

CAPITULO I

METODOS DE ANALISIS DE ACEITES VEGETALES Y ACEITES BROMADOS

I.- INTRODUCCION

Los aceites bromados (ABs) pueden provenir de aceites de origen animal, marino o vegetal. En este proyecto sólo se estudiaron los ABs provenientes de aceites vegetales (AVs).

La mayor parte del trabajo experimental consistió en realizar reacciones de bromación de AVs, por lo cual fue necesario conocer sus características. Como es sabido, la mayoría de las grasas y aceites, en contacto con el aire y expuestas a la luz, se enrancian. Se sabe también que los aceites que contienen ácidos no saturados presentan labilidad, debido a los dobles enlaces carbón-carbón; es entonces que a través de este grupo funcional, los aceites y grasas sufren ataques por diversos agentes químicos; la autooxidación se favorece en presencia de luz. En la literatura existen abundantes reportes sobre estudios relacionados con la oxidación o autooxidación de grasas y aceites¹.

Otras propiedades químicas de los aceites se derivan de su función éster; dicho grupo funcional puede ser convertido mediante hidrólisis a su correspondiente alcohol y ácido. A su vez, el índice de acidez influye en el proceso de enranciamiento.

Se ha confirmado¹ que durante el proceso de enranciamiento de los distintos aceites se pueden formar los siguientes productos:

- 1) Acidos libres: fórmico, acético, propanoico, butanoico, pentanoico, hexanoico, heptanoico, octanoico, nonanoico, decanoico, azelánico (nonanodioico), subérico (octanodioico), sebácico (decanodioico), oxiesteárico, dioxiesteárico y cetoesteárico
- 2) Aldehídos: fórmico (metanal), caprílico (octanal), azelánico (nonanodial), heptílico (heptanal), nonílico (nonanal); a estos dos últimos aldehídos se debe principalmente el olor típico de los aceites rancios
- 3) Peróxidos y metilcetonas
- 4) Agua
- 5) Dióxido de carbono y monóxido de carbono

Es importante mencionar, que en las pruebas organolépticas se reconocen sustancias que los métodos tradicionales no detectan fácilmente; por ejemplo, las metilcetonas aunque estén presentes en una ínfima cantidad en los aceites o grasas, se pueden detectar por el sabor que le confiere a dichas sustancias.

Un estudio interesante² que se aplicó en este trabajo, muestra que es factible determinar la cantidad de bromo absorbida por el aceite de cártamo, con sólo determinar el índice de refracción del producto formado. Los autores de este estudio encontraron una relación entre el índice de yodo, el índice de refracción y el porcentaje de bromo que se adiciona al AV.

El objetivo de este capítulo es describir los métodos de análisis empleados y como se adecuaron para evaluar la calidad de los aceites vegetales y aceites bromados.

II.- DESARROLLO EXPERIMENTAL

II.1. EQUIPO, MATERIAL Y REACTIVOS

EQUIPO:

Agitador magnético, plancha de calentamiento, densitómetro DMA, acuómetro Beckman KF4B, colorímetro (DR. Lange, tricolor LFM3), potenciómetro Beckman Φ 50, cromatógrafos de gases marca Perkin Elmer, modelo sigma 300 y dos Hewlett-Packard modelo 5890, estos últimos acoplados respectivamente a un espectrómetro de masas Finnigan MAT ITD 800 y Hewlett-Packard, modelo 5989.

MATERIAL:

Matraz bola de 3 bocas (50 mL, 100 mL), desecador, embudo de separación (250 mL), matraz yodométrico (250 mL), pipeta volumétrica (1, 5, 10 y 25 mL), condensador, bureta (25 mL, 50 mL), vaso de precipitado (10, 100, 150, 250, 600 y 1000 mL), unión Claisen, matraz Erlenmeyer (250 mL), unión para vacío, tubo de ensaye 8 x 74, baño de enfriamiento, termómetro (- 10 A 150 °C), electrodo de plata, matraz bola 1 boca (150 mL), pinzas para soporte, soporte, probeta (50 mL, 100 mL, 250 mL y 500 mL), barritas magnéticas, jeringa de plástico (2 mL), jeringa de vidrio (10 μ L), varilla de vidrio para agitador, embudo de separación (125 mL), columnas capilares DBWAX y DB-1 J & W.

REACTIVOS:

Aceites vegetales de: maíz, algodón, jojoba, ajonjolí, soya, aguacate, maíz americano, girasol y canola. Estos AVs fueron conseguidos en casas comerciales de la localidad: Arancia S.A., Laboratorios Mixim y Droguería Cosmopólita S.A. El resto de los reactivos utilizados fueron conseguidos a través de: Aldrich (A), J.T.Baker (B), Merck (M), Productos Químicos Monterrey (P), Great Lakes (G). A continuación se indica la procedencia de cada reactivo: ácido linoleico (A), linoleato de metilo (A), éter etílico (P), etanol (P), metanol (B), éter de petróleo (P), bromuro de sodio (B), bromato de sodio (B), acetato de etilo (B), acetona (P), trifluoruro de boro en éter etílico (A), tiosulfato de sodio (B), sulfato de sodio anhidro (B), yoduro de potasio (B), cloroformo (P), ácido acético (B), solución Karl-Fischer (M), tartrato de sodio dihidratado (B), monocloruro de yodo (M), almidón (P), fenoltaleína (B), naranja de metilo (M), ácido nítrico (P), nitrato de plata (M), cloruro de sodio (B), sodio metálico (B), nujol (M), dicromato de potasio (B) y bromo (G).

II. 2. ANALISIS DE ACEITES VEGETALES Y ACEITES BROMADOS

A continuación se describen los tipos de análisis efectuados para caracterizar tanto los AVs como los ABs:

DENSIDAD:

La alta densidad de los ABs es la propiedad que define su utilidad como agentes enturbiantes en bebidas cítricas. En el caso de los AVs esta propiedad se determinó para caracterizarlos.

Para determinar esta propiedad se utilizó un densitómetro, el cual mide la densidad de un líquido contenido en un tubo oscilador de vidrio. El aparato está calibrado para que a 25 °C, el aire contenido en el tubo registre una densidad de 0.0012 y el agua desionizada un valor de 1.0000. El aparato frecuentemente es verificado y calibrado con agua desionizada.

El procedimiento general es el siguiente: mediante una jeringa de plástico, se introduce la muestra libre de burbujas al tubo oscilador, cuando la temperatura se estabiliza a 25 °C se toma la lectura indicada en el marcador digital.

INDICE DE YODO:

El índice de yodo se define como el número de gramos de yodo que reaccionan con 100 g de sustancia. Esta propiedad fue determinada tanto en AVs como en ABs; un valor alto de índice de yodo en el AV, indica mayor número de dobles enlaces disponibles para la adición de bromo, por lo tanto, produce AB con densidad alta, adecuado para ser usado como aditivo en bebidas cítricas.

La determinación del índice de yodo en aceites que contienen dobles enlaces aislados, se basa en la adición estequiométrica de yodo en las insaturaciones. Se seleccionó el método de Wijs para efectuar esta determinación, porque es el que se aproxima más a los valores teóricos de los aceites que contienen dobles enlaces aislados. Los resultados obtenidos por este método oscilan entre un 98.6 y 98.8 % del valor estequiométrico. Cabe señalar que este método no es aplicable en el caso de aceites que contengan dobles enlaces conjugados³.

El índice de yodo en el AB se utiliza como criterio para establecer si la reacción de preparación fue completa. Un valor de 0 indica una saturación completa de los dobles enlaces por halógenos en los AVs. En los ABs no se han encontrado valores de 0, lo que podría indicar que la reacción es

incompleta. Sin embargo, con base a los resultados obtenidos en la caracterización de AB mediante CG-EM (descritos en el capítulo VI), se encontró que los AVs reaccionan completamente con el bromo si es añadido en exceso, pero al mismo tiempo, sufren reacciones de deshidrohalogenación que regeneran los dobles enlaces C - C, no necesariamente en las posiciones originales.

El procedimiento seguido para esta determinación fué el reportado en el FCC⁴: En un matraz yodométrico se pesan 10 g de AB ó 2 g de AV, se añaden 10 mL de cloroformo para disolver la muestra y en seguida se agregan 25.0 mL de solución de Wijs (16.5 g ICl/L ácido acético). Se tapa el matraz, se agita y se deja reposar en la oscuridad durante 30 min. Posteriormente se agregan 30 mL de solución de yoduro de potasio al 16.5 % y 100 mL de agua desionizada. Se titula con tiosulfato de sodio 0.1 N, cuando la solución adquiera una coloración amarillo clara, se le agrega 1 mL de solución de almidón al 1 % y se continúa la titulación hasta que la solución queda incolora. Se corre un blanco simultáneamente con la muestra.

Cálculos:

$$\text{INDICE DE YODO} = [(B - M) \times 0.1 \times 12.7] / \text{g muestra}$$

Donde: **B** = volumen (mL) de tiosulfato consumido por el blanco; **M** = volumen (mL) de tiosulfato consumido por la muestra.

ACIDOS GRASOS LIBRES:

El alto contenido de AGL es una característica indeseable de los ABs debido a que alteran el sabor y olor de la bebida cítrica. En el caso del AV esta determinación es de suma importancia, ya que si contiene un alto porcentaje de AGL estos permanecerán al final en los ABs.

El procedimiento seguido para esta determinación fue el reportado en el FCC⁵: En un matraz Erlenmeyer de 250 mL se pesan 30 g de AB se agregan 50 mL de etanol caliente (previamente neutralizado a la fenolftaleína) y se titula con hidróxido de sodio 0.1 N agitando vigorosamente. La solución debe permanecer de color rosa durante 30 segundos.

Cálculos:

$$\% \text{ AGL} = [\text{mL NaOH consumido} \times 0.1 \times 28.2] / \text{g AB}$$

Donde: % AGL = Porcentaje de AGL como ácido oleico

VALOR ACIDO:

El valor ácido (VA) se define como el número de miligramos de hidróxido de potasio requeridos para neutralizar 1 g de muestra. Este parámetro se determinó durante el estudio realizado acerca del desprendimiento de bromuro de hidrógeno en la reacción de bromación de AVs, descrito en el capítulo II.

El procedimiento seguido para la determinación fue el reportado en el FCC⁶: Se disuelven 10 g de muestra en aproximadamente 50 mL de etanol (previamente neutralizado a la fenolftaleína) y se titula con hidróxido de sodio 0.1 N hasta obtener una coloración rosa permanente.

Cálculos:

$$VA = \text{mL NaOH } 0.1 \text{ N} \times 5.61 / \text{g muestra}$$

DETERMINACION DEL PORCENTAJE DE HUMEDAD:

La humedad provoca turbidez en el AB, esto es indeseable en el producto por lo que debe tenerse un control estricto de esta propiedad, tanto en los AVs de partida como en el AB.

La humedad en los ABs se determinó por el método Karl Fisher⁷, usando como solvente una mezcla de cloroformo - metanol (2:1 v:v), en el caso de los AVs se usa como solvente el metanol.

Reacciones involucradas:



Donde: PY - piridina

Cálculos:

$$\% \text{H}_2\text{O} = \text{mL consumidos de KF} \times \text{factor} / \text{g Muestra}$$

El factor en la fórmula anterior es obtenido a partir de la determinación de la humedad conocida del estándar tartrato de sodio dihidratado ($\text{H}_2\text{O} = 15.66 \pm 0.05\%$). El factor se calcula con la siguiente fórmula:

$$\text{factor} = (\text{g tartrato}) (15.6) / \text{mL de reactivo KF}$$

DETERMINACION DEL VALOR PEROXIDO:

El valor peróxido (VP) se define como los milimoles de peróxido que contiene un litro de producto. Este parámetro es uno de los criterios de pureza determinantes en los AVs, ya que debido a su alto índice de insaturaciones, son susceptibles de autooxidación y producen hidroperóxidos y peróxidos orgánicos; un valor alto de VP significa que el AV ya no es adecuado para la preparación de AB ya que se alteran el olor y sabor del AB y causan interferencia con el sabor de la bebida cítrica.

El procedimiento seguido para esta determinación fue el siguiente⁸: En un matraz yodométrico se disuelve el peso equivalente a 10 mL de AB en 30 mL de una mezcla de ácido acético glacial - cloroformo (3:2 v:v); posteriormente se prepara 1 mL de solución saturada de yoduro de potasio y se agrega a la mezcla con agitación suave. Se guarda 1 minuto en la oscuridad; se añaden 100 mL de agua desionizada, 2 mL de solución acuosa de almidón al 1 % y se titula con tiosulfato de sodio 0.1 N.

Cálculos:

$$VP = 5 \times \text{mL Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ 0.1 N}$$

Por la toxicidad conocida del cloroformo se probó el método con otros solventes como metanol y acetato de etilo. Se compararon los VP obtenidos con los diferentes solventes.

BROMO LIBRE:

Esta prueba resulta necesaria en un producto como el AB que va a usarse para consumo humano pues es indispensable conocer la cantidad de bromo residual que contiene.

El procedimiento seguido para esta determinación fue el siguiente⁹: En un matraz yodométrico se disuelve 1.00 g de AB en 20 mL de acetona. Se añade 1 g de yoduro de potasio y se agita (no se disuelve por completo). El matraz se tapa y se deja reposar en la oscuridad por 30 min. con agitación ocasional. Se añaden 25 mL de agua desionizada y 2 mL de solución de almidón recientemente preparada. Si no se presenta coloración azul se considera que el producto no contiene bromo libre. Si hay coloración se titula con tiosulfato de sodio 0.01 N hasta decoloración permanente durante al menos 5 min. Se corre un blanco simultáneamente con la muestra.

Cálculos:

$$\% \text{ Bromo libre} = (A - B) (0.0792) / \text{g de AB.}$$

Donde: **A** = volumen (mL) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ consumido por la muestra, **B** = volumen (mL) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ consumido por el blanco.

Estandarización de tiosulfato de sodio 0.01 N:

Se estandariza con dicromato de potasio (previamente secado a 120°C , 4 horas), siguiendo el método reportado en el FCC¹⁰. El cálculo de la normalidad del tiosulfato de sodio se efectuó mediante la siguiente fórmula:

$$N = (\text{g } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \times 1000) / (\text{mL } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_2 \times 49.032)$$

COLOR:

El ojo humano registra luz visible en un intervalo de longitud de onda de aproximadamente 380 a 780 nm. Además de la percepción de la brillantez y oscuridad, el ojo registra tres diferentes tipos de estímulos de color: azul, verde y rojo. La impresión del color es el resultado de la adición de los tres estímulos en el cerebro, por consiguiente cada color puede ser aditivamente compuesto de azul, verde y rojo.

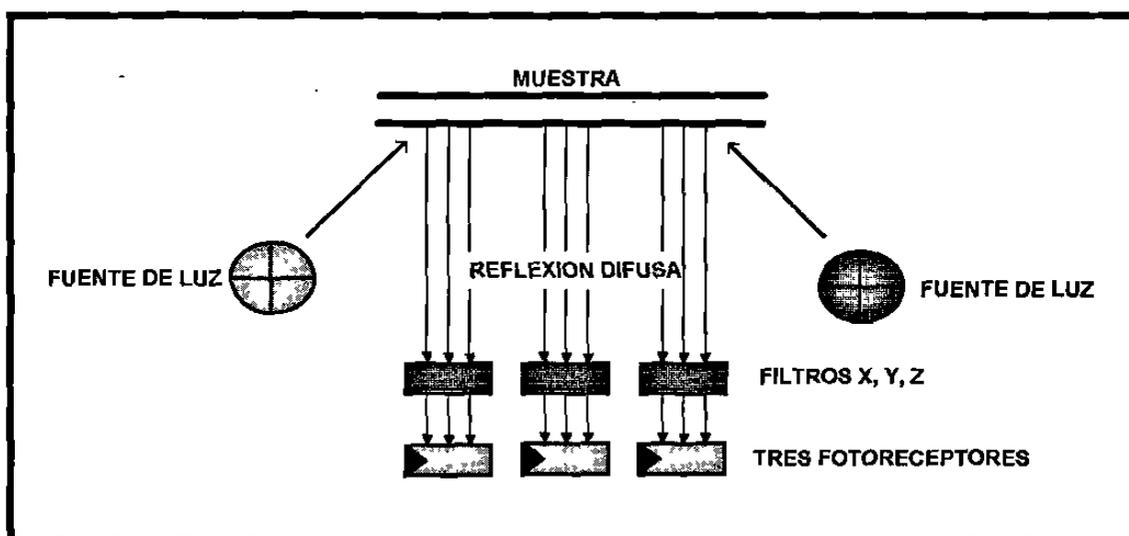
El colorímetro empleado para esta determinación, designa como coordenadas de color: a^* y b^* con valores positivos o negativos de acuerdo al contenido de color (ver tabla No. 1.1).

TABLA No. 1.1
COORDENADAS DE COLOR

a^*	b^*	CONTENIDO DE COLOR
POSITIVO	POSITIVO	AMARILLO + ROJO
NEGATIVO	POSITIVO	VERDE + AMARILLO
POSITIVO	NEGATIVO	ROJO + AZUL
NEGATIVO	NEGATIVO	VERDE + AZUL

Los valores de L^* determinan la claridad u oscuridad de la muestra; valores positivos corresponden a muestras más claras y valores negativos a muestras más oscuras que la referencia. La determinación se realiza contra un filtro estándar de coordenadas conocidas.

El principio del funcionamiento del colorímetro es el siguiente: La muestra es irradiada por 2 fuentes de luz (lámparas de halógeno) en un ángulo de 45° . La luz reflejada es enviada a 3 filtros X, Y y Z colocados en un ángulo de 0° con respecto a la muestra, luego la luz es conducida a través de fotoreceptores que mandan la señal a un registrador, esto se esquematiza en la figura No. 1.1.



PRINCIPIO DEL FUNCIONAMIENTO DEL COLORIMETRO

FIGURA No. 1.1

El procedimiento que se utilizó fué el siguiente: En la celda del colorímetro se colocan 3 g de AB y se mide el color en tres coordenadas llamadas L^* , a^* y b^* . Se estableció el valor convencional $L^* - a^* - b^*$ con el fin de manejar con facilidad las 3 coordenadas y debido a que se encontró una relación directa entre este valor y el aspecto del aceite. Un color alrededor de 70 indica un color amarillo claro y conforme este valor decrece el AB es más oscuro.

SABOR:

Las muestras en las que se reportan resultados organolépticos fueron evaluadas en el departamento de sabores de la empresa H&R S.A. donde el saborista evaluó la muestra con respecto a un estándar.

INDICE DE SAPONIFICACION:

El índice de saponificación de un aceite se define como el número de miligramos de hidróxido de potasio requeridos para neutralizar los ácidos grasos resultantes de la hidrólisis completa de 1 g de muestra. Esta propiedad se determinó para la caracterización de AVs.

El procedimiento que se utilizó en esta determinación fue el siguiente¹¹: En un matraz bola se pesan 2 g de AV, se agregan exactamente 25.0 mL de una solución alcohólica de hidróxido de potasio (preparada disolviendo 40 g de hidróxido de potasio en 20 mL de agua desionizada y diluyendo a 1 L con etanol al 95%, se deja reposar durante una noche y se decanta el líquido claro). Se conecta al matraz un condensador y la mezcla se calienta a reflujo durante 1 hora. Se adiciona 1 mL de fenolftaleína al 1 % en etanol y se titula en caliente el exceso de hidróxido de potasio con ácido clorhídrico 0.5 N. Se corre un blanco simultáneamente con la muestra.

Cálculos:

$$\text{Índice de saponificación} = (B - A) \times 28.05 / \text{g AV}$$

Donde: A = volumen (mL) de HCl consumido por la muestra y B = volumen (mL) de HCl consumido por el blanco.

TURBIDEZ:

Se observa a contraluz una muestra de AB contenida en un tubo de ensaye de 8 x 74 mm. El aspecto no debe presentar turbidez.

PREPARACION DE ESTERES METILICOS PARA ANALISIS POR CG:

Para compuestos de alto peso molecular como los triglicéridos (constituyentes principales de los AVs) y los triglicéridos bromados, no es posible usar cromatografía de gases (CG) para su análisis. Sin embargo, estos triglicéridos se hidrolizan convirtiéndose a sus correspondientes ésteres metílicos, que son compuestos volátiles susceptibles de ser analizados por CG.

El procedimiento de preparación de los ésteres metílicos de los AVs y de los ABs se basó en el método reportado en el AOAC¹², sólo que en lugar de usar trifluoruro de boro (BF_3) en metanol se usó BF_3 en éter etílico y posteriormente se diluyó con metanol.

