terciaria cuando se utiliza el PO-01 como solvente en la síntesis (la retención de dímero de cetena en los cristales de sal de amina terciaria es inversamente proporcional al tamaño de los cristales); hecho que se corrobora con los resultados de retención de dímero de cetena obtenidos en este trabajo.

A diferencia de la separación por centrifugación, en la extracción líquido-líquido no hay retención porque los cristales de sal de amina terciaria son disueltos por la solución ácida extractante; debido a esto, las pruebas donde se separó la sal de amina terciaria por extracción líquido-líquido presentan mejores rendimientos en comparación con las pruebas en donde se utilizó la centrifugación como método de separación.

En las pruebas donde se utilizaron como solventes PO-01 y AP-02 (pruebas P1 y P2 respectivamente), no se aprecia una diferencia significativa en cuanto al rendimiento, lo mismo ocurrió entre las pruebas donde se utilizó como solventes PO-01 y AP-02 acompañado de la adición de PC-01 (pruebas P3 y P4 respectivamente). Los resultados respecto a rendimiento encontrados en este trabajo permiten afirmar que los solventes PO-01 y AP-02 no afectan sustancialmente el rendimiento final del producto; el rendimiento final es solamente afectado por la forma de separación del dímero de cetena del medio de reacción.

### **3.2. INFLUENCIA DEL SOLVENTE SOBRE LA PUREZA DEL PRODUCTO**

Las pruebas donde se utilizó PO-01 como solvente (P1 y P3) presentaron un mayor porcentaje de pureza comparado con las pruebas donde se utilizó AP-02 como solvente (P2 y P4). La adición de PC-01 mejoró la pureza del producto obtenido tanto con el uso de PO-01 como con el uso de AP-02 como solvente. Este comportamiento se aprecia en la Figura 11.



**Figura 11.** Influencia del tipo de solvente y el uso de PC-01 sobre la pureza.

La diferencia en la pureza entre las pruebas permite afirmar que el solvente ejerce una influencia importante sobre la reacción. La influencia que ejerce el solvente sobre la reacción no es clara, sin embargo los resultados obtenidos en este trabajo sugieren que la polaridad del PO-01 frente a la no polaridad del AP-02 es el factor que mejora la pureza del dímero de cetena obtenido. Nolan<sup>13</sup> y Huisgen<sup>21</sup> afirman que la polaridad es el factor que convierte al PO-01 en un solvente bastante favorable para la obtención de dímeros de cetena de alta pureza, afirmación que está de acuerdo con los resultados presentados en este trabajo.

Otro de los factores a favor del uso de PO-01 como solvente frente al AP-02 en la síntesis de dímeros de cetena es la presencia del grupo funcional carbonilo. Tanto el PO-01 utilizado como solvente como la cetena, que se forma de la deshidrohalogenación del cloruro de acilo, tienen dentro de su estructura el grupo funcional carbonilo. Esta similitud de grupo funcional que tienen el PO-01 y la cetena posiblemente puede estar favoreciendo la dimerización de la cetena, repercutiendo favorablemente sobre la pureza del producto final.

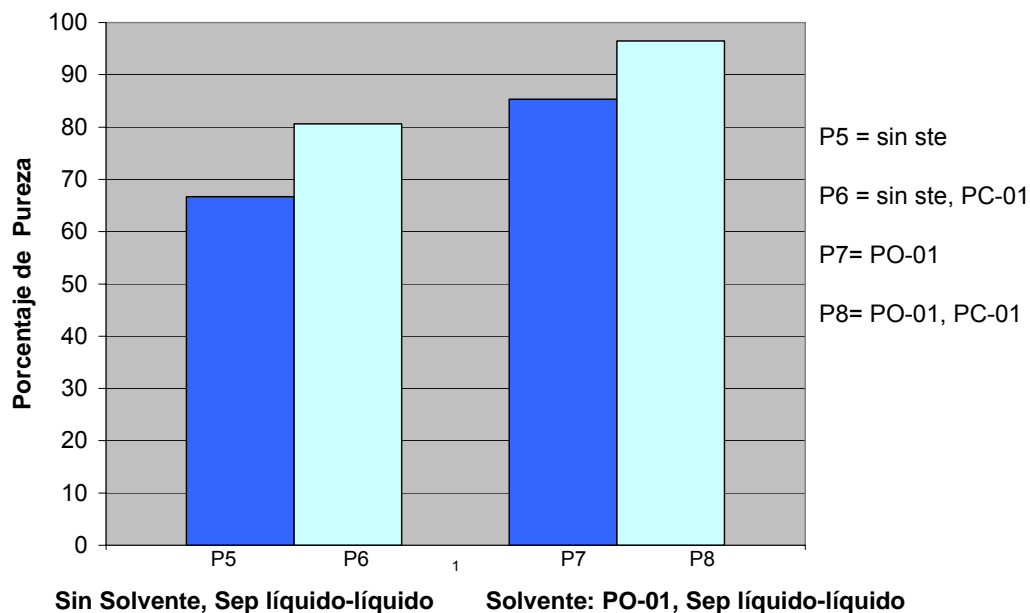
Como se observa en la Figura 11, la adición de PC-01 mejora la pureza del producto obtenido. El aporte mas significativo sobre la pureza del producto fue más evidente en los experimentos en los que se usó AP-02 (solvente apolar) como solvente. Estos resultados sugieren que el PC-01 debido a su polaridad ejerce cierta influencia sobre el proceso de reacción.

Los resultados mostrados en Figura 11 permiten concluir que entre el AP-02 y el PO-01, el AP-02 no es el solvente más adecuado para la síntesis de dímeros de cetena si se utiliza como parámetro de selección la pureza del dímero de cetena obtenido. Además la Figura 11 permite afirmar que la presencia de PC-01 en la masa de reacción favorece la pureza del dímero de cetena obtenido.

Los solventes PO-01 y AP-02 utilizados en la síntesis de dímeros de cetena afectan la pureza pero no el rendimiento, este comportamiento sugiere que el solvente puede estar ejerciendo alguna influencia sobre la selectividad de la reacción. Según los resultados obtenidos en este trabajo, con el solvente PO-01 se obtiene un producto de mayor pureza, lo cual hace pensar que el PO-01 hace la reacción más selectiva hacia la obtención de dímeros de cetena.

