



**UNIVERSIDAD MICHOACANA
DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
FACULTAD DE INGENIERÍA EN TECNOLOGÍA DE LA MADERA

***ESTUDIO CINÉTICO DE LA
ESTERIFICACIÓN DEL ÁCIDO ABIÉTICO-
ÁCIDO LÁCTICO***

Maestría en Ciencias de Tecnología de la Madera

presentado por:

Elizabeth Pérez Rodríguez

Directores de Tesis: Dra. Nelly Flores Ramírez

Dr. Salomón Ramiro Vásquez García

Morelia, Michoacán, Diciembre, 2022.

ÍNDICE

I. RESUMEN	6
II. INTRODUCCIÓN	6
III. ANTECEDENTES.....	9
IV. MARCOTEÓRICO.....	12
4.1. Proceso de esterificación del Ác. abiético con Ácido láctico.....	12
4.2. Mecanismo de la esterificación	13
4.2.1. Descripción del mecanismo de reacción de la esterificación AB-AL.....	13
4.3. Destilación azeotrópica Dean Stark.	15
4.4. Ácido láctico	16
4.5. Colofonia (Brea).....	18
4.6. Cinética de la reacción de esterificación	20
4.6.1. Velocidad de reacción	21
4.6.2. Ecuación de velocidad.....	24
4.6.3. Equilibrio	
químico.....	25
4.6.4. Efecto de la temperatura sobre la velocidad de reacción.	27
4.7. Técnicas de caracterización.....	28
4.7.1. Pruebas de Solubilidad.....	28
4.7.2. Volumetría ácido-base. Índice de acidez. ASTM D 465-92	29
4.7.3. Determinación de Ph.....	29
4.7.4. Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier FT-IR.....	29
V. OBJETIVOS.....	31
5.1. Objetivo general	31
5.2. Objetivos específicos.....	31
VI. HIPÓTESIS.....	32
VII. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	32
7.1. Materiales y métodos.....	32
7.1.1. Reactivos	32
7.1.2. Disolventes	33
7.1.3. Catalizadores	33
7.1.4. Agente valorante	33

7.1.5. Indicador.....	33
7.1.6. Estándar.....	34
7.2. Materiales.....	34
7.3. Equipo e Instalación experimental para la esterificación(Destilación Dean Stark)	35
7.4. Pruebas de Solubilidad.....	34
7.5. Desarrollo experimental para el sistema reactor-destilación simple.....	35
7.6. Índice de acidez.....	38
7.7. Técnica de análisis, métodos estadísticos aplicados para la conversión de la información colectada en los datos elaborados	40
7.7.1. Avance de reacción.....	40
VIII. RESULTADOS Y DISCUSIONES	49
8.1. Solubilidad.....	49
8.2. Síntesis de un éster a partir del ácido abiético y ácido láctico.	50
8.3. Cinética Química.....	50
8.3.1. Avance de reacción	50
8.4. Análisis del índice de acidez dada la temperatura de 90 °C con respecto a la temperatura de 105°C.....	64
8.5. Análisis de varianza.....	65
8.6. Rendimiento teórico y real de la esterificación.....	66
8.6.1. Rendimiento teórico del experimento 1.....	66
8.6.2. Rendimiento teórico del experimento 2.....	67
8.7. Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier.....	67
IX. Conclusiones.....	74
X. Sugerencias.....	76
XI. Referencias Bibliográficas.....	77

ÍNDICE DE FIGURAS

Fig 1. Fórmula química del proceso de esterificación del complejo AB-AL.....	12
Fig. 2. Mecanismo de esterificación del complejo AB-AL.....	15
Fig 3. Isómeros a) L (+) ácido láctico y b) D (-) ácido láctico.....	16
Fig.4. Reacción de esterificación entre el ácido abiético y el ácido láctico	21
Fig.5. Energías de activación directa e inversa.	23
Fig. 6. Experimento 1. Equipo experimental de Dean Starck para esterificación adaptado con un agitador mecánico.....	37
Fig.7 Experimento 2. Equipo experimental de Dean Starck para esterificación con agitador magnético.	38
Fig. 8. Valoración química del experimento 1 a) Muestra sin valorar y b) Muestra titulada en el tiempo 0 min.	39
Fig.9. Valoración química del experimento 2 a) Muestra sin valorar. b) Muestra titulada a las 2h y c) Muestra titulada a las 3.5 h	40
fig. 10. Solubilidad del Ácido abiético y Ácido Láctico	50
Fig.11. Espectro infrarrojo del ácido abiético	68
Fig. 12. Espectro Infrarrojo del ácido láctico.....	68
Fig. 13. Espectro Infrarrojo de a) Destilado y b) Etanol.....	70
Fig. 14. Espectro Infrarrojo del Est 5h105°C y Est 5h90°C.....	72
Fig.15. Espectro Infrarrojo comparativo del Est 2.5h 105°C, Est 3h105°C y 3.5h105 °C .	73

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas del Ácido láctico	17
Tabla 2. Propiedades fisicoquímicas del Ácido Abiético de colofonia	20
Tabla 3. Avance de la reacción en el equilibrio.....	21
Tabla 4. Tipos de solventes usados en las pruebas de solubilidad del AB Y AL.....	35
Tabla 5. Condiciones de reacción establecidos para el Experimento 1 y Experimento 2 ...	35
Tabla.6. Cálculos matemáticos en el Experimento 1 y Experimento 2	41
Tabla 7. Solubilidad del ácido abiético y ácido láctico	49
Tabla. 8. Datos experimentales para la determinar las condiciones de equilibrio a 90 °C e Índice de acidez.	50
Tabla.9. Datos experimentales para la determinar las condiciones de equilibrio a 105 °C e Índice de acidez	57
Tabla 10. Datos experimentales para determinar la energía de activación.....	63
Tabla 11. Índice de acidez a las temperaturas de 90 °C y 105 °C.	64
Tabla 12. Análisis de varianza de la concentración del éster a diferente temperatura 90 y 105 °C.....	65
Tabla 13. Rendimiento en moles del éster AB-AL.....	66
Tabla 14. -- Señales FTIR de los grupos funcionales presentes en el ácido abiético.	69
Tabla 15. -- Señales FTIR de los grupos funcionales presentes en el ácido láctico.	69
Tabla 16. Señales FTIR de los grupos funcionales presentes en el complejo AB-AL.....	71
a 105 °C y 90 °C respectivamente transcurridas 5 horas.....	71
Tabla17. -- Señales FTIR de los grupos funcionales presentes en el destilado.	72
Tabla 18. -- Señales FTIR de los grupos funcionales presentes en el. presentes en el complejo AB-AL a 105 °C transcurridas 5 horas.....	73

ÍNDICE DE GRÁFICAS

Gráfica 1. Representación de un sistema en equilibrio donde predominan los productos, desplazado hacia la derecha a una Temperatura de 90 °C.....	51
Gráfica 2. Velocidad de reacción es igual a la tangente a la curva (pendiente) a 90°C	52
Gráfica 3. Obtención de la pendiente para el cálculo de la constante de velocidad dada la temperatura de 90 °C con agitación mecánica a 200 r.p.m. usando la concentración de ácido abiético en moles.	53
Gráfica 4. Índice de acidez dada la temperatura de esterificación a 90 °C con agitación mecánica de 200 r.p.m.	55
Gráfica 5. Variación de la concentración de ácido abiético en moles/l con respecto al tiempo.	56
Gráfica 6. Variación de la conversión conversión en moles del Complejo AB-AL con respecto al tiempo.	56
Gráfica 7. Representación de un sistema en equilibrio donde predominan los productos, desplazado hacia la derecha a la temperatura de 105°C.....	58
Gráfica 8. Velocidad de reacción es igual a la tangente a la curva (pendiente) a 105 °C... ..	58
Gráfica 9. Obtención de la pendiente para el cálculo de la constante de velocidad dada la temperatura de 105 °C con agitación magnética a 90 r.p.m.	60
Gráfica 10. Índice de acidez dada la temperatura de esterificación a 105 °C con agitación magnética a 90 r.p.m.....	62
Gráfica11. Variación de la concentración de ácido abiético en moles/l con respecto al tiempo	63
Gráfica 12. Variación de la conversión del Complejo AB-AL en moles con respecto al tiempo.....	63
Gráfica 13. Disminución del índice de acidez con respecto al tiempo (valores analizados cada hora al término de 5 horas) en las temperaturas de 90°C (Experimento1) y 105°C (Experimento 2).....	65

I. RESUMEN

El presente estudio realiza un análisis del proceso de condensación del grupo hidroxilo del ácido láctico y el grupo carboxilo del ácido abiético, materias primas que surgen a partir de fuentes naturales por lo que ofrecen una contribución en condiciones de sostenibilidad ecológica, siguiendo un mecanismo de sustitución nucleofílica en el acilo, se produce una “reacción de esterificación” mediante un sistema de destilación azeotrópica, siendo idónea para desplazar el equilibrio hacia los productos, método que involucra la reacción química y la separación del producto por destilación en la misma unidad, utilizando el H₂SO₄ y ácido paratoluensulfónico como catalizadores homogéneos, se muestra la reacción a estudiar, la estequiometría y el mecanismo de reacción, evaluando el efecto de la temperatura (90°C y 105 °C) sobre la velocidad de reacción, para una relación molar de 1:1 ácido/alcohol, empleando el alcohol en exceso, obteniéndose parámetros cinéticos como la constante de velocidad, constante de equilibrio, así como el rendimiento del éster.

Palabras claves: Cinética química, Equilibrio químico, velocidad de reacción.

II. INTRODUCCION

Los ésteres son compuestos orgánicos derivados de los ácidos carboxílicos, que surgen a partir de la sustitución nucleofílica en el acilo (bimolecular S_N2), por medio de un mecanismo general en donde se lleva a cabo la hidrólisis del derivado del ácido carboxílico para formar un intermediario tetraédrico, seguido de su disociación. (Carey F., 2003). Los ésteres son comunes en la naturaleza, se encuentran en las plantas y animales algunos ejemplos son los de bajo peso molecular responsables del aroma de frutas y flores los de alto peso molecular como lo son las grasas (saturadas) y aceites (insaturadas). Dentro de sus propiedades físicas son moderadamente polares, sus puntos de ebullición son más altos que los hidrocarburos de peso molecular semejante, y más bajos que en los alcoholes, su solubilidad aumenta cuando se combinan con alcoholes, agua, ácidos carboxílicos, (Verdugo

et al., 2019). En general, son líquidos neutros, incoloros con olor agradable, insolubles en agua, pero disuelven bien en solventes orgánicos (Molinero Merino, 2012).

La obtención de un éster se realiza generalmente por la reacción de esterificación de Fisher, en donde los alcoholes primario y secundarios pueden reaccionar con un ácido carboxílico, con eliminación de agua, empleando un catalizador ácido Bronsted-lowry, con el fin de promover un protón al grupo carbonilo, permitiendo el ataque nucleofílico del alcohol, es una reacción que conlleva al equilibrio (Cajahuanca valverde & Llacza Mateo, 2009).

La producción de ésteres ha sido de gran interés dadas las amplias aplicaciones que se les dan en el campo industrial: farmacéutica, alimenticia, cosmética, polímeros, además de su desarrollo a partir de diversas materias primas. Los ésteres de los ácidos de colofonia se usan como bases de goma de mascar, emulsificantes entre otras aplicaciones.

La colofonia, está constituida mayoritariamente por ácido abiético, diterpenoides isoméricos, que poseen una estructura apolar multicíclica, presenta un grupo carboxilo el cual está unido a un carbono terciario, (impedimento estérico) pero bajo ciertas condiciones de reacción son susceptibles a reacciones de esterificación. (Aís, 2000). La colofonia puede ser modificada químicamente debido a sus centros reactivos, en donde se estabiliza la materia prima frente a la oxidación y en cuanto a su degradación e induce un aumento en la temperatura de ablandamiento y de dureza, con un índice de acidez modificado, altos pesos moleculares, mayor compatibilidad y solubilidad, (Minuchin, 2003, Pérez et al., 2005)).

Por otro lado, el ácido láctico, se obtiene a partir de materias residuales por bioprocesos biofermentativos ecológicos, para su posterior transformación en compuestos químicos intermedios, disolventes, plastificantes y resinas. (Herryman Munilla, 2005), es una molécula que aporta un grupo hidroxilo para la formación del enlace éster.

Debido a que existen pocos estudios en donde se hacen reaccionar ácidos impedidos estéricamente como el ácido abiético, en esta investigación se estudió la síntesis de un éster derivado de este ácido, mediante condensación con un alcohol (el ácido láctico) por calentamiento en presencia de catalizadores ácidos homogéneos, por medio de la reacción Fisher, la reacción tiene la característica de ser reversible, el desplazamiento se puede dar a favor de los productos, controlando el equilibrio, esto es utilizando un exceso de uno de los

reactivos (AL), y eliminando el agua (producto obtenido), por lo anterior es necesario establecer un desarrollo experimental que se ajuste a tales requerimientos por lo cual se emplea una mezcla de solventes con características azeotrópicas (etanol-tolueno), el proceso se llevó a cabo en un montaje de destilación Dean stark.

La importancia del producto obtenido radica en su fuente y origen siendo éste de síntesis natural que deriva del ácido láctico y el ácido abiético, este último proviene de la resina de pino, la cual por su amplia distribución geográfica se considera un recurso no maderable con gran potencial y alcance en el desarrollo tecnológico sustentable. La esterificación en la colofonia le proporcionan una mejora en las propiedades fisicoquímicas favorables para el desempeño y buen funcionamiento en el desarrollo y manufactura de productos (Enrique et al., 2015, Mata et al., 2018).

III. ANTECEDENTES

Se han realizado estudios recientes relacionados a la obtención de esteres de colofonia, en este apartado se indican algunos de mayor relevancia.

En el 2021, D.F García y col, realizaron una esterificación heterogénea de colofonia con alcohol metílico en presencia de varios solventes, el producto obtenido es utilizado como combustible, la reacción fue evaluada con catalizadores ácidos y básicos, donde los básicos (material cálcico), en condiciones suaves, (presión atmosférica, 64 °C y 3,5 horas) tuvieron un efecto favorable en la reacción, mostrando un mayor rendimiento, donde las fases encontradas del mismo fueron carbonato e hidróxido de calcio, mostrando que los sitios básicos determinan la actividad de reacción.

Por otro lado, (Zhou et al., 2018) realizaron el proceso de esterificación de colofonia y glicerol, producto usado como sustancia masticatoria y estabilizador de bebidas, evaluando un catalizador ácido con agua enriquecida y CO₂, se calculó el pH del mismo, del equilibrio gas-líquido, equilibrio de carga y equilibrio químico siendo de 3.49 a 3.70 resultando en una catálisis ácida efectiva. Las condiciones óptimas fueron 3,5 h, 3,9 MPa de presión de CO₂, una relación molar de colofonia a glicerol relación de 1:32 y 269 ° C, obteniendo un rendimiento del 94,74%, superior al el obtenido usando ZnO, este catalizador puede disminuir la energía de activación y acelerar significativamente la velocidad de reacción.

(Ladero et al., 2012) presentan la cinética química del proceso de esterificación entre los ácidos de colofonia y dos alcoholes polihídricos, (glicerol y pentaeritritol) muestran un estudio físico de solubilidad entre los reactivos mencionados, mediante SEM, observándose dos fases para el glicerol y una para el pentaeritritol, realizaron una curva de solubilidad a diferentes temperaturas de glicerol en colofonia y glicerol en éster de colofonia mostrando baja solubilidad del polirol a 240 ° C y una solubilidad media a 260 ° C- 270 ° C., mediante un método estadístico de regresión no lineal obtuvieron que el pentaeritritol siguió una cinética de segundo orden mientras que para el glicerol de pseudoprimer orden para tiempos iniciales (mayor concentración de glicerol), y segundo orden para para tiempos de reacción más largos y menor concentración de glicerol.

De Gracia, et. Al., en el 2010, realizaron un análisis del proceso de esterificación evaluando la cinética química, entre la colofonia (ácidos resinicos) y el glicerol (un polialcohol), reacción con baja reactividad porque el ácido está impedido estéricamente por lo que utilizaron altas temperaturas en ausencia de catalizadores amfifílicos (proceso térmico) como en presencia de éstos, establecen un desarrollo experimental fiable lo cual incluye un montaje de destilación utilizando pruebas cromatográficas GPS para conocer la identidad de todas las especies en la evolución de la reacción, esto pone de manifiesto el monoéster formado, a partir de la colofonia de partida, se transforma rápidamente a diéster, y éste se transforma, a su vez, a gran velocidad, al producto final, el triéster., además realizó un estudio de contacto y solubilidad por la inmiscibilidad de la glicerina en la colofonia por microscopía óptica y SEM cuando hay exceso de glicerina (sobre el valor de la solubilidad), detectaron poros, indicaron que se tiene un sistema bifásico. el modelo hiperbólico el que, desde un punto de vista estadístico, mejor ajusta los resultados experimentales sin catalizadores.

También (Ladero et al., 2011), realizaron un proceso de esterificación entre colofonia y glicerol, producto útil en industrias de recubrimientos y adhesivos realizando una comparación entre la cromatografía de permeación en gel (GPC) con la titulación ácida clásica, al proceso se le realizaron modificaciones cambiando la relación molar de colofonia a glicerol (entre 2 y 4) y temperatura (entre 240 y 280 °C), se realizó un ajuste de modelos cinéticos con técnicas de regresión lineal y no lineal para seleccionar entre modelos cinéticos potenciales e hiperbólicos de 1er. y 2do. Resultando ser el hiperbólico el adecuado.

YU Cai-li, presentan un estudio de esterificación entre el anhídrido maléico y la colofonia, se estudia el proceso con metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA), se prueba el efecto en diferentes proporciones, con diferentes catalizadores y niveles en el proceso usando hidroquinona como retardante de polimerización, óxido de zinc como catalizador (2% basado en el aducto), la relación molar del aducto y HEMA 1:3, tiempo de reacción 3 h, temperatura de reacción 220°C. Alcanzando un 94 % en tasa de esterificación La estructura molecular del aducto y el éster se caracteriza por espectro IR y 1H NMR. Sus estabilidades térmicas también se realizan con analizador térmico. Los resultados de IR y 1H NMR indican que el aducto y el éster se prepararon con éxito y la estabilidad térmica del éster. se mejora.

(Atta et al. en el 2007) obtuvieron una resina de poliéster insaturado a base de colofonia maleica, etilenglicol y propilenglicol, como protección contra la corrosión del acero, el producto se obtuvo en base a 1 mol de aducto maleopimárico (MPA), 1 mol de anhídrido maleico, 1 mol de ácido isoftálico, 1 mol de ácido adípico, 1 mol de propilenglicol y 1 mol de dietilenglicol, para caracterizar las muestras, usaron RMN y titulación química donde muestran al transcurrir el tiempo de reacción a 8 h, se produce un aumento en la masa molar promedio en número (M_n), en la temperatura de transición vítrea (T_g) y en la compatibilidad con estireno. Posteriormente, curaron las muestras con estireno, en cantidad de UP / ST = 2.5 (peso de estireno, ST y poliéster insaturado, UP), utilizando iniciador y activador, y las evaluaron mediante DSC. Las resinas curables UP preparadas las evaluaron en el campo del revestimiento de acero midiendo sus propiedades mecánicas y resistencia química. La resistencia a la corrosión de las películas se evaluó utilizando sal, prueba de resistencia a la niebla.

Peñaranda, 2007., y col realizaron la producción de la resina maleica que surge de maleinización y esterificación; la primera, una reacción del tipo Diels-Alder en la que se isomeriza el ácido abiético produciendo ácido levopimárico reaccionando con el anhídrido maleico; la segunda, una reacción con un alcohol polihídrico, generalmente glicerol o pentaeritritol, mediante la cual se neutralizan los ácidos carboxílicos, también muestran el desarrollo de un diseño experimental donde la influencia de la temperatura de esterificación y del porcentaje de anhídrido maleico resulta ser significativa en cuanto a su influencia en las variables de interés de la resina maleica, al igual que la interacción entre estos dos factores.

IV. MARCO TEÓRICO

4.1. Proceso de esterificación del Ác. abiético con Ácido láctico

La formación del enlace éster entre el ácido abiético y el ácido láctico es una reacción en la que se requieren temperaturas moderadamente altas, debido al impedimento estérico que mantiene el grupo carboxilo del ác. abiético, el cual está unido a un carbono terciario, en estas condiciones se activa el grupo ácido (mayor actividad carbonílica), que conlleva a la formación de carbocationes, y con esto manteniendo el mecanismo de reacción conocido de una esterificación (Hernández, 2001), esto incluye la presencia de un catalizador ácido, con el fin de promover un aumento en la velocidad de reacción y producción del éster, gracias a su fuerza ácida, empleando más comúnmente a los ácidos inorgánicos como el H_2SO_4 concentrado (donador de protones) y el ácido paratoluensulfónico, estos unen los compuestos orgánicos, modifican los reactantes y además pueden modificar la polaridad del medio reaccionante (Estévez, 2002).