A continuación se describe el procedimiento empleado: Se pesa 1 g de AV o AB en un matraz bola de 100 mL y se añaden 10 mL de solución de hidróxido de sodio 0.5 N en metanol; el matraz se conecta a un condensador y se somete a reflujo durante 30 min. Se añade 12 mL de solución de trifluoruro de boro (40 g BF_3 en éter etílico y 100 mL de metanol anhidro) y se continúa con el reflujo durante 5 min. Luego de enfriar la mezcla se transfiere a un embudo de separación y se separa la fase acuosa. La fase orgánica se lava con 25 mL de agua, se descarta la fase acuosa y se le agrega 5 mL de heptano y 20 mL de una solución saturada de cloruro de sodio; se continúa lavando la fase orgánica hasta pH neutro. Se evapora el heptano en un baño de vapor y el éster metílico se inyecta en el cromatógrafo de gases.

Las muestras de los diferentes ésteres metílicos de AV y AB fueron disueltas en acetato de etilo (1:50, en algunos casos 1:10) o acetona (1:10) y se inyectaron en 3 cromatógrafos de gases uno Perkin Elmer y dos Hewlett-Packard (HP) acoplados a un espectrómetro de masas, los equipos HP disponen de un sistema de banco de datos, el cual fue usado para la identificación de algunos de los componentes, la columna usada en el CG HP fue DB-1 (20 m y 30 m 0.32 mm, 0.25 μm), el gas acarreador fue helio con una presión de 10 psi.; temperatura de columna, 80 °C o 120 °C, 4 °C/min hasta 280 °C; temperatura del inyector, 280 °C; detector espectrómetro de masa; volumen de inyección, 2 μL ; En ambos espectrómetros de masas, el horno de interfase y la línea de transferencia fueron mantenidos a 280 °C; la temperatura de ionización fue 200 °C y la energía de ionización 70 eV. El intervalo de barrido fue 25-640 mV con tiempo de barrido de 0.1 segundos.

Las condiciones empleadas en el CG Perkin Elmer para el análisis de AVs fueron: columna capilar, DB1 o DB-WAX, 30 m, 0.32 mm, 0.25 μm ; gas acarreador, nitrógeno; detector, ionización de flama; temperatura programada, inicial 140 °C, incremento de 4 °C/min hasta temperatura final 210 °C; temperatura del inyector 250 °C; temperatura del detector 260 °C; volumen de inyección 0.2 μL .

DETERMINACION DEL CONTENIDO DE BROMO:

Para determinar el efecto del método de preparación de ésteres metílicos mediante metanólisis con trifluoruro de boro, sobre el contenido de bromo en los ABs, se prepararon tres muestras bromadas **A**, **B** y **C** siguiendo el método de bromación reportada en el AOAC¹³:

A - Linoleato de metilo bromado (LMB) (% bromo teórico = 34.7). Se obtuvo bromando el ácido linoleico (AL) y posteriormente esterificándolo mediante metanólisis con trifluoruro de boro.

B - Acido linoleico bromado (ALB) (% bromo teórico = 35.8). Se obtuvo a partir de la bromación directa del ácido linoleico (AL).

C - Linoleato de metilo bromado. Se obtuvo a partir de la bromación directa del linoleato de metilo (LM).

Las muestras **B** y **C** fueron muestras control para validar el método de esterificación metílica usando como catalizador el trifluoruro de boro.

A continuación se describen los métodos de bromación y de determinación de halógeno orgánico.

PROCEDIMIENTO DE BROMACION: En un matraz bola de 100 mL se colocan 500 mg de LM o AL y 15 mL de éter etílico, la mezcla se agita, mediante agitación magnética y se enfría a 0 °C; enseguida mediante una jeringa, se añaden 0.3 mL de bromo durante 20 min. La mezcla se agita 10 min. adicionales, manteniendo la temperatura a 0 °C, se le agrega 30 mL de éter etílico y la solución etérea es transferida a un embudo de separación conteniendo 50 mL de solución acuosa de tiosulfato de sodio al 10 %. Se separan las fases y la fase etérea se lava 2 veces con 10 mL de solución acuosa de tiosulfato de sodio al 2 % y 2 veces con 10 mL de agua, la fase orgánica se seca con sulfato de sodio anhidro y el éter etílico se evapora a 40 °C.

Para la determinación del contenido de bromo se aplicó el método reportado por Ware y colaboradores¹⁴ con ligeras modificaciones. El procedimiento consiste en disolver 0.1 g de muestra en éter etílico y posteriormente liberar los halógenos de compuestos alifáticos o aromáticos en 5 minutos con sodio (disperso en un aceite ligero) y 30 gotas de metanol. Posteriormente el exceso de sodio se elimina con 2-propanol, se agrega agua desionizada para extraer los iones halogenuro, se añade

naranja de metilo y se lleva a pH = 3.5 - 4 con ácido nítrico concentrado. Finalmente se titula potenciométricamente con nitrato de plata 0.1 N, introduciendo el extremo de la bureta en la fase acuosa por titular. Se corre un blanco simultáneamente con la muestra.

Como muestra de control para validar este método se usó el 2,2-dicloro-1-metilciclopropilbenceno, también se analizó una muestra comercial de AB que se identificó como 1 ABc. Los cambios efectuados al procedimiento anterior y los resultados obtenidos se presentan en la **tabla No. 1.9**.

Cálculos:

$$\% \text{ Bromo} = (B - A) 0.1 \times 7.99 / \text{g Muestra}$$

A = volumen (mL) de nitrato de plata consumido por la muestra y **B** = volumen (mL) de nitrato de plata consumido por el blanco.

DETERMINACION DE IONES BROMURO:

En ciertos experimentos fue necesario determinar el contenido de bromuro de hidrógeno o de iones bromuro, por lo que se llevo a cabo el siguiente procedimiento¹⁶: Se agregan a un vaso de precipitado 100 mL de agua desionizada, 5 mL de ácido nítrico concentrado y 5 g de muestra. Agitando esta solución se titula potenciométricamente con nitrato de plata 0.1 N.

Cálculos:

$$\% \text{ Br} = (\text{mL} \times N)_{\text{AgNO}_3} \times 7.99 / \text{g Muestra}$$

INDICE DE REFRACCION:

La determinación de esta propiedad se efectuó con el fin de encontrar la relación que existe entre el índice de refracción y la cantidad de bromo absorbida por cada 100 g de AV. El índice de refracción fue medido en un refractómetro tipo Abbe, usando la línea D de sodio como fuente de iluminación, la temperatura utilizada fue 40 °C.

Ramaiah y Kulkarni² determinaron una relación entre la cantidad de bromo que se adiciona en el aceite de cártamo, el índice de refracción (40 °C) y el número de yodo del AV:

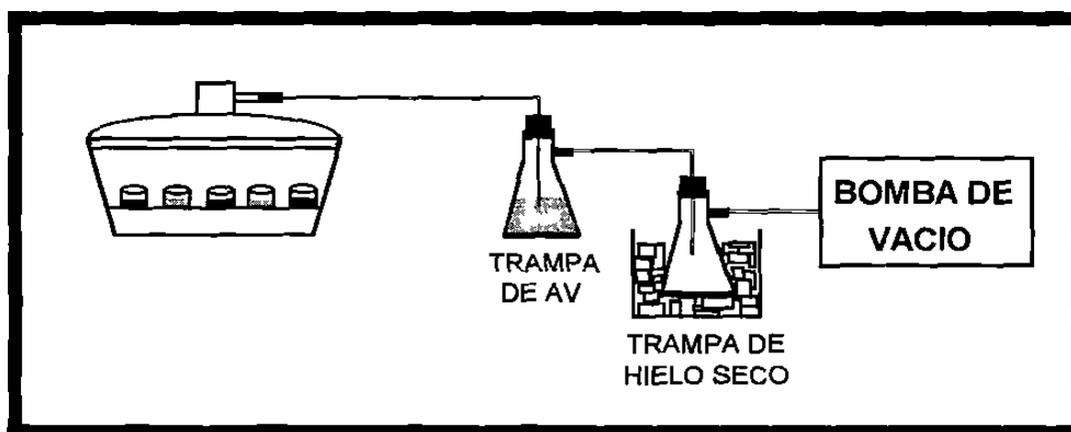
$$\text{Br}_x = k (\mu_x - \mu_0) \text{ Índice de yodo}_{\text{AV}} \quad (1)$$

Donde: Br_x - Cantidad de bromo requerida para saturar 100 g de muestra

- μ_x - Índice de refracción de la muestra a 40 °C
- μ_0 - Índice de refracción del aceite original a 40 °C
- k - Constante de proporcionalidad igual a 12

En este trabajo se usó aceite de algodón en lugar de aceite de cártamo para determinar si la fórmula (1) es independiente del tipo de AV empleado.

El procedimiento seguido se describe a continuación: En 18 celdas (recipientes de vidrio usados en la medición de color) se pesan 0.05 g de AV de algodón y se colocan en un desecador con adaptación para vacío (ver figura No. 1.2). En otras 5 celdas se distribuyen 60 g de bromo y también se colocan en el desecador, alternándolas con las celdas que contienen AV. Se aplica vacío al desecador y cada 7 minutos se saca un par de celdas las cuales se colocan en otro desecador y se aerean hasta eliminar el bromo que no reaccionó (se trabaja en una campana de extracción), se pesan las celdas y finalmente se determina el μ_x .



EQUIPO USADO PARA LA BROMACION EN FASE GASEOSA DEL ACEITE DE ALGODON
FIGURA No. 1.2

Se determinó el valor de μ_x a 6 muestras comerciales (1 ABc a 6 ABc) de AB de algodón (H&R) el AV usado para su preparación fué el mismo que se utilizó en este estudio.

III.- PROPIEDADES DE LOS ACEITES VEGETALES Y ACEITES BROMADOS

Para comparar los resultados de los análisis tanto de los AVs como de los ABs se consultaron en la literatura las propiedades características de dichas sustancias, éstas se reportan en las **tablas No. 1.2 y 1.3**.

La **tabla No. 1.2** muestra la composición reportada¹⁶ de los AVs que se usaron en este estudio. Como puede observarse en dicha tabla la mayoría de los AVs incluidos tienen un alto contenido en ácidos grasos insaturados (linoleico y oleico).

TABLA No. 1.2
COMPOSICION DE ESTERES METILICOS DE AVs

ESTER METILICO	MAIZ	SOYA	ALGODON	AGUACATE	GIRASOL	AJONJOLI
HEXADECANOATO	8 - 19	7 - 14	17 - 31	4 - 16	3 - 10	7.0 - 12
PALMITOLEATO	0 - 0.5	0.5	0.5 - 2	0.5 - 7.0	0 - 1	0.5
ESTEARATO (ESM)	0.5 - 4	1.4 - 5.5	1 - 4	0 - 8	1 - 10	3.5 - 6
OLEATO (OM)	19 - 50	19 - 30	13 - 44	64 - 93	14 - 65	35 - 50
LINOLEATO (LM)	34 - 62	44 - 62	33 - 59	2 - 12	20 - 75	35 - 50
LINOLENATO (LNM)	0 - 2	4 - 11	0.1 - 2.1	0 - 8	0 - 0.7	0 - 1.0

La composición del aceite de jojoba no aparece en la **tabla No. 1.2** ya que no es un triglicérido, este aceite esta compuesto de monoésteres de alcoholes grasos, es naturalmente puro, ya que esta desprovisto de breas, resinas, alcaloides, fosfátidos, clorofila y otras impurezas. Esta reportado que este aceite es más estable que los aceites constituidos por triglicéridos¹⁷.

En la **tabla No. 1.3** se muestran las especificaciones de AB de dos empresas productoras del mismo, una es de Estados Unidos y la otra es la única que produce AB en México (H&R), así como las reportadas en el FCC⁹. Cabe aclarar que las especificaciones indicadas para la empresa H&R son anteriores a la realización de este proyecto.

TABLA No. 1.3
ESPECIFICACIONES DE ABS

PARAMETRO	DOMINION PRODUCTS	HAARMANN & REIMER	FCC
COLOR Y APARIENCIA	Líquido viscoso café ámbar	Líquido viscoso color ámbar a oscuro	Liq. viscoso color amarillo a café oscuro
DENSIDAD (g/ml)	1.33 - 1.34	1.325 - 1.345	especificado por el proveedor
ACIDOS GRASOS LIBRES (%)	0.02 (como HBr)	1 max. (como ácido oleico)	2.5 max. (como ácido oleico)
COLORES	no especificado	L* 25 - 53, a* 18 - 24, b* 45 - 88	no especificado
HUMEDAD (%)	no especificado	0.05 max.	no especificado
INDICE DE YODO	16 max.	16 max.	16 max.
BROMO LIBRE	0	pasa prueba de FCC	pasa prueba
TURBIDEZ	no especificado	pasa prueba	no especificado
VALOR PEROXIDO	no especificado	no especificado	no especificado

IV.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

IV.1. DETERMINACIONES GENERALES

En las tablas No. 1.4 y 1.5 se presentan los resultados de los análisis de los AVs que se usaron para preparar ABs.

TABLA No. 1.4
RESULTADOS DE ANALISIS DE AVs

PARAMETRO	MAIZ	ALGODON	GIRASOL	CANOLA	SOYA
DENSIDAD	0.916	0.917	0.921	0.916	0.877
HUMEDAD (%)	0.02	0.02	0.07	0.1	0.02
INDICE DE REFRACCION	1.475	1.473	1.4753	1.4725	1.4753
ACIDOS GRASOS LIBRES	0.04	0.07	0.2	0.15	0.56
VALOR PEROXIDO	1.5	0.05	3	9	3
INDICE DE YODO	127	109	140	115	120
COLOR	68	61	-82.4	66	59
No. DE SAPONIFICACION	185	190	192	192	187

TABLA No. 1.5
RESULTADOS DE ANALISIS DE AVs

PARAMETRO	MAIZ AMER.	JOJOBA	AGUACATE	AJONJOLI
DENSIDAD	0.916	0.865	0.912	0.912
HUMEDAD (%)	0.02	0.05	0.09	0.02
INDICE DE REFRACCION	1.475	1.466	1.469	1.473
ACIDOS GRASOS LIBRES	0.03	0.22	1.32	0.93
VALOR PEROXIDO	0.75	0.75	6	7
NUMERO DE YODO	127	45	43	120
COLOR	65	74.1	-11	68
No. DE SAPONIFICACION	181	97	189	192

IV. 2. ACIDOS GRASOS LIBRES

En la **tabla No. 1.6** se presenta una comparación entre los resultados de la determinación de AGL en el AV inicial y después de 8 meses. Los resultados indican estabilidad de los AGL en los AVs usados en este estudio.

TABLA No. 1.6

DETERMINACION DE AGL EN AVs

ACEITE VEGETAL	AGL (%) INICIAL	AGL (%) 8 MESES DESPUES
MAIZ	0.04	0.04
ALGODON	0.07	0.07
GIRASOL	0.2	0.15
CANOLA	0.15	0.1
SOYA	0.56	0.49
MAIZ AMERICAN	0.03	0.07
JOJOBA	0.22	0.12
AGUACATE	1.32	1.3
AJONJOLI	0.09	0.17

IV. 3. ANALISIS CROMATOGRAFICO SIMPLE Y ACOPLADO A ESPECTROSCOPIA DE MASAS

En la **tabla No. 1.7** se muestra la composición de los AVs maíz, soya, canola, ajonjolí, maíz americano, girasol y algodón obtenida preparando los ésteres metílicos e inyectando en el cromatógrafo de gases Perkin Elmer. En la **tabla No. 1.8** se presenta la composición de los aceites de jojoba y aguacate cuya identificación se obtuvo mediante EM (marca Finnigan). Los porcentajes de composición reportados en las **tablas No. 1.7 y 1.8** corresponden al porcentaje de área de los picos.

En la **figuras No. 1.3 a 1.9** (se localizan al final de este capítulo) se muestran los cromatogramas correspondientes a los ésteres metílicos de los aceites de maíz, canola, maíz americano, algodón, ajonjolí, aguacate y jojoba. Los EMs de algunos componentes de la transesterificación metílica del aceite de jojoba se presentan en las **figuras No. 1.10 a 1.12** (se localizan al final de este capítulo).

TABLA No. 1.7

COMPOSICION DE AVs MEDIANTE CROMATOGRAFIA DE GASES

ESTER METILICO	MAIZ	SOYA	ALGODON	GIRASOL	AJONJOLI	CANOLA	MAIZ AMERICANO
HEXADECANOATO	10.8	13.7	20	6.3	8.2	6.7	11.2
LINOLEATO	58.1	64.5	55.5	68	44.4	25.7	59.9
OLEATO	25.9	9.8	16.1	22.7	39.5	51.1	25.1
ESTEARATO	2.7	6.5	2.3	3.1	5.7	5.3	1.8

TABLA No. 1.8

COMPOSICION DE AVs DE JOJOBA Y AGUACATE
MEDIANTE CG-EM

COMPONENTE	AGUACATE	JOJOBA
7-HEXADECENOATO DE METILO	7.2	0.04
HEXADECANOATO DE METILO	17.5	0.76
LINOLEATO DE METILO	10.8	0.52
OLEATO DE METILO	61.5	5.7
ESTEARATO DE METILO	0.53	0.04
EICOSENOL	0.024	16.1
11-EICOSENOATO DE METILO	0.004	27.7
DOCOSENOL	0.004	14
DOCOSENOATO DE METILO	0.007	4.7
TETRACOSENOL	0.005	2.4

IV. 4. DETERMINACION DE CONTENIDO DE BROMO

En la **tabla No. 1.9** se presentan los resultados de la determinación del contenido de bromo en AB y en derivados bromados del AL; además de los derivados del AL bromado, se usó como sustancia control el 2,2-dicloro-1-metilciclopropilbenceno (ciclorosan), cuyo contenido teórico de cloro es 35.0 %.

TABLA No. 1.9
RESULTADOS OBTENIDOS DE LA DETERMINACION DE HALOGENO ORGANICO

MUESTRAS ANALIZADAS	CONDICIONES DE DETERMINACION Y RESULTADOS OBTENIDOS				
	TIEMPO REACCION (min)	TEMP. (°C)	CANTIDAD METANOL (mL)	SOLVENTE DE MUESTRA	HALOGENO (Br o Cl)
1 ABc	30	25	3	ETER ETILICO	27.3 % (1.4*)
CICLOROSAN	15	25	3	ETER ETILICO	4.5 % (1.8*)
1 ABc	15	25	3	ETER ETILICO	17.1 % (2.5*)
CICLOROSAN	50	25	3	ETER ETILICO	10.5 % (8.5*)
CICLOROSAN	60	EBULLICION	3	ETER ETILICO	29.6 % (30.1*)
1 ABc	60	EBULLICION	3	ETER ETILICO	26.8 % (7.1*)
CICLOROSAN	60	EBULLICION	6	ETER ETILICO	8.4 % (10.6*)
1 ABc	60	EBULLICION	3	ETER ETILICO	17.1 % (2.5)*
CICLOROSAN	60	EBULLICION	NO SE USO	2-PROPANOL	35.3 % (0.3*)
1 ABc	60	EBULLICION	NO SE USO	2-PROPANOL	39.2 % (1.6*)
MUESTRA A	60	EBULLICION	NO SE USO	2-PROPANOL	33.9 % (1.7*)
MUESTRA B	60	EBULLICION	NO SE USO	2-PROPANOL	34 % (2.1*)
MUESTRA C	60	EBULLICION	NO SE USO	2-PROPANOL	34.3 % (2.2*)

* COEFICIENTE DE VARIACION

Como puede observarse en la **tabla No. 1.9**, las mejores condiciones para el análisis del contenido de bromo orgánico son las marcadas con amarillo. Los coeficientes de variación (CV) que se muestran en la **tabla No. 1.9** fueron obtenidos calculando la desviación estándar (s) de los resultados de 4 determinaciones, las fórmulas que se aplicaron para el cálculo de CV fueron las siguientes:

$$\bar{x} = \frac{\sum x}{N} \qquad s = \sqrt{\frac{\sum (x - \bar{x})^2}{N - 1}} \qquad CV = \frac{s}{\bar{x}} (100)$$

\bar{x} = promedio de los datos

N = número de datos

s = desviación estándar

CV = coeficiente de variación

IV. 5. INDICE DE REFRACCION

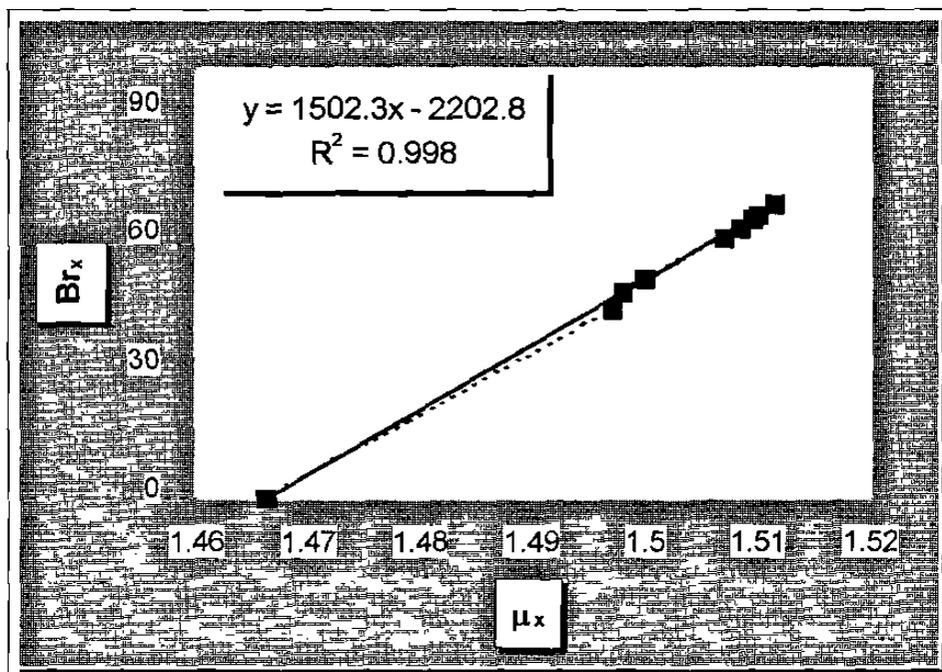
Los resultados obtenidos en el estudio de la bromación del AV de algodón con bromo en fase gaseosa mostraron que existe una correlación lineal entre μ_x y Br_x ; el índice de correlación fue 0.9990 por lo que el coeficiente de determinación (r^2) resultó ser 0.9982. El coeficiente de determinación multiplicado por 100 es el porcentaje en que una variable depende de la variable independiente. En la **tabla No. 1.10** y en la **figura No. 1.13** se presentan los datos experimentales, la gráfica y la ecuación de la recta. Esto constituye la base para establecer un método muy sencillo para determinar el contenido de bromo en un AB, por una simple medición del μ_x .