### **3.3. INFLUENCIA DE LA AUSENCIA DE SOLVENTE SOBRE LA PUREZA DEL PRODUCTO**

Con el fin de estudiar el verdadero efecto del solvente sobre la reacción de obtención de dímeros de cetena, en esta sección se presentan los resultados (ver Figura 12) de pureza de las pruebas realizadas en ausencia de solvente (pruebas P5 y P6) comparados con los resultados de las pruebas realizadas utilizando PO-01 como solvente (pruebas P7 y P8). En ambos casos se utilizó la extracción líquido-líquido como método de separación del dímero de cetena del medio de reacción.



**Figura 12.** Efecto del solvente PO-01 sobre la pureza del producto (separación: líquido-líquido).

La pureza en el dímero de cetena obtenido en los experimentos en ausencia de solvente es menor en comparación con la pureza del dímero de cetena obtenido cuando el PO-01 se usa como solvente. Esto sugiere que el solvente juega un papel importante en la reacción de obtención de dímeros de cetena. Sin embargo, si se comparan los resultados de pureza de las pruebas P2 (pureza 69.60%, solvente: AP-02) y P5 (pureza 66.70%, en ausencia de solvente) se aprecia que no existe una diferencia sustancial entre estos dos valores lo cual confirma una vez más que el AP-02 no es el solvente más apropiado para la síntesis de dímeros de cetena ya que no ejerce ninguna influencia sobre la pureza del producto final.

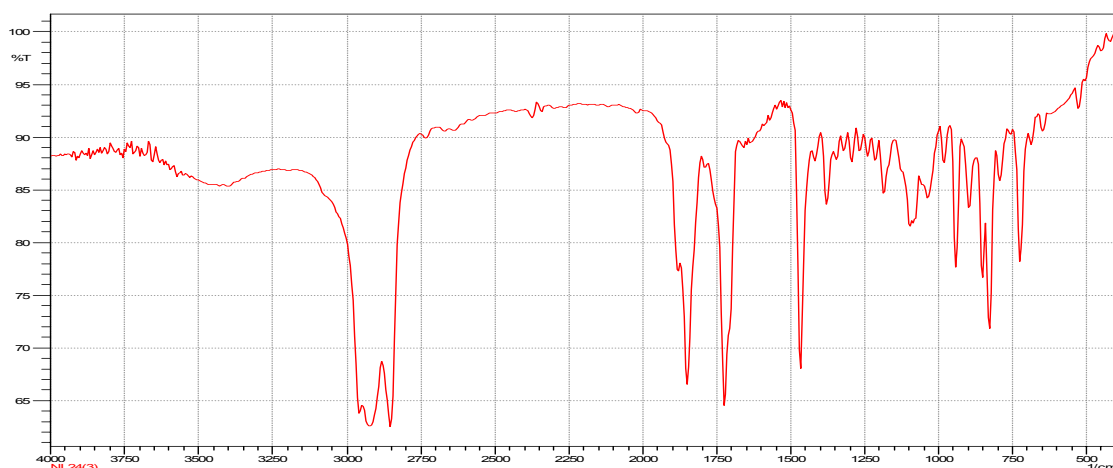
Contrario al AP-02, el PO-01 si ejerce influencia sobre la pureza del dímero de cetena obtenido. Los resultados presentados en la Figura 12 sugieren nuevamente que la polaridad del PO-01 es el factor que determina la pureza del dímero de cetena obtenido, tal y como lo afirma Nolan<sup>13</sup>.

La influencia que sobre la pureza del producto tiene el PC-01 se aprecia nuevamente en los resultados presentados en la Figura 12. Al comparar la pureza de las pruebas P6 (sin solvente, PC-01, sep: líquido-líquido) y P7 (solvente: PO-01, sep: líquido-líquido) queda en evidencia que el efecto del aditivo PC-01 es similar al que ejerce el solvente PO-01 sobre la reacción.

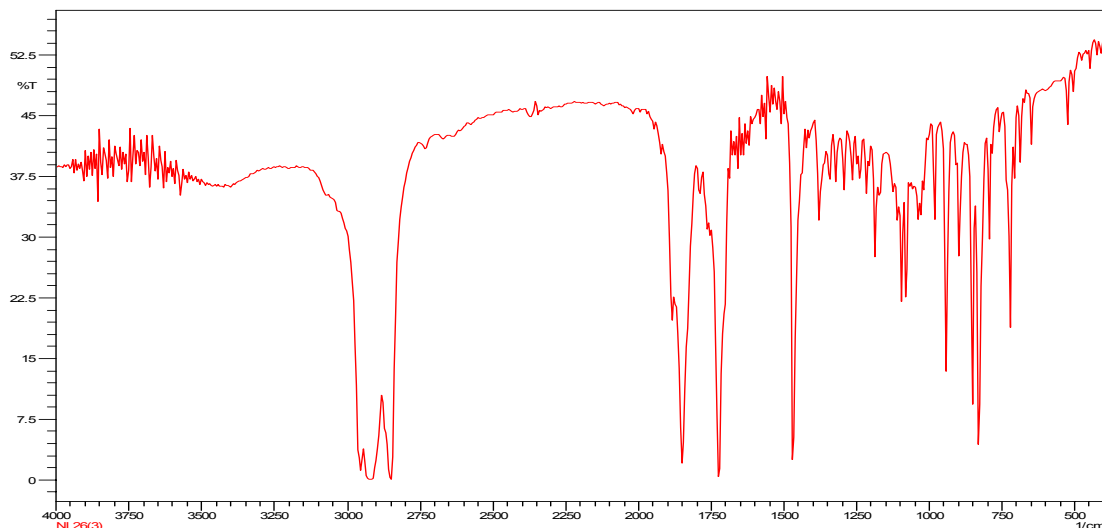
### 3.4. CARACTERIZACION DE LOS DÍMEROS DE CETENA POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

Los dímeros de cetena que se obtuvieron en cada una de las pruebas realizadas se caracterizaron por espectroscopía infrarroja. La caracterización por espectroscopía infrarroja permitirá encontrar las características estructurales más importantes de los dímeros de cetena (ver Figura 1, sección 1.2) como son la presencia del anillo  $\beta$ -lactona el cual presenta una vibración característica entre  $1850$  y  $1860\text{ cm}^{-1}$  y la vibración debida al grupo carbonilo que está entre  $1600$  y  $1800\text{ cm}^{-1}$ .