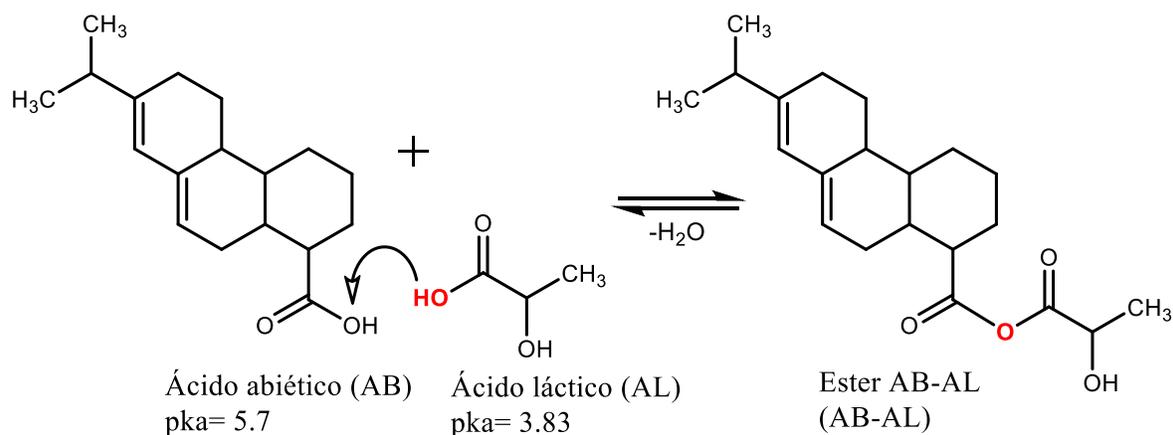


Fig 1. Fórmula química del proceso de esterificación del complejo AB-AL

Al transcurrir la reacción el punto de reblandecimiento aumenta y por tanto la compatibilidad y la solubilidad de la colofonia también se ve modificada.

Se requiere usar una mezcla de solventes: tolueno-etanol, que disminuyan la viscosidad de la muestra reaccionante gracias a que forman un azeótropo con el agua y favorecen la eliminación de esta.

La reacción de esterificación es reversible, es decir la formación de agua conduce también a una hidrólisis del éster por tanto nunca desaparecen por completo los reactivos, el equilibrio

no se modifica, pero si el desplazamiento a favor y se da gracias a la evaporación del agua por el efecto de las altas temperaturas y agregando un exceso de uno de los dos reactivos normalmente el alcohol (AL), es el que encontramos mayormente disponible. (Verdugo et al., 2019)

- En las esterificaciones el orden de reactividad es el siguiente:

Respecto al alcohol: $\text{CH}_3\text{-OH} > \text{R-CH}_2\text{-OH} > \text{R}_2\text{-CH-OH} > (\text{R}_3\text{-C-OH})$

Respecto al ácido: $\text{HCOOH} > \text{CH}_3\text{COOH} > \text{RCH}_2\text{COOH} > \text{R}_2\text{CHCOOH} > \text{R}_3\text{CCOOH}$

La velocidad de reacción por tanto aumenta con el aumento de temperatura, previsto en la Ec. de Arrhenius.

En este caso con temperaturas altas se puede trabajar a presiones reducidas para mantener la temperatura estable.

Para medir el avance de este tipo de reacciones se requiere de una valoración química ya que el del índice de acidez va disminuyendo respecto al tiempo, un valor $>$ a 10 nos indica que debemos detener la reacción. (Hernández, 2001).

Las presencias de catalizadores inorgánicos pueden ocasionar que los alcoholes reaccionen y produzcan descarboxilación, incluso eterificación por exceso de estos, reacciones de eliminación producción de olefinas, esterificación con el ácido sulfúrico, (se requiere no utilizar altas temperaturas o tiempos prolongados). Debe realizarse en atmósfera inerte para que no exista polimerización o formación de peróxidos e hidroperóxidos (oxidación) que degraden el producto provocando oscurecimiento del éster. (De Gracia, 2010).

4.2. Mecanismo de la esterificación

4.2.1. Descripción del mecanismo de reacción de la esterificación AB-AL

El AB es esterificado con AL en presencia de un catalizador ácido, la reacción surge por al ataque nucleofílico del grupo carboxilo del ac. abiético al grupo hidroxilo del ác. láctico, formando un enlace éster, entre los dos compuestos.

Paso 1. El grupo carboxilo del ác. abiético es protonado en su oxígeno carbonílico, el donador de protones será el ion de AL generado previamente por la transferencia un protón, del catalizador ácido al alcohol.

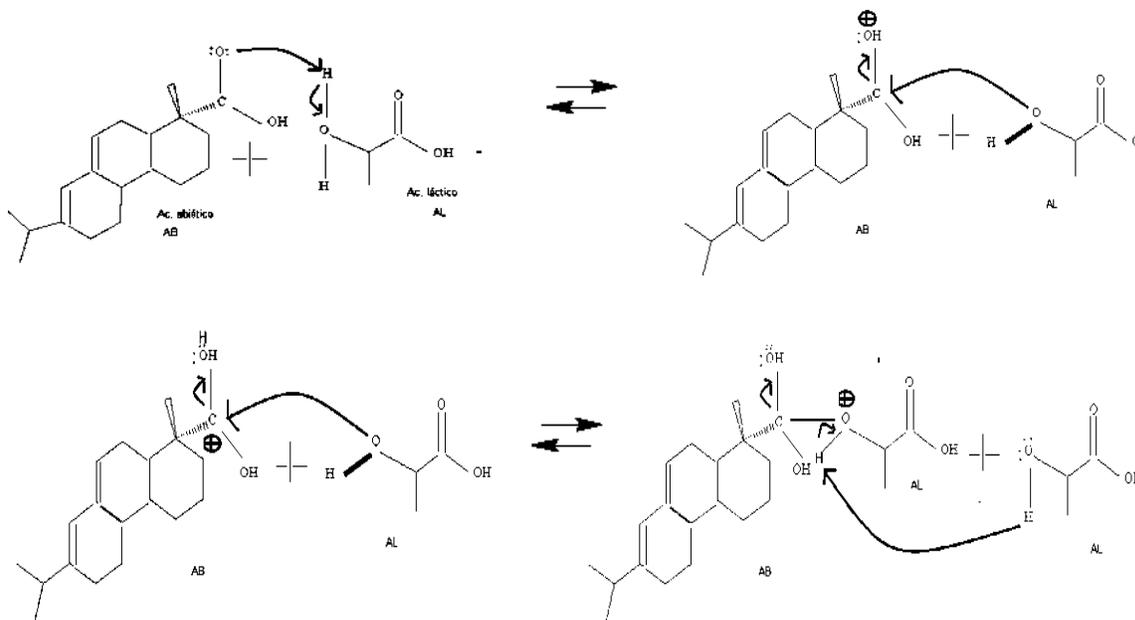
Paso 2. La protonación del ác. carboxílico aumenta el carácter positivo del grupo carbonilo (ác. conjugado), una molécula del AL actúa como nucleófilo y ataca al carbono carbonílico, formándose un ion conjugado de ambos compuestos.

Paso 3. El ion del AL generado en el paso 1, pierde un protón y ataca al ion conjugado para generar otro intermediario de la reacción.

Paso 4. El intermediario generado se protona en uno de los oxígenos de sus hidroxilos, generándose otro intermediario protonado.

Paso 5. Este último intermediario pierde una molécula de agua para llegar a la forma protonada del éster

Paso 6. Surge una desprotonación que conduce a la forma neutra del éster.



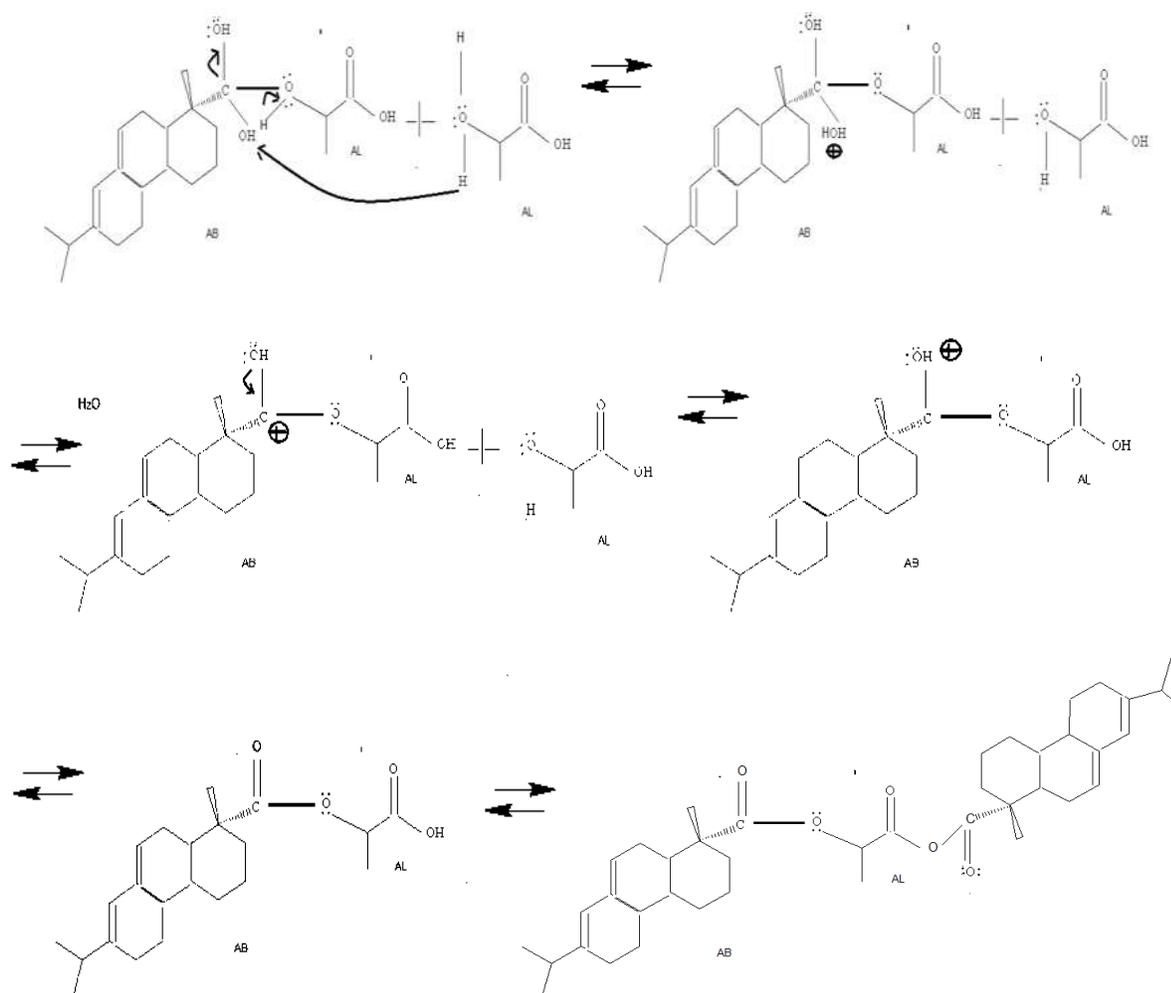


Fig. 2. Mecanismo de esterificación del complejo AB-AL.

4.3. Destilación azeotrópica Dean Stark.

Es un procedimiento que se usa para eliminar la humedad u otro líquido de un producto de reacción conjunta con un disolvente orgánico inmiscible, mediante un proceso de destilado a reflujo, lo cual influye en el equilibrio químico de una reacción de manera favorable. (Paredes, 2018). Se emplea una mezcla azeotrópica (azeótropo, etanol-tolueno, por ejemplo) sustancias que mantienen igual punto de ebullición y siguen un comportamiento como si fuesen un solo componente puro, debido a que el vapor tiene la misma composición que la muestra líquida (Martínez, 2012), este sistema consiste en un condensador a reflujo se le añade una pieza vertical cilíndrica de vidrio graduada con grifo, de su parte superior sale un brazo que se inclina con entrada al matraz de reacción.

4.4. Ácido láctico

El ácido láctico (ácido 2-hidroxipropiónico o α -hidroxipropiónico), con fórmula química $C_3H_6O_2$ y peso molecular de 90, 080 g/mol, fue descubierto por Carl Wilhelm Scheele, al identificarlo y al aislarlo de la leche agria en 1780 (Estévez, 2002), Blondeaur a este proceso lo denominó fermentación en 1847, en 1789 Lavoisier nombró al metabolito obtenido como “acide lactique” terminología usada actualmente, Pasteur descubrió que no forma parte del contenido de la leche, si no es un producto de la fermentación de microorganismos (Orozco, en 2011), y en 1881 Littleton, iniciaron la fermentación a escala industrial a partir de carbohidratos como sacarosa, manitol, lactosa, almidón y dextrosa (Delgado Troya & Realpe Ortega, 2019). El ácido láctico, se logra obtener por fermentación o síntesis química, un producto que surge de la glucólisis anaeróbica en el organismo cuando se presenta la necesidad de obtener energía elevada para la contracción muscular (actividad física intensa), siendo el hidroxiaácido más sencillo, alfa hidroxí, por poseer un grupo hidroxí y un grupo carboxilo por lo cual es químicamente reactivo, se produce naturalmente en plantas, animales y microorganismos, posee un átomo de carbono asimétrico, por lo que se presenta en dos de sus formas enantioméricas: isómero D(-) láctico y L(+) láctico, incluidas en el metabolismo de los organismos vivos, siendo el más importante en escala industrial, el metabolito L ya que es el asimilado por los humanos por la enzima lactato deshidrogenasa, puede presentarse en estado sólido como polvo blanco higroscópico y con punto de fusión bajo (contiene el enantiomero puro) o de forma líquida (formado por la mezcla racémica D,L). (Isabel & Carrera, 2019). Dentro de sus propiedades importantes destacan la resistencia al calor y su autoesterificación dando como resultado políesteres lineales que corresponden a disoluciones concentradas, las diluidas contienen ácido monomérico y agua. (Martinez, 2017).

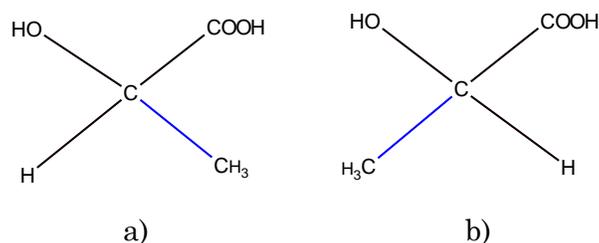


Fig 3. Isómeros a) L (+) ácido láctico y b) D (-) ácido láctico.

El ácido láctico tiene una variedad de aplicaciones a nivel industrial desde alimenticia, farmacéutica, cosmética y médica (Oramas, 2016). En medicina se usa como isotónico y para regular los niveles de calcio cuando existe pérdida de sangre, como purgante, en cosmética, como limpiador, antimicrobiano, para suavizar la piel, en la industria de alimentos como conservante o aromatizante, en química para la síntesis de bioplásticos mediante polimerización generando ácido poliláctico (APL), para la fabricación de detergentes, etc. (Isabel & Carrera, 2019). El ácido láctico puede ser obtenido por ruta química o bioquímica, el método más usado en la síntesis química es a partir de la hidrólisis del lactonitrilo, obtenido por destilación, haciendo reaccionar el HCN con el acetaldehído, produciendo una mezcla racémica D y L, compuestos inactivos (Orozco, 2011), en cambio en el proceso biotecnológico, se sintetizan enantiómeros ópticamente activos, utilizando sustratos ricos en carbohidratos sacarosa, lactosa, manitol, almidón y dextrosa mismos que proceden de fuentes renovables como: melazas, suero de leche, almidón, desechos de otras industrias azucareras, del maíz, de la remolacha, etc. la fermentación se da por bacterias principalmente termófilas destacando las de géneros Lactobacillus, Enterococcus, Streptococcus, Lactococcus con temperatura óptima de crecimiento de 20 a 45 °C, con pH inferiores a 5. Existen dos clases de bacterias las homofermentativas que producen exclusivamente ácido láctico y las heterofermentativas que adicionalmente producen subproductos (Herryman Munilla, 2005), también es posible emplear hongos filamentosos del género Rhizopus obteniéndose ácido láctico L (+) (Garcia et al., 2010) donde la producción y rendimiento del ácido láctico depende del tipo de m.o., el pH, la temperatura, presión, humedad, fuente de carbono, fuente de nitrógeno, etc. (Isabel & Carrera, 2019).

Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas del Ácido láctico

	ÁCIDO LÁCTICO D
Fórmula	C ₃ H ₅ O ₃
Peso molecular	90,08 g/mol
Punto de fusión	18 °C
Punto de ebullición	122 °C
Viscosidad	40,33 mNsm ⁻²

Densidad	1,249 g/ml
Índice de refracción	14,414
PKa	3.86
Solubilidad	Agua, etanol, éter. (Disolventes polares)

4.5. Colofonia (Brea)

Las resinas son sustancias poliméricas de consistencia pastosa y sólida que surgen de secreciones que presentan los árboles del género *Pinus* principalmente de tipo conífera, se sintetizan en células del parénquima de la albura, concentrándose en los canales resiníferos, en la corteza o patológicamente a causa de heridas. Este tipo de exudado funge como sistema de protección frente a microorganismos e insectos.

Mientras permanece en el árbol como exudado se le conoce como miera, ya purificada es nombrada oleoresina, ésta presenta dos componentes: uno en estado sólido que representa la fracción ácida (colofonia) compuesto por terpenos y el líquido que es la fracción volátil que contiene monoterpenos y sesquiterpenos, (aguarrás-trementina), esta última, mayoritariamente formada por el α -pineno, careno, canfeno, y p-cimeno (Hernandez & Vanegas, 2001)

El término colofonia deriva del griego antiguo, de la región costera de Asia menor (Minuchin, 2003). La colofonia es uno de los recursos naturales renovables y sustentables más importantes, se puede clasificar en 3 categorías en a base a la manera de obtención: (Aís, 2000). 1. La resina que surge a partir de las incisiones que surgen del árbol vivo es la denominada “colofonia de miera o trementina” (Gum Rosin).

2. La que es obtenida de los tocones viejos de los pinos o de los residuos de los aserraderos usando disolventes orgánicos para extraerla, “colofonia de madera” (Wood Rosin).

3. La que se recupera a partir del proceso de Kraft (destilación del licor negro) en la industria papelera a partir del aceite del aceite de resina, “colofonia de Tall Oil” (Tall Oil Rosin)

La colofonia resina natural, denominada rosin, es un sólido cristalino y frágil, insoluble en agua pero soluble en solventes orgánicos como esteres éteres hidrocarburos alifáticos y

aromáticos (alcohol, éter etílico, el benceno, el tolueno, o el sulfuro de hidrogeno)(Minuchin, 2003), con tonalidades amarillentas o de color pardo, siendo determinante el color lo que precisa la calidad y el costo (amarillo-marrón), con una temperatura de transición vítrea a 30 °C con peso molecular promedio de 300 g/mol. Debido a la rigidez y acidez que presenta tiene múltiples aplicaciones entre ellas funcionar como adhesivo, material aislante, revestimiento de superficies, entre otras con punto de fusión de 71 y 95 °C y con un punto de reblandecimiento de 70 y 80 °C.(García, 2019)

Está compuesta principalmente por ácidos de resina $C_{19}H_{29}COOH$ (90%) que son ácidos de estructura apolar multicíclica, monocarboxílicos hidrofenantrénicos y con doble insaturación y un 10 % de sustancias insaponificables, ácidos grasos y compuestos con azufre.(García, 2019). Los ácidos resinóicos están representados por el ácido abietico, levopimarico, neoabietico, palústrico, dihidroabietico, tetrahidroabietico, dextropimarico e isodextropimarico, (Pérez et al., 2005) en una variedad de isómeros. De acuerdo a su estructura química existen dos tipos de ácidos resinóicos los de tipo abietano y pimarano que se diferencian por diferentes radicales que poseen en la posición 7, por ejemplo, los del tipo abietano, poseen un grupo isopropílico mientras que los pimaranos contienen grupos vinilo y metilo.(Aís, 2000), por efecto del calor los ácidos de tipo abietico se isomerizan produciendo una mezcla en equilibrio donde predomina el ácido abietico produciendo ácidos deshidro y dihidro abieticos(Aís, 2000), también por el doble enlace se produce oxidación a causa del oxígeno atmosférico. En mayor porcentaje de la totalidad de los ácidos se encuentra el ác. abietico contiene sus dobles enlaces en los carbonos 7 y 8, siendo un compuesto de alta disponibilidad, económico y de pureza enantiomérica se emplea en síntesis específica.

La colofonia puede ser más estable mediante una modificación en su estructura, someténdola a tratamientos químicos de hidrogenación, desproporción o polimerización, lo cual ayuda a una mejora en cuanto a sus propiedades químicas. La reactividad de la colofonia es dual dada por sus grupos funcionales $COOH$ y su sistema de diofenelidad. (Hernandez & Vanegas, 2001) Por el ácido carboxílico pueden surgir reacciones de aminas para la síntesis de amidas, de esterificación, reducción de alcoholes, descarboxilación, o formación de sales, por los dobles enlaces pueden ocurrir reacciones típicas de los dienos: isomerización, oxidación, hidrogenación, dehidrogenación, desproporción, polimerización, y ozonólisis, entre otras

(Enrique et al., 2015). La presencia de grupos carboxilos en su estructura les confiere diversas aplicaciones ya que pueden tener actuar como detergentes al reaccionar con cationes o como agentes emulsionantes si los cationes son elementos alcalinos igualmente al poseer ácidos libres son reactivos para la síntesis de resinas modificadas por esterificación a partir de colofonia.