Sustituyendo los datos de μ_o (1.466), índice de yodo del AV (109) y μ_x en la fórmula (1) se calcularon los valores correspondientes de Br_x que se muestran en la **tabla No. 1.12**, ahí también se muestran los valores de Br_x que fueron calculados a partir de la ecuación de la recta que relaciona los valores μ_x con Br_x (ver **figura No. 1.13**).

En la **tabla No. 1.13** se presentan los resultados de la comparación de los valores de Br_x determinados para 6 muestras comerciales de AB (1 ABc a 6 ABc) por el método de fusión con sodio descrito en la sección IV. 4 y este método del índice de refracción, mediante ambos métodos se obtienen resultados muy similares.

TABLA No. 1.10
CORRELACION ENTRE μ_x Y Br_x

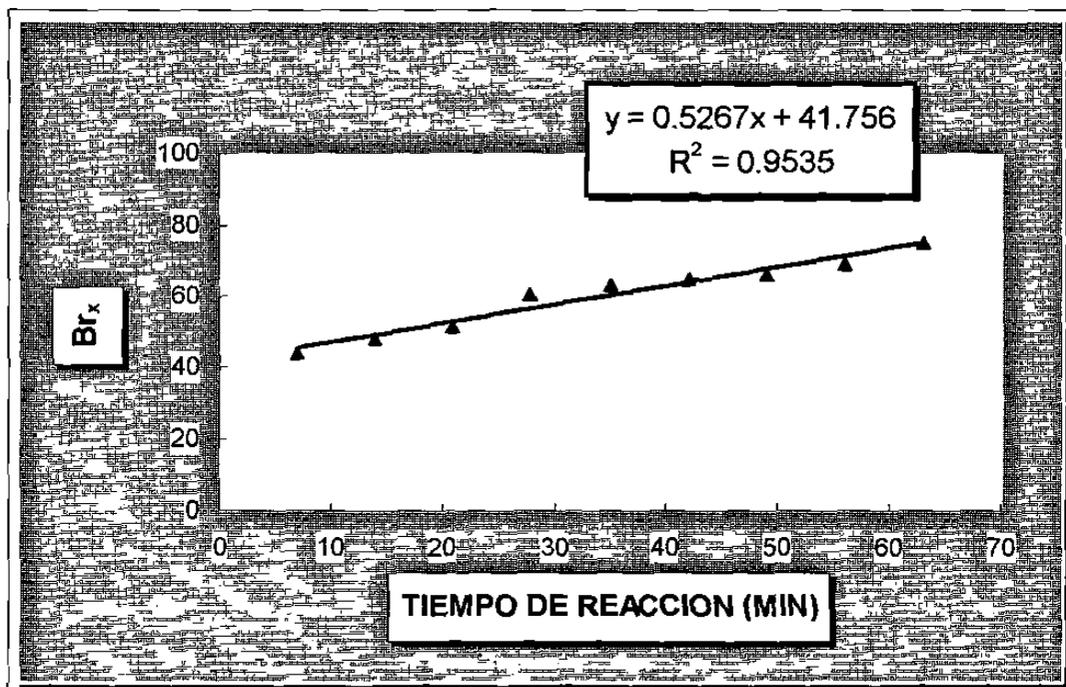
NDICE DE REFRACCION	Br_x
1.466	0
1.497	44
1.498	48
1.4998	51.1
1.507	60.6
1.5085	63
1.5095	65
1.51	66
1.5115	69



CORRELACION ENTRE μ_x Y Br_x
FIGURA No. 1.13

TABLA 1.11
VARIACION DE Br_x CON EL TIEMPO DE REACCION

TIEMPO (MIN)	Br_x (g/100 g AV)
7	44
14	48
21	51
28	61
35	63
42	65
49	66



Br_x CONTRA TIEMPO DE REACCION

FIGURA No. 1.14

TABLA No. 1.12
VALORES OBTENIDOS DE Br_x

Br_x EXPERIMENTAL (g/100 g de AV)	Br_x CALCULADO USANDO FORMULA (1)	Br_x CALCULADO USANDO ECUACION DE LA RECTA (FIGURA No. 1.13)
44	40.5	45.6
48	41.8	47.2
51.1	44.2	50
60.6	53.6	61.3
63	55.6	63.7
65	56.9	65.2
66	57.6	66
69	59.5	65.4

TABLA No. 1.13
COMPARACION DE LOS PORCENTAJES DE BROMO CALCULADOS Y REALES DE
MUESTRAS COMERCIALES DE AB

MUESTRA COMERCIAL DE AB	INDICE DE REFRACCION A 40 oC	Br_x CALCULADO A PARTIR DE LA EC'N E LA RECTA (FIGURA No. 1.13)	Br PORCENTAJE CALCULADO	BROMO ORGANICO VER SECCION IV. 4.
1 ABc	1.5093	64.79	39.17	39.2
2 ABc	1.5091	64.1	39.06	38.9
3 ABc	1.5085	63.19	38.72	37.8
4 ABc	1.5081	62.6	38.5	38.4
5 ABc	1.5089	63.79	38.95	39.2
6 ABc	1.5075	61.7	38.16	38.3

En la figura No. 1.14 se muestran la gráfica y la ecuación que correlaciona el Br_x con el tiempo, se determinó que la relación es lineal. Los datos usados para construir la gráfica de la se presentan en la tabla No. 1.11

No se observó lo reportado por Ramaiah y Kulkarni, que las muestras después de alcanzar el máximo índice de refracción todavía siguen absorbiendo bromo, la causa que argumentan los mencionados investigadores, es que se forman productos de sustitución que no alteran el índice de refracción, no reportan resultados que apoyen esta conclusión. De acuerdo a los resultados obtenidos de la caracterización de AB (ver capítulo VI) se llegó a la conclusión de que los AV durante la adición de bromo no sufren reacciones de sustitución sino de eliminación.

IV. 6. VALOR PEROXIDO

Los resultados de las pruebas realizadas para sustituir el solvente cloroformo (ver tabla No. 1.14) son los siguientes: tanto el metanol como el acetato de etilo no proporcionan resultados similares a los validados usando cloroformo. Como estos análisis se llevaron a cabo en muestras de ABs tratadas con peróxido de hidrógeno, los bajos VP obtenidos usando metanol como solvente indican que este pudo ser oxidado por el peróxido de hidrógeno por lo que al consumirse el peróxido último en esta reacción alterna, los resultados son más bajos que los obtenidos con cloroformo.

En cuanto a los resultados obtenidos con acetato de etilo, son más cercanos a los valores obtenidos con cloroformo, pero no son reproducibles.

TABLA No. 1.14
COMPARACION DE RESULTADOS DE VP

EXP. No.	CLOROFORMO	METANOL	ACETATO DE ETILO
1 VP	12.1, 12.3	1.2, 1.9	10.1, 15.1
2 VP	28.0, 27.9	2.3, 2.1	18.3, 27.3
3 VP	4.2, 4.1	0.3, 0.8	4.1, 2.2

IV. 7. COLOR

En la tabla No. 1.15 se encuentran valores de L*, a* y b*, la combinación L* - a* - b* y el color de varios ABs cuya preparación esta reportada en el capítulo II de esta tesis.

TABLA No. 1.15
COLOR DE ACEITES BROMADOS

EXP. No.	L*	a*	b*	L* - a* - b*	COLOR
7 PA	80	4	5	71	AMARILLO
8 PA	79	2	19	58	AMARILLO
20 PA	79	5	22	52	AMARILLO
39 PA	79	7	1	71	AMARILLO
40 PA	77	6	4	67	AMARILLO
44 PA	77	2	13	62	AMARILLO
2 PA	56	13	42	-24	AMBAR MUY OSCURO
23 PA	30	9	35	-14	AMBAR OSCURO
24 PA	38	8	41	-11	AMBAR OSCURO
25 PA	30	9	35	-14	AMBAR OSCURO
27 PA	40	14	46	-20	AMBAR MUY OSCURO
30 PA	39	15	45	-21	AMBAR MUY OSCURO
11 PA	70	3	52	15	AMBAR
17 PA	70	5	43	22	AMBAR ROJIZO
19 PA	69	5	45	19	AMBAR CLARO

Como se mencionó anteriormente uno de los objetivos de este trabajo fue mejorar la calidad de los ABs, para esto se decidió cambiar las especificaciones de apariencia y color del producto (ver **tabla No. 1.3**); actualmente el aspecto corresponde a un líquido transparente color amarillo a ámbar; por consecuencia, fue necesario cambiar las coordenadas de color de L*, a* y b*, cuyos intervalos anteriores correspondían a colores de AB oscuros. Para un AB de color amarillo los valores de L* tienen que ser lo más alto posible, esto significa niveles de 70 a 80; en cambio los valores de a* y b* tienen que ser lo más bajo posible, desde valores negativos a niveles de 25.

Como se puede deducir de la **tabla No. 1.15** existe una relación directa entre el valor convencional L* - a* - b* y el aspecto del aceite. Un color alrededor de 70 indica un color amarillo claro y conforme este valor decrece el AB es más oscuro. Así pues, cuando en este trabajo se reporta un solo valor numérico para el color, éste corresponde a la combinación L* - a* - b*.

V.- CONCLUSIONES

Los resultados de los análisis indican que los AVs de maíz, algodón, soya, canola, ajonjolí y girasol tienen características similares a las reportadas; su alto contenido en cadenas de ácido linoleico y oleico los hace adecuados para preparar ABs con densidades altas. Un valor alto de índice de yodo en el AV, indica mayor número de dobles enlaces disponibles para la adición de bromo, por lo tanto, produce AB con densidad alta, adecuado para ser usado como aditivo en bebidas cítricas. Con base a sus bajos índices de yodo los AV de aguacate y jojoba producirán ABs con más bajas densidades. Otros resultados indican que en los AVs, el contenido de AGL presenta buena estabilidad.

Los espectros de masas de los ésteres metílicos del aceite de jojoba revelaron que está constituido de oleatos, 11-eicosenoatos y docosenoatos de docosenilo, eicosenilo y tetracosenilo. La identificación de los EME del aceite de aguacate a diferencia de todos los demás aceites, mostró un alto contenido del 7-hexadecenoato de metilo y un bajo contenido de linoleato de metilo (10.8 %), lo cual es la causa de que a partir de este aceite se obtenga AB de baja densidad.

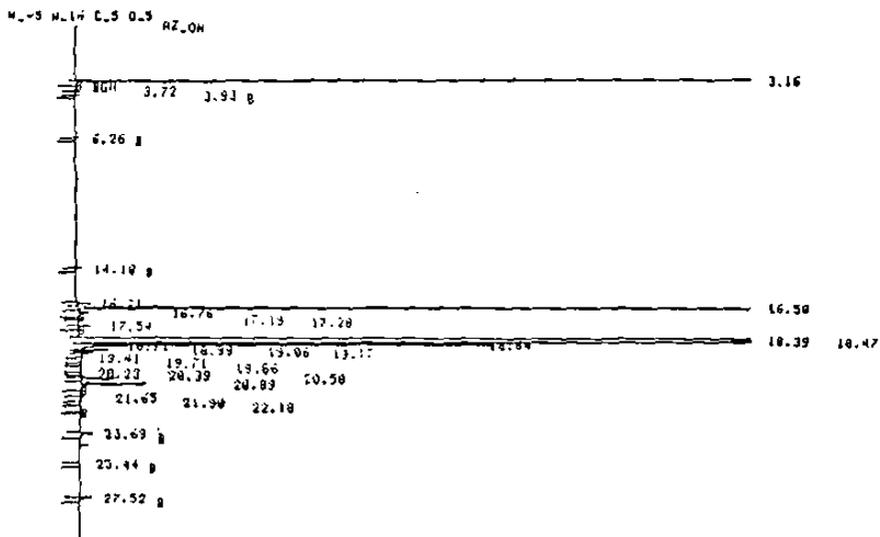
Se adecuó y se validó el método de la determinación de halógeno orgánico en el análisis de AB. Se usó como muestra de control el 2,2-dicloro-1-metilciclopropilbenceno; los resultados obtenidos fueron reproducibles y exactos.

Se encontró que el método de esterificación metílica usando como catalizador trifluoruro de boro no afecta el contenido original de bromo en derivados bromados.

En las especificaciones de AB reportadas en la literatura no se hace referencia al VP, sin embargo, fué necesario su control debido al uso de peróxido de hidrógeno en el tratamiento final del producto. En la determinación de VP no es recomendable sustituir el cloroformo con metanol o acetato de etilo.

Se encontró un alto coeficiente de determinación (0.9982) entre los valores de Br_x (cantidad de bromo consumida en la reacción de bromación de aceite de algodón) y μ_x (índice de refracción del AB a 40 °C) del correspondiente AB. A partir de la comparación de los porcentajes de bromo de varias muestras comerciales de AB determinados mediante los métodos de fusión con sodio e índice de refracción, se llegó a la conclusión que este último puede aplicarse para medir el contenido de bromo en un AB. Además, en este estudio se estableció que la correlación de Br_x con el tiempo es lineal.

En este trabajo se encontró la ventaja de manejar el parámetro color de AB como una combinación arbitraria de L^* , a^* y b^* . Se estableció que valores de $L^* - a^* - b^*$ mayores de 50 corresponden a ABs amarillos claros y conforme este valor disminuye el color del AB se toma más oscuro; valores menores de 10 corresponden a un color que va desde ámbar rojizo hasta oscuro dependiendo de que tanto se alejen de ese valor hacia la escala negativa de la numeración.



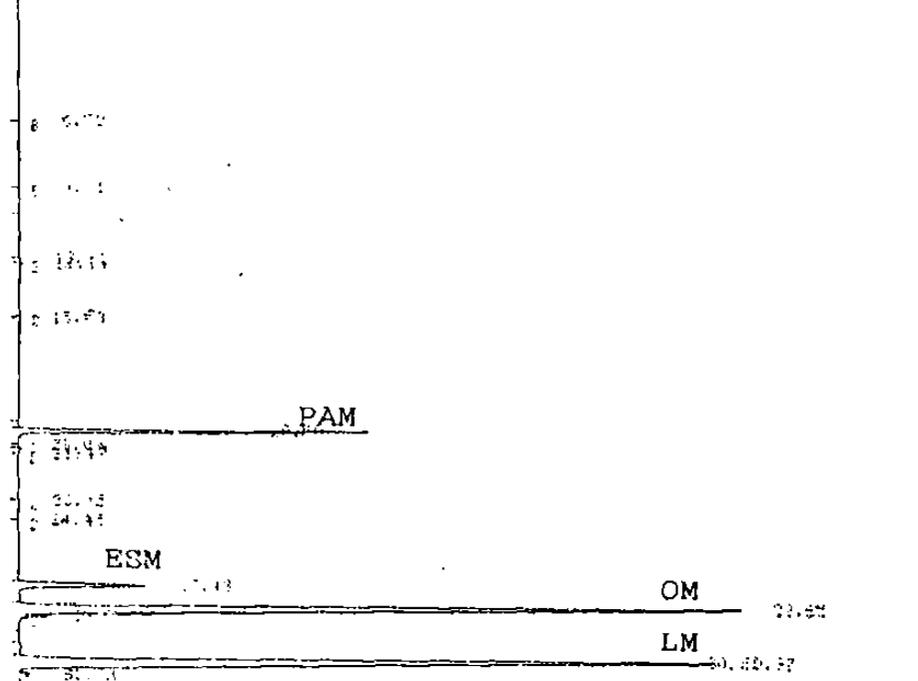
FILE IS RUN 5 STARTED 11/27.1 93-03/02 H/P
M METHOD 1 CAPILNA 30 M LAST EDITED 06/10/74 53-08-02

RT	AREA	BC	RT/10	RF	AREA PERCENT	NAME
3.72	2227	T	0.373	1.000000E+04	0.0150	Unknown
3.93	1822		0.393	1.000000E+00	0.0120	Unknown
6.26	1869		0.626	1.000000E+00	0.0120	Unknown
14.14	3178		1.414	1.000000E+00	0.0220	Unknown
16.21	12861	U	1.621	1.000000E+00	0.1330	Unknown
16.50	1839578	T	1.650	1.000000E+00	18.7541	Unknown - PALMITATO DE METILO
16.76	17287	S	1.577	1.000000E+00	0.1788	Unknown
17.13	2944	T	1.713	1.000000E+00	0.0205	Unknown
17.28	4727	U	1.728	1.000000E+00	0.0405	Unknown
17.54	5729		1.754	1.000000E+00	0.0533	Unknown
18.29	561859	T	1.648	1.000000E+00	56.1453	Unknown - LINOLEATO DE METILO
18.47	2300722	T	1.847	1.000000E+00	23.3625	Unknown - OLEATO DE METILO
18.64	258988	T	1.864	1.000000E+00	2.6784	Unknown - ESTEARATO DE METILO
18.71	8813	TS	1.872	1.000000E+00	0.0812	Unknown
18.99	20039	T	1.899	1.000000E+00	0.2073	Unknown
19.06	10631	T	1.906	1.000000E+00	0.1100	Unknown
19.17	6158	T	1.917	1.000000E+00	0.0647	Unknown
19.41	10743	T	1.942	1.000000E+00	0.1111	Unknown
19.71	4831	T	1.971	1.000000E+00	0.0500	Unknown
19.86	6538	T	1.987	1.000000E+00	0.0676	Unknown
20.53	5447	T	2.053	1.000000E+00	0.0564	Unknown
20.39	4198	T	2.039	1.000000E+00	0.0433	Unknown
20.58	29484	T	2.058	1.000000E+00	0.3042	Unknown
20.89	48753		2.089	1.000000E+00	0.5044	Unknown
21.65	5166	U	2.166	1.000000E+00	0.0534	Unknown
21.94	2720	U	2.190	1.000000E+00	0.0281	Unknown
22.18	2766		2.218	1.000000E+00	0.0288	Unknown
23.69	13488		2.369	1.000000E+00	0.1395	Unknown
25.44	1434		2.544	1.000000E+00	0.0148	Unknown
27.52	12973		2.752	1.000000E+00	0.1342	Unknown