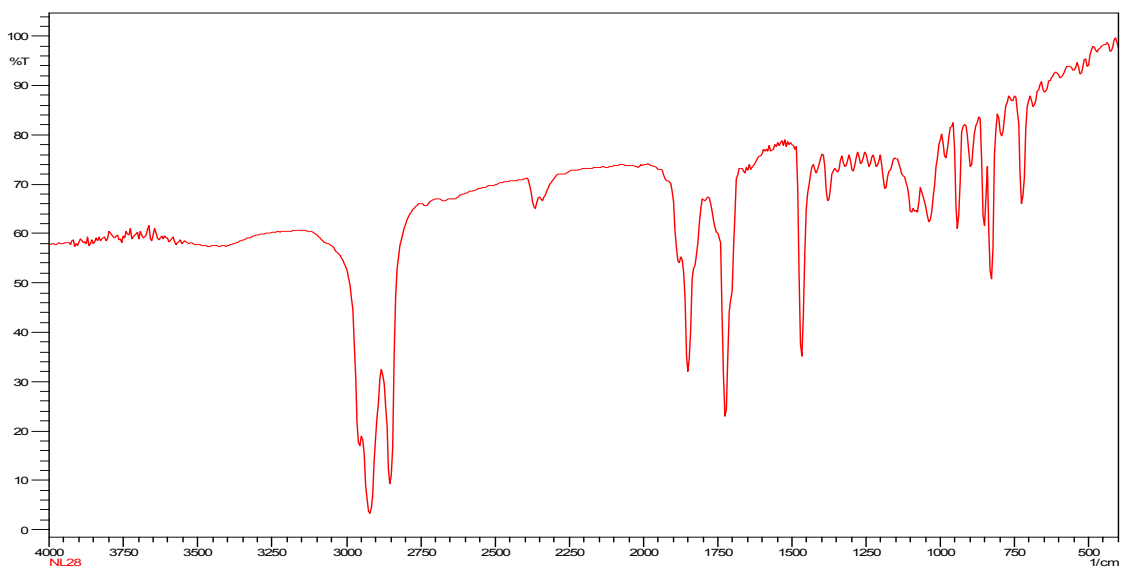
En las Figuras 13, 14 y 15 se muestran los espectros infrarrojos correspondientes a las pruebas P3 (solvente: PO-01), P4 (solvente: AP-02) y P6 (sin solvente) respectivamente. En los tres espectros presentados se aprecian las vibraciones correspondientes al anillo  $\beta$ -lactona y al grupo carbonilo a  $1850$  y  $1700\text{ cm}^{-1}$  respectivamente.



**Figura 13.** Espectro infrarrojo con KBr de la prueba P3 (Solvente: PO-01).



**Figura 14.** Espectro infrarrojo con KBr de la prueba P4 (solvente: AP-02).



**Figura 15.** Espectro infrarrojo con KBr a la prueba P6 (sin de solvente).

Comparando los espectros de las Figuras 13, 14 y 15 se aprecia la similitud que existe entre ellos. Al parecer tanto el uso de solvente (ya sea PO-01 o AP-02) como la ausencia de éste en la síntesis no afecta la estructura química de los dímeros de cetena obtenidos; aunque en el espectro de la Figura 15 el ancho de la línea base le resta resolución a los picos.

Otra de las características estructurales más interesantes que se aprecian en los espectros infrarrojos de las Figuras 14, 15 y 16 (y en general en todos los espectros infrarrojos tomados, ver Anexo 4) es la presencia de un pequeño pico de absorción a  $2950\text{ cm}^{-1}$  el cual corresponde a la vibración de tensión de un hidrogeno vinílico (H-C=). La

vibración correspondiente al hidrogeno vinílico no es reportada en la caracterización que hacen Farnun<sup>23</sup> y colaboradores los cuales caracterizaron dímeros de cetena por la técnica de espectroscopía infrarroja encontrando que éstas sustancias presentan dos picos de absorción muy característicos a 1850 y 1700  $\text{cm}^{-1}$  (picos que corresponden al anillo  $\beta$ -lactona y al grupo carbonilo). La vibración del hidrogeno vinílico presente en la estructura de los dímeros de cetena tipo  $\beta$ -lactona, y que se detecto por espectroscopía infrarroja en este trabajo, es una evidencia estructural muy fuerte que permite corroborar la identidad química de los dímeros de cetena.

## CONCLUSIONES

- El rendimiento final del dímero de cetena obtenido no se vió afectado considerablemente por el uso de PO-01 o AP-02 como solvente.
- El rendimiento del producto obtenido es afectado por el tipo de separación, siendo la extracción líquido-líquido la que presentó los mayores valores.
- La pureza del producto final es favorecida por la adición de PC-01 y el uso de PO-01 como solvente.
- La pureza obtenida en ausencia de solvente es menor que la obtenida cuando se usó PO-01.
- Según los resultados obtenidos, se confirma la aseveración de que el AP-02 no es el solvente más apropiado para la obtención de dímeros de cetena de alto peso molecular.
- La forma de separación del dímero de cetena no afecta su pureza final. Por ello es posible utilizar la extracción líquido-líquido para tal fin, puesto que presenta rendimientos mayores en comparación de la centrifugación.
- El diseño propuesto para el reactor fue adecuado debido a que se obtuvieron purezas y rendimientos similares a los reportados en la literatura.
- Cuando se usa PO-01 como solvente, PC-01 y separación por extracción líquido-líquido, existe un notorio aumento en la pureza del producto obtenido así como del rendimiento final.

## RECOMENDACIONES

- Implementar el uso de un sistema de enfriamiento para el reactor con el fin de mantener la temperatura dentro de un rango mucho más estrecho.
- Realizar un estudio riguroso de la reología de la masa de reacción con el objeto de mejorar el diseño del agitador.
- Realizar un estudio de la cinética de la reacción para conocer el comportamiento de la pureza en un amplio rango de temperaturas.
- Estudiar la destilación al vacío con el fin de conocer los parámetros relacionados con este proceso de separación y así optimizarlo para obtener un producto de mejor calidad.