Tabla 2. Propiedades fisicoquímicas del Ácido Abiético de colofonia.

	ÁCIDO ABIÉTICO
Fórmula	C ₂₀ H ₃₀ O ₂
Peso molecular	302.45 g/mol
Punto de fusión	-133 °C
Punto de ebullición	166 °C
Viscosidad	0.559 poises a 160 °C / 0.133 poises a 190 °C. (Viscosidad de colofonia: 858.71 c.p.s.)
Densidad	1.07 g/cm ³
Índice de refracción	1.4800
PKa	+4.6/pK1:7.62 (25°C)
Solubilidad	Alcoholes, acetona, éteres, solventes apolares, xileno, tolueno

4.6. Cinética de la reacción de esterificación

La cinética química se encarga del estudio de la velocidad a la cual tienen lugar las reacciones químicas, los factores que influyen en ésta, y el mecanismo de cómo se consumen los reactantes.

El proceso de esterificación se produce gracias a la reacción que sucede entre el ácido abiético y el ácido láctico produciendo 1 mol de éster más 1 mol de agua como se muestra en la tabla 3.

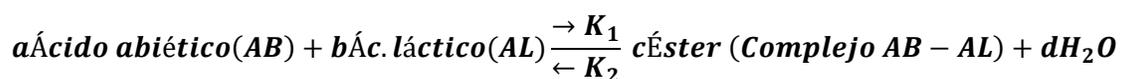


Fig.4. Reacción de esterificación entre el ácido abiético y el ácido láctico

Donde: AB=ácido abiético

AL= ácido láctico

E= Complejo AB-AL (Éster)

Ag=Agua (H₂O)

Se ha supuesto que los coeficientes estequiométricos son la unidad y las concentraciones iniciales de los productos E y H₂O son cero tal como se muestra en la tabla 3.

Tabla. 3. Avance de la reacción en el equilibrio

	AB	AL	AB-AL	H ₂ O	Velocidad
Inicio (t=0)	(AB) ₀	(AL) ₀	0	0	V ₀ = K ₁ (AB) ₀
Cambio	X	X	X	X	
Final (t=t)	(AB) ₀ - X	(AL) ₀ -X	X	X	V=K ₁ .(AB)-K ₂ (AL)
Equilibrio	(AB) ₀ -X _e	(Al) ₀ -X _e	X _e	X _e	0=V=K ₁ (AB) _e -K ₂ (AL) _e

Donde de acuerdo al modelo Cinético propuesto se considera que el orden de reacción para el ácido abiético es de orden 1 respecto al alcohol (ácido láctico) e igualmente es de orden 1 del ácido láctico respecto al ácido (ácido abiético).

4.6.1. Velocidad de reacción

Es el cambio de la concentración de reactantes o productos en función del tiempo, depende de la composición y temperatura de la mezcla reaccionante. Si la especie es un reactivo (R), la concentración aumenta a diferencia del producto (P), la cual, disminuye con el tiempo. La rapidez depende de la concentración de los reactantes por tanto durante el avance de reacción su valor se modifica. Debido a que la concentración no es constante se expresa como la derivada de la concentración respecto al tiempo dividida por el coeficiente estequiométrico y precedida por un signo negativo o positivo para que el valor sea positivo. Dada la siguiente reacción:

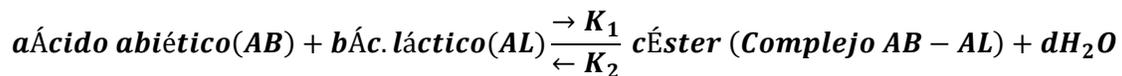


La rapidez podemos definirla como:

$$r = -\frac{1}{a} \frac{d(A)}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d(B)}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d(C)}{dt}$$

Una reacción ocurre por el número de colisiones entre moléculas, por tanto, los factores que afectan la velocidad de reacción, son la concentración, temperatura, catalizadores, naturaleza de los reactantes, presión, superficie de contacto.

Teniendo en cuenta que la reacción es reversible y de segundo orden (no equimolar) tenemos que:



Donde K_1 es la constante de velocidad directa y K_2 es la constante de velocidad inversa, representando k_1 y k_2 enfrentadas cada una corresponden a un orden de reacción y la velocidad neta será la diferencia entre ambas.

$$r_1 = K_1(AB)^\alpha(AL)^\beta \quad \text{y} \quad r_2 = K_2(E)^m(A_g)^n$$

$$r = r_1 - r_2 = \frac{1}{r_A} \frac{d[A]}{dt} = k_1(AB)^\alpha(AL)^\beta - k_2(E)^m(A_g)^n$$

En el equilibrio se igualan las velocidades r_1 y r_2 y la velocidad neta de transformación es igual a 0. Tendremos:

$$r = 0 = k_1(AB)_{eq}^\alpha(AL)_{eq}^\beta - k_2(E)_{eq}^m(A_g)_{eq}^n = \frac{k_1}{k_2} = Kc$$

Donde Kc la letra c como subíndice indica concentración, dado que la constante de equilibrio se expresa en moles/L describiendo las concentraciones molares.

Dicha ecuación refleja la relación entre la constante de equilibrio y la constante de velocidad, cada una de las reacciones (directa e inversa) cumple con lo establecido en la ecuación de Arrhenius.

$$k_1 = A_1 e^{-\frac{E.a.1}{RT}} \quad \text{y} \quad k_2 = A_2 e^{-\frac{E.a.2}{RT}}$$

Donde E_{a1} Y E_{a2} son las energías de activación directa e inversa:

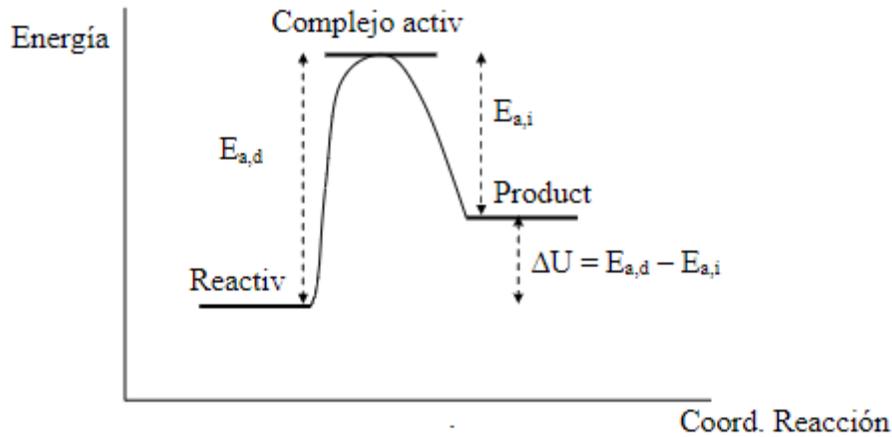


Fig.5. Energías de activación directa e inversa.

Para la reacción de esterificación en estudio, la ecuación de velocidad queda expresada del siguiente modo:

$$-ra = -dC_{AB} = K_1 \cdot C_{AB} \cdot C_{AL} - K_2 \cdot C_E \cdot C_{Ag} \quad \mathbf{Ec. 1}$$

La reacción es estequiométrica dada la relación de coeficientes estequiométricos, por lo que:

$$M_B = \frac{C_{AL}}{C_{AB0}} = \frac{a}{b}$$

Los productos de la reacción no se alimentan, por tanto, $C_{E0} = C_{H2O} = 0$, considerando que existe un exceso de ácido láctico, se toma en cuenta el reactivo limitante: ácido abiético.

$$-r_A = 0 = K_1 \cdot C_{AB} \cdot C_{AL} - K_2 \cdot C_E \cdot C_{Ag} \quad \mathbf{Ec.2}$$

De acuerdo a la tabla 3, se establece lo siguiente:

$$v = -\frac{d(AB)}{dt} = k_1(AB) - k_2(E)(A_g) \rightarrow \frac{dx}{dt} = k_1[(AB)_0 - X] - k_2X^2$$

En el equilibrio $dx/dt = 0$; se puede decir que

$$0 = k_1\{(AB)_0 - X_e\} - k_2X_e^2 \quad \mathbf{Ec.3}$$

y obtenemos:

$$k_2 = \frac{k_1(AB)_0 - X_e}{X_e^2} \quad \text{Ec. 4}$$

Reorganizando términos tenemos:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_1(AB)_0 - X_e}{X_e^2} (X_e - X) \frac{AB_0 X_e}{AB_0 - X_e} + X \quad \text{ó} \quad \frac{dx}{dt} = K_1 \{ (AB)_0 - X \} - \frac{k_1(AB)_0 - X_e}{X_e^2}$$

Aplicando el Método Integral, separando variables, integrando y linealizando se obtiene una ecuación en forma de línea recta

$$\ln \left(\frac{X_{Ae} + X_A(1 - 2X_{Ae})}{X_{Ae} - X_A} \right) = m_{X_{Ae}} \cdot t \quad \text{Ec. 5}$$

Donde:

$$y = \ln \left(\frac{X_{Ae} + X_A(1 - 2X_{Ae})}{X_{Ae} - X_A} \right) \quad \text{Ec. 6}$$

$$m = m_{X_{Ae}} = \frac{2 \cdot K_1 \cdot C_{AB0} \cdot 1 - X_{Ae}}{X_{Ae}} \quad \text{Ec. 7}$$

$$x = t$$

Donde, al graficar tiempo vs $y = \ln \left(\frac{X_{Ae} + X_A(1 - 2X_{Ae})}{X_{Ae} - X_A} \right)$, se obtiene la pendiente que será útil para sustituir en la ecuación 8, para obtener la constante cinética K_1 .

$$m = m_{X_{Ae}} = \frac{2 \cdot K_1 \cdot C_{AB0} \cdot 1 - X_{Ae}}{X_{Ae}} = \frac{2 \cdot k_1 \cdot C_{AB0} \cdot 1 - X_{Ae}}{X_{Ae}}$$

$$K_1 = \frac{m \cdot X_{Ae}}{2 \cdot C_{AB0} \cdot (1 - X_{Ae})} \quad \text{Ec. 8}$$

$$k_2 = \frac{k_1}{K_{eq}}$$

4.6.2. Ecuación de velocidad

Es la dependencia de la concentración de los reactivos frente a la velocidad

$$r = k(AB)^\alpha (AL)^\beta$$

Los exponentes son el orden parcial con respecto a cada reactivo y la suma de estos es el orden de reacción global.

La ecuación de velocidad se determina como sigue:

$$-r_A = -dC_{AB} = K_1 \cdot C_{AB} \cdot C_{AL} - K_2 \cdot C_E \cdot C_{Ag} \quad \text{Ec.9}$$

$$-r_A = -dC_{AB} = K_1 \cdot C_{AB} \cdot C_{AL} - K_2 \cdot C_E \cdot C_{Ag}$$

4.6.3. Equilibrio químico

En las reacciones reversibles el grado de avance de la reacción se encuentra limitado debido a que no todos los reactivos se transforman en productos, y se producen a medida que avanza la reacción directa, regenerados con una proporción considerable en la reacción inversa de forma natural tienden a alcanzar transcurrido cierto tiempo, un equilibrio dinámico, (sin variar la temperatura), donde las concentraciones entre reactivos y productos mantienen una relación numérica constante, y la velocidad de reacción directa e inversa se mantiene constante, pero no igual, la velocidad global es cero.

$$r_A = k_1(A)_{eq} - K_2(B)_{eq} = 0$$

Como se mencionó el equilibrio es dinámico porque las velocidades se igualan tanto del proceso directo como inverso.

$$k_1(A)_{eq} = k_2(B)_{eq} = \frac{(B)_{eq}}{(A)_{eq}} = \frac{k_1}{k_2} = K_c$$

Así el valor de K_c la constante de equilibrio ayuda a predecir si una reacción tiende a los reactivos o a los productos en el equilibrio o si esta, alcanza o no el estado de equilibrio.

- Cuando K_c es muy grande, ~ 1000 o más, las especies de producto presentes en el equilibrio predominan.
- Cuando K_c es muy pequeña, ~ 0.001 o menos, se encuentran mayoritariamente, especies de reactivo presentes en el equilibrio.
- Y si K_c está entre 0.001 y 1000 , tendremos una concentración equilibrada tanto de las especies de productos como de reactivos en el equilibrio.

En este tipo de reacciones “reversibles” el rendimiento se ve notoriamente disminuido ya que no todos los reactivos se transforman por completo en productos, para esto se necesitan conocer los parámetros que nos ayuden a progresar la reacción para que el rendimiento sea significativo.

Para la reacción en estudio, en el equilibrio:

$$-r_A = -dC_{AB} = K_1 \cdot C_{AB} \cdot C_{AL} - K_2 \cdot C_E \cdot C_{Ag}$$

Por gran exceso de AL se tiene:

$$-r_A = 0 = K_1 \cdot C_{AB} - K_2 \cdot C_E \cdot C_{Ag}$$

La constante de equilibrio se puede determinar como sigue:

$$K_{eq} = \frac{r_e}{a^2(1-X_{Ae})^2} = \frac{k_1}{k_2} \quad \text{Ec. 10}$$

En términos de la conversión en fase líquida:

$$C_{AB} = C_{AB0}(1 - X_A)$$

Despejando:

$$X_A = 1 - \frac{C_{AB}}{C_{AB0}} \quad \text{Ec. 11}$$

En el equilibrio:

$$-r_A = 0 = K_1 \cdot C_{AB} \cdot C_{AL} - K_2 \cdot C_E \cdot C_{Ag}$$

En términos de conversión se tiene que:

$$C_{AB} = C_{AB0}(1 - X_A)$$

$$C_{AL} = C_{AB0} \left(M_B - \frac{b}{a} \cdot X_A \right) = C_{AB0}(1 - X_A)$$

$$C_E = C_{AB0} \left(M_E - \frac{ce}{a} \cdot X_A \right) = C_{AB0}(1 - X_A)$$

$$C_{Ag} = C_{AB0} \left(M_{AG} - \frac{d}{a} \cdot X_A \right) = C_{AB0}(1 - X_A)$$

Sustituyendo:

$$-r_A = k_1 \cdot C_{AB0}^2 \cdot (1 - X_A)^2 - k_2 C_{AB0}^2 \cdot X_A^2$$

En el equilibrio:

$$-r_A = 0 = k_1 \cdot C_{AB0}^2 \cdot (1 - X_{Ae})^2 - k_2 C_{AB0}^2 \cdot X_{Ae}^2$$

La constante de equilibrio se define como el cociente de las constantes de velocidad del proceso directo como inverso:

$$Keq = \frac{k_1}{k_2} = \frac{X_{Ae}^2}{(1 - X_{Ae})^2} \quad \text{Ec.12}$$

4.6.4. Efecto de la temperatura sobre la velocidad de reacción.

La velocidad es proporcional con la temperatura debido al aumento de la energía cinética de las moléculas ocasionando un mayor número de colisiones entre ellas (la frecuencia de éstas depende del producto de la concentración de los reactivos), siendo más moléculas las que superan la energía de activación. La K de velocidad de esterificación es dependiente de la temperatura dicho comportamiento se establece en la Ec. De Arrhenius (aumenta exponencialmente con la temperatura).

$$k = A \cdot e^{\frac{-Ea}{RT}} \quad \text{Ec.13}$$

Para igualar a la Ecuación de una línea recta se obtienen los logaritmos neperianos en ambos miembros de la ecuación:

$$\ln k = \ln A - \frac{Ea}{RT} \quad \text{Ec.14}$$

Donde:

k es la constante de velocidad

A es el factor frecuencia y representa el número de colisiones

E_a es la energía de activación, J/mol.

R es la constante de los gases ideales, 8.314 J/mol K

Se le llama energía de activación a la energía necesaria para permitir que el choque entre moléculas sea eficaz con una orientación adecuada, y la reacción tenga lugar, siendo la temperatura constante, mayor es la energía de activación, y menores los choques eficaces.

Representando gráficamente $\ln K$ frente al inverso de la temperatura puede obtenerse la pendiente ($-E_a/R$) y la ordenada en el origen ($\ln A$) este último valor nos permite determinar el factor de frecuencia.

4.7. Técnicas de caracterización.

4.7.1. Pruebas de Solubilidad

Las pruebas de solubilidad son útiles porque proporcionan la identidad de una sustancia, ya que están directamente relacionadas con la estructura química e interacciones de las especies involucradas. El término solubilidad nos refiere a la cantidad máxima de un soluto que a cierta temperatura disuelve en un solvente, en este momento las partículas del solvente quedan al azar y se encuentran rodeadas por moléculas del solvente (solvatación), formando un sistema homogéneo, fenómeno que depende de la compensación entre las fuerzas de repulsión y atracción intermoleculares: Van der Waals, debidas a la distorsión de nubes electrónicas, interacciones dipolo-dipolo en las que los puentes de hidrógeno son un caso especial y las interacciones ion-dipolo.

Factores que afectan la solubilidad: Estos factores son: superficie de contacto, agitación, temperatura y presión.

Superficie de contacto: Con el aumento de superficie de contacto del soluto con el solvente se genera una mayor solubilidad.

Agitación: Las partículas del soluto en difusión con el solvente pueden generar una masa compacta que dificulta la disolución por lo que al recurrir a la agitación, el proceso se favorece.

Temperatura: al aumentar las vibraciones de las moléculas, iones, estos fácilmente pueden difundirse y alejarse de la superficie del sólido para una mejor disolución e interacción con el solvente, en un tiempo menor.

Presión: Este factor ocurre sólo para aumentar la solubilidad de gases en un líquido, que es directamente proporcional a la presión.

4.7.2. Volumetría ácido-base. Índice de acidez. ASTM D 465-92

Es el análisis de valoración útil para medir la cantidad de ácido que queda sin esterificar, siguiendo el procedimiento establecido en la norma ASTM D 465-92. Representa la neutralización que resulta entre el número de mg gastados de KOH para reaccionar con 1 gr de muestra. El número de ácido en este estudio nos indica el número de miliequivalentes de ácido abiético presentes en 1 gr. de muestra.

4.7.3. Determinación de PH

El pH es un índice numérico que se emplea para expresar el grado de acidez de una solución. Por definición el Ph de una solución es el negativo del logaritmo (log) de la concentración de iones hidrogeno (H⁺).

4.7.4. Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier FT-IR

La espectroscopia de infrarrojos (IR) es una poderosa técnica analítica (cuantitativa y cualitativa) no destructiva de interés en química orgánica ya que permite dilucidar la una evaluación estructural de los compuestos químicos incrementando la amplitud de la vibración los enlaces en la molécula, mediante la identificación de sus grupos funcionales, mediante la absorción de radiación a diferentes longitudes de onda detectados por la reflexión transmitida por parte de la muestra.

Este tipo de espectroscopía permite identificar enlaces químicos en diferentes regiones del espectro IR, desde el infrarrojo cercano (NIR), hasta el infrarrojo medio (MIR) y el infrarrojo lejano.

La región del infrarrojo es una porción del espectro que tiene longitudes de onda mayores al espectro visible, la zona del espectro con mayor riqueza de información y, por lo tanto, muy deseable para el análisis e identificación de compuestos.

La absorción en el infrarrojo de una molécula es una característica única de dicha sustancia y se produce cuando un fotón infrarrojo de con cierta frecuencia de vibración interactúa con un enlace molecular de igual frecuencia produciendo un intercambio de energía (absorción) y generando una banda en el espectro.

V. OBJETIVOS

5.1. Objetivo general

Estudiar la cinética del proceso de esterificación a una temperatura de 90 y 105 °C y la estructura química de un éster sintetizado a partir de la reacción entre el ácido abiético y el ácido láctico.

5.2 Objetivos específicos

5.2.1. Determinar los valores de la constante de equilibrio K_{eq} de la esterificación del ácido abiético con el ácido láctico por efecto de la temperatura, para establecer la dirección de la reacción.

5.2.2. Conocer los valores de concentración en el equilibrio X_e del producto, la constante de velocidad de la reacción K_1 y K_2 de la esterificación del ácido abiético con el ácido láctico por efecto de la temperatura.

5.2.3. Calcular la energía de activación E_a en la reacción de esterificación del ácido abiético con el ácido láctico por efecto de la temperatura.

5.2.4. Determinar los grupos funcionales del producto obtenido de la esterificación del ácido abiético con el ácido láctico por efecto de la temperatura, a partir de un análisis por FTIR.

Alcance:

A través del estudio de la termodinámica de las moléculas, los resultados de este trabajo exponen la viabilidad de la reacción de esterificación a baja temperatura del ácido abiético con el ácido láctico.

VI. HIPÓTESIS

Se pretende influir en la baja reactividad del ácido abiético y minimizar el efecto del impedimento estérico que presenta el grupo carboxilo, mediante una catálisis ácida que funcione para promover su actividad electrofílica y tenga efecto la reacción siendo más factible la esterificación con el grupo hidroxilo del ácido láctico, generando el máximo de rendimiento del éster AB-AL al 65 %.

VII. DESARROLLO EXPERIMENTAL.

Para el progreso y análisis de este estudio: obtención del éster, se realizó un montaje que conlleve los procesos de destilación y al mismo tiempo la obtención del producto, utilizando la metodología convencional que consta en dos etapas: la primera es hacer reaccionar los dos ácidos junto con los catalizadores, y la segunda es la purificación del producto de reacción.