30 UNKNOWN PEAKS / UNDET PK 100.00% OF TOTAL AREA
30 PEAKS / AREA REJECT 9999994 TOTAL AREA

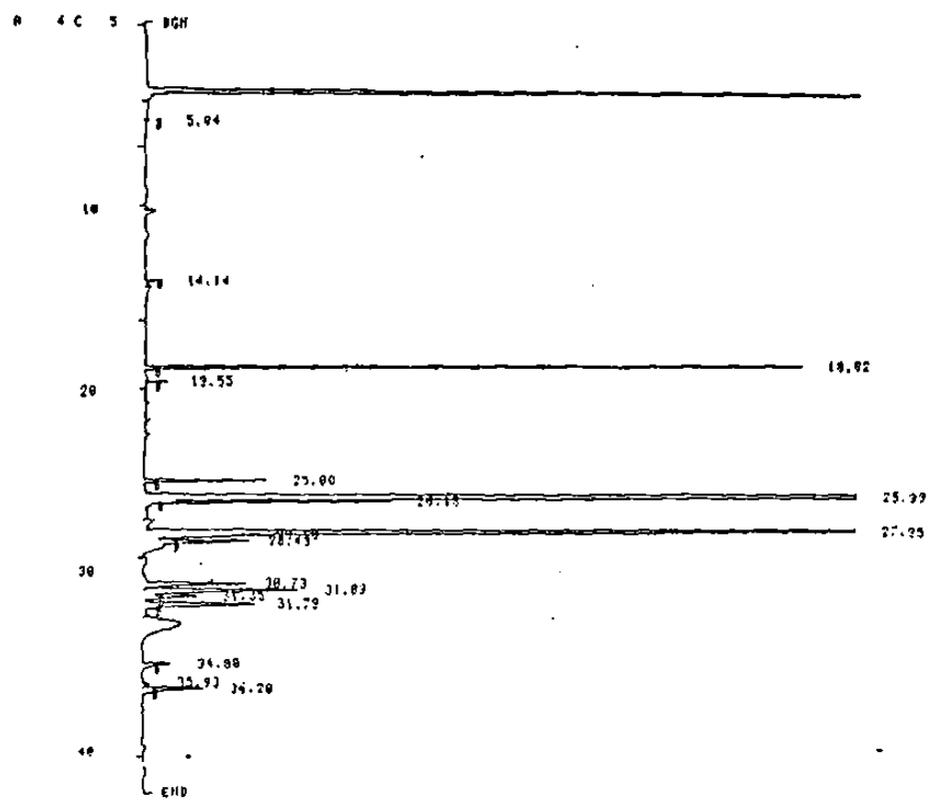
CROMATOGRAMA DE GASES
ESTERES METILICOS DEL ACEITE DE LA
DETECTOR: IONIZACION DE FLAMA
FIGURA No. 1.3

UNIT 12 INT 1 151 92/06/04
 METHOD 7 SET 1
 W 22.5 5 PAM



RET	AREA	EN	RPT	RF	AREA %	TIME
22.5	10000	0.001	1.0000	0.001	0.001	PAM
23.15	10000	0.001	1.0000	0.001	0.001	ESM
24.35	10000	0.001	1.0000	0.001	0.001	
27.43	10000	0.001	1.0000	0.001	0.001	OM
30.20	10000	0.001	1.0000	0.001	0.001	LM
31.37	10000	0.001	1.0000	0.001	0.001	

CROMATOGRAMA DE GASLS
 ESTERES METILICOS DEL ACEITE DE AJONJOLI
 DETECTOR: IONIZACION DE FLAMA
FIGURA No. 1.5



RUN 4 14:27 91/06/11

METHOD 7 MODIFIED CALCULATION: NORM

RT	AREA	BC	RTT	RF	AREA %	NAME	GRP
5.04	0.0236		0.584	1.0000	0.0603		
14.14	0.0495		1.414	1.0000	0.1066		
19.92	3.2245		1.397	1.0000	6.6232	-PALMITATO DE METILO	
25.99	0.1377		1.755	1.0000	0.2696		
25.99	0.0488		2.598	1.0000	1.0042	-ESTEARATO DE METILO	
25.99	25.1378	1	2.528	1.0000	51.0607	-OLEATO DE METILO	
27.95	1.7884		2.819	1.0000	3.4710		
27.95	12.6272	T	2.795	1.0000	25.6539	-LINOLEATO DE METILO	
28.10	0.1716	TS	2.018	1.0000	0.3431		
28.43	0.6982		2.043	1.0000	1.4105		
30.73	0.0431	U	3.073	1.0000	1.7129		
31.89	1.3642	7	3.189	1.0000	2.7717		
31.89	0.3658		3.133	1.0000	0.7417		
31.79	1.0229		3.175	1.0000	2.0703		
34.98	0.2682		3.498	1.0000	0.5230		
35.93	0.0439	T	3.553	1.0000	0.8831		
36.28	0.6273		3.628	1.0000	1.2749		

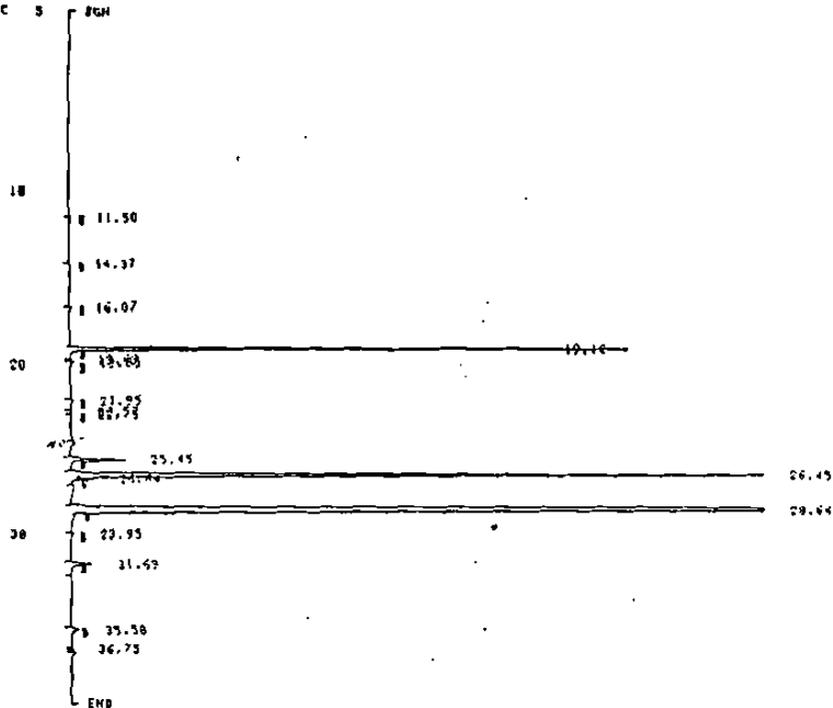
0 MATCHED COMPONENTS 0.00% OF TOTAL AREA
 17 UNKNOWN UNPEAKED PEAK TIME 100.00% OF TOTAL AREA
 20 PEAKS AREA/HT PEJECT

CROMATOGRAMA DE GASES
 ESTERES METILICOS DEL ACEITE DE CANOLA
 DETECTOR IONIZACION DE FLAMA
FIGURA No. 1.6

VIAL 10 10107 91/06/22

METHOD 7 MODIFIED

4 16 C 5



VIAL 10 10107 91/06/22

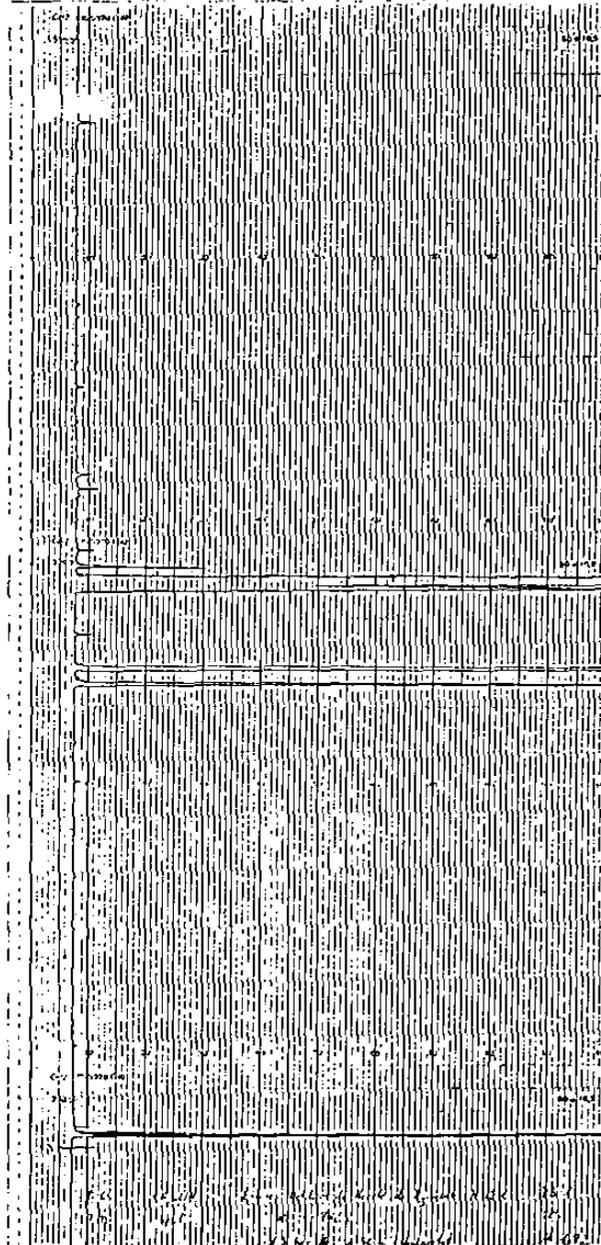
METHOD 7 MODIFIED

CALCULATION: NORM

RT	AREA	BC	RRT	RF	AREA %	NAME	GRP
11.50	0.0310		1.150	1.0000	0.0270		
14.37	0.0296		1.437	1.0000	0.0266		
16.07	0.0547		1.607	1.0000	0.0502		
19.85	17.7805		1.985	1.0000	16.2477		
19.85	0.0449	T	1.985	1.0000	0.0404	-PALMITATO DE METILO	
19.85	0.1882		1.985	1.0000	0.0582		
21.95	0.1983		2.195	1.0000	0.0302		
22.57	0.0365	U	2.257	1.0000	0.0328		
22.57	0.0251		2.275	1.0000	0.0226		
25.45	2.0047		2.545	1.0000	1.0025	-ESTEARATO DE METILO	
26.45	27.0716	T	2.645	1.0000	25.0660	-OLEATO DE METILO	
26.64	0.3490	S	2.664	1.0000	0.2139		
28.64	66.6536		2.864	1.0000	59.9461	-LINOLEATO DE METILO	
29.95	0.1103		2.995	1.0000	0.0392		
31.69	0.3789		3.169	1.0000	0.7905		
33.50	0.3511		3.550	1.0000	0.2158		
36.75	0.0214	U	3.675	1.0000	0.0192		

0 MATCHED COMPONENTS 41 0.00% OF TOTAL AREA
 17 UNKNOWN UNPEAKED TIME 100.00% OF TOTAL AREA

CROMATOGRAMA DE GASES
 ESTERES METILICOS DEL ACEITE DE MAIZ AMERICANO
 DETECTOR. IONIZACION DE FLAMA
FIGURA No. 1.7



Report No. 15-16 Instrument AD-17

Sample: ESTEROS METILICOS DEL ACEITE DE

Carrier: NITROGENE 99.99%

Flow Rate: 1.00 ml/min Pressure: 100.00 psi Temp: 150.00 deg C

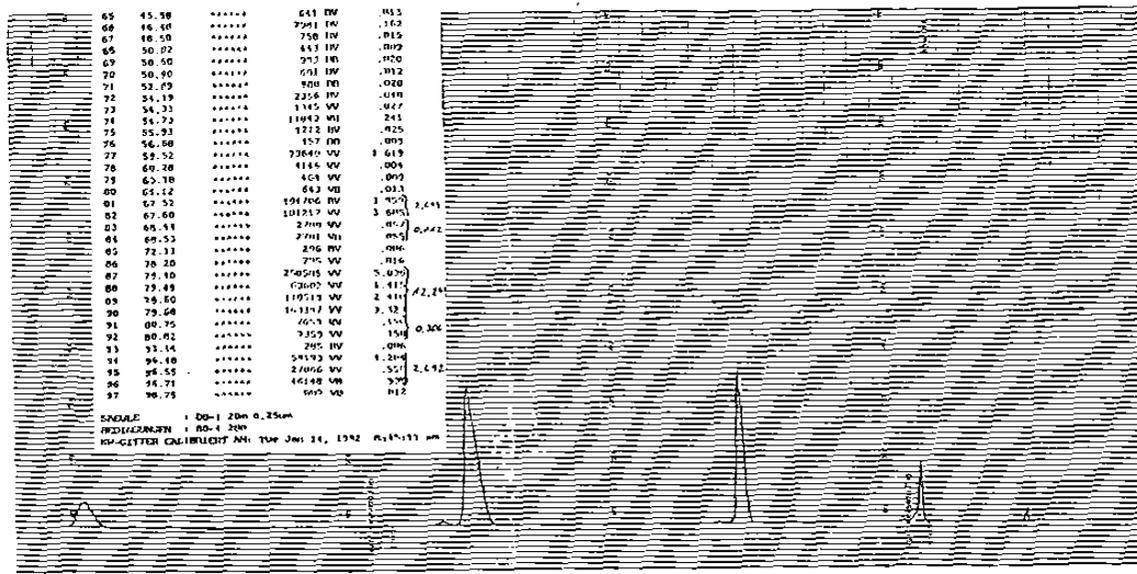
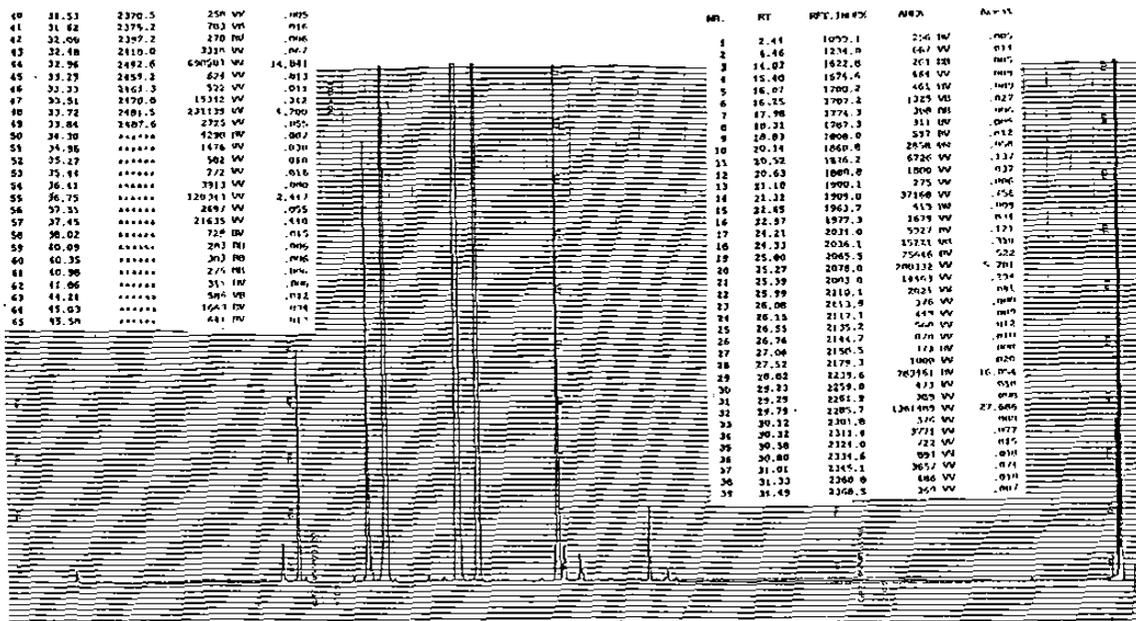
Detector: IONIZATION DETECTOR

Injection Volume: 0.10 ml

Retention Time (min) Response (mV)

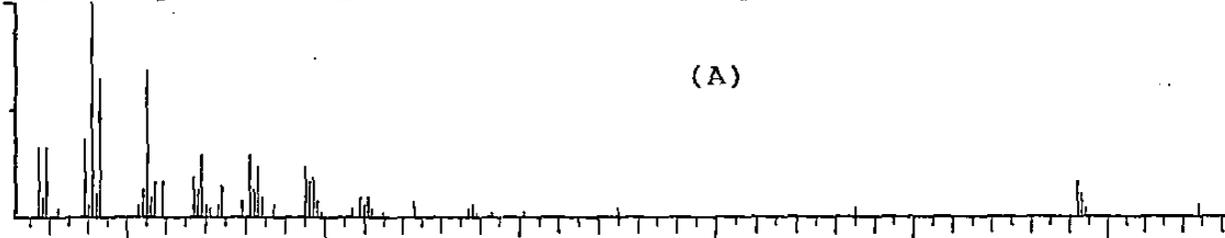
NO.	RT	RET. TIME	RESP.	AREA	WGT%
1	1.54	1.54	175	0.00	0.00
2	1.79	1.79	310	0.00	0.00
3	2.04	2.04	272	0.00	0.00
4	2.21	2.21	414	0.00	0.00
5	2.45	2.45	900	0.00	0.00
6	2.96	2.96	342	0.00	0.00
7	3.45	3.45	230	0.00	0.00
8	4.36	4.36	270	0.00	0.00
9	5.52	5.52	2012	0.00	0.00
10	10.24	10.24	200	0.00	0.00
11	10.24	10.24	200	0.00	0.00
12	11.01	11.01	4230	0.00	0.00
13	11.62	11.62	270	0.00	0.00
14	12.00	12.00	510	0.00	0.00
15	12.00	12.00	230	0.00	0.00
16	12.31	12.31	2071	0.00	0.00
17	13.36	13.36	215	0.00	0.00
18	14.02	14.02	720	0.00	0.00
19	14.47	14.47	4372	0.00	0.00
20	14.47	14.47	230	0.00	0.00
21	14.47	14.47	17,431	0.00	0.00
22	14.47	14.47	17,431	0.00	0.00
23	14.47	14.47	17,431	0.00	0.00
24	14.47	14.47	17,431	0.00	0.00
25	14.47	14.47	17,431	0.00	0.00
26	14.47	14.47	17,431	0.00	0.00
27	14.47	14.47	17,431	0.00	0.00
28	14.47	14.47	17,431	0.00	0.00
29	14.47	14.47	17,431	0.00	0.00
30	14.47	14.47	17,431	0.00	0.00
31	14.47	14.47	17,431	0.00	0.00
32	14.47	14.47	17,431	0.00	0.00
33	14.47	14.47	17,431	0.00	0.00
34	14.47	14.47	17,431	0.00	0.00
35	14.47	14.47	17,431	0.00	0.00
36	14.47	14.47	17,431	0.00	0.00
37	14.47	14.47	17,431	0.00	0.00
38	14.47	14.47	17,431	0.00	0.00
39	14.47	14.47	17,431	0.00	0.00
40	14.47	14.47	17,431	0.00	0.00
41	14.47	14.47	17,431	0.00	0.00
42	14.47	14.47	17,431	0.00	0.00
43	14.47	14.47	17,431	0.00	0.00
44	14.47	14.47	17,431	0.00	0.00
45	14.47	14.47	17,431	0.00	0.00
46	14.47	14.47	17,431	0.00	0.00
47	14.47	14.47	17,431	0.00	0.00
48	14.47	14.47	17,431	0.00	0.00
49	14.47	14.47	17,431	0.00	0.00
50	14.47	14.47	17,431	0.00	0.00
51	14.47	14.47	17,431	0.00	0.00
52	14.47	14.47	17,431	0.00	0.00
53	14.47	14.47	17,431	0.00	0.00
54	14.47	14.47	17,431	0.00	0.00
55	14.47	14.47	17,431	0.00	0.00
56	14.47	14.47	17,431	0.00	0.00
57	14.47	14.47	17,431	0.00	0.00
58	14.47	14.47	17,431	0.00	0.00
59	14.47	14.47	17,431	0.00	0.00
60	14.47	14.47	17,431	0.00	0.00
61	14.47	14.47	17,431	0.00	0.00
62	14.47	14.47	17,431	0.00	0.00
63	14.47	14.47	17,431	0.00	0.00
64	14.47	14.47	17,431	0.00	0.00
65	14.47	14.47	17,431	0.00	0.00
66	14.47	14.47	17,431	0.00	0.00
67	14.47	14.47	17,431	0.00	0.00
68	14.47	14.47	17,431	0.00	0.00
69	14.47	14.47	17,431	0.00	0.00
70	14.47	14.47	17,431	0.00	0.00
71	14.47	14.47	17,431	0.00	0.00
72	14.47	14.47	17,431	0.00	0.00
73	14.47	14.47	17,431	0.00	0.00
74	14.47	14.47	17,431	0.00	0.00
75	14.47	14.47	17,431	0.00	0.00
76	14.47	14.47	17,431	0.00	0.00
77	14.47	14.47	17,431	0.00	0.00
78	14.47	14.47	17,431	0.00	0.00
79	14.47	14.47	17,431	0.00	0.00
80	14.47	14.47	17,431	0.00	0.00
81	14.47	14.47	17,431	0.00	0.00
82	14.47	14.47	17,431	0.00	0.00
83	14.47	14.47	17,431	0.00	0.00
84	14.47	14.47	17,431	0.00	0.00
85	14.47	14.47	17,431	0.00	0.00
86	14.47	14.47	17,431	0.00	0.00
87	14.47	14.47	17,431	0.00	0.00
88	14.47	14.47	17,431	0.00	0.00
89	14.47	14.47	17,431	0.00	0.00
90	14.47	14.47	17,431	0.00	0.00
91	14.47	14.47	17,431	0.00	0.00
92	14.47	14.47	17,431	0.00	0.00
93	14.47	14.47	17,431	0.00	0.00
94	14.47	14.47	17,431	0.00	0.00
95	14.47	14.47	17,431	0.00	0.00
96	14.47	14.47	17,431	0.00	0.00
97	14.47	14.47	17,431	0.00	0.00
98	14.47	14.47	17,431	0.00	0.00
99	14.47	14.47	17,431	0.00	0.00
100	14.47	14.47	17,431	0.00	0.00