## BIBLIOGRAFÍA

1. Staudinger, H. *Chem. Ber.* **1905**, 38, p. 1737-1739.
2. Wilsmore, N. *J. Chem. Soc.* **1907**, 91, p.1938.
3. Abaecherli, C.; Miller, R.J. In *Kirk-Othmer*, **1991**; p. 954-978.
4. Boese, A. *Ind. Eng. Chem.* **1940**, 32, p.16.
5. Tidwell, T.T *Ketenes*; John Wiley & Sons: New York, **1995**
6. Hanford, W.E; Sauer, J.C. In. *Organic Reactions*; Wiley: New York, **1946**; p.108-140.
7. Sauer, J.C. *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, 69, p. 2444-2448.
8. Hueter, R. U.S. Patent 2.383.863. **1945**.
9. Garnier, G.; Wright, J.; Godbout, L.; YU, L. *Colloids and Surfaces A.* **1998**, 145, p. 153-165.
10. Barteau, M; Martinez, R. U.S. Patent 6.232.504 B1. **2001**.
11. Sauer, J.C. U.S. Patent 2,238,826, **1941**.
12. Sauer, J.C. U.S. Patent 2,268,169, **1941**.
13. Nolan, T. U.S. Patent 5,484,952, **1996**.
14. Zhang, J. U.S. Patent 5,525,738, **1994**.
15. Nicholass, J.F. U.S. Patent 5,502,218, **1996**.
16. Brolund, N. U. S. Patent 5,344,943, **1994**.
17. Roberts, J.C. U.S. Patent 5.538.899, **1996**.
18. Berson, J.A. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, p. 1625-1631.
19. Cheronis, C. *Functional Groups Determination*; John Wiley & Sons: New York, **1975**.
20. Conley, R.T. *Infrared Spectroscopy*; Allyn and Bacon inc:Boston, **1972**.
21. Huisgen, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, p. 5342-5343.
22. Nyarku, S. *Can. J. Chem.* **1993**, 72, p. 274-278.
23. Farnun, D.G; Johnson, R.E. *Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, p. 5191-5197.
24. Flesh, D.G. *Int. J. of Mass Spec. and Ion Procc.* **1983**, 56, p. 293-305

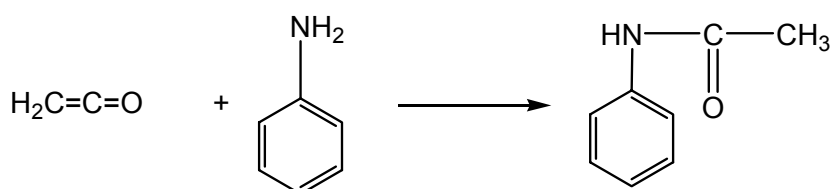
## **ANEXOS**

## ANEXO 1

### CONSTRUCCIÓN DE LA CURVA DE CALIBRACIÓN PARA LA CUANTIFICACION DEL DÍMERO DE CETENA DEL ÁCIDO LAURICO CLORADO

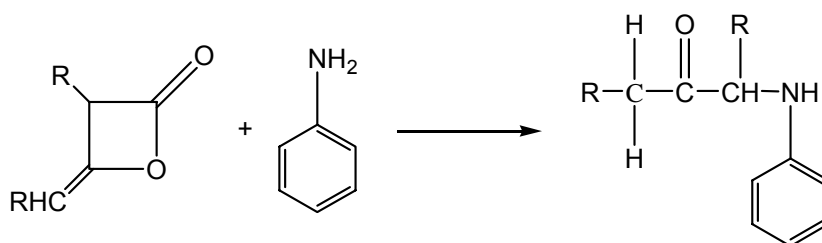
#### Determinación de la pureza de un dímero de Cetena

El grupo funcional cetena reacciona con la anilina para producir anilidas, esta reacción es muy característica, de alta especificidad y además sirve para la determinación cuantitativa de cetenas. Dicha reacción se muestra a continuación.



**Figura 1A.** Reacción de adición entre la cetena y la anilina.

Sauer<sup>7</sup> reporta la reacción del dímero de cetena con la anilina para obtener una acetoacetanilida. Esta reacción se muestra a continuación.



**Figura 1B.** Reacción de adición entre el dímero de cetena y la anilina.

Para la determinación cuantitativa de dímeros de cetena se utiliza una volumetría por retroceso. Se hace reaccionar un exceso de anilina con el dímero en benceno como solvente por un tiempo de 20 h, al cabo del cual se titula una alícuota de la mezcla de reacción con una solución estándar de ácido perclórico en ácido acético como disolvente. El objeto de la titulación es determinar la cantidad de anilina que no reacciona, para así

conocer los equivalentes-gramo<sup>‡‡</sup> de anilina que reaccionó y consecuentemente la cantidad de dímero existente en la muestra.

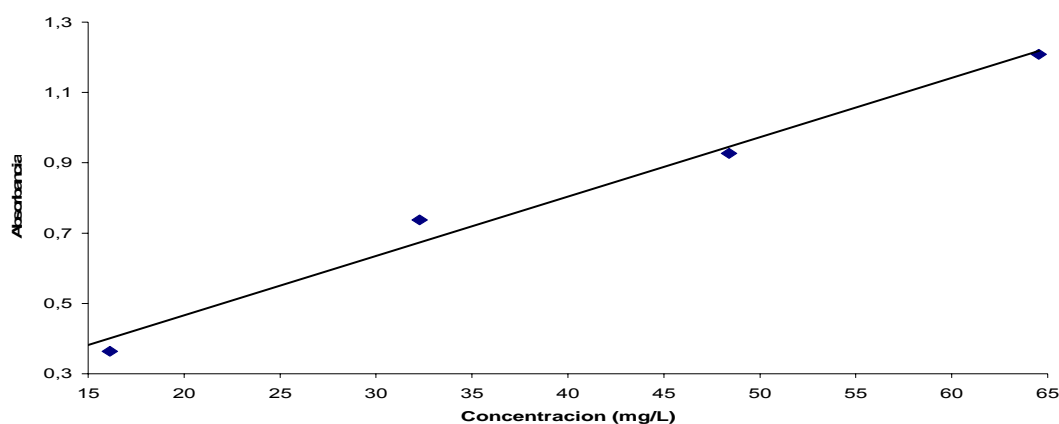
### Procedimiento

Se pesaron 0.009 g de muestra de dímero de cetena, se disolvieron en 15 ml de AP-02 y a se agrego 0.25 ml de anilina. La mezcla se coloco a reflujo por 22 h.

Posterior a las 22 h, la mezcla se aforo a 25 ml con benceno y se titulo potenciométricamente con una solución estándar de ácido perclórico en ácido acético 0.01425 N usando el electrodo de platino/KCl. Para este fin se empleo un equipo automático de titulación *Metrohm 751*.

Con el punto de equivalencia encontrado, se determinó la pureza de la muestra de dímero de cetena (dodecil ketene dimer) que fue de 79.56 %.