7.1. Materiales y métodos

7.1.1. Reactivos:

Ácido abiético: Grado técnico 75 %, $C_{20}H_{30}O_2$. Peso molecular 302.45 gr/mol es una resina ácida, y es el principal agente irritante del pino. Sólido (polvo cristalino) Color amarillo blanquecino. Punto de fusión/punto de congelación 164 - 175 °C. Punto inicial de ebullición e intervalo de ebullición 250 °C. Viscosidad de ácido abiético: 0.559 poises a 160 °C /0.133 poises a 190 °C. Viscosidad de colofonia: 858.71 c.p.s. Densidad 1.07 g/cm³. Índice de refracción 1.4800. PKa +-4.6/pK1:7.62 (25°C). Solubilidad Alcoholes, acetona, éteres, solventes apolares, xileno, tolueno.

Ácido Láctico D: Peso molecular 302.45 gr/mol. Líquido siruposo, incoloro o ligeramente amarillento, inodoro o con ligero olor no desagradable. Higroscópico. Es normalmente un racémico (ácido RS láctico), donde el (+)-(S)-isómero puede predominar. Contiene una mezcla de ácido 2-hidroxipropiónico y sus productos de condensación, tales como ácido lactoilláctico y ácidos poliacéticos, y agua. El equilibrio entre ácido láctico y ácidos poliacéticos depende de la concentración y temperatura Densidad: 1,200- 1,210 g/ml. Índice de refracción: > 1,4226. Punto de fusión: 17 °C. Punto de ebullición: 122 °C. Punto de inflamación: > 110°C. Solubilidad Agua, etanol, éter, cloroformo.

7.1.2. Disolventes

Etanol (C₂H₅OH). Peso molecular 46.07 g/mol. Es un líquido incoloro e inflamable con un punto de ebullición de 78.4 °C, punto de fusión 114 °C, punto de inflamabilidad 13 °C, densidad 0.78 g/cm³.

Tolueno (C₇H₈). Peso molecular 92.13 g/mol. Líquido incoloro, aroma característico, poco soluble en agua, miscible con éter, acetona, etanol, cloroformo. Temperatura de ebullición 110 °C, densidad 0.86 g/cm³ a 25 °C.

Metanol (CH₃OH). Peso molecular 32 g/mol. Líquido incoloro, aroma característico, soluble en agua, acetona, etanol, benceno, cloroformo y éter. Temperatura de ebullición 64.5 °C, densidad 1.10 g/cm³

7.1.3. Catalizadores

Ácido Sulfúrico (H₂SO₄) Masa molar 98,07 g/mol. Líquido aceitoso incoloro, corrosivo, higroscópico. Densidad: 1,83 g/cm³. Punto de ebullición: 337 °C. Punto de fusión: 10 °C. Viscosidad a 25 °C-21. Solubilidad en agua y alcohol etílico

Ácido paratoluensulfónico: C₇H₈O₃S Masa molar: 172,2 g/mol. sólido blanco. Densidad: 1,24 g/cm³. Punto de ebullición: 140 °C. Punto de fusión: 38 °C. Solubilidad en agua, alcoholes, y otros disolventes polares.

7.1.4. Agente valorante

Hidróxido de potasio al 0.1 N (KOH). Peso molecular de 56.11 g/mol. Son hojuelas blancas, es higroscópico (absorbe agua de la atmósfera), punto de fusión 360 °C, densidad 2.04 g/cm³.

7.1.5. Indicador

Fenolftaleína (C₂₀H₁₄O₄). Peso molecular 318.32 g/mol. Es un indicador de pH que en disoluciones acidas permanece incoloro, en presencia de disoluciones básicas toma un color rosado. Es un polvo blanco con densidad de 1.27 g/cm³, punto de fusión 258 °C

7.1.6. Estándar

Biftalato de potasio ($C_8H_5KO_4$). Peso molecular 204.22 g/mol. Es sólido, estable al aire y soluble en agua con densidad de 1.64 g/cm³.

7.2. Materiales

Bureta de 150 ml

5 Matraz Erlenmeyer

4 Soportes Universales

1 Termómetro

1 Probeta graduada de 50 ml

5 Pipetas Pasteur

7.3. Equipo e Instalación experimental para la esterificación (Destilación Dean- Stark)

a) Equipo experimental con agitador mecánico: este tipo de reactor de vidrio consta de 3 entradas, la primera, funciona como indicador de temperatura, una segunda entrada se acopla, con la trampa de destilación misma que funciona de conector con el refrigerante de enfriamiento de vidrio, el mezclado será promovido por una agitación mecánica con medidor de unidades de frecuencia (r.p.m.), adaptado de manera lineal al reactor en una tercera entrada, el sistema consta de una plancha de calentamiento con un modo de regulación de temperatura, 90°C.

b) Equipo experimental con agitador magnético: Este sistema de manera general es un montaje a reflujo, donde el reactor se encuentra conectado con una trampa de destilación, con entrada de indicador de temperatura, pero el mecanismo de mezclado se da por agitación magnética 80 r.p.m. regulada por la estufa de calentamiento.

7.4. Pruebas de solubilidad

Para definir experimentalmente la identidad de los reactivos (ác. abiético y ácido láctico) y optar por el solvente orgánico más idóneo para el proceso de esterificación, se determinó su grado de solvatación mediante pruebas de solubilidad en disolventes de mediana y baja polaridad

por tener reactivos inmiscibles y de cantidad reducida, se realizó el ensayo con los siguientes solventes:

Tabla 4. Tipos de solventes usados en las pruebas de solubilidad del AB Y AL

Disolvente	Índice de polaridad	Tipo de disolvente usado
Hexano	0.0	Solvente apolar aprótico
Tolueno	2.3	Solvente apolar aprótico
Etanol	5.2	Solvente polar prótico
Acetona	5.4	Solvente polar aprótico
Metanol	6.6	Solvente polar prótico

A seis tubos de ensaye se colocaron 0.1 gr de ácido abiético y a cada uno se le agregó 1 ml de cada solvente (Hexano, tolueno, acetona, etanol y metanol), se agitó vigorosamente, y en caso de no solubilizar en frío se procedió a calentar, se le dio el mismo tratamiento al segundo reactivo: ácido láctico.

7.5. Desarrollo experimental para el sistema reactor-destilación simple.

a) 1era. Etapa: El primer paso en el desarrollo de la experimentación es realizar y asegurar el montaje del sistema de destilación Dean Stark, estableciendo las siguientes condiciones de reacción para cada experimento:

Tabla 5. Condiciones de reacción establecidos para el Experimento 1 y Experimento 2

Condiciones de reacción	Experimento 1	Experimento 2
Volumen de Ácido abiético:	1.13 ml= 3 M	1.60 ml= 3.7 M
Volumen de Ácido láctico:	4.14 ml= 55.5 M	3.15 ml= 46.40 M
Peso del primer catalizador (ácido paratoluensulfónico):	0.5 gr	0.5 gr
Peso del segundo catalizador (H ₂ SO ₄):	1.5 ml	1.5 ml
Agitación:	200 r.p.m (mecánica)	90 r.p.m. (magnética)

Temperatura en el reactor:	90 °C	105 °C
Alicuota de la muestra reaccionante:	0.5 gr	0.0125 gr
Molaridad estandarizada del KOH:	0.1 N	0.1 N
Indicador ácido-base fenofaleína:	3 gotas	3 gotas

El procedimiento a seguir será el mismo para cada experimento, variando las condiciones, las cuales están señaladas anteriormente en la **tabla 5**.

Experimento 1

En un matraz de vidrio de tres bocas (reactor) tal como se indica en la figura 6, se añade 3 M de ácido abiético. Este ácido se calentó hasta alcanzar los 90 °C; a continuación, se añade 55.50 M de ácido láctico (previamente calentado a 90 °C para igualar la temperatura del reactor, siendo la relación real de la reacción de $0.0039/0.0555=0.071$ de AB:AL respectivamente trabajando con un exceso de ácido láctico. Inicialmente la temperatura desciende, pero se estabiliza a 90 °C (así se continua durante todo el proceso) en un plazo de 3-4 min, a una agitación constante de 200 rpm con agitador eléctrico. Los catalizadores se añaden enseguida, primero el ácido 0.5 gr paratoluensulfónico y posteriormente el 1.5 mL H₂SO₄.

Para seguir el transcurso de la reacción ácido abiético - ácido láctico, se valora el cambio de acidez y la formación del enlace éster. Así, cada 60 min se toman alícuotas de 0.5 gr con una pipeta Pasteur, para su caracterización mediante FTIR. La primera muestra se tomó a t=0, cuando los dos ácidos inician su contacto. La reacción y su medición es detenida cuando se presenta una intensa disminución de la acidez (por la formación de esteres) y esta se conserva. Así mismo, en el producto obtenido se evalúa la intensidad del grupo éster a través de un equipo FTIR.

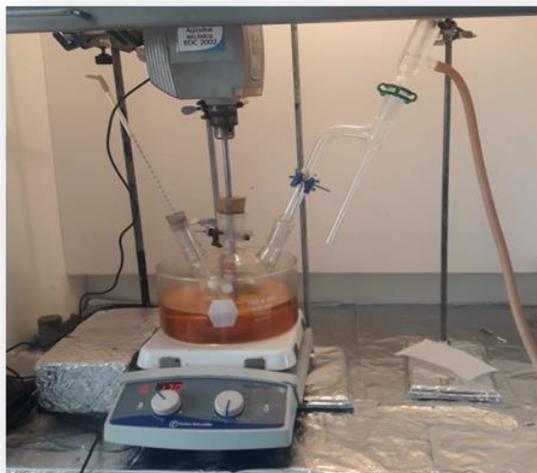


Fig. 6. Experimento 1. Equipo experimental de Dean Starck para esterificación adaptado con un agitador mecánico.

Experimento 2

En un matraz de vidrio de tres bocas con equipo de reflujo se añade 3.7 M de ácido abiético (siendo la relación molar real de la reacción de $0.0056/0.0421 = 0.1330$ mol que corresponde a AB:AL respectivamente, con exceso de ác. láctico). Este ácido se calentó hasta los $105\text{ }^{\circ}\text{C}$; a continuación, se añade 55.50 M de ácido láctico (precalentado a $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ igualando la temperatura del reactor, Inicialmente la temperatura desciende y se estabiliza a $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ (se mantiene durante todo el proceso) entre 3-4 min, con un agitador magnético a 90 rpm. Los catalizadores se añaden enseguida, primero el ácido 0.5 gr paratoluensulfónico y posteriormente el 1.5 ml H_2SO_4 .

Para seguir el transcurso de la reacción ácido abiético - ácido láctico, se valora el cambio de acidez y la formación del enlace éster. Así, cada 30 min se toman alícuotas de 0.125 gr con una pipeta Pasteur, estas son por duplicado, para valorar la acidez y la otra para su caracterización mediante FTIR. La primera muestra se tomó a $t=0$, cuando los dos ácidos inician su contacto, las siguientes muestras se tomaron a 2.5h, 3h, y 3.5h. La reacción y su medición es detenida cuando se presenta una intensa disminución de la acidez y esta se conserva, esto se generó después de 5h. El producto obtenido fueron dos fracciones: un complejo AB-AL y un destilado. Así mismo, en el producto obtenido y en el destilado se evalúa la intensidad del grupo éster a través de un equipo FTIR.



Fig.7 Experimento 2. Equipo experimental de Dean Starck para esterificación con agitador magnético.

b) Segunda etapa. El proceso de purificación se realizó mediante una neutralización con lavado con bicarbonato de sodio al 5% (masa/volumen) hasta mínima generación de CO_2 con el propósito de eliminar el ácido sin esterificar y el ácido sulfúrico, posteriormente se realizó un lavado con una porción de 20 ml de agua (eliminación de residuos de bicarbonato de sodio) y se sometió a deshidratar en la estufa a una temperatura de $100\text{ }^\circ\text{C}$.

7.6. Índice de acidez

El índice de acidez para los dos experimentos se determinó aplicando la norma referencia: **ASTM D465-92.**

Para el experimento 1, inicialmente Se prepararon dos soluciones: una correspondiente KOH 0.1 N y una neutra que contiene una mezcla de metanol y tolueno, relación de 30/70 %. Para proceder con la valoración, en un matraz Erlenmeyer se pesaron 0.5 gr de muestra, adicionando 25 ml de solvente neutro, se agregaron 3 gotas de fenoftaleína, para posteriormente titular con KOH 0.1 N con agitación a temperatura ambiente. Se procedió a titular primeramente la acidez de la mezcla: ácido abiético-ácido láctico sin catalizadores, tomando alícuotas cada hora durante el transcurso de la reacción a diferentes tiempos, empleando fenoftaleína como indicador hasta un cambio de tonalidad de naranja- negra, se registró el volumen gastado de KOH 0.1N para la neutralización, con este valor se determinan

los moles convertidos de éster, se detuvo la reacción cuando la concentración de ácido se vio notoriamente disminuida.

Para el experimento 2 se siguió el mismo procedimiento variando la cantidad de muestra a valorar siendo esta 0.125 gr, y utilizando 6.25 ml de solvente neutro, las soluciones se preparan del mismo modo de acuerdo a la Norma referida: agente valorante KOH 0.1 N, Fenolftaleína como indicador y solvente neutro, para disolver la muestra.

Para el cálculo del valor de acidez se determinó mediante la siguiente ecuación:

$$\text{Índice de acidez} = \frac{(\text{mls de KOH})(N)(56.11)}{\text{grs de muestra}} \quad \text{Ec. 15}$$

Asimismo, la cantidad o concentración de ácido en moles/L, presente en la muestra se determina mediante:

$$C_{AB} = \frac{V_{KOH} \text{ ml gastados} \times C_{KOH} \text{ Mol/L}}{\text{ml muestra utilizada}} \quad \text{Ec. 16}$$

La concentración de ácido en moles se calcula mediante:

$$\text{Equivalentes de ácido} = \frac{\text{Índice de acidez}(\text{ml de KOH gastados en la titulación})}{56.11} \quad \text{Ec.17}$$



a)



b)

Fig. 8. Valoración química del experimento 1 a) Muestra sin valorar y b) Muestra titulada en el tiempo 0 min.



a)



b)



c)

Fig.9. Valoración química del experimento 2. a) Muestra sin valorar. b) Muestra titulada a las 2h; y c) Muestra titulada a las 3.5 h.

7.7. Técnica de análisis, métodos estadísticos aplicados para la conversión de la información colectada en datos elaborados.

7.7.1. Avance de reacción

La muestra recolectada (0.5 gr a 90 °C y 0.125 a 105 °C) es evaluada mediante el proceso de esterificación utilizando KOH al 0.1 M como agente valorante, fenoftaleína como indicador del proceso de neutralización en donde con el volumen gastado del KOH se determina la concentración en moles de AB en producto (éster) durante un intervalo de tiempo, con esto se obtiene un análisis del avance de reacción del proceso. Así, cada 60 min se toman una alícuota de 0.5 gr con una pipeta Pasteur, para valorar la acidez.

$$X_{AB} = X = \frac{n_{AB0} - n}{n_{AB0}} \quad \text{Ec.18}$$

$$n_{ab0} = 1.0 \text{ mol}$$

Simplificando obtenemos:

$$X_{AB} = \frac{1 - n_{AB}}{1} = 1 - n_{AB} \quad \text{Ec.19}$$

Por titulación de la muestra se tiene la siguiente relación:

$$\text{Moles de AB} = \text{Moles de KOH}$$

$$(V \times M)_{AB,m} = (V \times M)_{KOH}$$

$$M_{AB} \frac{mol}{L} = \frac{(V \times M)_{KOH}}{V_m}$$

$$n_{AB}(mol) = \frac{(V \times M)_{KOH}}{v_m} \times V_{Total}(L) \quad \text{Ec.20}$$

Donde: V_m = volumen total de la muestra

$$V_t = V \text{ Total}$$

$$M_{KOH} = 0.1 \text{ mol/L}$$

Por tanto, la ecuación resultante indica los moles que quedan sin reaccionar del ácido abiético, la que ha podido reaccionar con el agente valorante, KOH 0.1 M.

Tabla.6. Cálculos matemáticos en el Experimento 1 y Experimento 2

Experimento 1		
Masa de ácido abiético=		1.2074 gr
Densidad del ácido abiético=		1.06 gr/cm ³
Vol del ácido abiético=		1.13 ml
Masa del ácido láctico=		5 gr
Densidad del ácido láctico=		1.206 gr/cm ³
Vol del ácido láctico=		4.14 ml
Vt=V _{Total} =		= 1.13 ml + 4.14 ml = 5.27 ml
Vt=V _{total} =		0.005 L
V _m = Volumen de la muestra =		0.5 ml
M _{KOH} =		0.1 mol/L
N: Normalidad de la solución de KOH =		0.1 N
V _{KOH} : mililitros de solución de KOH, gastados en la titulación de la muestra=		
Equivalentes de KOH:		56.11: equivalentes de KOH
Gramos de muestra=		0.5g
Nota	Fórmula	Sustitución
Moles AB sin reaccionar en el tiempo (t) por gasto de KOH	$n_{AB,t}(mol) = \frac{V_{KOH}(ml) \times 0.1 \left(\frac{mol}{L}\right)}{0.5 (ml)} \times 0.005 (L)$ $n_{AB,t}(mol) = 0.0005 \left(\frac{mol}{0.5 ml}\right) \times V_{KOH}(ml)$ $n_{AB,t}(mol) = 0.001 \left(\frac{mol}{mL}\right) \times V_{KOH}(mL)$ Ec.21a	$n_{AB,t}(mol) = 0.001 \left(\frac{mol}{mL}\right) \times 15.2(ml) = 0.0152$ $n_{AB,t}(mol) = 0.001 \left(\frac{mol}{mL}\right) \times 13.5(ml) = 0.0135$ $n_{AB,t}(mol) = 0.001 \left(\frac{mol}{mL}\right) \times 5.5(ml) = 0.0055$ $n_{AB,t}(mol) = 0.001 \left(\frac{mol}{mL}\right) \times 3.1(ml) = 0.0031$

		$n_{AB,t}(mol) = 0.001 \left(\frac{mol}{mL} \right) \times 2.5(ml) = 0.0025$
Moles convertidos en éster	$X_{AB} = \frac{1-n_{AB}}{1} = 1 - n_{AB} \quad \text{Ec.19}$	
Variación de conc. respecto al tiempo	$v = \frac{[AB]_{en\ t2} - [AB]_{en\ t1}}{t2 - t1} \quad \text{Ec. 3a}$ $v = \frac{[0.0152\ mol]_{a\ 60min} - [1\ mol]_{minuto}}{60 - 0\ min}$	$v = \frac{[0.0152\ mol]_{60min} - [1\ mol]_{min\ 0}}{60 - 0\ min}$ $= 0.016413 \frac{mol\ L}{min}$ $v = \frac{[0.0152\ mol]_{60min} - [0.0135\ mol]_{min\ 0}}{60 - 0\ min}$ $= 0.0000283 \frac{mol\ L}{min} v$ $= \frac{[0.0055\ mol]_{60min} - [0.0031\ mol]_{min\ 0}}{60 - 0\ min}$ $= 0.00004 \frac{mol\ L}{min}$ $v = \frac{[0.0031\ mol]_{60min} - [0.0025\ mol]_{min\ 0}}{60 - 0\ min}$ $= 0.0000167 \frac{mol\ L}{min}$
Conc. de ácido, AB	$Conc.\ \acute{a}cido = \frac{M_{KOH} \times V_{KOH}(ml)}{V_m} \quad \text{Ec. 16}$	$AB \left(\frac{mol}{ml} \right) = \frac{0.1\ M \times 15.2\ ml}{0.5\ ml} = 3.04 \frac{mol}{L} = 3.04\ M$ $AB \left(\frac{mol}{ml} \right) = \frac{0.1\ M \times 13.5\ ml}{0.5\ ml} = 2.7 \frac{mol}{L} = 2.70\ M$ $AB \left(\frac{mol}{ml} \right) = \frac{0.1\ M \times 5.5\ ml}{0.5\ ml} = 1.1 \frac{mol}{L} = 1.10\ M$