CROMATOGRAMA DE GASFS
 ESTERES METILICOS DEL ACEITE DE HUESO DE AGUACATE
 DETECTOR IONIZACION DE FLAMA
 FIGURA No. 1.8

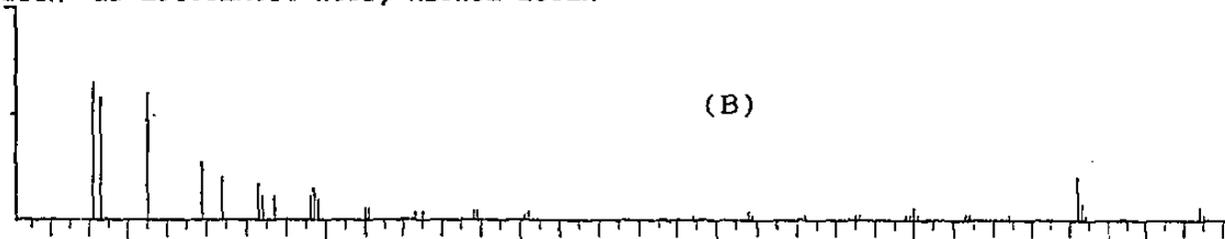


CROMATOGRAMA DE GASES
ESTERES METILICOS DEL ACEITE DE JOJOBA
DETECTOR: IONIZACION DE FLAMA
FIGURA No. 1.9

Comment: JOJOBA M 13-CE 20M DB-1(0.32mm,0.25um)80-4-250 2.0ul
 100% Sample Base Peak 41 Intensity 227 Scan number 1835



100% 11-EICOSENOIC ACID, METHYL ESTER

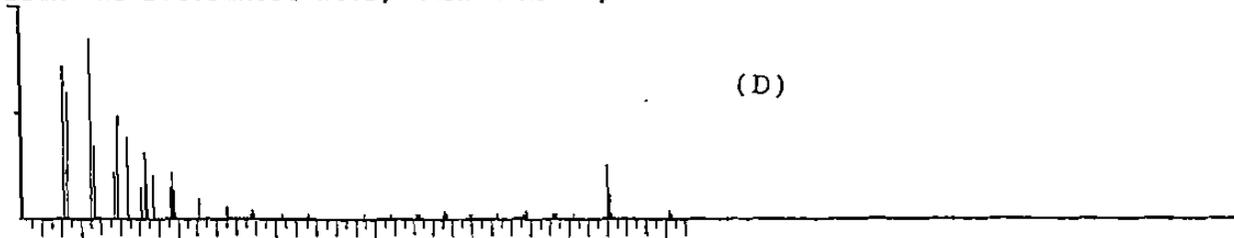


Formula: C₂₁H₄₀O₂ Rank 1 Index 31423
 Molecular weight 324 Purity 99% Fit 99% Rfit 99% Cas# 3946-00-5
 LIBR(NB) (Reverse fit, mass range 22 - 329, weight range 200 - 400)

Comment: JOJOBA M 13-CE 20M DB-1(0.32mm,0.25um)80-4-250 2.0ul
 100% Sample Base Peak 41 Intensity 3602 Scan number 2094



100% 13-DOCOSENOIC ACID, METHYL ESTER, (Z)-

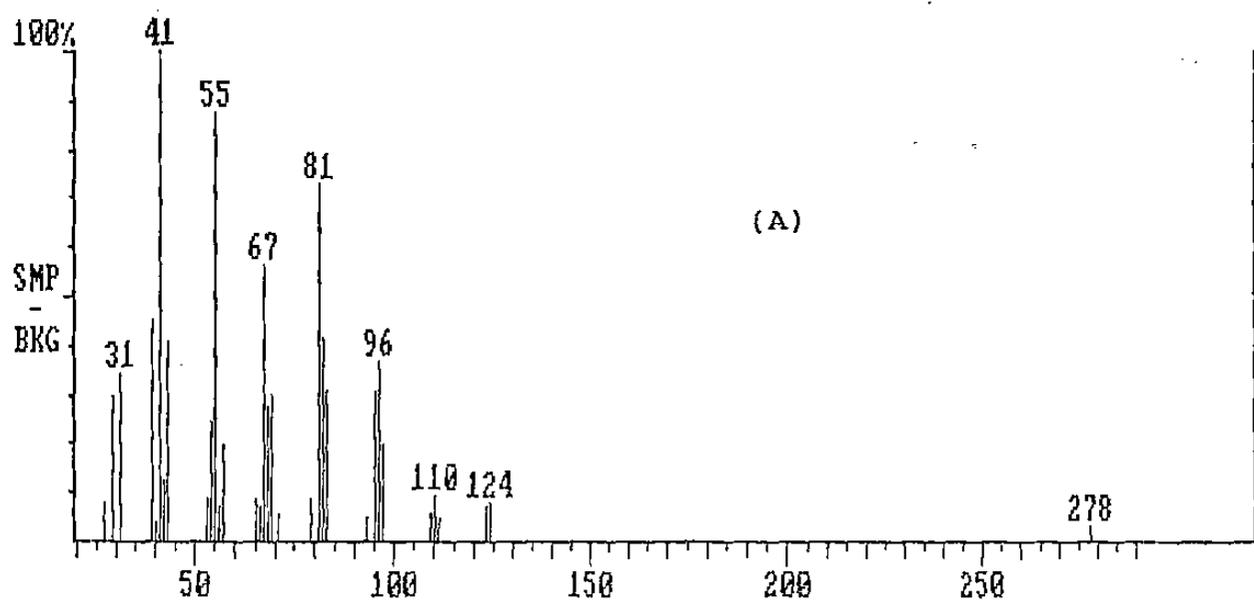


Formula: C₂₃H₄₄O₂ Rank 1 Index 33530
 Molecular weight 352 Purity 99% Fit 99% Rfit 99% Cas# 1120-34-9
 LIBR(NB) (Reverse fit, mass range 21 - 357, weight range 200 - 400)

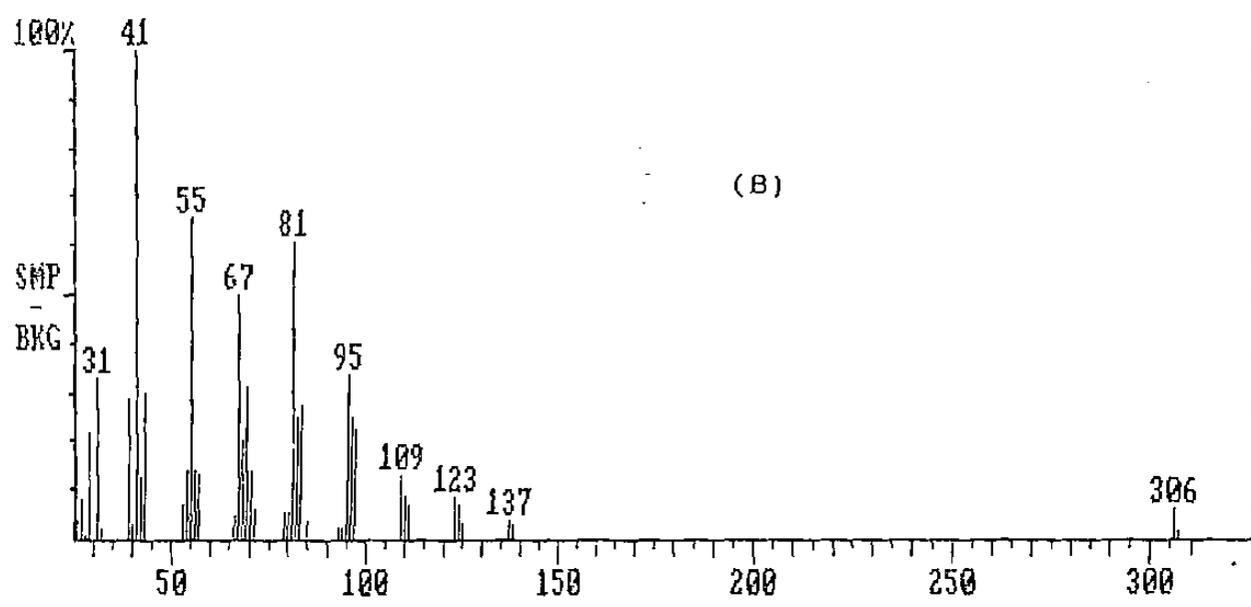
ESPECTROS DE MASAS DE COMPONENTES DE
 LOS ESTERES METILICOS DEL ACEITE DE JOJOBA
 (A) 11-EICOSENOATO DE METILO Y (B) EM REPORTADO
 (C) 13-DOCOSENOATO DE METILO Y (D) EM REPORTADO

FIGURA No. 1.10

Comment: JOJOBA M 13-CE 20m DB-1(0.32mm,0.25um)80-4-250 2.0ul
Average of: 1797 to 1797 Minus: 1818 to 1818 100% = 3872

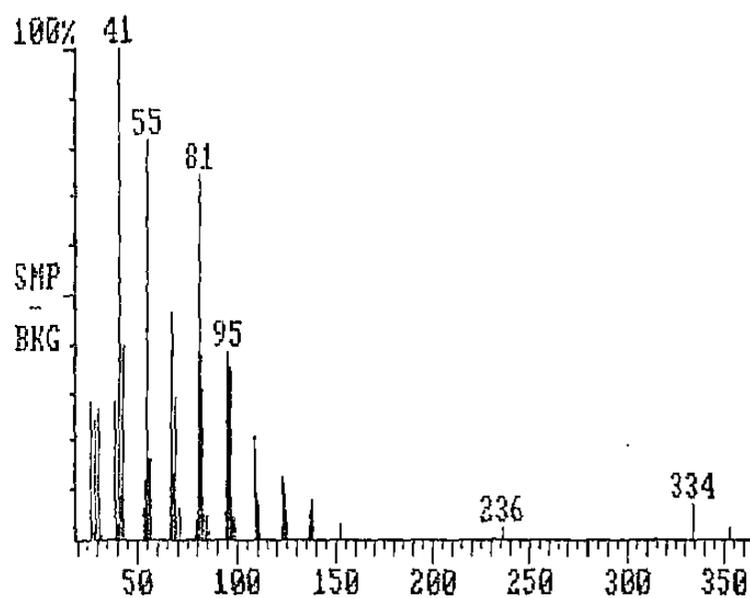


Comment: JOJOBA M 13-CE 20m DB-1(0.32mm,0.25um)80-4-250 2.0ul
Average of: 2032 to 2032 Minus: 2015 to 2015 100% = 10901



ESPECTROS DE MASAS DE COMPONENTES DE
LA TRANSESTERIFICACION METILICA DEL ACEITE DE JOJOBA
(A) EICOSENOL (B) DOCOSENOL
FIGURA No. 1.11

Comment: JOJOBA M 13-CE 20m DB-1(0.32mm, 0.25um)80-4-250 2.0ul
Average of: 2273 to 2273 Minus: 2255 to 2255 100% = 20840



ESPECTRO DE MASAS DEL TETRACOLENOL
COMPONENTE DE LA TRANSESTERIFICACION
METILICA DEL ACEITE DE JOJOBA

FIGURA No. 1.12

CAPITULO II

PREPARACION DE ACEITES BROMADOS A PARTIR DE ACEITES DE ORIGEN VEGETAL

I.- ANTECEDENTES

La aplicación inicial de la reacción de bromación de AVs fue analítica. Una de las aplicaciones importantes fue detectar la presencia de adulterantes (aceites de semillas semisecantes) en aceites comestibles, dichos adulterantes forman derivados bromados insolubles a 0 °C en éter de petróleo¹.

Existen pocas referencias de métodos de obtención de aceites bromados; en la mayoría de éstos, se adiciona lentamente el bromo a AVs disueltos en éter etílico^{1,2,3,4} o en tetracloruro de carbono⁵ a bajas temperaturas. Se ha trabajado con bromo en fase gaseosa para bromar aceite de cártamo⁶. En algunos casos, el objetivo de llevar a cabo esta reacción es facilitar la separación de ácidos grasos o sus ésteres metílicos a la forma bromada y en otros casos hacer diversos análisis a los ABs. Muy pocos estudios se enfocan sobre la preparación de ABs con fines de aplicación industrial^{7,8}.

La característica de los trabajos^{7,8} de preparación de AB con fines de aplicación industrial es que la reacción de bromación se lleva a cabo en presencia de solvente: metanol, éter etílico, éter de petróleo, mezcla de solvente con agua; mediante esta condición se obtiene un producto con buenas propiedades en cuanto a olor, sabor y color principalmente. La ventaja de llevar a cabo la reacción en presencia de solvente es controlar mejor la temperatura ya que la reacción de bromación es exotérmica; además, se reporta que en estas condiciones el producto final es de color amarillo claro, en cambio, reaccionando el bromo directo con el AV, generalmente el producto obtenido es oscuro.

Con respecto a caminos para introducir bromo a los derivados de ácidos grasos, Naudet y colaboradores⁹ han reportado la bromación con N-bromosuccinimida (NBS) de diversos derivados del ácido oleico, pero no se extendieron a los AVs, encontraron que el grupo funcional y el tipo de solvente usado en estas reacciones influía significativamente en la proporción de los productos de sustitución alílica con respecto a los productos de adición del bromo al doble enlace.

Un ejemplo de los resultados que se reportan es el de la amida oleica (9-octadecenamida), cuando reaccionó con NBS en tetracloruro de carbono, se obtuvo un 44.9 % del producto de sustitución alílica y un 55.1 % del producto de adición al doble enlace carbón-carbón, cuando se cambió de solvente esta

proporción sufrió una variación importante, se obtuvo casi exclusivamente el producto de adición (99.5 %) y sólo se reporta un 0.5 % del producto de sustitución de los hidrógenos alílicos por bromo.

Se estudiaron además otros caminos para introducir bromo a las cadenas insaturadas de los AVs; con el propósito de encontrar medios más económicos y/o más seguros (en cuanto a riesgo industrial) de introducir átomos de bromo a los AVs. Los reactivos que se usaron fueron el bromuro de potasio en combinación con un medio ácido y los siguientes agentes oxidantes: bromato de potasio, dióxido de manganeso, peróxido de hidrógeno e hipoclorito de sodio.

Los objetivos de esta etapa fueron: (a) Preparar aceites vegetales bromados en presencia y en ausencia de solvente, usando los siguientes AVs: maíz, algodón, soya, ajonjolí, girasol, canola, maíz americano, jojoba y hueso de aguacate; con estos dos últimos se sintetizaron ABs que no han sido reportados en la literatura. (b) Estudiar el efecto del peróxido de hidrógeno sobre los ABs. (c) Estudiar la preparación de ABs a partir de AVs por otros medios diferentes al de la adición directa de bromo líquido. (d) Efectuar un estudio del desprendimiento de bromuro de hidrógeno del medio de reacción. (e) Comprobar la linealidad que existe en la relación entre μ_x y Br_x .

II.- PARTE EXPERIMENTAL

II. 1. EQUIPO, MATERIAL Y SUSTANCIAS.

EQUIPO:

Agitador mecánico (RW 20 Janke & Kunkel), agitador magnético, plancha de calentamiento, acuómetro Beckman KF4B, colorímetro (tricolor LFM3), manta de calentamiento, refractómetro tipo Abbe (Carl Zeiss), vacuómetro, bomba de vacío (marca Leybold), balanza analítica, balanza granataria, potenciómetro Beckman Φ 50, cromatógrafo de gases marca Perkin Elmer modelo sigma 300.

MATERIAL:

Matraz bola de 3 bocas (50 mL, 1 y 2 L), matraz yodométrico (250 mL), embudo de adición de cuello largo (1 L), pipeta volumétrica, condensador, Bureta (50 mL, 25 mL), guía para agitación mecánica, unión Claisen, matraz erlenmeyer (125, 250 y 1000 mL), unión para vacío, tubo de ensaye 8 x 74, baño de enfriamiento, termómetro, matraz bola (100 mL), embudo Buchner (9 cm de diámetro), pinzas para soporte, matraz Kitasato, soporte, probeta (500 mL, 250 mL, 100 mL y 50 mL), varilla de vidrio para agitador, tubo de vidrio para inyectar aire, trampa de vacío, embudo de separación (125 mL, 1000 mL).

SUSTANCIAS USADAS:

AVs de maíz, algodón, jojoba, ajonjolí, soya, aguacate, maíz americano, girasol, canola, (los AVs se consiguieron en casas comerciales de la localidad, Arancia S.A., Laboratorios Mixim y Droguería Cosmopolita S.A.), bicarbonato de sodio (P), carbón activado (M), celite (P), antiespumante (P), éter etílico (P), éter isopropílico (P), etanol (P), metanol (P), éter de petróleo (P), bromuro de potasio (B), bromato de sodio (B), ionol (B), peróxido de hidrógeno (P), acetona (B), trifluoruro de boro (A), tiosulfato de sodio (B), yoduro de potasio (B), cloroformo (P), ácido acético (B), solución Karl-Fischer (M), tartrato de sodio dihidratado (B), monocloruro de yodo (M), bromo (G), almidón (P), fenoltaleína (B).

II. 2. PREPARACION DE ACEITES BROMADOS A PARTIR DE DIFERENTES ACEITES VEGETALES Y BROMO LIQUIDO

II. 2. 1. METODO DE BROMACION EN AUSENCIA DE SOLVENTE

El procedimiento seguido se describe a continuación: En un matraz bola de 3 bocas de 2 L, acoplado a un agitador mecánico, condensador (se adaptó una trampa de AV en el extremo abierto del condensador para atrapar los escasos vapores de bromo que se escapaban), unión Claisen, embudo de adición y termómetro, se agregan 500 g de AV, 10 g de bicarbonato de sodio, 1 g de carbón activado y 0.05 g de antiespumante. La mezcla se agita (400 RPM) y se enfría a menos de 20 °C con agua fría, enseguida a través del embudo de adición se agregan lentamente a la mezcla 306 g (o la cantidad proporcional dependiendo de la cantidad empleada de AV) de bromo, manteniendo la temperatura inferior a 30 °C. Terminada la adición se continúa agitando durante 30 min, se aplica vacío durante 30 min, se agregan 3.8 g de bicarbonato de sodio y 0.7 g de carbón activado, la agitación continúa durante 15 min. Se aplica vacío durante 2 h a 50 °C, hasta que el porcentaje de humedad sea menor de 0.05 %. La mezcla se filtra dos veces primero con papel peyón y 2.4 g de celite a 50 °C, luego con papel filtro normal y 3.6 g de celite a 50 °C, el producto se analiza. Todos los experimentos se llevan a cabo en una campana de extracción. En el experimento 9 PA no se usó bicarbonato de sodio ni carbón.

II. 2. 2. METODO EN PRESENCIA DE SOLVENTE

II. 2. 2. 1. METANOL COMO SOLVENTE

En un matraz de 3 bocas, acoplado a una unión Claisen, un termómetro, un condensador, un agitador mecánico y un embudo de adición, se le agrega el AV y metanol. La mezcla se enfría a una temperatura menor de 38 °C y se agita vigorosamente (450 RPM) para formar una suspensión de AV en metanol. Se añade lentamente el bromo a través del embudo de adición, la temperatura se mantiene abajo de 50 °C, después de adicionar el bromo se continúa agitando por espacio de 30 min. La mezcla se transfiere a un embudo de separación donde son separadas las 2 fases, el AB se lava con 5 porciones de 50 mL de metanol. El AB se somete a vacío (4 h) hasta eliminar el metanol y el agua. Las condiciones no indicadas en este procedimiento se muestran en las **tablas No. 2.1 a 2.3.**

II. 2. 2. 2. ETER ETILICO-AGUA.COMO SOLVENTE

En un matraz de 3 bocas se agrega AV, agua destilada y éter etílico, la mezcla se agita y enfría a una temperatura menor de 20 °C, luego se inicia la adición de bromo, manteniendo una temperatura menor de 25 °C. Al terminar la adición de bromo, se agregan 100 mL de éter etílico (en el exp. 7 PA se agregó éter de petróleo) y 600 mL de metanol y la mezcla se agita durante 30 min., se separan las fases, se lava el AB con 3 porciones de 200 mL de metanol. El producto se somete a calentamiento con vacío hasta eliminar el olor a solvente. En los experimentos 8 PA, 11 PA y 12 PA se agregó 0.52, 0.52 Y 5.2 g de ionol respectivamente. Las condiciones no indicadas en este procedimiento se muestran en las tablas No. 2.1 a 2.3.