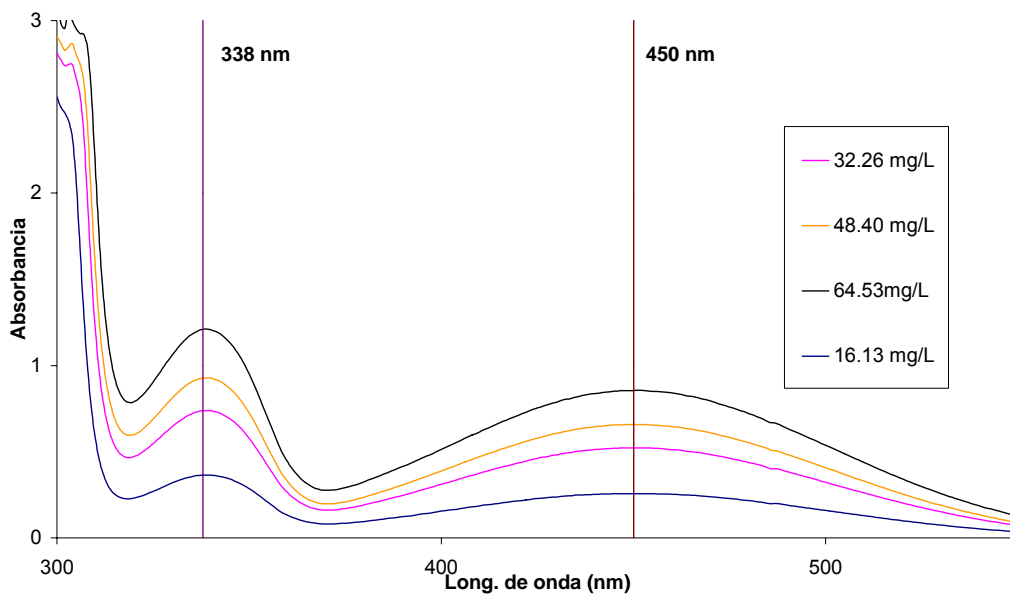
Con esta muestra se prepararon soluciones de concentración conocida, y se hicieron reaccionar con 4-(N, N-dimetilamino)piridina bajo reflujo por 2 h, para obtener finalmente un derivado coloreado cuantificable en el intervalo de 300 nm a 550 nm. El pico a 338 nm se utilizo para la construcción de la curva de calibración. Dicha curva se presenta en la Figura C1.



**Figura C1.** Curva de calibración para el dímero de cetena del ácido láurico clorado

<sup>‡‡</sup> 1 equivalente-gramo de anilina reacciona con 1 equivalente-gramo de dímero.

En la Figura D1 se muestran los espectros UV-VIS para las diferentes soluciones usadas en la construcción de la curva de calibración.



**Figura D1.** Espectros UV-VIS para la construcción de la curva de calibración

## ANEXO 2

### OBTENCIÓN DE DÍMEROS DE CETENA CON SOLVENTE PROTOCOLO

#### Reactivos y cantidades

23 mL de ácido láurico clorado

15.5 mL de amina terciaria (TEA)

36.3 mL de PO-01

36.6 mL de AP-02

$$\frac{\text{moles de TEA}}{\text{moles de ácido}} \cong 1.15$$

$$\frac{\text{masa de solvente}}{\text{masa de ácido}} \cong 1.5$$

#### Cargado de los reactivos en cabina de atmósfera controlada

- Purgar la cabina varias veces con nitrógeno.
- En una probeta de 25 mL medir 23 mL de ácido láurico clorado y colocarlo en su respectivo recipiente ( bureta ) protegido de humedad con un sello de  $\text{CaCl}_2$ .
- En una probeta de 25 mL medir 15.5 mL de amina terciaria y colocarla en su respectivo recipiente (bureta) protegido de humedad con un sello de  $\text{CaCl}_2$ .
- En una probeta de 50 mL medir la cantidad de solvente según sea AP-02 o PO-01.
- Purgar nuevamente la cabina con nitrógeno y esperar hasta la evacuación total de vapores.

#### Condiciones de Reacción

- Purgar el reactor con nitrógeno
- Ajustar el agitador del reactor a una velocidad de 150 RPM.
- Adicionar el solvente.

- Adicionar la Amina terciaria y calentar hasta alcanzar los 40°C, mantener en lo posible esta temperatura durante toda la reacción.
- Empezar a adicionar el ácido láurico clorado con un goteo tal que el tiempo total de adición de este sea de 1 h; es decir que caigan 1 mL de ácido láurico clorado cada 3 min.
- Después de terminar la adición del ácido, mantener el sistema en agitación constante y permanente por 15 minutos mas a 40°C.
- Trasvasar la mezcla de reacción a los vasos de una centrifuga para separar la sal de TEA formada de la mezcla de dímero y solvente.

### **Centrifugación**

- Se centrifugara la mezcla en un equipo *labofugue 15000* a una velocidad 9 (según escala del equipo).
- Se realizara el proceso por un tiempo de 20 min.
- Con mucho cuidado se recupera la fase liquida sobrenadante y la fase sólida precipitada.
- Pesar ambas fases.
- Llevar la fase liquida a un balón de rotoevaporación.

### **Rotoevaporación**

#### ***Si el solvente es PO-01***

- Encender el equipo a una temperatura de 65°C y una velocidad de rotación de 90 RPM.
- Cuando se alzasen los 65°C sumergir el balón en el baño, dejar por un tiempo de 30 min.
- Pesar la cantidad de dímero obtenida.

#### ***Si el solvente es AP-02***

- Encender el equipo a una temperatura de 90°C y una velocidad de rotación de 90 RPM.
- Cuando se alzasen los 90°C sumergir el balón en el baño, dejar por un tiempo de 30 min.
- Pesar la cantidad de dímero obtenida.

## ANEXO 3

### OBTENCIÓN DE DÍMEROS DE CETENA SIN SOLVENTE

#### PROTOCOLO

##### Reactivos y Cantidades

72 mL de ácido láurico clorado

50 mL de amina terciaria

39.3 mL de Al-01 4.7% P/P

$$\frac{\text{moles de TEA}}{\text{moles de ácido}} \cong 1.15$$

##### Cargado de los reactivos en cabina de atmósfera controlada

- Purgar la cabina varias veces con nitrógeno
- En una probeta de 50 mL (hacerlo dos veces) medir 72 mL de ácido láurico clorado y colocarlo en su respectivo recipiente ( bureta ) protegido de humedad con un sello de  $\text{CaCl}_2$
- En una probeta de 50 mL, medir 50 mL de amina terciaria y colocarla en su respectivo recipiente (bureta) protegido de humedad con un sello de  $\text{CaCl}_2$ .
- Purgar nuevamente la cabina con nitrógeno y esperar hasta la evacuación total de vapores.