		$AB \left(\frac{mol}{ml} \right) = \frac{0.1 M \times 3.1 ml}{0.5 ml}$ $= 0.62 \frac{mol}{L} = 0.62 M$ $AB \left(\frac{mol}{ml} \right) = \frac{0.1 M \times 2.5 ml}{0.5 ml} = 0.5 \frac{mol}{L}$ $= 0.50 M$
	$y = \ln \left(\frac{X_{Ae} + X_A(1-2X_{Ae})}{X_{Ae} - X_A} \right)$	Ec. 6 $y = \ln \left(\frac{0.9975 + 0.9848(1-2(0.9975))}{0.9975 - 0.9848} \right) = 0.3359$ $y = \ln \left(\frac{0.9975 + 0.9865(1-2(0.9975))}{0.9975 - 0.9865} \right) = 0.3746$ $y = \ln \left(\frac{0.9975 + 0.9945(1-2(0.9975))}{0.9975 - 0.9945} \right) = 0.9808$ $y = \ln \left(\frac{0.9975 + 0.9969(1-2(0.9975))}{0.9975 - 0.9969} \right) = 2.2335$
Índice de acidez	$Ind. acidez = \frac{N \times 56.11 \times V_{KOH}}{g \text{ de muestra}}$	Ec. 5 $I. A = \frac{0.1 N \times 56.11 \times 15.2 ml}{0.5 g} = 170.575$ $I. A = \frac{0.1 N \times 56.11 \times 15.2 ml}{0.5 g} = 170.575$ $I. A = \frac{0.1 N \times 56.11 \times 13.5}{0.5 g} = 151.497$ $I. A = \frac{0.1 N \times 56.11 \times 5.5}{0.5 g} = 61.721$ $I. A = \frac{0.1 N \times 56.11 \times 3.1 ml}{0.5 g} = 34.788$ $I. A = \frac{0.1 N \times 56.11 \times 2.5 ml}{0.5 g} = 28.05$
Experimento 2		
Masa del ácido abiético=		1.70 gr
Densidad del ácido abiético=		1.06 gr/cm ³
Vol del ácido abiético=		1.60 ml
Masa del ácido láctico=		3.8 gr
Densidad del ácido láctico=		1.206 gr/cm ³

<p>Vol del ácido láctico= $V_t = V_{Total} =$ $V_t = V_{total} =$ $V_m =$ Volumen de la muestra = $M_{KOH} =$ N: Normalidad de la solución de KOH = V_{KOH}: mililitros de solución de KOH, gastados en la titulación de la muestra Equivalentes de KOH:</p>	<p>3.1509 ml = 1.60 ml + 3.1509 ml= 4.75ml 0.004 L 0.125 ml 0.1 mol/L 0.1 N 56.11 equivalentes de KOH</p>
<p>Moles AB sin reaccionar</p>	$n_{AB,t}(mol) = \frac{V_{KOH}(ml) \times 0.1 \left(\frac{mol}{L}\right)}{0.125 (ml)} \times 0.004 (L)$ $n_{AB,t}(mol) = 0.0004 \left(\frac{mol}{0.125 ml}\right) \times V_{KOH}(ml)$ $n_{AB,t}(mol) = 0.0032 \left(\frac{mol}{mL}\right) \times V_{KOH}(mL)$ <p>Ec. 21b</p> $n_{AB,t}(mol) = 0.0032 \left(\frac{mol}{mL}\right) \times 5.6(ml) = 0.01762$ $n_{AB,t}(mol) = 0.0032 \left(\frac{mol}{mL}\right) \times 8.3(ml) = 0.02656$ $n_{AB,t}(mol) = 0.0032 \left(\frac{mol}{mL}\right) \times 5.5(ml) = 0.0176$ $n_{AB,t}(mol) = 0.0032 \left(\frac{mol}{mL}\right) \times 4.8(ml) = 0.01536$ $n_{AB,t}(mol) = 0.0032 \left(\frac{mol}{mL}\right) \times 6.6(ml) = 0.02112$ $n_{AB,t}(mol) = 0.0032 \left(\frac{mol}{mL}\right) \times 6.9(ml) = 0.02208$ $n_{AB,t}(mol) = 0.0032 \left(\frac{mol}{mL}\right) \times 7.3(ml) = 0.02336$ $n_{AB,t}(mol) = 0.0032 \left(\frac{mol}{mL}\right) \times 6.2(ml) = 0.01984$ $n_{AB,t}(mol) = 0.0032 \left(\frac{mol}{mL}\right) \times 2.5(ml) = 0.00800$ $n_{AB,t}(mol) = 0.0032 \left(\frac{mol}{mL}\right) \times 1(ml) = 0.00320$
<p>Moles convertidos en éster</p>	$X_{AB} = \frac{1 - n_{AB}}{1} = 1 - n_{AB} \quad \text{Ec.19}$ $AB - AL (mol) = 1 - 0.01792 (mol) = 0.98208$ $AB - AL (mol) = 1 - 0.02656 (mol) = 0.98344$ $AB - AL (mol) = 1 - 0.0176 (mol) = 0.98240$ $AB - AL (mol) = 1 - 0.01536(mol) = 0.98464$

		$AB - AL (mol) = 1 - 0.02112 (mol)$ $= 0.97888$ $AB - AL (mol) = 1 - 0.02208 (mol)$ $= 0.97792$ $AB - AL (mol) = 1 - 0.02336 (mol)$ $= 0.97664$ $AB - AL (mol) = 1 - 0.01984 (mol)$ $= 0.98016$ $AB - AL (mol) = 1 - 0.00800 (mol)$ $= 0.99200$ $AB - AL (mol) = 1 - 0.00320 (mol)$ $= 0.9968$
Variación de conc. respecto al tiempo	$v = \frac{[AB]_{en\ t2} - [AB]_{en\ t1}}{t2 - t1}$ Ec.3b	$v = \frac{[0.01792\ mol]_{60min} - [1\ mol]_{min\ 0}}{30 - 0\ min}$ $= 0.03274$ $v = \frac{[0.01792\ mol]_{60min} - [0.02656\ mol]}{30 - 0\ min}$ $= 0.00029$ $v = \frac{[0.02656\ mol]_{60min} - [0.0176\ mol]_m}{30 - 0\ min}$ $= 0.00030$ $v = \frac{[0.0176\ mol]_{60min} - [0.01536\ mol]_m}{30 - 0\ min}$ $= 0.00007$ $v = \frac{[0.01536\ mol]_{60min} - [0.02112\ mol]}{30 - 0\ min}$ $= 0.00019$ $v = \frac{[0.02112\ mol]_{60min} - [0.02208\ mol]_r}{30 - 0\ min}$ $= 0.000032\ \frac{mol\ L}{min}$ $v = \frac{[0.02208\ mol]_{60min} - [0.02336\ mol]}{30 - 0\ min}$

		$= 0.0000426 \frac{\text{mol L}}{\text{min}}$ $v = \frac{[0.02336 \text{ mol}]_{60\text{min}} - [0.01984 \text{ mol}]_0}{30 - 0 \text{ min}}$ $= 0.00012$ $v = \frac{[0.01984 \text{ mol}]_{60\text{min}} - [0.00800 \text{ mol}]_0}{30 - 0 \text{ min}}$ $= 0.00039$ $v = \frac{[0.00800 \text{ mol}]_{60\text{min}} - [0.00320 \text{ mol}]_0}{30 - 0 \text{ min}}$ $= 0.00016$
Conc. de ácido	$\text{Conc. ácido} = \frac{M_{\text{KOH}} \times V_{\text{KOH}} (\text{ml})}{V_m} \text{Ec.16}$	$AB \left(\frac{\text{mol}}{\text{ml}} \right) = \frac{0.1 \text{ M} \times 3.2 \text{ ml}}{0.125 \text{ ml}}$ $= 2.56 \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 2.56 \text{ M}$ $AB \left(\frac{\text{mol}}{\text{ml}} \right) = \frac{0.1 \text{ M} \times 5.6 \text{ ml}}{0.125 \text{ ml}}$ $= 4.48 \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 4.48 \text{ M}$ $AB \left(\frac{\text{mol}}{\text{ml}} \right) = \frac{0.1 \text{ M} \times 8.3 \text{ ml}}{0.125 \text{ ml}}$ $= 6.64 \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 6.64 \text{ M}$ $AB \left(\frac{\text{mol}}{\text{ml}} \right) = \frac{0.1 \text{ M} \times 5.5 \text{ ml}}{0.125 \text{ ml}}$ $= 4.40 \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 4.40 \text{ M}$ $AB \left(\frac{\text{mol}}{\text{ml}} \right) = \frac{0.1 \text{ M} \times 4.8 \text{ ml}}{0.125 \text{ ml}}$ $= 3.84 \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 3.84 \text{ M}$ $AB \left(\frac{\text{mol}}{\text{ml}} \right) = \frac{0.1 \text{ M} \times 6.6 \text{ ml}}{0.125 \text{ ml}}$ $= 5.28 \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 5.28 \text{ M}$

		$AB \left(\frac{\text{mol}}{\text{ml}} \right) = \frac{0.1 M \times 6.9 \text{ ml}}{0.125 \text{ ml}}$ $= 5.52 \frac{\text{mol}}{L} = 5.52 M$ $AB \left(\frac{\text{mol}}{\text{ml}} \right) = \frac{0.1 M \times 7.3 \text{ ml}}{0.125 \text{ ml}}$ $= 5.84 \frac{\text{mol}}{L} = 5.84 M$ $AB \left(\frac{\text{mol}}{\text{ml}} \right) = \frac{0.1 M \times 6.2 \text{ ml}}{0.125 \text{ ml}}$ $= 4.96 \frac{\text{mol}}{L} = 4.96 M$ $AB \left(\frac{\text{mol}}{\text{ml}} \right) = \frac{0.1 M \times 2.5 \text{ ml}}{0.125 \text{ ml}}$ $= 2.00 \frac{\text{mol}}{L} = 2.00 M$ $AB \left(\frac{\text{mol}}{\text{ml}} \right) = \frac{0.1 M \times 1 \text{ ml}}{0.125 \text{ ml}} = 0.80 \frac{\text{mol}}{L}$ $= 0.80 M$
	$y = \ln \left(\frac{X_{Ae} + X_A(1 - 2X_{Ae})}{X_{Ae} - X_A} \right) \text{Ec. 6}$	$y = \ln \left(\frac{0.9968 + 0.98208(1 - 2(0.9968))}{0.9968 - 0.98208} \right)$ $= 0.3553$ $y = \ln \left(\frac{0.9968 + 0.97344(1 - 2(0.9968))}{0.9868 - 0.9734} \right)$ $= 0.2364$ $y = \ln \left(\frac{0.9968 + 0.98240(1 - 2(0.9968))}{0.9968 - 0.98240} \right)$ $= 0.3624$ $y = \ln \left(\frac{0.9968 + 0.98464(1 - 2(0.9968))}{0.9968 - 0.98464} \right)$ $= 0.4174$ $y = \ln \left(\frac{0.9968 + 0.97880(1 - 2(0.9968))}{0.9968 - 0.97880} \right)$ $= 0.3001$

		$y = \ln \left(\frac{0.9968 + 0.9779(1 - 2(0.9975))}{0.9968 - 0.9779} \right)$ $= 0.2856$ $y = \ln \left(\frac{0.9968 + 0.97664(1 - 2(0.9968))}{0.9868 - 0.97664} \right)$ $= 0.2704$ $y = \ln \left(\frac{0.9968 + 0.98016(1 - 2(0.9968))}{0.9968 - 0.98016} \right)$ $= 0.3202$ $= \ln \left(\frac{0.9968 + 0.99200(1 - 2(0.9968))}{0.9968 - 0.99200} \right) = 1.029$
Índice de acidez	$Ind. acidez = \frac{N \times 56.11 \times V_{KOH}}{g \text{ de muestra}} \text{ Ec. 15}$	$I.A = \frac{0.1 N \times 56.11 \times 3.2 ml}{0.125 g}$ $= 143.6416$ $I.A = \frac{0.1 N \times 56.11 \times 3.2 ml}{0.125 ml}$ $= 143.6416$ $I.A = \frac{0.1 N \times 56.11 \times 5.6}{0.125 g}$ $= 251.3728$ $I.A = \frac{0.1 N \times 56.11 \times 8.3}{0.125 g}$ $= 372.5704$ $I.A = \frac{0.1 N \times 56.11 \times 5.5 ml}{0.125 g}$ $= 246.884$ $I.A = \frac{0.1 N \times 56.11 \times 4.8 ml}{0.125 g}$ $= 215.4624$ $I.A = \frac{0.1 N \times 56.11 \times 6.6 ml}{0.125 ml}$ $= 296.2608$

		$I.A = \frac{0.1 N \times 56.11 \times 6.9}{0.125g}$ $= 309.7272$
		$I.A = \frac{0.1 N \times 56.11 \times 7.3}{0.125g}$ $= 327.6824$
		$I.A = \frac{0.1 N \times 56.11 \times 6.2 ml}{0.125g}$ $= 278.3056$
		$I.A = \frac{0.1 N \times 56.11 \times 2.5ml}{0.125g}$ $= 112.2200$
		$I.A = \frac{0.1 N \times 56.11 \times 1ml}{0.125g}$ $= 44.8880$

VIII. RESULTADOS Y DISCUSIONES

8.1 Solubilidad.

En la tabla 6 se muestran los resultados correspondientes al grado de solubilidad del ácido abiético y ácido láctico.

Tabla 7. Solubilidad del ácido abiético y ácido láctico

Disolvente	Ác. Ábiético	Ácido Láctico
Hexano	Insoluble	Soluble
Tolueno	Soluble	Soluble
THF	Soluble	Soluble
Etanol	Soluble por calentamiento	Soluble
Acetona	Soluble por calentamiento	Soluble
Metanol	Soluble	Soluble

De acuerdo a lo establecido por el método de esterificación Dean Starck, se procede a utilizar una mezcla azeotrópica de tolueno-etanol en una proporción 68/32% ya que favorece la eliminación de agua formada en tolueno a ebullición, donde el tolueno (densidad 0.865 gr/ml) retorna al matraz de reacción, debido a una diferencia en la densidad con el agua (densidad 0.998 gr/mol) queda por encima del agua.

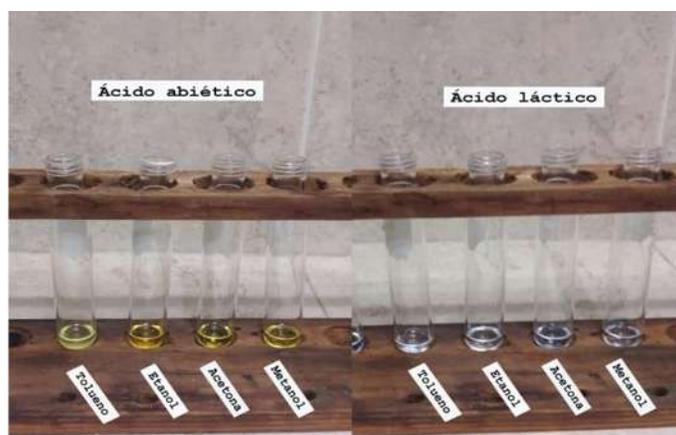


fig. 10. Solubilidad del Ácido abiético y Ácido Láctico

8.2 Síntesis de un éster a partir del ácido abiético y ácido láctico.

8.3. Cinética química

8.3.1. Avance de reacción

8.3.1.1. Experimento 1

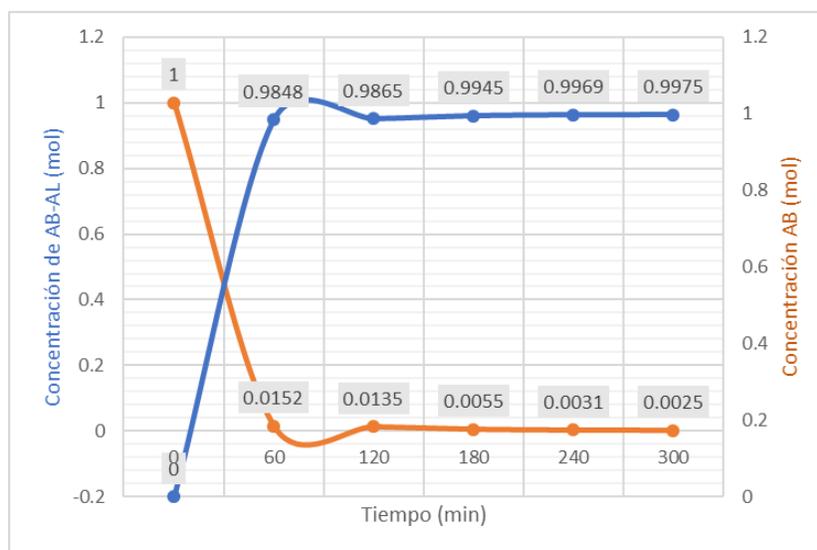
Experimento 1. Se realiza al reaccionar 1 M de ácido abiético con 1 M de ácido láctico (con 52.5 M en exceso) a una temperatura de 90 °C, para producir éster y agua, como se indica en la siguiente Figura; se considera que es una reacción de segundo orden (reversible).

Tomando 0.5 ml de muestra reaccionante, cada 60 minutos, transcurridas 5 horas, neutralizando el ácido presente por KOH 0.1 M Se obtuvieron los datos indicados en la Tabla 7.

Tabla. 8. Datos experimentales para la determinar las condiciones de equilibrio a 90 °C e Índice de acidez.

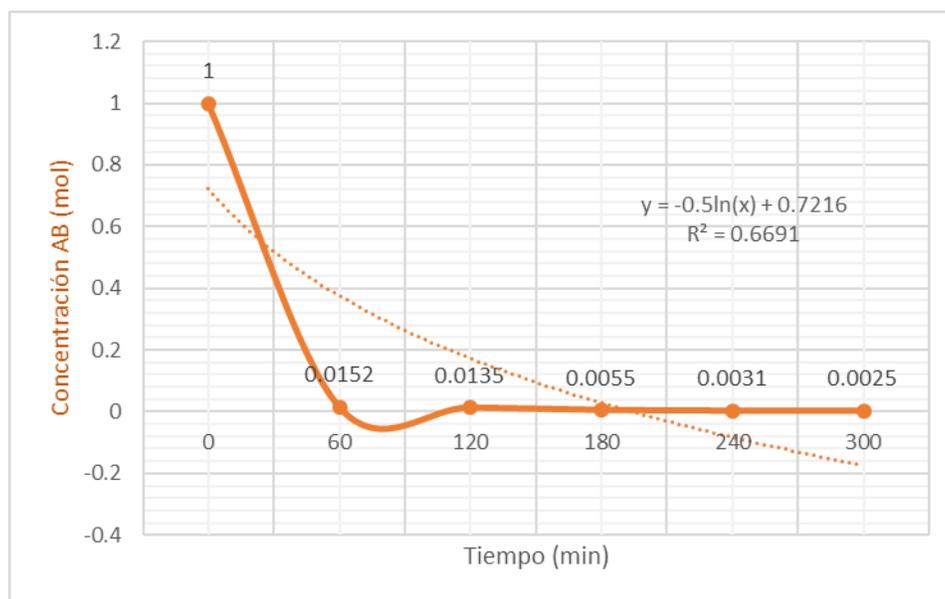
Tiempo (min)	Temperatura 90 °C						Índice de acidez.
	KOH (ml)	AB (mol) Ec. 21	AB-AL (mol) Ec.19	AB Veloc Media (mol L/min) Ec.3a	AB (mol/L) Ec. 16	$y = \ln \left(\frac{X_{Ae} + X_A(1 - 2X_{Ae})}{X_{Ae} - X_A} \right)$ Ec. 6	
0	0	1	0	-----	-----	0	0.000
60	15.2	0.0152	0.9848	0.01641	3.04	0.3359	170.575
120	13.5	0.0135	0.9865	0.00002	2.70	0.3746	151.497
180	5.5	0.0055	0.9945	0.00014	1.10	0.9808	61.721
240	3.1	0.0031	0.9969	0.00003	0.62	2.2345	34.788
300	2.5	0.0025	0.9975	0.00001	0.50	-----	28.055

De acuerdo a la concentración en moles obtenidos en relación al aumento de reactivos y a la disminución de productos respecto al tiempo podemos observar que el equilibrio resulta siendo $K > 1$, por tanto, se ve favorecido hacia el producto (éster de colofonia) en un intervalo de tiempo corto, tomando en cuenta el pka de los dos ácidos, AL (3.80) y H₂O (16), en la reacción. La magnitud de la constante de equilibrio calculada por la ecuación 10, resulta un valor de $K_{eq90} = 160,484.87$, siendo la concentración en equilibrio $X_{e90} = 0.9975$, donde se corrobora la presencia de producto formado en mayor concentración.



Gráfica. 1. Representación de un sistema en equilibrio donde predominan los productos, desplazado hacia la derecha a una Temperatura de 90 °C

Los datos al tener una pendiente con magnitud grande y después más baja (tendiente a cero, hacia una línea horizontal), pueden ajustarse mejor a una línea de tendencia logarítmica. En la figura de abajo se indica la Ecuación del gráfico y el valor cuadrado de $R^2 = 0.6691$.



Gráfica 2. Velocidad de reacción es igual a la tangente a la curva (pendiente) a 90°C .

Tomando en cuenta que es una reacción reversible bimolecular y con alimentación estequiométrica, no equimolar debido a que la concentración de ácido láctico (55.50 M) es 41.7 veces mayor que la concentración de ácido abiético (1.33 M) por lo que se obtiene un gran exceso de ácido láctico, por tanto, considerando que es una reacción elemental, la ecuación de velocidad resulta:

$$-ra = -dC_{AB} = K_1.C_{AB}.C_{AL} - K_2.C_E.C_{Ag}$$

Debido a que $C_{AL} > C_{AB}$ la concentración de C_{AL} permanece constante y la ecuación de velocidad queda reducida a la ecuación de velocidad de orden 1 reacción directa y orden 2 reacción inversa como se muestra a continuación,

$$-ra = k'_1.C_{AB} - K_2.C_E.C_{Ag}$$

$$k'_1 = k_1.C_{AL}$$

Y decimos que:

$$C_{AL} = C_{AL0}$$

En todo momento de la reacción por el gran exceso de AL.