II. 2. 2. 3. ETANOL COMO SOLVENTE

EXPERIMENTO 1 PE.- El procedimiento es similar al del método con metanol, en forma resumida se describe a continuación: Se mezclan 400 g de AV de algodón, 200 mL de etanol y 288 g de bromo, la temperatura máxima de reacción fué 50 °C, después de la adición de bromo se continúa la agitación durante 30 minutos, se separa el etanol y el AB se lava 5 veces con 50 mL. Finalmente se aplica vacío (alrededor de 4 h) para eliminar el etanol.

EXPERIMENTO 2 PE.- Se mezclan 200 g de AV de algodón con 100 mL de agua desionizada y 45 mL de etanol, manteniendo una temperatura de reacción constante de 20 °C, enseguida se añaden en un lapso de 1.7 h, 146 g de bromo, al terminar la adición se agregan 346 mL de etanol, se separan las fases y se lava el AB 3 veces con 80 mL de etanol, el color del AB fué amarillo antes y después de los lavados. El etanol usado para los lavados primero adquirió un color anaranjado y en el último lavado se observó de color amarillo. EL producto final se separó en 2 partes, una de éstas se trató con peróxido de hidrógeno.

II. 2. 2. 4. ETER ISOPROPILICO COMO SOLVENTE

EXPERIMENTO 1 EI: En un matraz bola de 3 bocas de 2 L, acoplado a un agitador mecánico, condensador, unión Claisen, embudo de adición y termómetro, se agregan 400 g de AV de algodón, 300 g de agua y 100 g de éter isopropílico. La mezcla se agita (400 RPM) y se enfría a una temperatura alrededor de 20 °C mediante un baño con agua fría, enseguida a través del embudo de adición se agregan lentamente a la mezcla 246.6 g de bromo, manteniendo la temperatura de reacción en 30 °C. Terminada la adición se continúa agitando durante 30 min. La mezcla de reacción se separa en 4 partes

iguales (1 Ela, 1 Elb, 1 Elc y 1 Eld) los tratamientos que se aplicaron a cada muestra se describen a continuación:

1 Ela.- Se lava 3 veces con 100 mL de metanol, enseguida se aplica vacío a 50 °C durante 1 h.

2 Elb.- Se lava 3 veces con 100 mL de metanol, enseguida se agregan 0.4 g peróxido de hidrógeno al 54 % y se mantiene la mezcla bajo agitación durante 20 min. a 50 °C. Posteriormente se aplica vacío a 50 °C, hasta que el porcentaje de humedad sea menor de 0.05 %.

3 Elc.- La mezcla se destila a vacío para eliminar el solvente agua-éter isopropílico. Posteriormente, a la mezcla se le agregan 0.4 g de peróxido de hidrógeno al 54 % y se mantiene la mezcla bajo agitación durante 20 min. a 50 °C, se aplica vacío a 50 °C, hasta que el porcentaje de humedad sea menor de 0.05 %.

4 Eld.- Se agregan 0.8 g de peróxido de hidrógeno al 54 % y la mezcla se mantiene en agitación durante 30 min. a 50 °C. Se destila a vacío la mezcla agua-éter isopropílico y finalmente el vacío se mantiene durante 2 h a 50 °C.

II. 3. TRATAMIENTO DE ACEITES BROMADOS CON PEROXIDO DE HIDROGENO

A varias muestras de 5 mL de ABs obtenidos de los experimentos 14 PA, 30 PA, 31 PA y 38 PA, se les agregó varias gotas de peróxido de hidrógeno al 30 % y se observó un cambio de color; además, se observó la aparición de burbujas en la parte superior del AB. Al apreciar el primer cambio de aspecto de los ABs tratados, se suspendió la adición de peróxido de hidrógeno y después de alrededor de 1 hora de reposo, los productos se decoloraron notoriamente. Los ABs oscuros adquirieron una tonalidad anaranjada y los anaranjados se tomaron amarillos. Aunque inicialmente el aspecto, obviamente era turbio, luego del vacío se eliminó la humedad generada y el aspecto cambió a transparente. El color de los ABs no cambió en alrededor de 2 semanas.

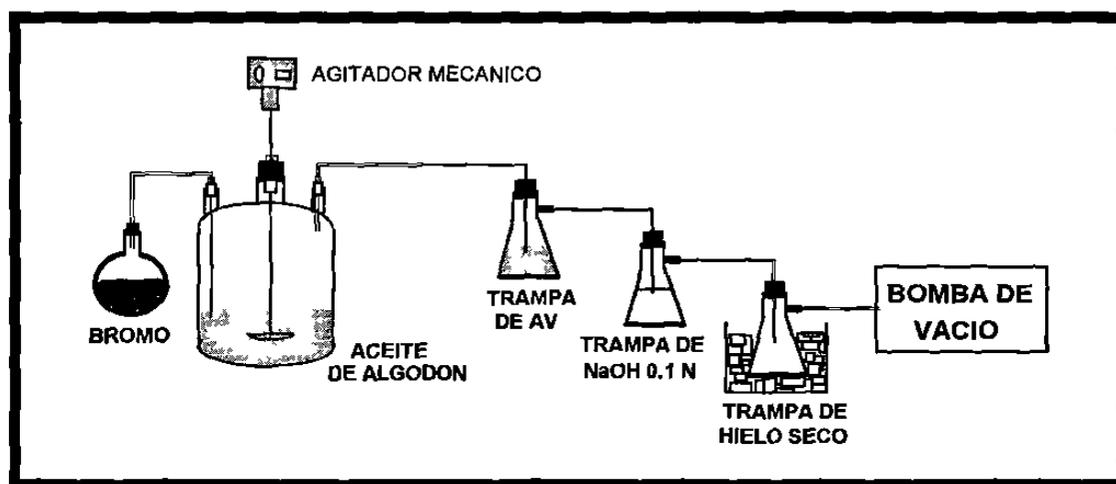
El producto del experimento 41 PA tratado con peróxido de hidrógeno se analizó para comparar los resultados con aquellos obtenidos antes del tratamiento.

Para estimar la cantidad mínima necesaria a usar de peróxido de hidrógeno, se seleccionaron muestras de varios ABs preparados tanto recientemente como con 4 meses de anticipación.

II. 4. BROMACION DE ACEITE DE ALGODON A PARTIR DE BROMO EN FASE GASEOSA

Para llevar a cabo este estudio se realizaron los experimentos 1 BG, 2 BG y 3 BG. El procedimiento para estas bromaciones se describe a continuación: Se pesan 200 g de AV de algodón y se colocan en el matraz de reacción (ver figura No. 2.1). En el matraz bola de una boca se agregan 170 g de bromo líquido. Se pesa el matraz de reacción con el aceite de algodón. Se agregan 100 g de aceite de algodón a la trampa de AV y se pesa todo junto. Enseguida se agregan 100 g de solución de hidróxido de sodio 0.1 N en la trampa de sosa y se pesa todo. Se aplica vacío al sistema y se controla la temperatura de reacción de bromación a 15, 25 y 35 °C. El bromo se adiciona en un lapso de 2 h, tomando muestras a diferentes intervalos de tiempo.

A diferentes tiempos alrededor de: 15, 30, 45, 60, 90 y 120 min. se efectúan las siguientes mediciones para cada temperatura de trabajo: (a) Peso del matraz de reacción, (b) peso de la trampa de AV, (c) índice de refracción μ_x del AB, (d) μ_x del aceite de la trampa, (e) porcentaje de hidróxido de sodio o de ácido bromhídrico en la trampa de sosa. Antes de tomar cada muestra se agita la mezcla de reacción durante 5 minutos. Finalmente al matraz de reacción se le agregan 3 g de peróxido de hidrógeno al 50 %, se agita durante 15 minutos y se aplica vacío. El AB obtenido se analiza.



EQUIPO PARA BROMACION DE AV EMPLEANDO BROMO EN FASE GASEOSA

FIGURA No. 2.1

II. 5. PREPARACION DE ACEITE BROMADO A PARTIR DE BROMO GENERADO POR LA COMBINACION BROMURO Y UN AGENTE OXIDANTE EN MEDIO ACIDO

II. 5. 1. A continuación se describen los procedimientos para preparar el AB de maíz con bromo generado a partir de bromuro de potasio, bromato de potasio y ácido sulfúrico.

II. 5. 1. 1. PREPARACION POR EL METODO EN AUSENCIA DE SOLVENTE

EXPERIMENTO 1 BI.- A un matraz bola de 3 bocas, acoplado a un agitador mecánico, una unión Claisen conectada a un embudo de adición, a un termómetro y a un tubo de vidrio conectado a otro matraz, se agregan 70 g de bromato de potasio, 249.5 g de bromuro de potasio y 200 mL de agua desionizada. En el embudo de adición se colocan 250 g de ácido sulfúrico concentrado. En otro matraz bola de 3 bocas conectado al primer matraz mediante el tubo de vidrio y acoplado con agitador mecánico y con una unión Claisen conectada a un condensador y un termómetro, se le agregan 300 g de aceite de maíz y 14.2 g de bicarbonato de sodio, ambos matraces se colocan en baño de agua.

Las mezclas de ambos matraces se agitan y al alcanzar el aceite de maíz una temperatura de 20 °C se inicia la adición del ácido sulfúrico a través del embudo de adición. La velocidad de adición del ácido sulfúrico se controla para agregarlo en un tiempo de 1.5 horas. Terminada la adición del ácido sulfúrico se continúa la agitación de las mezclas de ambos matraces durante una hora, manteniendo la temperatura del segundo matraz a 20 °C. Al cabo de este tiempo se filtra a 40 °C el aceite de maíz bromado usando 3 g de celite. Al AB se le agrega 6 g de peróxido de hidrógeno al 30 % y se agita 1 hora aplicando vacío y ligero calentamiento (34 °C). Se suspende el vacío y se agregan 4.8 g de sulfato de sodio anhidro, la agitación continúa a temperatura ambiente durante 0.5 horas. Finalmente el AB es filtrado a 40 °C usando para ayudar a la filtración 3 g de celite.

II. 5. 1. 2. PREPARACION DE ACEITE BROMADO USANDO ETANOL COMO SOLVENTE

EXPERIMENTO 2 BI. - El procedimiento fué similar al del experimento BI, sólo que el aceite de maíz se mezcló con 250 mL de etanol neutralizado a pH 7 y al final de la reacción el producto fué lavado 3 veces con 50 mL de etanol.

II. 5. 2. PREPARACION DE ACEITE BROMADO A PARTIR DE BROMO GENERADO DE BROMURO DE POTASIO Y DIOXIDO DE MANGANESO EN MEDIO ACIDO

EXPERIMENTO 3 BI.- En este experimento se sometió a bromación el aceite de maíz con bromo generado por una mezcla de bromuro de potasio, dióxido de manganeso, agua y ácido sulfúrico. La

mezcla se colocó en un segundo matraz conectado con el primero. El procedimiento fué similar al del 1 BI, se repitió este experimento (experimento 4 BI), pero en ninguno de los dos casos se obtuvieron buenos resultados, ya que no se desprendió el bromo de la mezcla bromuro-dióxido de manganeso, aparentemente el bromo permanecía disuelto en la solución acuosa.

II. 5. 3. ENSAYO CON BROMURO DE POTASIO, PEROXIDO DE HIDROGENO Y ACIDO SULFURICO.

En un tubo de ensayo se colocaron 0.5 g de bromuro de potasio y 0.5 mL de peróxido de hidrógeno al 30%, no se observó reacción, la disolución fué endotérmica. Al agregar la primera gota de ácido sulfúrico en la solución se aprecia efervescencia, desprendiéndose una gran cantidad de vapores de bromo, la reacción fue exotérmica.

Por las observaciones anteriores se decidió no efectuar la bromación del aceite de maíz usando bromo generado a partir de la combinación bromuro de potasio, peróxido de hidrógeno y ácido sulfúrico.

II. 5. 4. PREPARACION DE ACEITE BROMADO CON BROMO GENERADO A PARTIR DE BROMURO DE POTASIO E HIPOCLORITO DE SODIO EN MEDIO ACIDO

EXPERIMENTO 5 BI.- El procedimiento para efectuar este experimento fué similar al del 1 BI, pero los resultados obtenidos no fueron satisfactorios ya que solo se logró bromar el aceite de maíz parcialmente, obteniéndose un AB con densidad 1.022 y número de yodo igual a 32. Se repitió este experimento (experimento 6 BI), pero al igual que el anterior hubo bromación parcial quedando el AB con un número de yodo de 28.4.

II. 6. PREPARACION DE ACEITES BROMADOS A PARTIR DE N-BROMOSUCCINIMIDA

El procedimiento para la preparación de ABs usando NBS se describe a continuación: En un matraz bola de 3 bocas se colocan aceite de maíz (160 g), NBS (158 g), bromuro de potasio (67.6 g), tetracloruro de carbono (600 mL) (o dimetilformamida, 100 mL) y peróxido de benzoilo (1 g); la mezcla se calienta a reflujo con agitación, durante la reacción se sacan muestras en diferentes períodos de tiempo y se les determina densidad y porcentaje de bromo libre. Cuando la prueba de bromo libre resulte negativa la mezcla se enfría y se filtra para separar la NBS sin reaccionar y la succinimida formada. El filtrado se lava con tetracloruro de carbono el cual posteriormente se elimina con vacío. Finalmente el producto se lava con metanol y se trata con peróxido de hidrógeno y se aplica vacío.

II. 8. USO DE IONOL

Para determinar el efecto de un antioxidante sobre el color del AB se estudió el efecto de un antioxidante como el ionol (4-metil-2,6,diterbutilfenol). En los experimentos 8 PA, 10 PA, 11 PA y 13 PA se usaron 0.52 g de ionol (0.1% base AV), en el experimento 12 PA 1.0 % base AV.

III.- RESULTADOS Y DISCUSION

III. 1. PREPARACION DE ACEITES BROMADOS A PARTIR DE DIFERENTES ACEITES VEGETALES Y BROMO LIQUIDO

Las condiciones y resultados más importantes de los experimentos realizados usando los métodos en ausencia y presencia de solvente (metanol y éter etílico-agua) se muestran en las **tablas No. 2.1, 2.2 y 2.3**. En general, en las reacciones efectuadas en ausencia de solvente se presentan más problemas para controlar la temperatura de reacción que cuando se llevan a cabo con solvente.

El contenido de AGL en los ABs preparados con y sin solvente, fueron muy similares y conforme a las especificaciones establecidas. Aunque las diferencias en los valores de porcentajes de AGL es pequeña, la tendencia señala que usando metanol los valores obtenidos son más bajos que en ausencia o presencia de éter etílico, lo cual puede explicarse si el metanol y los AGL reaccionan para formar los correspondientes ésteres metílicos, reacción posiblemente catalizada por el ácido bromhídrico generado en el medio.

Otra explicación de los valores altos de AGL al emplear como solvente éter etílico, es que éste bajo las mismas condiciones de reacción usadas para la adición, reacciona con bromo en presencia de agua¹⁰, formando ácido acético y si el medio es lo suficientemente ácido, como lo es, por la generación de bromuro de hidrógeno, también se puede formar el ácido bromo acético en bajas concentraciones. Si lo anterior ocurre en alguna extensión proporcionará los valores relativamente altos de AGL observados.

Como era de esperarse, debido a que el estándar usado en las evaluaciones organolépticas provenía de una reacción en ausencia de solvente, la mayoría de los ABs preparados mediante ese método fueron conformes al estándar. Los primeros ABs preparados en presencia de solvente no fueron similares al estándar, sin embargo con tratamientos con vacío más largos se logró que los últimos ABs preparados mediante este método fueran aceptados organolépticamente. Los ABs obtenidos a partir de reacciones en donde se usó éter etílico fueron los que presentaron más desviaciones organolépticas con respecto al estándar, esto tiene la misma explicación señalada anteriormente, la reacción lateral de éter etílico con bromo acuoso.

CONDICIONES DE REACCION Y RESULTADOS DE LA BROMACION DE DIFERENTES ACEITES VEGETALES

EXP. No.	TIPO DE ACEITE	ACEITE g	BROMO g	SOLVENTE g	TEMP. DE REACCION (°C)	TIEMPO DE REACCION (h)	AGL (%)	INDICE DE YODO	DENSIDAD	COLOR L* . a* . b*	COLOR DESCRIPCION
2 PA	ALGODON	500	308	...	28	3:00	0.13	9	1.313	-24	AMBAR MUY OSCURO
3 PA	ALGODON	500	308	...	28	4:00	0.13	7	1.320	-20	AMBAR MUY OSCURO
4 PA	ALGODON	400	288	MeOH, 158.3	35	3:00	0.04	2	1.310	85	AMBAR CLARO
5 PA	ALGODON	400	288	MeOH, 158.3	35	3:00	0.08	3	1.302	54	AMBAR CLARO
7 PA	ALGODON	520	380	ETER DE PETROLEO, 116	22	4:00	0.43	1	1.328	71	AMARILLO
8 PA	ALGODON	520	380	ETER, 116	24	3:10	0.26	1	1.339	58	AMARILLO
9 PA	ALGODON	500	308	...	15	8:30	0.40	9	1.311	-15	AMBAR OSCURO
10 PA	GIRASOL	520	380	ETER, 116	15	4:25	0.70	5	1.368	21	AMBAR CLARO
11 PA	GIRASOL	520	380	ETER, 116	15	8:00	0.08	6	1.350	28	AMBAR
12 PA	ALGODON	520	380	ETER, 116	24	7:00	0.27	0.4	1.345	-35	AMBAR MUY OSCURO
13 PA	ALGODON	500	308	...	28	5:00	0.57	0.4	1.327	-16	AMBAR OSCURO
14 PA	MAIZ	520	380	ETER, 82.4	25	3:40	0.31	8	1.366	-39	AMBAR MUY OSCURO
15 PA	MAIZ	500	308	...	25	3:15	0.13	14	1.318	-15	AMBAR OSCURO
16 PA	GIRASOL	500	308	...	30	3:55	0.24	21	1.311	-2	OSCURO
17 PA	MAIZ	520	380	ETER, 82.4	25	2:55	0.25	10	1.343	22	AMBAR
18 PA	MAIZ	400	288	MeOH, 158.3	30	2:20	0.12	11	1.316	30	AMBAR CLARO
19 PA	GIRASOL	400	288	MeOH, 158.3	40	3:00	0.21	12	1.322	19	AMBAR CLARO
20 PA	CANOLA	400	288	MeOH, 158.3	41	2:15	0.34	2	1.308	52	AMARILLO
21 PA	ALGODON	520	380	ETER, 82.4	28	2:00	0.49	2	1.381	-18	AMBAR OSCURO
22 PA	ALGODON	400	288	MeOH, 158.3	23	2:00	0.10	2	1.315	30	AMBAR CLARO
23 PA	ALGODON	500	308	...	20	3:00	0.25	7	1.319	-14	AMBAR OSCURO

TABLA No. 2.2

CONDICIONES DE REACCION Y RESULTADOS DE LA BROMACION DE DIFERENTES ACEITES VEGETALES

EXP. No.	TIPO DE ACEITE	ACEITE g	BROMO g	SOLVENTE g	TEMP. DE REACCION (°C)	TIEMPO DE REACCION (h)	AGL (%)	INDICE DE YODO	DENSIDAD	COLOR (L' - a' - b')	COLOR DESCRIPCION
24 PA	ALGODON	500	306	...	26	1:33	0.42	14	1.271	.11	AMBAR OSCURO
25 PA	ALGODON	500	306	...	27	6:22	0.36	12	1.299	.14	AMBAR OSCURO
26 PA	ALGODON	500	306	...	27	2:46	0.26	7	1.323	.5	AMBAR ROIZO
27 PA	CANOLA	500	306	...	28	2:43	0.37	10	1.322	.20	AMBAR MUY OSCURO
28 PA	GIRASOL	520	380	ETER, 82.4	25	3:40	0.45	8	1.346	.36	AMBAR CLARO
28 PA	CANOLA	520	380	ETER, 82.4	24	2:45	0.30	2	1.378	.40	AMBAR CLARO
30 PA	SOYA	500	306	...	28	3:35	0.14	23	1.302	.21	AMBAR MUY OSCURO
31 PA	SOYA	400	288	MeOH, 158.3	35	2:25	0.05	6	1.325	.31	AMBAR
32 PA	SOYA	520	380	ETER, 82.4	29	3:10	0.16	9	1.367	.24	AMBAR
33 PA	ALGODON	500	306	...	27	3:15	0.35	12	1.287	.14	AMBAR OSCURO
34 PA	MAIZ AMERICANO	187	153	...	19	2:35	0.11	1	1.463	.63	AMBAR MUY OSCURO
35 PA	MAIZ AMERICANO	130	95	ETER, 20.6	17	1:30	1.25	4	1.340	.15	AMBAR
36 PA	MAIZ AMERICANO	300	216	MeOH, 118.7	17	3:00	0.27	6	1.332	.45	AMBAR CLARO