##### Condiciones de Reacción

- Purgar el reactor con nitrógeno
- Ajustar el agitador del reactor a una velocidad de 150 RPM
- Adicionar la amina terciaria
- Calentar hasta alcanzar los  $40^{\circ}\text{C}$ , mantener en lo posible esta temperatura durante todo el tiempo de reacción.
- Empezar a adicionar el ácido láurico clorado con un goteo tal que el tiempo total de adición de este sea de 1 h; es decir que caigan 1.2 mL de ácido láurico clorado por minuto.

- Después de terminar la adición del ácido, mantener el sistema en agitación constante y permanente por 15 minutos mas a 40°C.

### **Extracción Líquido-Líquido**

- Adicionar lentamente 39.3 mL de solución acuosa 4.7% P/P de Al-01 acuoso precalentada a 40 °C al reactor, mantener la agitación y la temperatura en 40°C por 5 min.
- Trasvasar la mezcla del reactor a un embudo de separación, este se debe calentarse con la ayuda de una manta de calefacción. El tiempo en el embudo es de 15min.
- Luego extraer la fase inorgánica (parte inferior) y la fase orgánica (parte superior).

### **Rotoevaporación del Producto**

- Medir el volumen de la fase orgánica y pesarla.
- Medir el volumen de la fase inorgánica y pesarla.
- Trasvasar la fase orgánica a un balón de rotoevaporación.
- Encender el rotoevaporador a una temperatura de 40°C y una velocidad de rotación de 90 RPM.
- Cuando la temperatura del baño del rotoevaporador alcance los 40 °C, sumergir el balón en este.
- Dejar durante un tiempo de 15 min, luego retirar el balón y pesar su contenido.

## ANEXO 4

### ESPECTROS INFRARROJOS DE LAS MUESTRAS OBTENIDAS EN LAS DIFERENTES PRUEBAS

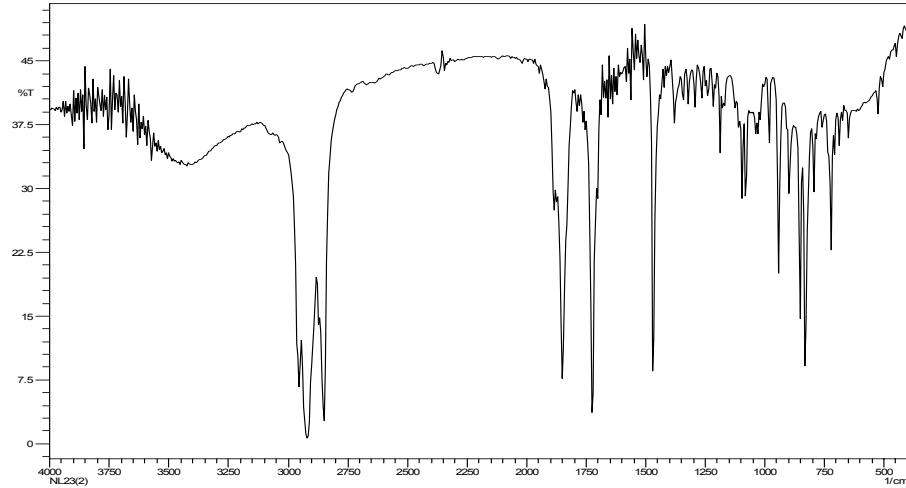


Figura 4A. Espectro infrarrojo de la muestra obtenida en la prueba P1.

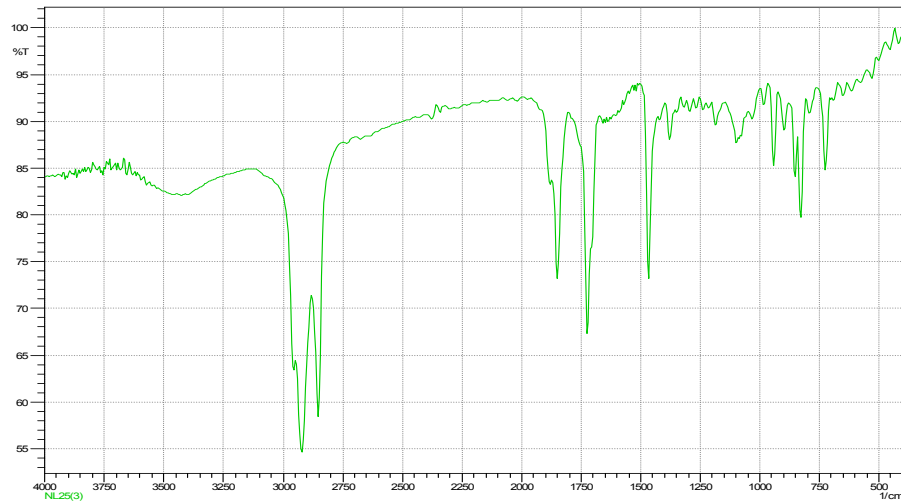
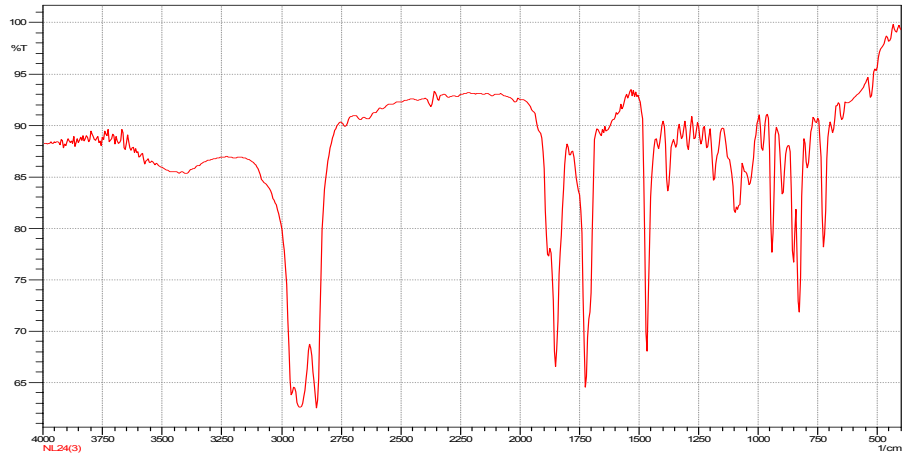
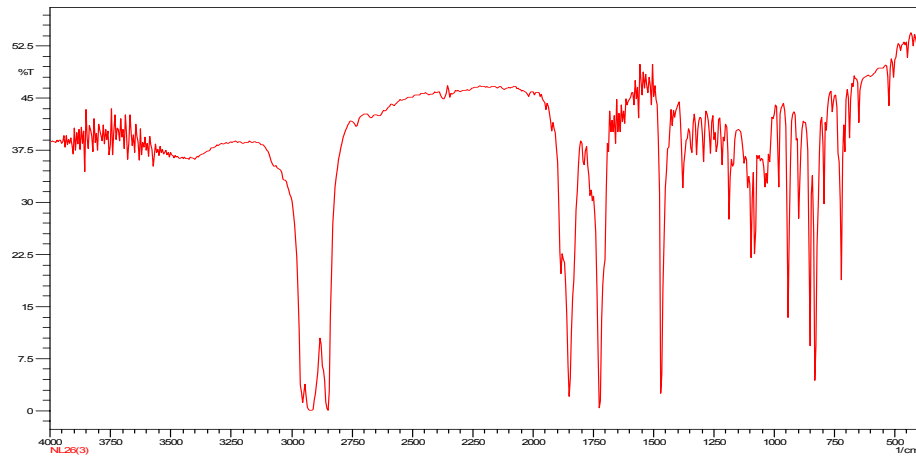