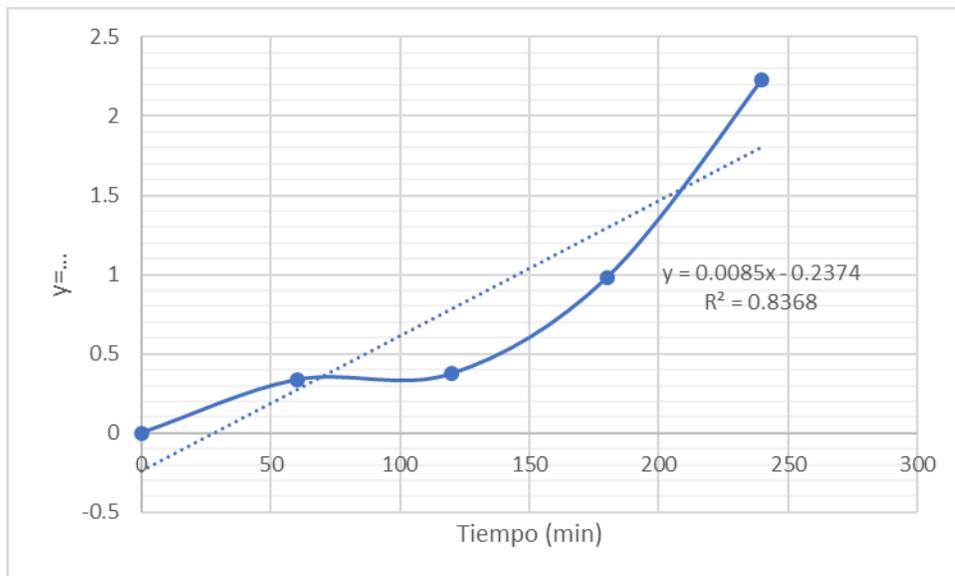
La reacción es estequiométrica dada la relación de coeficientes estequiométricos, por lo que:

$$M_B = \frac{C_{AL0}}{C_{AB0}} = \frac{a}{b}$$

No se alimenta el producto E

$$M_E = \frac{M_{E0}}{M_E} = \frac{0}{0.9848} = 0$$

Al graficar tiempo vs $y = \ln \left(\frac{X_{Ae} + X_A(1-2X_{Ae})}{X_{Ae} - X_A} \right)$, el coeficiente de correlación $r^2=0.8368$ y el valor de $m= 0.0085$. Como r^2 es mayor a 0.8368 el modelo propuesto se acepta:



Gráfica 3. Obtención de la pendiente para el cálculo de la constante de velocidad dada la temperatura de 90 °C con agitación mecánica a 200 r.p.m. usando la concentración de ácido abiético en moles.

$$m = m_{X_{Ae}} = \frac{2 \cdot K_1 \cdot C_{AB0} (1 - X_{Ae})}{X_{Ae}} = \frac{2 \cdot k_1 \cdot C_{AB0} (1 - X_{Ae})}{X_{Ae}}$$

$$K_1 = \frac{m \cdot X_{Ae}}{2 \cdot C_{AB0} \cdot (1 - X_{Ae})} = \frac{0.0085(0.9975)}{2 \times 1 \text{ mol} \cdot (1 - 0.9975)}$$

$$K_1 = 1.6956 \text{ mol}^{-1}\text{min}^{-1}$$

En el equilibrio:

$$-r_A = 0 = K_1 \cdot C_{AB} \cdot -K_2 \cdot C_E \cdot C_{Ag}$$

En términos de conversión se tiene que:

$$C_{AB} = C_{AB0}(1 - X_A)$$

$$C_{AL} = C_{AB0} \left(M_{AL} - \frac{b}{a} \cdot X_A \right) = C_{AB0}(1 - X_A)$$

$$C_E = C_{AB0} \left(M_E - \frac{c}{a} \cdot X_A \right) = C_{AB0}(1 - X_A)$$

$$C_{Ag} = C_{AB0} \left(M_{Ag} - \frac{d}{a} \cdot X_A \right) = C_{AB0}(1 - X_A)$$

Sustituyendo:

$$-r_A = k_1 \cdot C_{AB0}^2 \cdot (1 - X_A)^2 - k_2 C_{AB0}^2 \cdot X_A^2$$

En el equilibrio:

$$-r_A = 0 = k_1 \cdot C_{AB0}^2 \cdot (1 - X_{Ae})^2 - k_2 C_{AB0}^2 \cdot X_{Ae}^2$$

La constante de equilibrio se define como:

$$K_{eq} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{X_{Ae}^2}{(1 - X_{Ae})^2}$$

Sustituyendo X_{Ae}

$$K_{eq} = \frac{(0.9975)^2}{(1 - 0.9975)^2} = 160484.87$$

$$k_2 = \frac{k_1}{K_{eq}} = \frac{1.6956 \text{ mol}^{-1}\text{min}^{-1}}{160484.87} = 0.00001 \text{ mol}^{-1}\text{min}^{-1}$$

Ecuación de velocidad

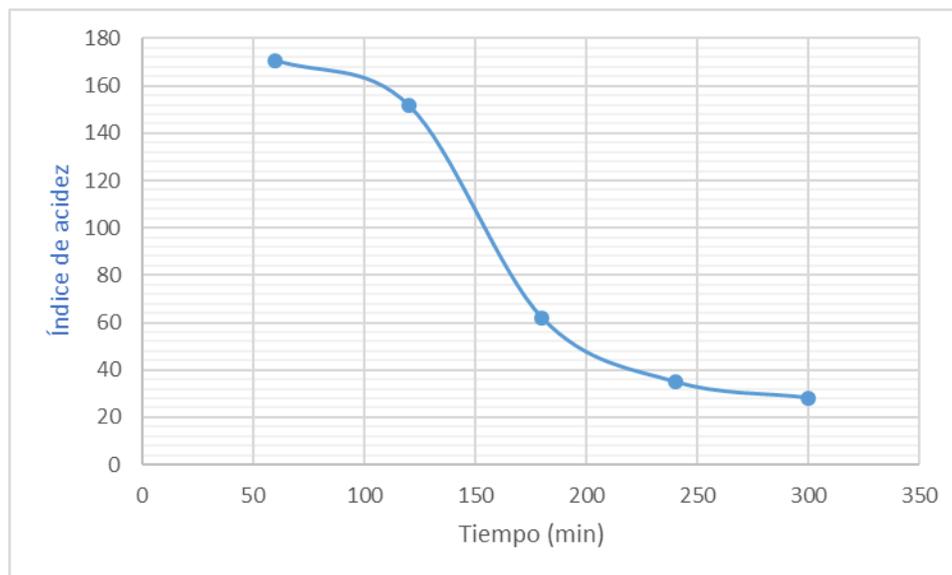
La ecuación de velocidad se determina como sigue:

$$-r_A = -dC_A = K_1 \cdot C_A \cdot C_E - K_2 \cdot C_E \cdot C_{Ag}$$
$$-r_A = 1.6956 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1} \cdot C_{AB} - 0.00001 \text{ min}^{-1} C_E C_{Ag}$$

Para relacionar las constantes de velocidad se utiliza la ecuación de Arrhenius:

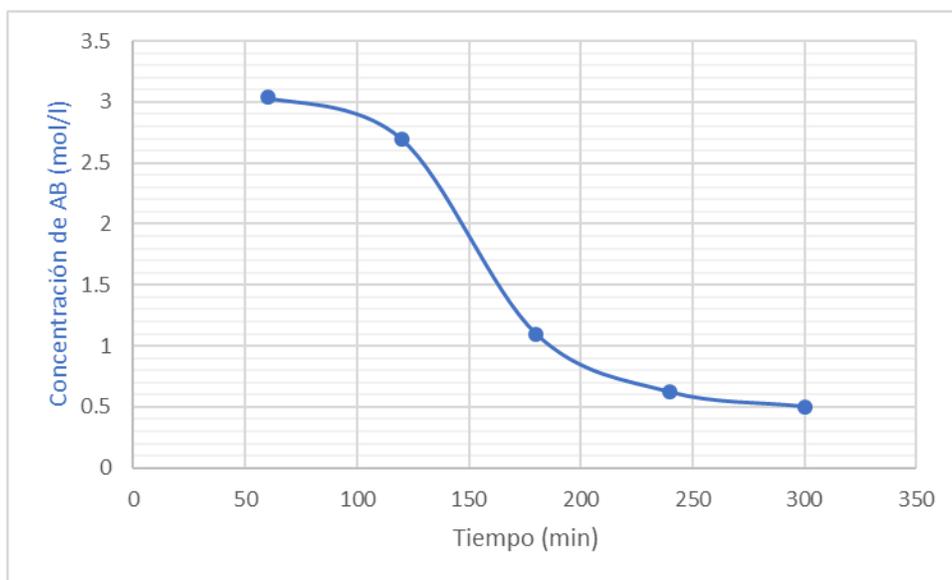
$$k = A \cdot e^{\frac{-Ea}{RT}} \text{ Ec.13}$$

La siguiente gráfica ilustra el comportamiento exponencial negativo de los valores obtenidos de acidez respecto al tiempo por tanto mientras más tiempo pase la velocidad de reacción disminuye alcanzando el equilibrio, la disminución de acidez tiende a ser progresiva, alcanzando un valor 280.55 de acidez indicando la continuidad del proceso de esterificación con una pendiente más inclinada al principio que al final.

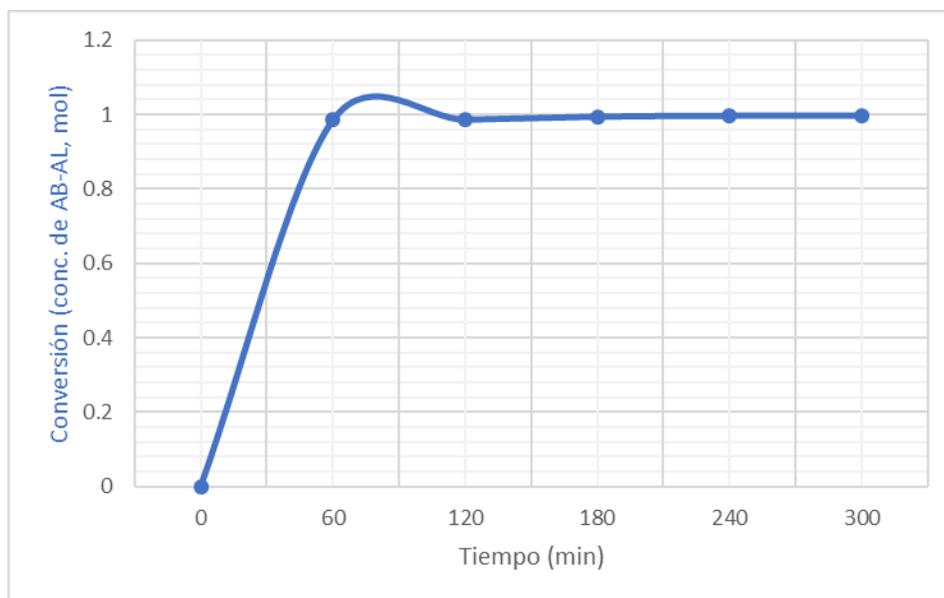


Gráfica 4. Índice de acidez dada la temperatura de esterificación a 90 °C con agitación mecánica de 200 r.p.m.

La gráfica. 5. muestra una caída notoria en la concentración de ácido con respecto al tiempo indica que el avance de la reacción se ve favorecido.



Gráfica 5. Variación de la concentración de ácido abiético en moles/l con respecto al tiempo.



Gráfica 6. Variación de la conversión en moles del Complejo AB-AL con respecto al tiempo.

8.3.1.2. Experimento 2

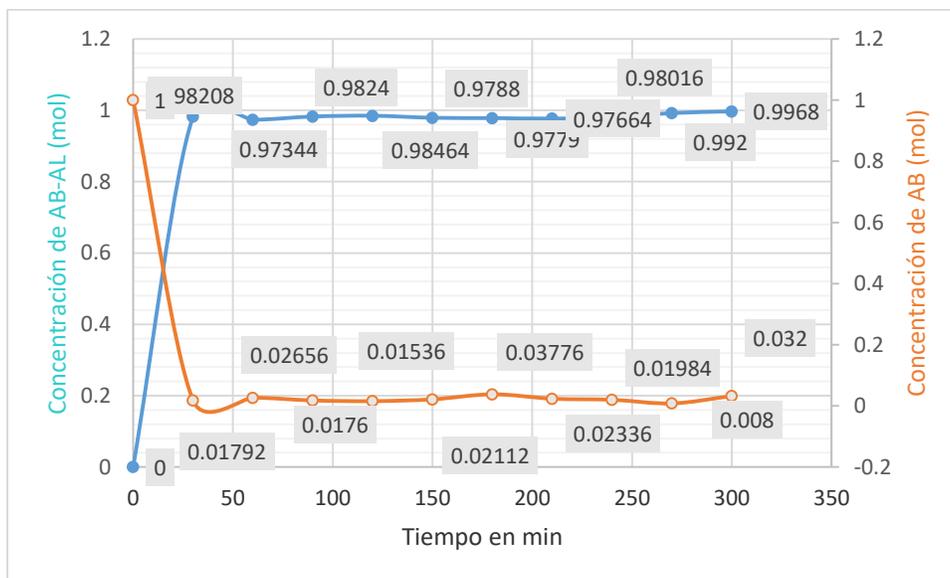
El proceso de esterificación con destilación en el Experimento 2, se realiza reaccionando 1 mol de ácido abiético más 1 mol de ác. láctico a una T de 105 °C para producir éster y agua.

Se obtuvieron los siguientes datos tomando 0.125 ml de muestra reaccionante, cada 30 minutos, transcurridas 5 horas, neutralizando el ácido presente por KOH 0.1 M.

Tabla.9. Datos experimentales para la determinar las condiciones de equilibrio a 105 °C e Índice de acidez

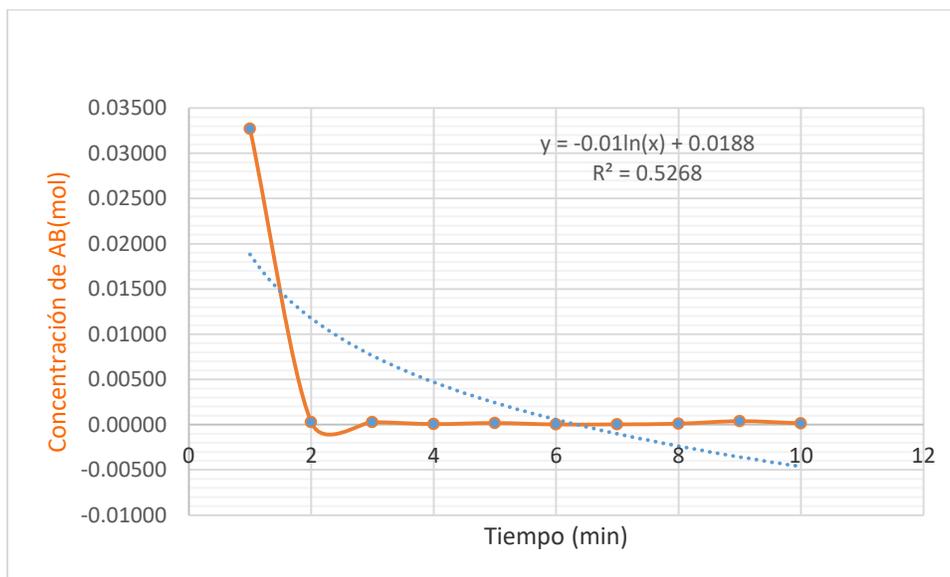
Tiempo (min)	Temperatura 105°C							Índice de acidez
	KOH (ml)	NAB (mol); Ec. 22	AB-AL (mol) Ec. 19	NAB Veloc Media (mol L/min) Ec.3a	AB (mol/L) Ec. 17	NAB (mol/L) Ec. 22 Ec. 16	$y = \ln \left(\frac{X_{Ae} + X_A(1 - 2X_{Ae})}{X_{Ae} - X_A} \right)$	
0	3.2	1	0		0	2.56	0	143.6416
30	5.6	0.01792	0.98208	0.03274	0.005	4.48	0.3553	251.3728
60	8.3	0.02656	0.97344	0.00029	0.008	6.64	0.2364	372.5704
90	5.5	0.0176	0.98240	0.00030	0.005	4.40	0.3624	246.884
120	4.8	0.01536	0.98464	0.00007	0.004	3.84	0.4174	215.4624
150	6.6	0.02112	0.97880	0.00019	0.006	5.28	0.3001	296.2608
180	6.9	0.02208	0.9779	0.000032	0.011	5.52	0.2856	309.7272
210	7.3	0.02336	0.97664	0.0000426	0.007	5.84	0.2704	327.6824
240	6.2	0.01984	0.98016	0.00012	0.006	4.96	0.3202	278.3056
270	2.5	0.00800	0.99200	0.00039	0.002	2.00	1.029	112.2200
300	1	0.00320	0.99680	0.00016	0.001	0.80	---	44.8880

De acuerdo a la concentración en moles obtenidos en relación al aumento de reactivos y a la disminución de productos respecto al tiempo podemos observar que el equilibrio resulta siendo $K > 1$, por tanto, se ve favorecido hacia el producto (éster de colofonia) en un intervalo de tiempo corto, tomando en cuenta el pka de los dos ácidos, AL (3.80) y H₂O (16), en la reacción. Siendo calculada por la ecuación. 10. $K_{eq105} = 97412.765$, siendo la concentración en equilibrio $X_{e105} = 0.9968$.



Gráfica 7. Representación de un sistema en equilibrio donde predominan los productos, desplazado hacia la derecha a una temperatura de 105°C.

La siguiente gráfica muestra también una pendiente muy inclinada por lo que el ajuste se determina de forma logarítmica.



Gráfica 8. Velocidad de reacción es igual a la tangente a la curva (pendiente) a 105°C.

Tomando en cuenta que es una reacción reversible bimolecular y con alimentación estequiometrica, no equimolar debido a que la concentración de ácido láctico (46.40 M) es 12.54 veces mayor que la concentración de ácido abiético (3.7 M) por lo que se obtiene un

gran exceso de ácido láctico, por tanto, considerando que es una reacción elemental, la ecuación de velocidad resulta:

$$-ra = -dC_{AB} = K_1.C_{AB}.C_{AL} - K_2.C_E.C_{Ag}$$

Debido a que $C_{AL} > C_{AB}$ la concentración de C_{AL} permanece constante y la ecuación de velocidad queda reducida a la ecuación de velocidad de orden 1 reacción directa y orden 2 reacción inversa como se muestra a continuación,

$$-ra = k'_1.C_{AB} - K_2.C_E.C_{Ag}$$

$$k'_1 = k_1.C_{AL}$$

Y decimos que:

$$C_{AL} = C_{AL0}$$

En todo momento de la reacción por el gran exceso de AL.