TABLA No. 2.3

CONDICIONES DE REACCION Y RESULTADOS DE LA BROMACION DE DIFERENTES ACEITES VEGETALES

EXP. No.	TIPO DE ACEITE	CANT. AV g	BROMO g	SOLVENTE g	TEMP. DE REACCION (oC)	TIEMPO DE REACCION (h)	AGL (%)	INDICE DE YODO	DENSIDAD	COLOR (L. a. b*)	COLO R DESCRIPCION
38 PA	JOJIBA	200	122	...	18	2:15	0.48	0.2	1.221	.23	AMBAR OSCURO
39 PA	JOJIBA	200	144	MeOH, 79.1	16	1:55	0.28	0.13	1.157	71	AMARILLO
40 PA	JOJIBA	200	146	ETER, 31.5	16	1:50	0.30	0.2	1.185	67	AMARILLO
41 PA	MAIZ	500	306	...	23	3:17	0.26	14	1.340	.41	OSCURO
42 PA	AGUACATE	200	122	...	18	1:40	1.38	3	1.242	.57	AMBAR MUY OSCURO
43 PA	AGUACATE	200	144	MeOH, 79.1	23	1:40	0.67	3	1.242	72	AMARILLO
44 PA	AGUACATE	200	146	ETER, 31.6	15	1:30	0.72	3	1.242	62	AMARILLO
45 PA	AJONJOLI	500	306	...	28	2:35	0.39	5	1.326	.30	AMBAR OSCURO
46 PA	AJONJOLI	400	288	MeOH, 158.3	20	2:40	0.22	2	1.311	42	AMBAR CLARO
47 PA	AJONJOLI	520	380	ETER, 82.6	25	2:48	0.17	0.5	1.356	51	AMARILLO
48 PA	MAIZ	520	380	ETER, 82.6	24	2:45	0.05	6	1.381	.5	AMBAR OSCURO
49 PA	ALGODON	500	306	...	10	5:05	0.31	7	1.321	.40	OSCURO
50 PA	MAIZ	400	288	ETANOL, 157.7	38	2:35	0.02	14	1.336	.22	AMBAR OSCURO

En forma muy evidente, la mayor tendencia a obtener ABs de color amarillo, se presenta al usar solvente en la reacción. En ausencia de solvente el ABs de jojoba fué el que mejor apariencia presentó en cuanto a su color seguido del de ajonjolí, todos los demás ABs obtenidos mediante este método fueron oscuros. El inconveniente con el AB de jojoba es su baja densidad (1.221 g/mL) la cual ya no puede ser incrementada debido al bajo índice de yodo (0.2) con el que se obtuvo, lo cual indica una saturación casi completa de los ésteres de alcoholes grasos insaturados que componen el aceite de jojoba. La única posibilidad es emplearlo con otras sustancias que hagan que aumente su densidad como por ejemplo, "éster gum"¹¹ (triabietato de glicerilo).

En el experimento 9 PA que no se usó carbón activado, el producto final presentó un color similar al de otros productos provenientes de experimentos donde si se usó carbón. El experimento 8 PA fue tratado con carbón para observar si de esta manera el resultado de la evaluación organoléptica del producto era similar al estándar, pero esto no funcionó.

El método sin solvente produce pruebas de bromo libre positivas en algunos experimentos (34 PA y 38 PA) en cambio llevando a cabo la reacción en presencia de solvente esta prueba en todos los casos resultó negativa. En el experimento 34 PA se agregó más bromo que el usado para el método en ausencia de solvente, para determinar como influía el exceso de bromo en la reacción, el resultado fue que se obtuvo el AB más oscuro de todos los que se prepararon en esta etapa.

Una muestra del AB proveniente del experimento 8 PA fue sometido a calentamiento a 50 °C y no sufrió alteración en el color ni olor. En cambio cuando la temperatura se elevó a 90 °C, la muestra se oscureció y adquirió un olor a rancio.

En la **tabla No. 2.4** se presentan los valores de color ($L^* - a^* - b^*$) de 2 muestras de AB (experimentos 4 PA y 5 PA) medidos en el transcurso de 54 días y en la **figura No. 2.2** se muestra gráficamente la variación del color y la ecuación que define dicha variación. La gráfica muestra que hasta los primeros 10 días la disminución del valor del color es muy rápida, posteriormente la velocidad de oscurecimiento disminuye, cabe recordar que valores de color menores que 10 corresponden a un AB desde un color ámbar claro hasta ámbar muy oscuro dependiendo de que tan bajo sea el valor de color. A partir de las ecuaciones de las gráficas mostradas en la **figura No. 2.2**, a pesar que el valor de R^2 no es tan alto, se observa una relación exponencial lo cual podría implicar una cinética de primer orden, lo que puede relacionarse con reacciones de eliminación unimolecular, (ver capítulo VII).

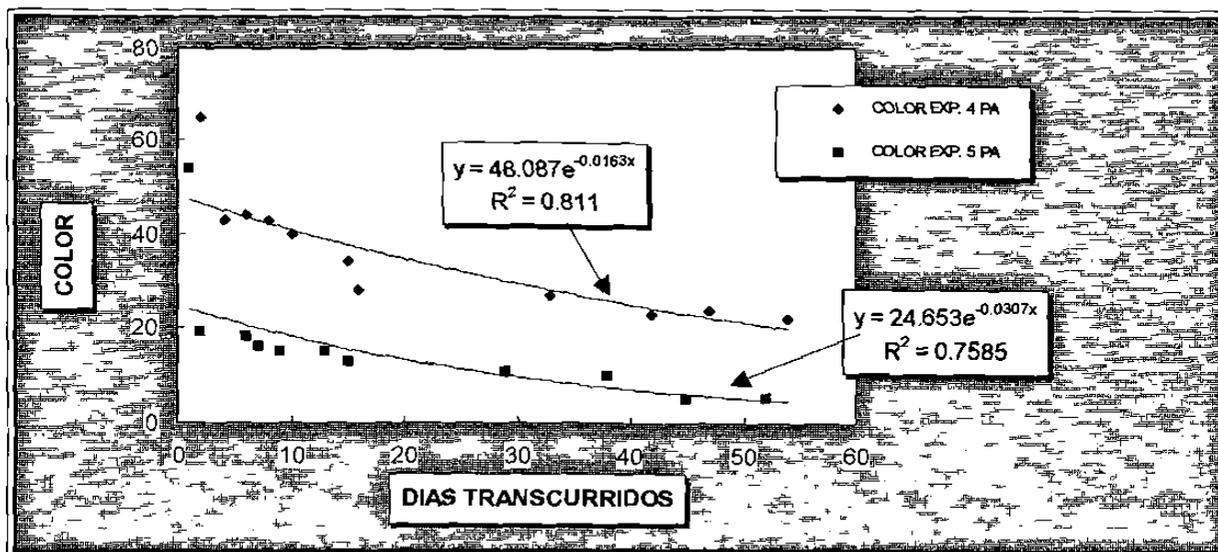
Aunque en el capítulo V se hará una descripción más profunda de tópicos relacionados con estabilidad de ABs, como una introducción se presenta en la **tabla No. 2.5** como cambia el color de un AB bajo diferentes condiciones de almacenamiento. Se encontró que durante 40 días el producto del

experimento 8 PA conservaba su color amarillo, pero este fue más claro en el producto almacenado en un cuarto frío entre 10 a 15 °C. La muestra de AB almacenada a temperatura ambiente (25 a 30 °C) y en contacto con el aire fue la que presentó el valor de color más bajo, pero con respecto a la muestra almacenada también a temperatura ambiente pero en un envase cerrado no hubo gran diferencia. Por lo que el factor que más influye en el oscurecimiento del AB es la temperatura del medio ambiente.

TABLA No. 2.4

VARIACION DEL COLOR DE ABs PREPARADOS EN PRESENCIA DE METANOL

DIA	COLOR EXP. 4 PA	COLOR EXP. 5 PA
1		54
2	65	19
4	43	
6	44	18
7		16
8	43	
9		15
10	40	
13		15
15	34	13
16	28	
29		11
33	27	
38		10
42	23	
45		5
47	24	
52		6
54	22	



VARIACION DEL COLOR DE MUESTRAS DE AB

FIGURA No. 2.2

TABLA No. 2.5

VARIACION DE COLOR BAJO DIFERENTES CONDICIONES

DIAS TRANSCURRIDOS	COLOR		
	EXP. 8 PA TEMP. AMB. CON TAPA	EXP. 8 PA TEMP. AMB. SIN TAPA	EXP. 8 PA FRIO CON TAPA
11	58	58	58
13	59	58	58
17	60	58	60
19	58	55	60
26	55	54	59
33	56	53	59
40	52	49	57

Al llevar a cabo las bromaciones resultó evidente, el desprendimiento de humos blancos del seno de reacción, lo cual significa que casi desde el inicio de la reacción de adición del bromo se genera el bromuro de hidrógeno.

Con respecto a la densidad, los resultados presentados en las **tablas No. 2.1 a 2.3** muestran que la variación de este parámetro, para cada tipo de AV, es directamente proporcional a la relación en peso AV/bromo empleada en la preparación. La relación en peso AV/bromo usada en los diferentes métodos fue: (a) en ausencia de solvente, 1.634; (b) en presencia de metanol, 1.389 y (c) en presencia de éter etílico-agua, 1.368; dichas relaciones AV/bromo son las que se encuentran reportadas^{7,8} para el caso del uso de metanol y éter etílico; en el caso del método sin solvente era la usada en el proceso de obtención de ABs anterior de H&R, la cual proporcionaba densidades adecuadas en el producto terminado.

De acuerdo a relación en peso empleada, se esperaría que los ABs obtenidos mediante el método con solvente fuesen los de mayor densidad, eso solo fue cierto cuando se usó éter etílico, en el caso del metanol se obtuvieron, en general, los ABs menos densos de todos los preparados. Lo anterior, indica que debido a la solubilidad de los AB en el éter etílico hace posible que exista mayor contacto entre el bromo disuelto en éste y por lo tanto la reacción de bromación es más efectiva. En cambio la insolubilidad entre el metanol y el AB hace que conforme transcurre la reacción el contacto entre el bromo y el AV que aún no reacciona sea más difícil. En todos los casos el ajuste de la densidad no constituye un problema; para aquellos casos en los que se obtuvieron densidades altas se usa menos bromo y si ocurrió lo contrario se usaría más bromo.

Analizando los resultados de las **tablas No. 2.1 a 2.3** se encontró que existe una relación entre color y la densidad de AB, si estos son preparados en presencia de solvente; los mejores resultados en cuanto a color están relacionados con productos de baja densidad. Esto no se observa si el método empleado es en ausencia de solvente.

La baja densidad que provoca que el AB se obtenga con buen aspecto en cuanto color, se deriva en la mayoría de los casos, de una reacción incompleta entre el AV y el bromo, excepto en el caso de los AVs de jojoba y aguacate que aunque alcanzaron la máxima densidad se obtuvieron de color amarillo claro.

III. 2. TRATAMIENTO DE ACEITES BROMADOS CON PEROXIDO DE HIDROGENO

Todos los productos al ser sometidos al tratamiento con peróxido de hidrógeno, cambiaron de un color oscuro a anaranjado o amarillo. La cantidad de peróxido de hidrógeno necesaria para transformar el color oscuro de los ABs a un color más claro fue variable, dependiendo del tiempo de almacenamiento de estos, fluctuó entre 0.4 % a 2.74 % con respecto al peso de AB.

En la **tabla No. 2.6** se muestran los resultados de los análisis efectuados al AB de los experimentos 14 PA y 41 PA con y sin tratamiento con peróxido de hidrógeno al 30 %.

Como puede observarse en la **tabla No. 2.6** niveles de VP de 9 no provocan problemas en el olor del AB, así mismo se puede observar que las propiedades de densidad, AGL e índice de yodo no se ven afectadas por el uso de peróxido de hidrógeno, en cambio la propiedad que se pretende mejorar que es el color, sí se ve altamente influenciada por el uso de esta sustancia.

TABLA No. 2.6
RESULTADOS DEL ANALISIS DE EXPERIMENTOS 14 PA Y 41 PA ANTES Y
DESPUES DE SER TRATADOS CON PEROXIDO DE HIDROGENO AL 30%

PARAMETRO	EXP. 14 PA	EXP. 14 PA	EXP. 41 PA	EXP. 41 PA
	SIN TRATAR	TRATADO	SIN TRATAR	TRATADO
DENSIDAD	1.366	1.364	1.34	1.338
HUMEDAD (%)	0.04	0.02	0.17	0.02
VALOR PEROXIDO	2	7	3	9
AGL (%)	0.31	0.3	0.26	0.28
INDICE DE YODO	8	7	14	13
EVAL. ORGANOLEPTICA	OLOR A SOLVENTE	OLOR A HALOGENO	ACEPTADO	ACEPTADO
COLOR	-39	35	-41	40

II. 3. BROMACION DE ACEITE DE ALGODON A PARTIR DE BROMO EN FASE GASEOSA

En las **tablas No. 2.7 a 2.12** se presentan los resultados del estudio de la bromación de AV de algodón con bromo en fase gaseosa y a diferentes temperaturas. En las **figuras No. 2.3 a 2.8** se muestran las gráficas y las ecuaciones que correlacionan el número de moles de bromo consumidos y bromuro de hidrógeno generado con respecto al tiempo. En las **figuras No. 2.9 a 2.11** se presentan las gráficas que indican la dependencia entre la cantidad de bromo consumido y la cantidad de bromuro de hidrógeno generado en la reacción. En las **figuras No. 2.12 a 2.15** se encuentran las gráficas y ecuaciones correspondientes que correlacionan μx y Br_x .

Las ecuaciones que definen la variación de los moles generados de bromuro de hidrógeno durante la reacción presentan un alto coeficiente de determinación (R^2) lo cual permite predecir dependiendo de la temperatura de reacción, cual es el flujo de este gas a cualquier tiempo transcurido. Se deduce de las

gráficas que la mayor generación de bromuro de hidrógeno, a temperaturas bajas (15 °C), se presenta alrededor de los 60 minutos, en cambio a mayor temperatura la cantidad máxima de bromuro de hidrógeno se obtuvo a los 200 min.

Los moles consumidos de bromo por el AV con el transcurso del tiempo son muy similares cuando la reacción se lleva a cabo a 15 y 25 °C, sin embargo a 35 °C a un mismo tiempo de reacción el consumo es menor, esto está relacionado con la mayor generación de bromuro de hidrógeno a esta temperatura. Lo anterior también se puede observar en las gráficas de las **figuras No. 2.9 a 2.11**; a temperaturas de 15 y 25 °C al acercarse el final de la reacción la generación de bromuro de hidrógeno es muy lenta, mientras que el consumo de bromo sigue aumentando, en cambio, a 35 °C todavía hay un desprendimiento significativo de bromuro de hidrógeno al final de la reacción.

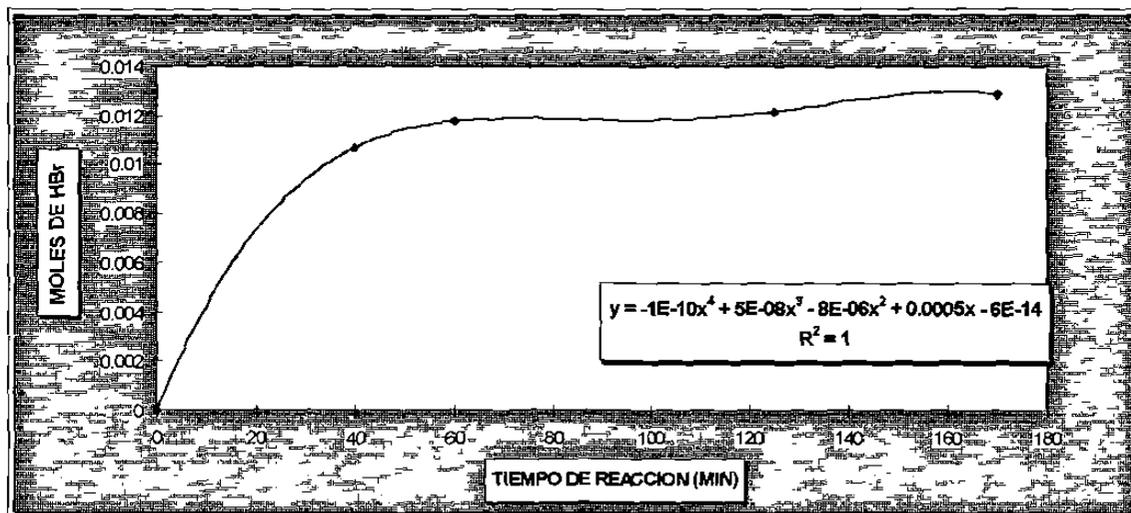
Se comprobó de acuerdo a lo mostrado en las **figuras No. 2.12, 2.13 y 2.14** que existe una correlación lineal entre el μ_x y el Br_x . En la **figura No. 2.15** se graficó los valores de μ_x de la trampa de AV contra el aumento en peso de dicha trampa para observar si solo el bromo era atrapado en dicha trampa y así considerar que los moles de bromuro de hidrógeno estimados eran exactos. Sin embargo, como se muestra en la gráfica no existe correlación lineal entre dicho aumento en peso de la trampa por lo que en la trampa debe absorberse también bromuro de hidrógeno.

Los resultados de los análisis de los tres productos obtenidos a partir de los experimentos 1 BG a 3 BG, los cuales se efectuaron para llevar a cabo el estudio del desprendimiento de bromuro de hidrógeno a diferentes temperaturas, se muestran en la **tabla No. 2.13**.