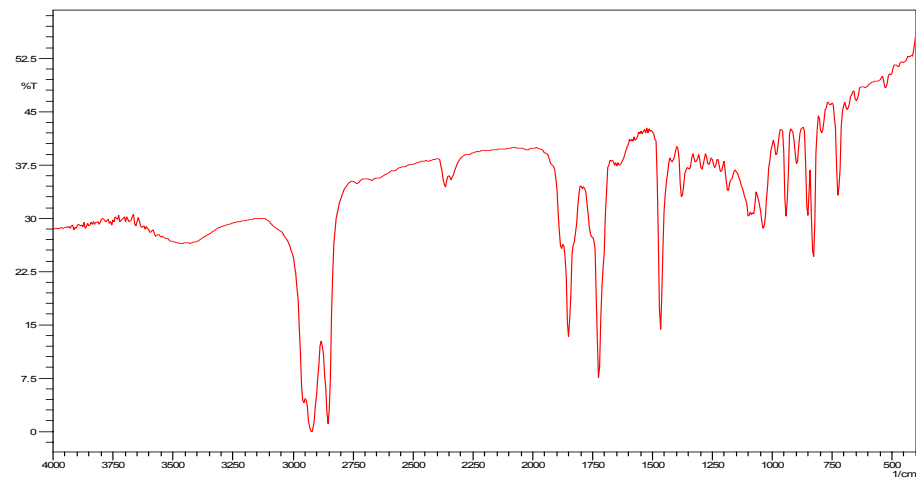
Figura 4B. Espectro infrarrojo de la muestra obtenida en la prueba P2.



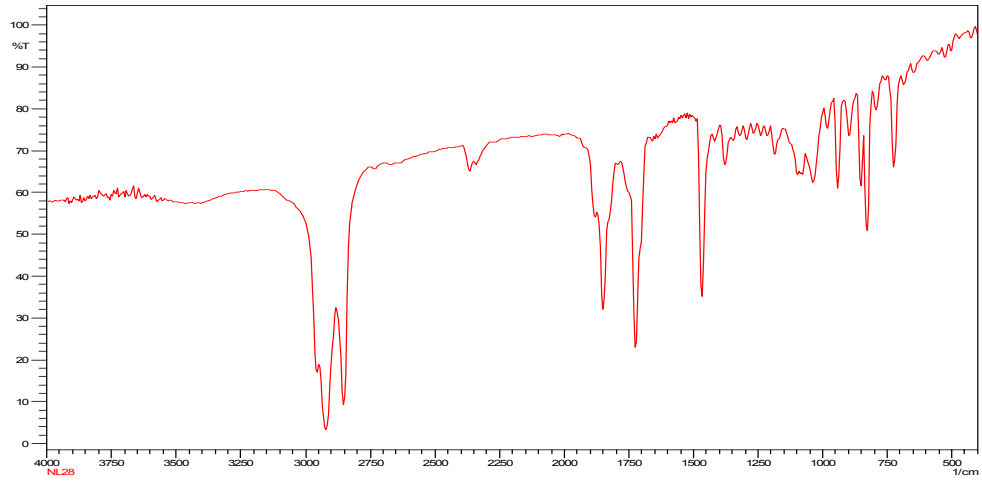
**Figura 4C.** Espectro infrarrojo de la muestra obtenida en la prueba P3



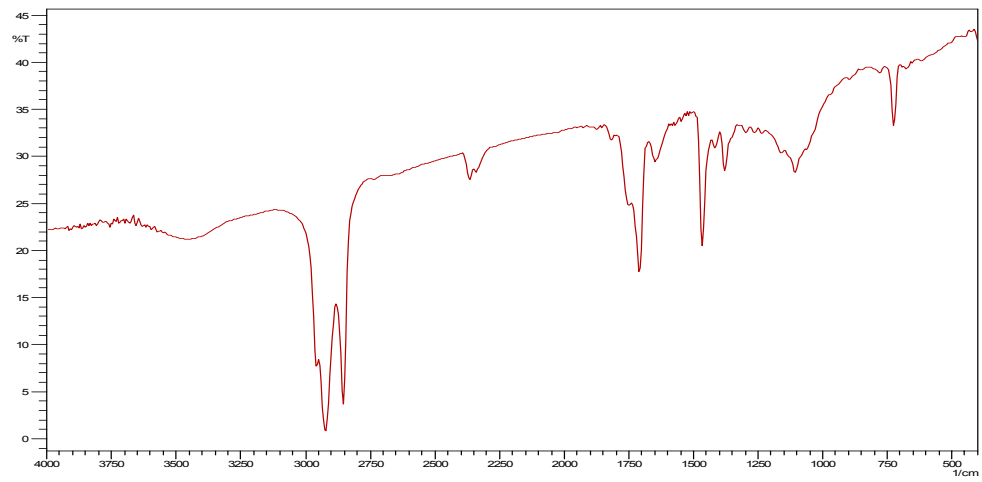
**Figura 4D.** Espectro infrarrojo de la muestra obtenida en la prueba P4.