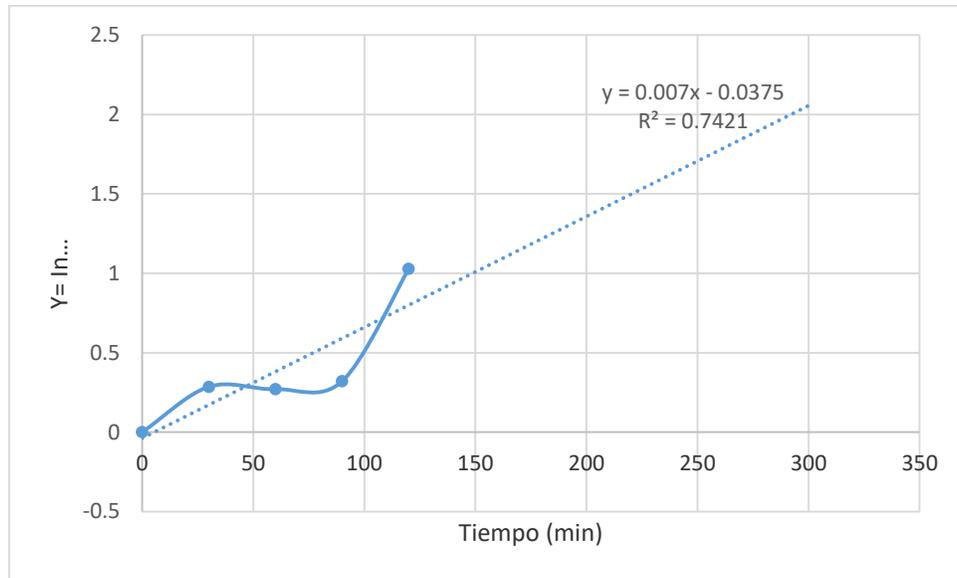
La reacción es estequiométrica dada la relación de coeficientes estequiométricos, por lo que:

$$M_B = \frac{C_{AL0}}{C_{AB0}} = \frac{a}{b}$$

No se alimenta el producto E

$$M_E = \frac{M_{E0}}{M_E} = \frac{0}{0.9820} = 0$$

Al graficar tiempo vs $y = \ln \left(\frac{X_{Ae} + X_A(1 - 2X_{Ae})}{X_{Ae} - X_A} \right)$, el coeficiente de correlación $r^2 = 0.7846$ y el valor de $m = 0.0074$. Como r^2 es mayor a 0.7846 el modelo propuesto se acepta:



Gráfica 9. Obtención de la pendiente para el cálculo de la constante de velocidad dada la temperatura de 105°C con agitación magnética a 90 r.p.m.

$$m = m_{X_{Ae}} = \frac{2 \cdot K_1 \cdot C_{AB0}}{X_{Ae}} \frac{1 - X_{Ae}}{X_{Ae}} = \frac{2 \cdot k_1 \cdot C_{AB0}}{X_{Ae}} \frac{1 - X_{Ae}}{X_{Ae}}$$

$$K_1 = \frac{m \cdot X_{Ae}}{2 \cdot C_{AB0} \cdot (1 - X_{Ae})} = \frac{0.007(0.9968)}{2.1 \text{ mol} \cdot (1 - 0.9968)}$$

$$K_1 = 1.09025 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

En el equilibrio:

$$-r_A = 0 = K_1 \cdot C_{AB} \cdot -K_2 \cdot C_E \cdot C_{Ag}$$

En términos de conversión se tiene que:

$$C_{AB} = C_{AB0}(1 - X_A)$$

$$C_{AL} = C_{AB0} \left(M_{AL} - \frac{b}{a} \cdot X_A \right) = C_{AB0}(1 - X_A)$$

$$C_E = C_{AB0} \left(M_E - \frac{c}{a} \cdot X_A \right) = C_{AB0}(1 - X_A)$$

$$C_{Ag} = C_{AB0} \left(M_{Ag} - \frac{d}{a} \cdot X_A \right) = C_{AB0}(1 - X_A)$$

Sustituyendo:

$$-r_A = k_1 \cdot C_{AB0}^2 \cdot (1 - X_A)^2 - k_2 C_{AB0}^2 \cdot X_A^2$$

En el equilibrio:

$$-r_A = 0 = k_1 \cdot C_{AB0}^2 \cdot (1 - X_{Ae})^2 - k_2 C_{AB0}^2 \cdot X_{Ae}^2$$

La constante de equilibrio se define como:

$$K_{eq} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{X_{Ae}^2}{(1 - X_{Ae})^2}$$

Sustituyendo X_{Ae}

$$K_{eq} = \frac{(0.9968)^2}{(1 - 0.9968)^2} = 97412.765$$

$$k_2 = \frac{k_1}{K_{eq}} = \frac{1.0925 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}}{97412.765} = 0.0000111 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

Ecuación de velocidad

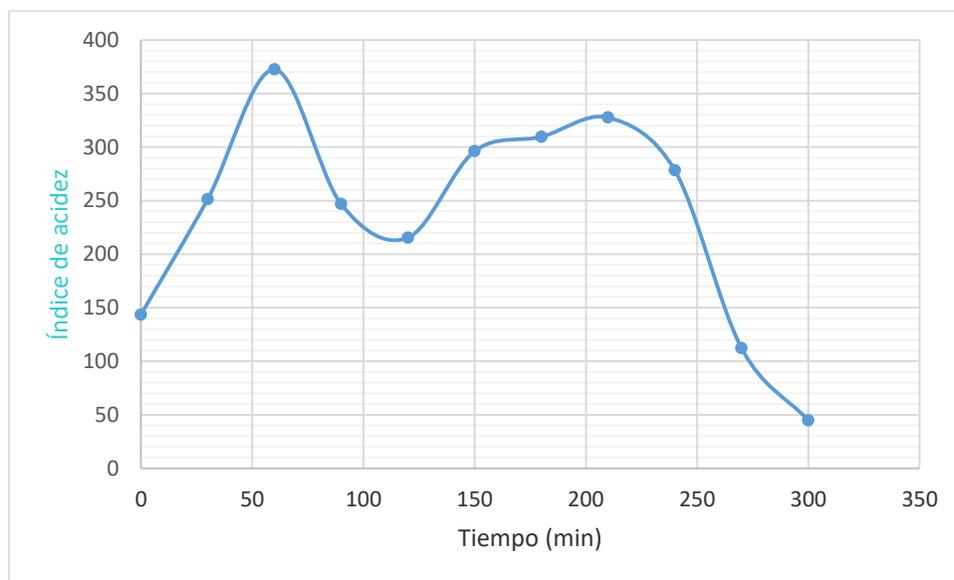
La ecuación de velocidad se determina como sigue:

$$-r_A = -dC_A = K_1 \cdot C_A \quad \dots -K_2 \cdot C_E \cdot C_{Ag}$$

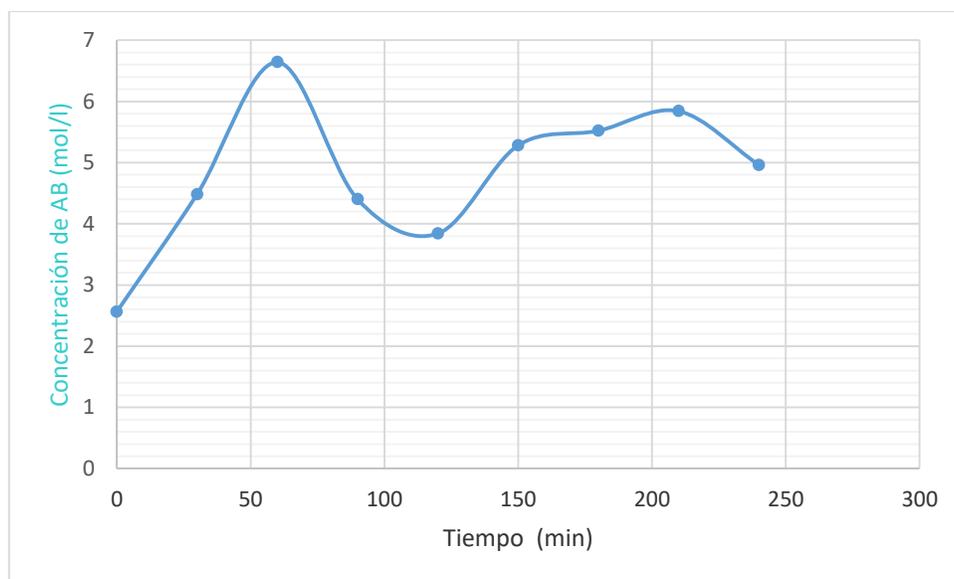
$$-r_A = 1.0925 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1} \cdot C_{AB0} - 0.0000111 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1} C_E C_{Ag}$$

La siguiente gráfica ilustra el comportamiento exponencial negativo de los valores obtenidos de acidez respecto al tiempo por tanto mientras más tiempo pase la velocidad de reacción disminuye alcanzando el equilibrio, observándose una caída notoria del índice de acidez al transcurrir 30 min., indicando que la transformación al producto es favorable, pero también nos muestra que al término de las 3 horas el proceso tiende a ser reversible aumentando la acidez, esto puede deberse a que hubo un desajuste en la temperatura y el equilibrio se desplazó hacia los reactivos--donde a partir de este punto la disminución de acidez tiende a

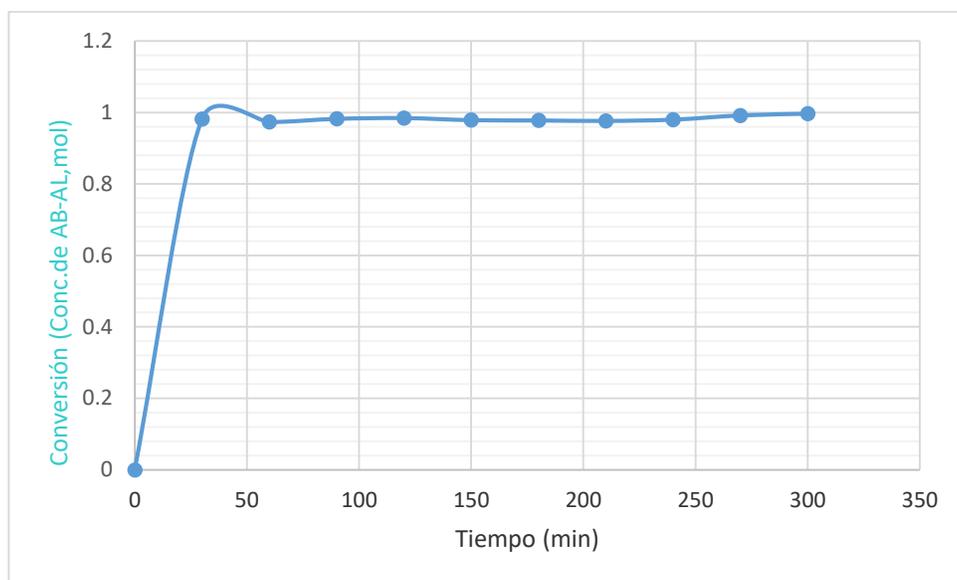
ser progresiva, alcanzando un valor 448.88 de acidez indicando la continuidad del proceso de esterificación con una pendiente más inclinada al principio que al final.



Gráfica 10. Índice de acidez dada la temperatura de esterificación a 105 °C con agitación magnética a 90 r.p.m.



Gráfica 11. Variación de la concentración de ácido abiético en moles/l con respecto al tiempo



Gráfica 12. Variación de la conversión del Complejo AB-AL en moles con respecto al tiempo.

Para relacionar las constantes de velocidad se utiliza la ecuación de Arrhenius para la comparación de sólo dos temperaturas:

$$Ea = \frac{R \ln \frac{K_2}{K_1}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}}$$

Tabla 10. Datos experimentales para determinar la energía de activación.

	1/T °K	K ₁ mol ⁻¹ min ⁻¹	K ₂ mol ⁻¹ min ⁻¹	lnk ₁	lnk ₂
Temperatura de 90°C/363°K	0.0027	1.6956	0.000010	0.5280	-11.5129
Temperatura de 105 °C/378°K	0.0026	1.09025	0.000011	0.8640	--11.4176

Para las constantes de velocidad reacción directa la energía de activación resulta:

$$Ea = \frac{R \ln \frac{K_2}{K_1}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} = \frac{8.314 \frac{J}{molK} \times \ln \frac{1.09025}{1.6956}}{\frac{1}{378 K} - \frac{1}{363 K}} = 36,545.685 J/mol$$

Y para la reacción inversa;

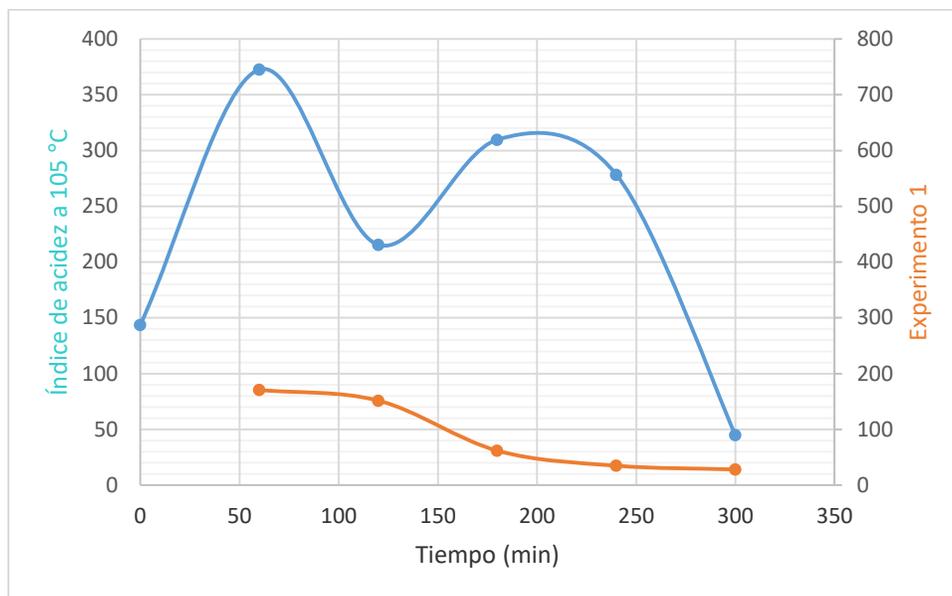
$$Ea = \frac{R \ln \frac{K_2}{K_1}}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} = \frac{8.314 \frac{J}{molK} \times \ln \frac{0.000011}{0.000010}}{\frac{1}{378K} - \frac{1}{363K}} = -7,923.242J/mol$$

8.4. Análisis del índice de acidez dada la temperatura de 90 °C con respecto a la temperatura de 105 °C.

Para realizar un análisis con respecto a la disminución concentración de ácido o cantidad de éster formado se toma en cuenta el contenido presente en .5 gr y 0.125 gr dadas las temperaturas 90 °C y 105 °C respectivamente.

Tabla 11. Índice de acidez a las temperaturas de 90 °C y 105 °C.

Tiempo en min	Índice de acidez	Índice de acidez
0	143.6416	
30	251.3728	
60	372.5704	170.575
90	246.884	
120	215.4624	151.497
150	296.2608	
180	309.7272	61.721
210	327.6824	
240	278.3056	34.788
270	112.22	
300	44.888	28.055



Gráfica.13. Disminución del índice de acidez con respecto al tiempo (valores analizados cada hora al término de 5 horas) en las temperaturas de 90°C (Experimento1) y 105°C (Experimento 2)

8.5. Análisis de varianza.

Se aplicó un modelo estadístico para evaluar el efecto de temperatura en la formación de éster, determinando si existen diferencias significativas ($p < 0.05$) en el promedio del producto formado (X -éster), entre la temperatura 90 y 105 °C, donde Y_{ij} representa la variable dependiente concentración, se establece que:

$$H_0: \mu_{105} = \mu_{90} \text{ donde } y \text{ Ha: } \mu_i \neq \mu_j$$

Tabla 12. Análisis de varianza de la concentración del éster a diferente temperatura 90 y 105 °C

Fuentes de variación (F de V)	Grados de libertad (GL)	Suma de cuadrados (SC)	Cuadrados medios (CM)	F cal	F Tab
Tratamientos	1	-0.7358	-0.7358	9.0626	4.965
Error	10	-0.8119	-0.08119		
Total	11	-1.5477			
R ₂		0.1883805			

Posterior a los cálculos realizados, se rechaza la hipótesis nula, por tanto, existe una diferencia significativa entre los promedios de las concentraciones del éster formado con respecto al tiempo, podemos decir que la temperatura ha influido en cada proceso.

8.6. Rendimiento teórico y real de la esterificación.

Tabla 13. Rendimiento en moles del éster AB-AL

	Ác. abiético	Ác. láctico	Éster AB-AL
PM gr/mol	302.45	90.08	374.53
Densidad gr/ml	1.06	1.206	-
Masa gr o ml (Experimento 1)	1.2074 gr= 1.13 ml	5 gr= 4.41 ml	1.48 gr
n (moles) Experimento 1	0.00396	0.05550	0.00396
Masa gr o ml (experimento 2)	1.70 gr=1.60 ml	3.8 gr=3.15 ml	2.0973 gr
n (moles) Experimento 2	0.0056	0.0421	0.00559

8.6.1. Rendimiento teórico del experimento 1

$1 \text{ mol de rx} = 1 \text{ mol de AB} = 1 \text{ mol de AL} = 1 \text{ mol de Complejo AB - AL}$

$0.00396 \text{ mol de AB} = \frac{1 \text{ mol de rx}}{1 \text{ mol de AB}} = 0.00396 \text{ mol de rx}$. REACTIVO LIMITANTE

$0.05550 \text{ mol de AL} = \frac{1 \text{ mol de rx}}{1 \text{ mol de AL}} = 0.0555 \text{ mol de rx}$. La reacción ocurre más veces

$$\text{Proporción real} = \frac{1 \text{ mol de AB}}{1 \text{ mol de AL}} = \frac{0.00396}{0.05550} = 0.071$$

$$\text{Relación estequiométrica} = \frac{1 \text{ mol de AB}}{1 \text{ mol de AL}}$$

Por tanto, la proporción real disminuyó a la proporción teórica y el AB es el reactivo limitante.

$$0.00396 \text{ mol de Complejo AB - AL} = \frac{374.53 \frac{\text{gr}}{\text{mol}}}{1 \text{ mol}} = 1.48$$

Rendimiento porcentual del Experimento 1

$$\text{Rendimiento porcentual \%} = \frac{\text{Rendimiento real}}{\text{Rendimiento teórico}}$$

$$\text{Rendimiento porcentual \%} = \frac{1.095}{1.48} \times 100 = 73.64 \%$$

8.6.2. Rendimiento teórico del Experimento 2

$$1 \text{ mol de rx} = 1 \text{ mol de AB} = 1 \text{ mol de AL} = 1 \text{ mol de Complejo AB - AL}$$

$$0.0056 \text{ mol de AB} = \frac{1 \text{ mol de rx}}{1 \text{ mol de AB}} = 0.0056 \text{ mol de rx} \quad \text{REACTIVO LIMITANTE}$$

$$0.0421 \text{ mol de AL} = \frac{1 \text{ mol de rx}}{1 \text{ mol de AL}} = 0.0421 \text{ mol de rx} \quad \text{La reacción ocurre más veces}$$

$$\text{Proporción real} = \frac{1 \text{ mol de AB}}{1 \text{ mol de AL}} = \frac{0.0056}{0.0421} = 0.1330$$

$$\text{Relación estequiométrica} = \frac{1 \text{ mol de AB}}{1 \text{ mol de AL}}$$

Por tanto, la proporción real disminuyó a la proporción teórica y el AB es el reactivo limitante.

$$0.0056 \text{ mol de AB} = \frac{1 \text{ mol de Complejo AB - AL}}{1 \text{ mol de AB}} = 0.0056 \text{ mol de Complejo AB - AL}$$

$$0.0056 \text{ mol de Complejo AB - AL} = \frac{374.53 \frac{\text{gr}}{\text{mol}}}{1 \text{ mol}} = 2.0973$$

Rendimiento porcentual del Experimento 2.

$$\text{Rendimiento porcentual \%} = \frac{\text{Rendimiento real}}{\text{Rendimiento teórico}}$$

$$\text{Rendimiento porcentual \%} = \frac{1.21}{2.0973} \times 100 = 57.69 \%$$

8.7. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier.

La figura 11. muestran los análisis realizados por FTIR del Ácido abiético (AB), en donde se observa una débil señal a 3415 cm^{-1} correspondiente a grupos hidroxilos (OH's). Las señales

de absorción de tensión C-H se encuentran cercanas a $2900-3000\text{ cm}^{-1}$ debido a la presencia de grupos $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2$, dos señales débiles en 2648 y 2534 cm^{-1} que corresponden a OH enlazado al grupo $-\text{COOH}$, el cual es el más común ya que en estado sólido los grupos carboxílicos tienden a formar dímeros. y la señal de estiramiento a 1693 cm^{-1} del grupo $\text{C}=\text{O}$. También se exhiben picos a 1463 y 1386 cm^{-1} por las flexiones asimétricas y simétricas del grupo metilo $-\text{CH}_3$ respectivamente.

Se aprecia una señal a 1280 cm^{-1} y 1031 cm^{-1} se observa una vibración de estiramiento que corresponde al enlace C-O del grupo $-\text{COOH}$ por los puentes de hidrogeno intramolecular. En el intervalo entre $1150-1128\text{ cm}^{-1}$ se aprecia señales en forma de doblete, que corresponden a los grupos isopropilos, de la molécula del ácido abiético, finalmente, en 891 cm^{-1} está relacionado con el C-H deformación fuera del plano de dobles enlaces conjugados, fragmentos olefinicos (cíclicos, exocíclicos, cis, trans) (Torres, 2015).

En la fig. 12 se observa el espectro infrarrojo del ácido láctico en el cual se muestran las señales características del ácido láctico, se detecta una banda de absorción en 3417 cm^{-1} que corresponde al estiramiento OH, se aprecian estiramientos en $2978-2921\text{ cm}^{-1}$ que se deben a grupos $-\text{CH}$ alcano, en 1723 cm^{-1} se produce un estiramiento del grupo $\text{C}=\text{O}$, 1204 y 1117 cm^{-1} estiramientos de $-\text{C}-\text{O}-$ del grupo ácido.

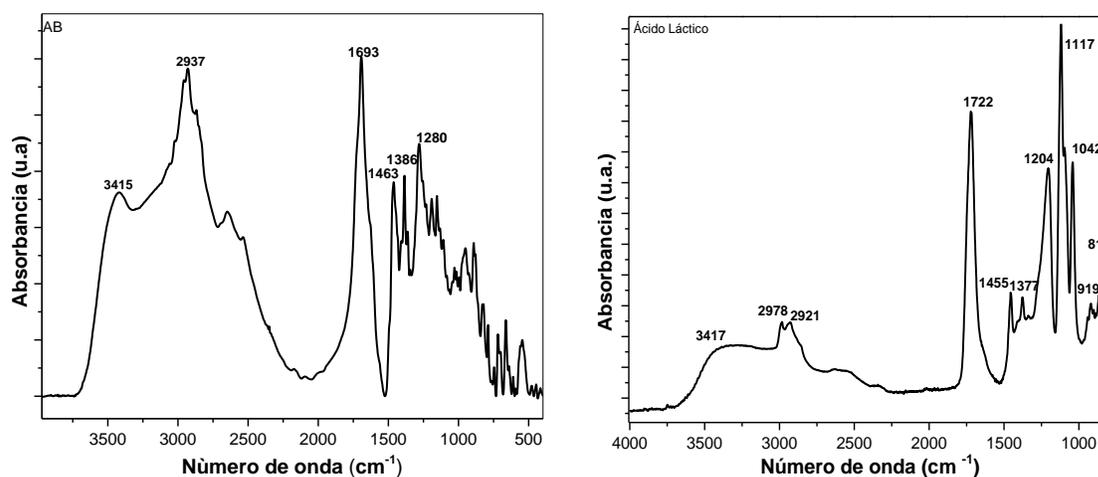


Figura 11. Espectro infrarrojo del ácido abiético Figura 12. Espectro infrarrojo del ácido láctico.