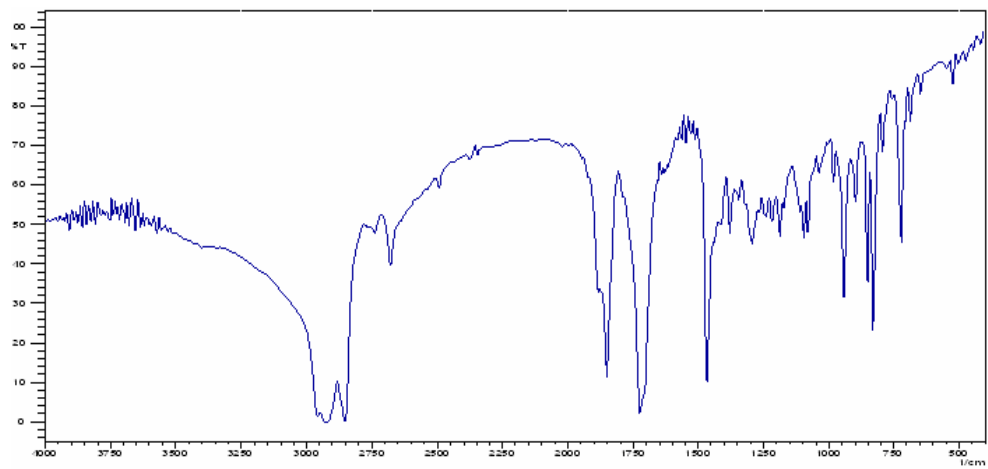
**Figura 4E.** Espectro infrarrojo de la muestra obtenida en la prueba P5.



**Figura 4F.** Espectro infrarrojo de la muestra obtenida en la prueba P6.



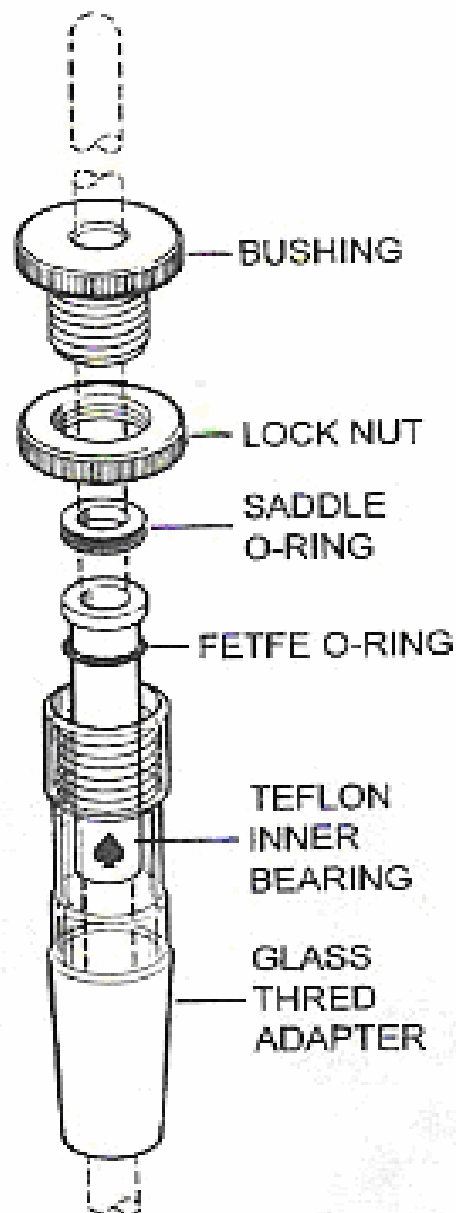
**Figura 4G.** Espectro infrarrojo de la muestra obtenida en la prueba P7



**Figura 4H.** Espectro infrarrojo de la muestra obtenida en la prueba P8.

## ANEXO 5

### Cojinete ACE GLASS, ACE TRUBORE Z154407-1EA



**Figura 5A.** Cojinete o acople para el eje del agitador.

## ANEXO 6

### ESPECTROS UV-VIS DE LAS MUESTRAS OBTENIDAS EN LAS DIFERENTES PRUEBAS

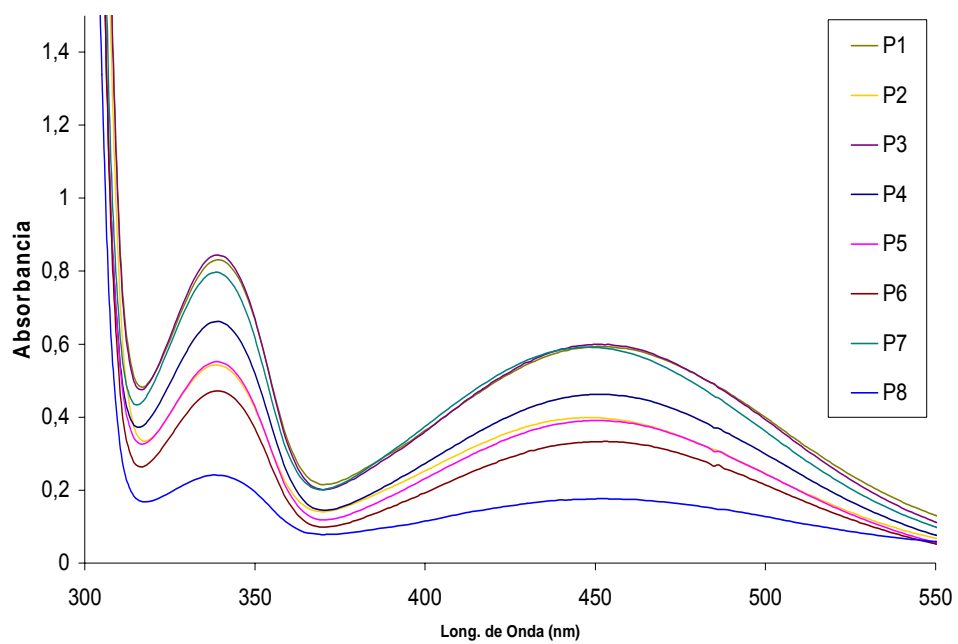


Figura 6A. Espectros ultravioleta-visible de las muestras obtenidas