Tabla 14. -- Señales FTIR de los grupos funcionales presentes en el ácido abiético.

Grupo Funcional	IR Tension teórica (cm-1)	IR Tensión experimental (cm-1)
O-H	3200-3600, 1050-1300	3415
O-H	2500-2700	2648
Ác. Carboxílicos/puentes de H		
C-H	3000-2900	2937
C=O	1693	1693
CH₃	1390-1460	1386
C-O	1281	1280
(CH₃)₂CH Grupo isopropilo	1150-1180	1150-1170

Tabla 15. -- Señales FTIR de los grupos funcionales presentes en el ácido láctico.

Grupo Funcional	IR Tension teórica (cm-1)	IR Tensión experimental (cm-1)
O-H	3200-3600, 1050-1300	3417
O-H	2500-2700	2648
Ác. Carboxílicos/puentes de H		
C-H	3000-2900	2978/2921
C=O	1693	1723
C-O	1281	1204/1117

La fig. 13. a) Est 5h105°C muestra el espectro de Infrarrojo del éster formado en el intervalo de 5 horas a la temperatura de 105°C, en el cual se observa una señal débil en 3431 cm⁻¹ que corresponde a los grupos hidroxilos, también se detecta bandas de absorción entre 2926 cm⁻¹ y 2987 cm⁻¹ asociados a los C con hibridación sp³, presentes, en la molécula, de vibraciones asimétricas de grupos CH₂ y CH₃. En la frecuencia de 1723 cm⁻¹ se presenta un estiramiento del grupo C=O del éster y en 1687 cm⁻¹ C=O del ácido, la presencia de fragmentos de sistemas olefinicos cíclicos los avalan las zonas 874 cm⁻¹. Las flexiones simétricas y asimétricas de los grupos metilo y CH se aprecian en 1382, (García, 2019), se detecta una señal de intensidad media en 1455 cm⁻¹ asignada a vibraciones de los dobles enlaces en la fracción hidrofenantreno, (Atta et al., 2007), la señal en 1128 cm⁻¹ se puede generar por el

grupo C-O del éster, la señal 1035 y en 1208 indican un estiramiento C-O del grupo éster, (Verdugo et al., 2019), y del grupo ácido respectivamente.

En la figura 13b) Est 5h90°C, se muestra el espectro del producto obtenido de la reacción llevada a cabo con 5h a 90 °C. Al igual que en el espectro del Est 5h 105°C se confirmaron señales de absorción características del grupo éster, en donde se destaca con un aumento en la intensidad en la zona 1723 cm⁻¹, del grupo C=O del éster. destacando un notorio estiramiento, es importante mencionar que la banda de absorción observada en el espectro Est 5h105°C en la zona 1491 cm⁻¹ que corresponde al sistema olefinico, nos muestra que existe un ligero desplazamiento a 1501 cm⁻¹, las vibraciones de estiramiento de la banda con el desplazamiento de 1128 cm⁻¹ a 1111 cm⁻¹ es dado por el grupo C-O del éster, la señal 1096 y en 1238 nos indican un estiramiento C-O del grupo éster, y del grupo ácido respectivamente.

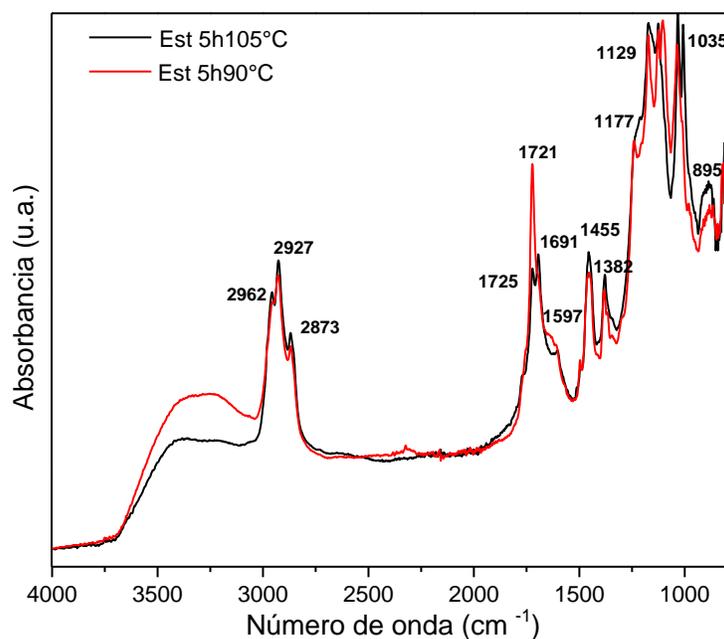


Fig. 13. Espectro Infrarrojo del Est 5h105°C y Est 5h90°C

Tabla 16. Señales FTIR de los grupos funcionales presentes en el complejo AB-AL a 105 °C y 90 °C respectivamente transcurridas 5 horas.

Grupo Funcional	IR Tension teórica (cm ⁻¹)	IR Tensión experimental (cm ⁻¹) Est 5h105°C	IR Tensión experimental (cm ⁻¹) Est 5h90°C
O-H	3200-3600, 1050-1300	3431	3298
C-H	3000-2900	2958/2886	2940/2864
C=O	1760	1723/1687	1722
CH₃	1390-1460	1379-1454	1380-1455
C-O	1260	1206	1238
CO/ OCH éster	1123	1128	1111
C=C		1499	1501

En la figura 14 a) y b) se muestran las líneas de absorción características del destilado generado y con la finalidad de en los alcoholes, destacando una banda ancha por las vibraciones de estiramiento O-H, en 3330 cm⁻¹, la ampliación se debe a la interacción intermolecular por puentes de hidrogeno. Se aprecian señales de vibración por estiramiento C-H a 2976 cm⁻¹, también existen vibraciones de flexión C-H a una frecuencia de onda de 1048 cm⁻¹, la señal de deformación por flexión O-H para el etanol corresponde a 1375 cm⁻¹, una banda representativa de los alcoholes primarios es detectada a 1260 cm⁻¹.

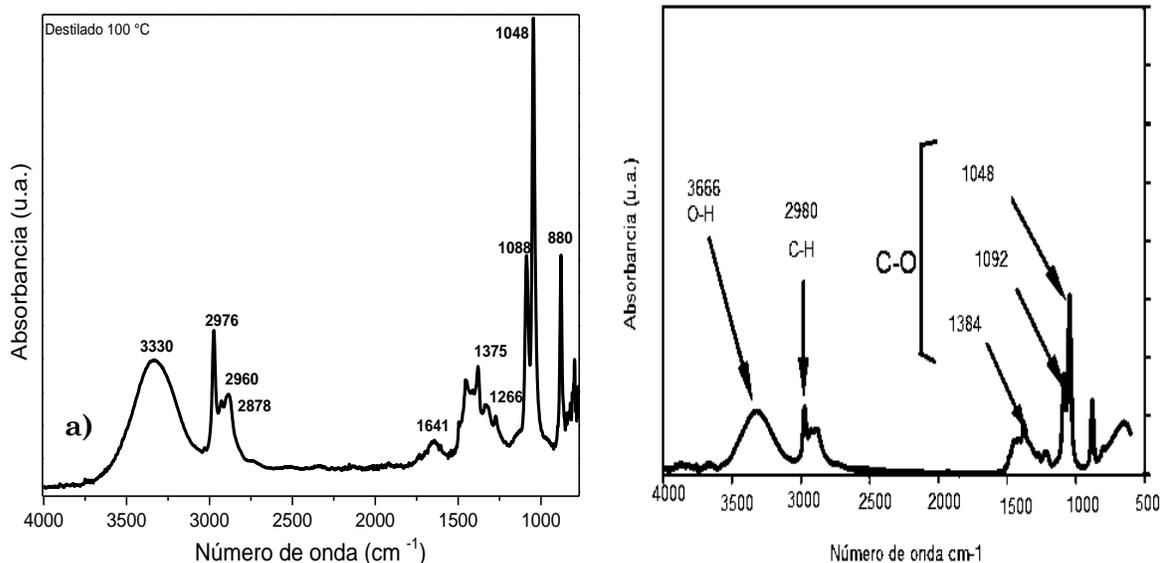


Fig. 14. Espectro Infrarrojo de a) Producto de destilación y b) Etanol.

Tabla 17. -- Señales FTIR de los grupos funcionales presentes en el destilado.

Grupo Funcional	IR Tensión teórica (cm-1)	IR Tensión experimental (cm-1)
O-H	3400-3230	3330
C-H	3010-2850	2976
C-O	1050-1075	1048/1088/1375

La fig. 15 muestra un espectro de absorción comparativo durante una hora de reacción, en el espectro a) Est 2.5h105°C se observan bandas de absorción en 1723 cm⁻¹ características del estiramiento C=O del éster y del ácido, también se destacan bandas en las zonas 2929-2932 cm⁻¹ que se asocian a los grupos metileno y metilo, CH₂ y CH₃, se refleja además una banda en la zona 1520 cm⁻¹ que nos indica insaturación del grupo C=C, asimismo se registran bandas de absorción en 1446 cm⁻¹ asignadas a vibraciones del grupo metilo CH₃, la banda 1104 cm⁻¹ se puede generar por el grupo C-O del éster, una señal disminuida en 1022 y en 1228 nos indican un estiramiento C-O del grupo éster, y del grupo ácido respectivamente, la comparación con los espectros de absorción en la hora 3 y 3.5 horas son muy semejantes con ligeros desplazamientos.

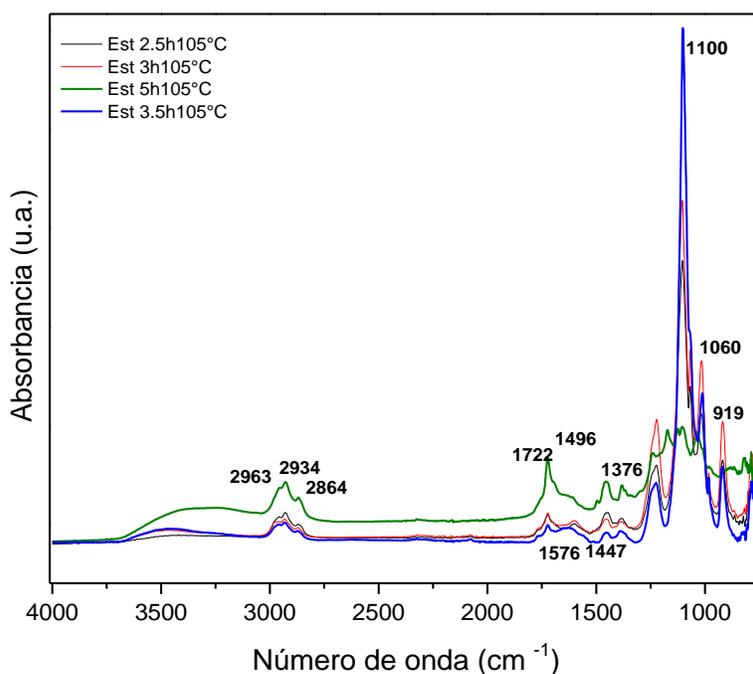


Fig.15. Espectro Infrarrojo comparativo del Est 2.5h 105°C, Est 3h105°C y 3.5h105 °C

Tabla 18. -- Señales FTIR de los grupos funcionales presentes en el presentes en el complejo AB-AL a 105 °C transcurridas 5 horas.

Grupo Funcional	IR Tension teórica (cm ⁻¹)	IR Tensión experimental (cm ⁻¹) Est 2.5h105°C	IR Tensión experimental (cm ⁻¹) Est 3h105°C	IR Tensión experimental (cm ⁻¹) Est 3h105°C	IR Tensión experimental (cm ⁻¹) Est 5h105°C
O-H	3200-3600, 1050-1300	3431	3298		3431
C-H	3000-2900	2929/2869	2931/2870	2931/2869	2958/2886
C=O	1760	1723/1520	1722/1583	1722/1640	1723/1687
CH ₃	1390-1460	1446/1397	1451/1401	1456/1371	1379-1454
C-O	1260	1223	1223	1234	1206
CO/ OCH éster	1123	1104	1101	1104	1128
C=C		1520			1499

IX. CONCLUSIONES

- Las constantes de equilibrio para las reacciones a 90 y 105 °C fueron muy grandes, con valores de $K_{eq90}=160,484.87$ y $K_{eq105} = 9,7412.765$ lo cual nos indica que el grado de conversión de reactivos tiende hacia los productos, siendo estos los que predominan en el equilibrio.
- Existe una diferencia mínima en los valores de la concentración en el equilibrio del producto la reacción de la esterificación del ácido abiético con el ácido láctico por efecto de la temperatura, a 90 y 105 °C, $X_{e90}= 0.9975\text{mol/L}$ y $X_{e105}=0.9968 \text{ mol/L}$, siendo mayor a 90°C.
- La constante de velocidad de la reacción a 90°C fue de $K_{90}=1.6959 \text{ mol}^{-1}\text{min}^{-1}$ disminuyendo para 105 °C a $K_{105}=1.1525 \text{ mol}^{-1}\text{min}^{-1}$ determinando que en las dos reacciones la mayoría de los reactivos se convierten a productos, siendo mayor a 90°C.
- Los valores de la energía de activación, para la esterificación fueron de $E_{a1}=36,545.685 \text{ J/mol}$ para la reacción directa y para la inversa y $E_{a2}= 7923,242 \text{ J/mol}$, de lo cual se determina que se requiere suministrar por cada mol de reactivo 360 veces más energía para que las moléculas colisionen de manera efectiva en la reacción directa en comparación a la reacción inversa.
- La caracterización estructural química exhibió que los grupos funcionales altamente activos tales como los hidroxilos y carbonilos a través de una reacción de condensación di la formación de un éster formando el complejo AB-AL
- A través de los grupos funcionales por FTIR, se identificaron los productos de la reacción a temperaturas de 90 y 105°C de la reacción del ácido abiético con el ácido láctico, donde se determinó la formación de grupos éster que fueron la unión entre para formar nuevas moléculas de ácido abiético-ácido láctico (AB-AL).
- Estadísticamente se define que la temperatura tiene efecto en la formación de la cantidad de concentración éster. Se obtuvo mayor eficiencia de la reacción de esterificación en el proceso llevado a cabo a la menor temperatura, considerándose un rendimiento porcentual bueno.

Este estudio ilustró la factibilidad de la novedosa reacción de esterificación a partir del AB y AL, en donde se aporta un importante conocimiento de la cinética implicada en el proceso, además de garantizar que el producto obtenido sea ecológico y económico, dados los materiales de origen.

X. SUGERENCIAS.

- La selección del solvente debe ser adecuado, en base a las condiciones térmicas que se utilicen en la esterificación.
- Durante el avance de la reacción se puso de manifiesto un problema en la miscibilidad de fases, por lo que es necesario generar una disminución de viscosidad de la mezcla inicial por un tratamiento previo a la reacción.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aís, F. A. (2000). Síntesis y caracterización de poliuretanos termoplásticos que contienen resinas de colofonia y su aplicación. *Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Adhesión y Adhesivos*, 257.
- Atta, A. M., Nassar, I. F., & Bedawy, H. M. (2007). Unsaturated polyester resins based on rosin maleic anhydride adduct as corrosion protections of steel. *Reactive and Functional Polymers*, Elsevier 67(7), 617–626. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2007.04.001>.
- Cajahuanca valverde, J. L., & Llacza Mateo, I. J. (2009). Estudio de la influencia de la temperatura del reactor batch en la esterificación del acetato de etilo empleando el sistema de control secuencial en el laboratorio de operaciones y procesos unitarios. *Universidad Central del Centro de Perú. Facultad de Ingeniería Química*, 196. [http://repositorio.uncp.edu.pe/bitstream/handle/UNCP/1949/Jorge Meza - Segura Alania.pdf?sequence=1&isAllowed=y](http://repositorio.uncp.edu.pe/bitstream/handle/UNCP/1949/Jorge_Meza_-_Segura_Alania.pdf?sequence=1&isAllowed=y)
- Delgado Troya, J. P., & Realpe Ortega, P. J. (2019). Producción de Ácido Láctico por fermentación de la bacteria *Lactobacillus casei* utilizando cáscara de Cacao (*Theobroma cacao*). *Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. Posgrado en Materiales Poliméricos*, 78. www.fiq.edu.ec
- Enrique, J., Morales, T., Jorge, D., & Chanfrau, E. R. (2015). Evaluación y Caracterización de un agente catalítico base. *Universidad de la Habana. Facultad de Química*, 63.
- Estévez, S. (2002). Síntesis Y Caracterización De Polímeros Biodegradables Preparados a Base De Ácido Láctico. Universidad de los Andes. Departamento de Ingeniería. 1–126. <https://repositorio.uniandes.edu.co/bitstream/handle/1992/15354/u234766.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- García, C., Arrázola, G., & Durango, A. (2010). Producción de Ácido Láctico por vía Tecnológica. *Temas Agrarios*, 15(2), 9–26. <https://dialnet.unirioja.es/descarga/articulo/4149619.pdf>
- García, É. A. (2019). Obtención y caracterización de un ecosurfactante basado en

colofonia/polioles. *Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo*, 59.

Hernandez, C. P., & Vanegas, C. M. (2001). Eestudio de la Cinética de la Reacción de Esterificación de Colofonia, Determinación de las condiciones de operación requeridas para la obtención de una resina con características comerciales y dimensionamiento de planta piloto. *Universidad de La Sabana. Facultad de Ingeniería. Ingeniería de Producción Agroindustrial*, 242.

Herryman Munilla, M. (2005). Ácido Láctico y Poliláctico. Situación Actual y Tndencias *Instituto Cubano de Investigaciones de los Derivados de la Caña de Azúcar, ICIDCA* 1,59. Disponible en: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=223120659007>. *Icidca*, XXXIX, 49–59.

Isabel, X., & Carrera, E. (2019). Diseño del Proceso de Bioproducción de Ácido Láctico a partir de Residuos de la Agricultura. *Universidad Politécnica de Valencia. Campus D´Alcoi*,66.

Ladero, M., de Gracia, M., Tamayo, J. J., Ahumada, I. L. de, Trujillo, F., & Garcia-Ochoa, F. (2011). Kinetic modelling of the esterification of rosin and glycerol: Application to industrial operation. *Chemical Engineering Journal*, 169(1–3), 319–328. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.03.012>

Ladero, M., de Gracia, M., Trujillo, F., & Garcia-Ochoa, F. (2012). Phenomenological kinetic modelling of the esterification of rosin and polyols. *Chemical Engineering Journal*, 197, 387–397. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.05.053>

Martinez, A. P. E. (2017). Evaluación del Factor de Efectividad en el proceso de Obtención de Lactato de Etilo. *Universidad Nacional del Callao*, 130.

Mata, N. T., Villanueva, S., & Henríquez, M. (2018). Trend study: Applications of Colophony (Rosin) and its Derivatives. *Ingeniería UC*, 25 (3), 325–337.

Peñaranda, M. (2003). Estudio Experimental del Proceso de Producción de Resina Maleica a partir de Colofonia. *Universidad de los Andes Facultad de Ingeniería, Bogotá*,102.

Molinero Merino, L. (2012). Producción de monoglicéridos por esterificación de glicerina con ácidos cinámico y pmetoxicinámico. *Universidad Complutense de Madrid*.

Facultad de Ciencias Químicas, 261. <https://eprints.ucm.es/18041/1/T34217.pdf>

- Oramas, C. V. (2016). Evaluación de la Síntesis de Ácido Poliláctico proveniente del Suero de Quesería a nivel Laboratorio. *Fundación Universidad de América Facultad de Ingenierías Programa de Ingeniería Química Bogotá*, 93.
- Orozco, F. (2011). Producción de ácido láctico por medio de fermentación anaerobia y su polimerización a partir de reacciones de apertura de anillo. *Centro de Investigación Científica de Yucatan.*, 1, 3–92. https://cicy.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1003/1333/1/PMP_M_Tesis_2011_Fatima_Orozco_Olivarez.pdf
- Pérez, A. O., Israel, I., Tapia, F., Rocío, M. C., & Colín, G. (2005). “ *Caracterización de la colofonia como material fotosensible .Instituto Nacional de Astrofísica Óptica y Electrónica*, 38.
- Verdugo, G., Cesar, J., & Sebastián, O. B. (2019). Reaccion de Esterificacion de Fischer: Síntesis del Acetato de Isopentilo Grande Verdugo *Julio Cesar, Ortiz Blanco Sebastián Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ciencias, Escuela de Química Bucaramanga, Colombia*, 8.
- Zhou D., Wang, L., Chen, X., Wei, X., Liang, J., Zhang, D., & Ding, G. (2018). A novel acid catalyst based on super/subcritical CO₂-enriched water for the efficient esterification of rosin. *Royal Society Open Science*, 5(7). <https://doi.org/10.1098/rsos.171031>.