TABLA No. 2.7

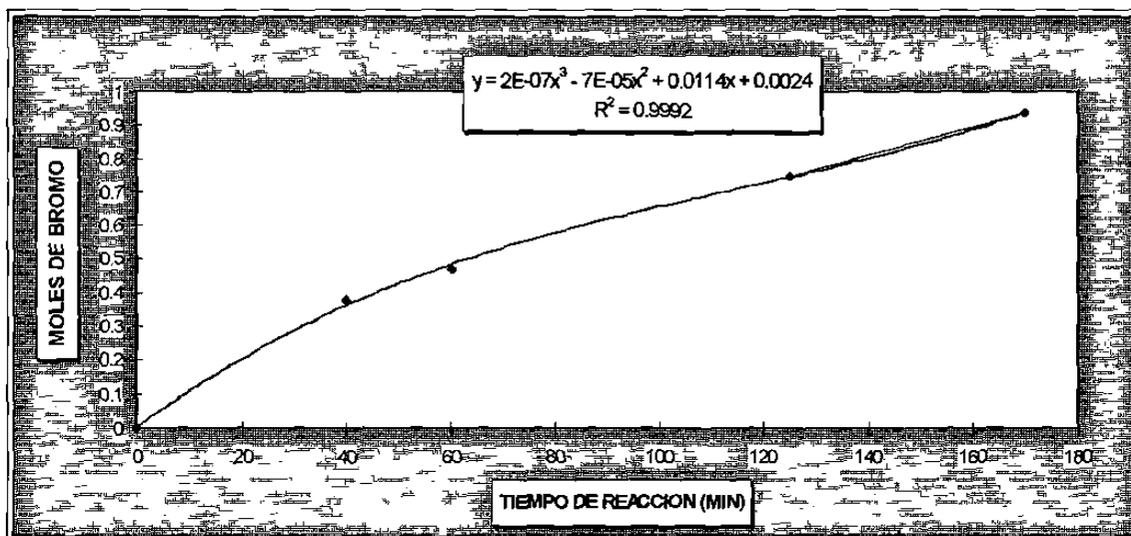
RESULTADOS DE LA BROMACION DE AV USANDO BROMO EN FASE GASEOSA (15 °C)

TIEMPO DE REACCION (MIN)	CANTIDAD DE BROMO CONSUMIDO (g)	DIFERENCIA EN PESO TRAMPA DE AV (g)	μ (AB) DEL MATRAZ DE REACCION	ρ DE TRAMPA AV	CONC. NaOH (%)	MOLES HBr GENERADOS	MOLES DE BROMO CONSUMIDOS
0	0	0	1.4661	1.4661	0.42	0	0
20	30	0.92	1.4761	1.4667			0.1875
40	60	0.96	1.482	1.466	0.24	0.0107	0.375
60	75	1.07	1.499	1.462	0.2	0.0118	0.4688
80	95	1.69	1.496	1.4675			0.5938
125	120	2.17	1.507	1.468	0.19	0.0122	0.75
170	150	7.8	1.511	1.4691	0.16	0.0129	0.9375



CORRELACION ENTRE TIEMPO DE REACCION Y MOLES DE BROMURO DE HIDROGENO GENERADOS (15 °C)

FIGURA No. 2.3



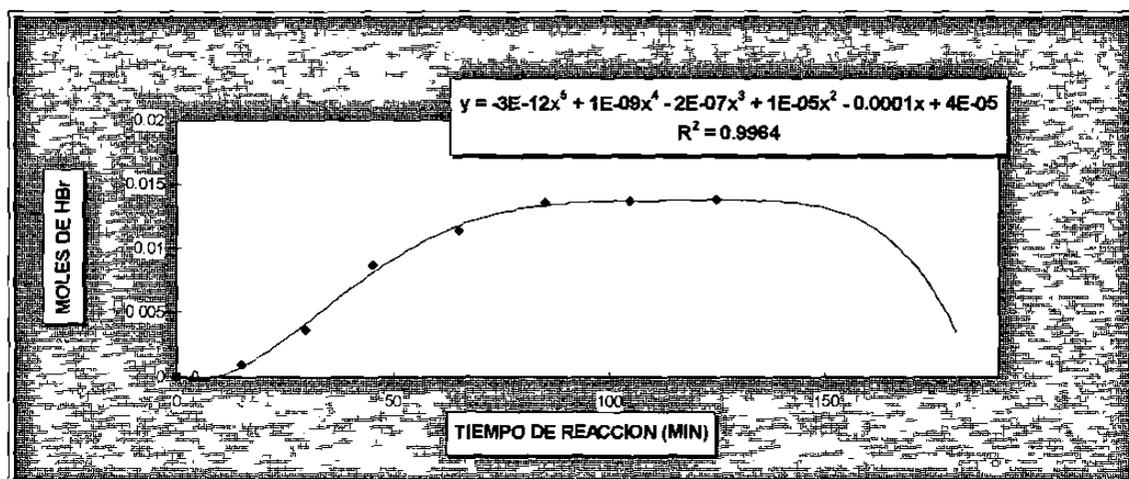
CORRELACION ENTRE TIEMPO DE REACCION Y MOLES DE BROMO CONSUMIDOS (15 °C)

FIGURA No. 2.4

TABLA No. 2.8

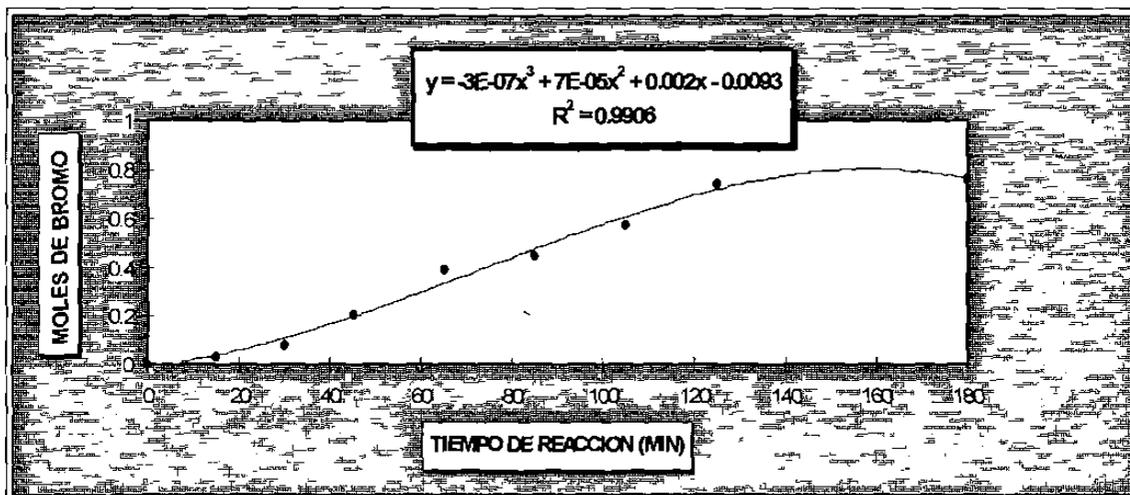
RESULTADOS DE LA BROMACION DE AV USANDO BROMO EN FASE GASEOSA (25 °C)

TIEMPO DE REACCION (MIN)	CANTIDAD DE BROMO CONSUMIDO (g)	DIFERENCIA EN PESO TRAMPA DE AV (g)	μ (AB) DEL MATRAZ DE REACCION	μ DE TRAMPA AV	CONC. NaOH (%)	HBr (%) TRAMPA (NaOH)	MOLES HBr GENERADOS	MOLES DE BROMO CONSUMIDOS
0	0	0	1.4661	1.4661	0.5419		0	0
15	5	2.14	1.488	1.4862	0.5021		0.001	0.03125
30	12.5	2.5	1.473	1.4679	0.3922		0.0037	0.0781
45	32.5	3.2	1.4795	1.4685	0.1985		0.0086	0.2031
65	62.5	5.2	1.488	1.469	0.0873		0.0113	0.3906
85	72.5	5.3	1.4925	1.469		0.054	0.0135	0.4531
105	92.5	9.3	1.498	1.47		0.068	0.0136	0.5781
125	120	13	1.5042	1.4715		0.079	0.0137	0.75
180	122.5	14.2						0.7656



CORRELACION ENTRE TIEMPO DE REACCION Y MOLES DE BROMURO DE HIDROGENO GENERADOS (25 °C)

FIGURA No. 2.5



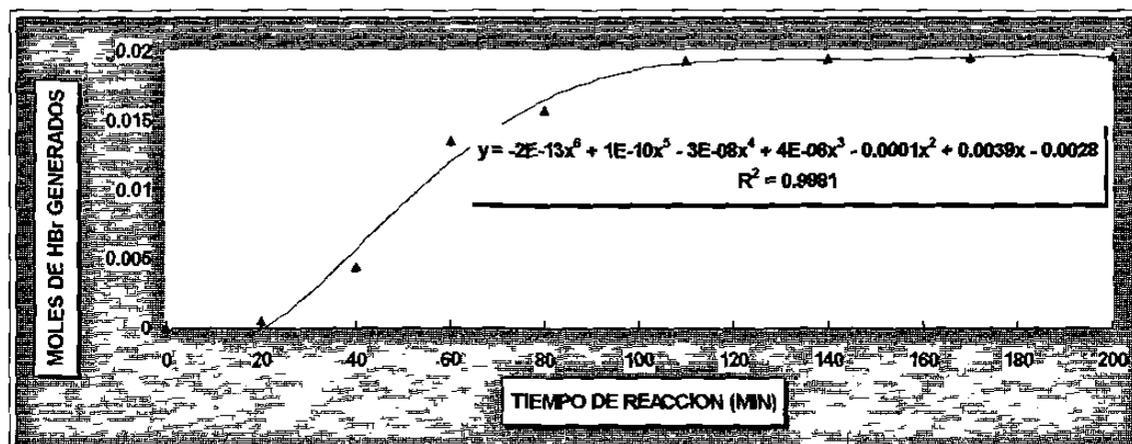
CORRELACION ENTRE TIEMPO DE REACCION Y MOLES DE BROMO CONSUMIDOS (25 °C)

FIGURA No. 2.6

TABLA No. 2.9

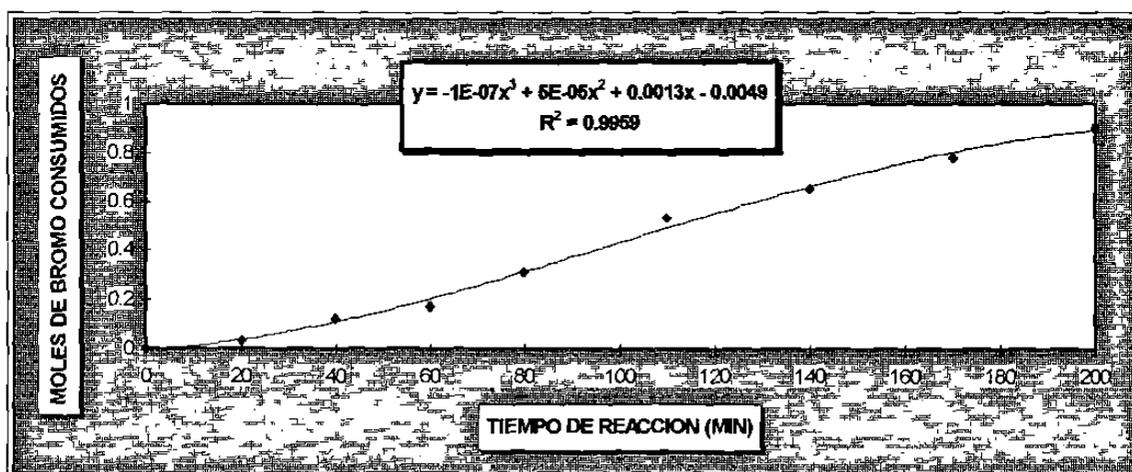
RESULTADOS DE LA BROMACION DE AV USANDO BROMO EN FASE GASEOSA (35 °C)

TIEMPO DE REACCION (MIN)	CANTIDAD DE BROMO CONSUMIDO (g)	DIFERENCIA EN PESO RANPA DE AV (g)	μ (AB) DEL MATRAZ DE REACCION	μ DE TRAMPA AV	CONC. NaOH (%)	HBr (%) TRAMPA (NaOH)	MOLES HBr GENERADOS	MOLES DE BROMO CONSUMIDOS
0	0	0	1.4661	1	0.56		0	0
20	5	1.2	1.4715	1.4665	0.54		0.00046	0.031
40	20	1.39	1.477	1.468	0.38		0.0044	0.125
60	27.5	1.4	1.4798	1.4682	0.2		0.0135	0.171
80	50	2.3	1.487	1.47	0.12		0.0156	0.312
110	85	4	1.496	1.47		0.12	0.01925	0.531
140	105	5.5	1.5035	1.469		0.15	0.0194	0.656



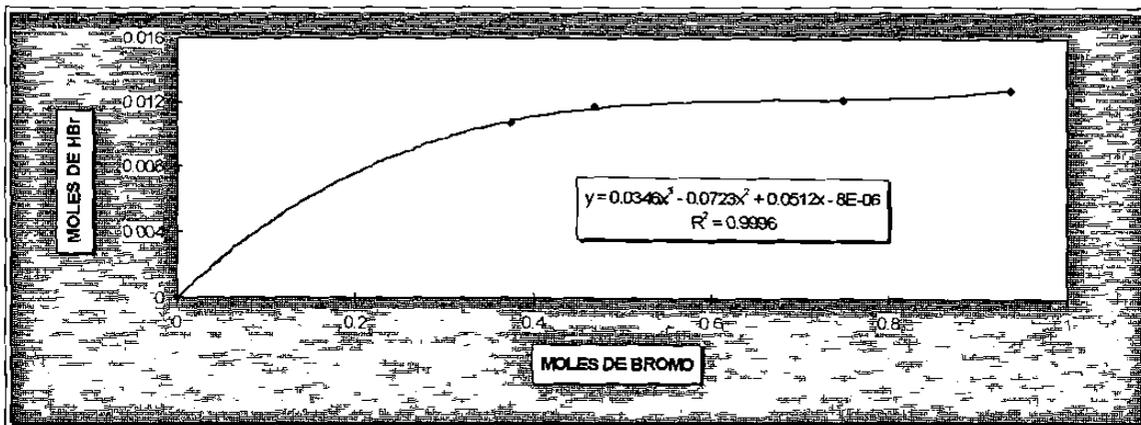
CORRELACION ENTRE TIEMPO DE REACCION Y MOLES DE BROMURO DE HIDROGENO GENERADOS (35 °C)

FIGURA No. 2.7

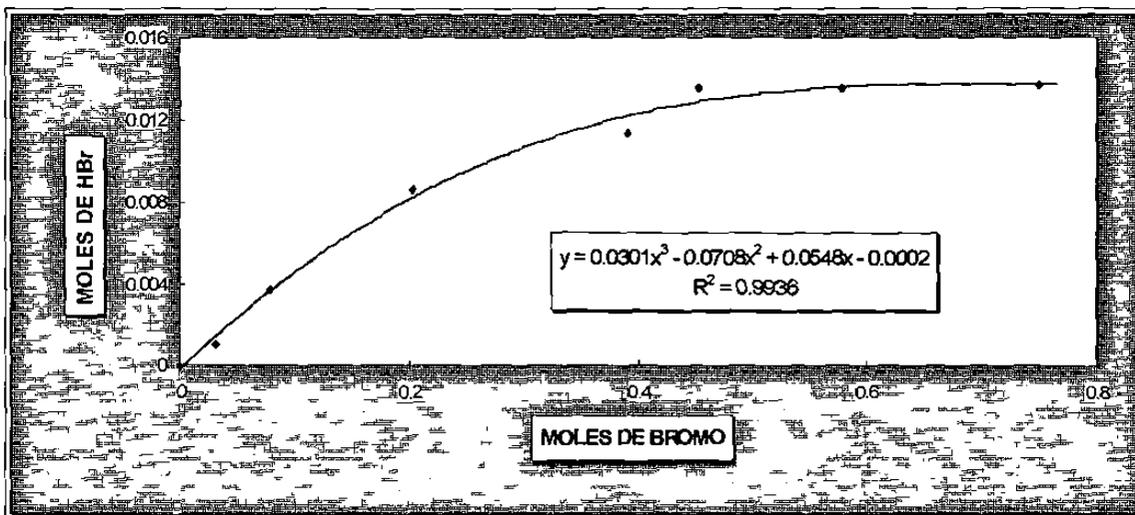


CORRELACION ENTRE TIEMPO DE REACCION Y MOLES DE BROMO CONSUMIDOS (35°C)

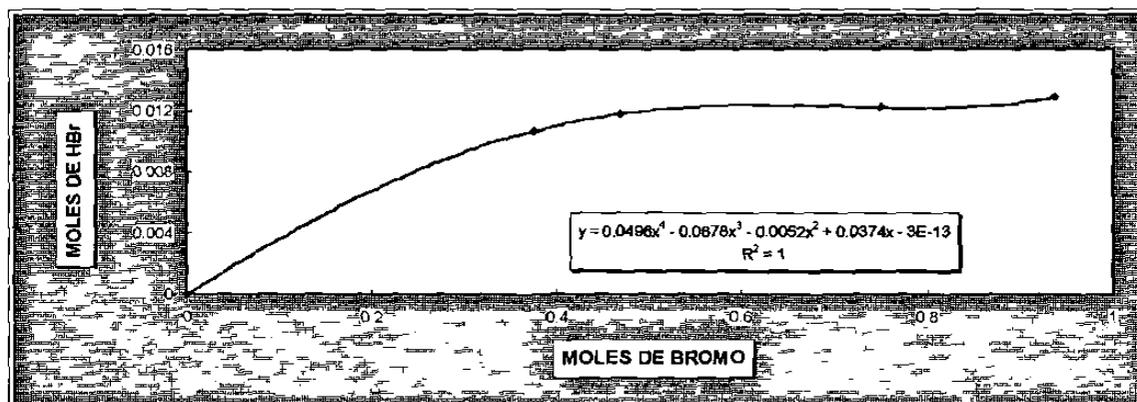
FIGURA No. 2.8



CORRELACION ENTRE MOLES DE
 BROMURO DE HIDROGENO GENERADOS Y MOLES DE BROMO CONSUMIDOS (15 °C)
 FIGURA No. 2.9



CORRELACION ENTRE MOLES DE
 BROMURO DE HIDROGENO GENERADOS Y MOLES DE BROMO CONSUMIDOS (25 °C)
 FIGURA No. 2.10



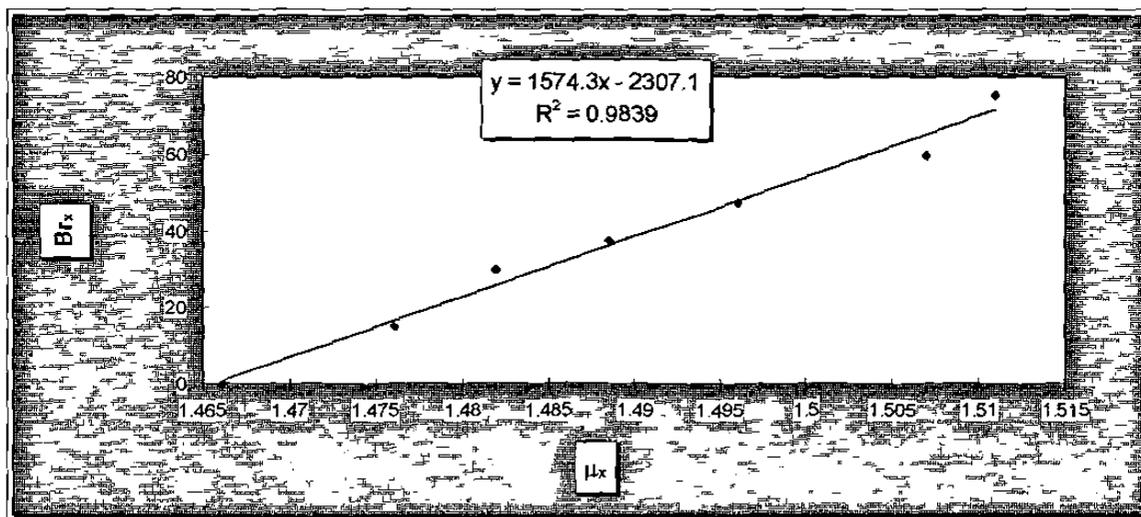
CORRELACION ENTRE MOLES DE
BROMURO DE HIDROGENO GENERADOS Y MOLES DE BROMO CONSUMIDOS (35 °C)

FIGURA No. 2.11

TABLA No. 2.10

CORRELACION ENTRE μ_x y Br_x (15 °C)

INDICE DE REFRACCION AB	Brx
1.4661	0
1.4761	15
1.482	30
1.4886	37.5
1.496	47.5
1.507	60
1.511	75.5



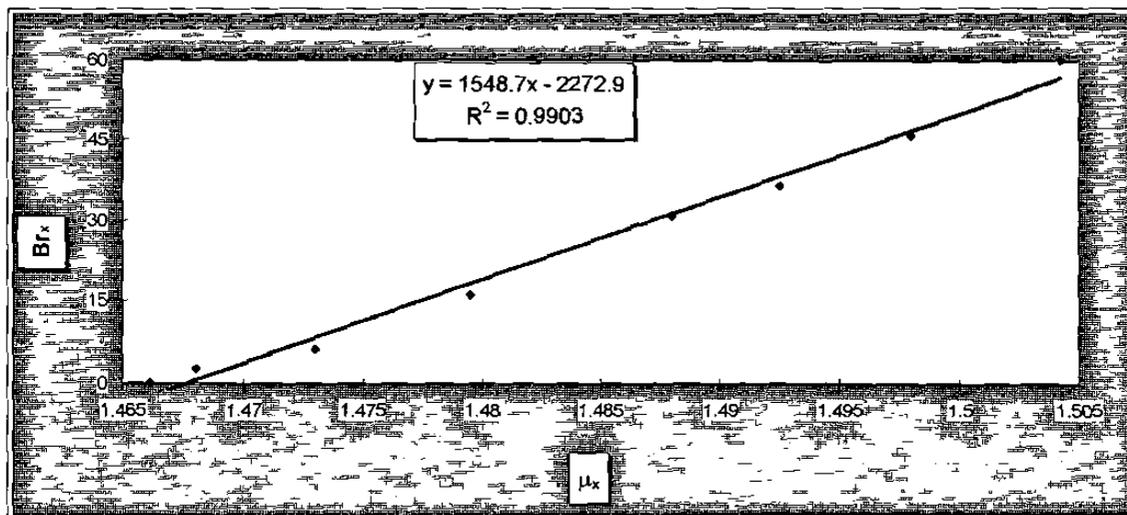
CORRELACION ENTRE μ_x y Br_x (15 °C)

FIGURA No. 2.12

TABLA No. 2.11

CORRELACION ENTRE μ_x y Br_x (25 °C)

INDICE DE REFRACCION AB	Br_x
1.4661	0
1.468	2.5
1.473	6.3
1.4795	16.3
1.488	31.3
1.4925	36.8
1.498	46.3



CORRELACION ENTRE μ_x y Br_x (25 °C)

FIGURA No. 2.13

TABLA No. 2.12

CORRELACION ENTRE μ_x y Br_x (35 °C)

INDICE DE REFRACCION DEL MATRAZ DE REACCION	Br_x	INDICE DE REFRACCION DE TRAMPA AV	AUMENTO DE PESO (g) TRAMPA DE AV
1.4661	0	1	0
1.4715	2.5	1.4665	1.2
1.477	10	1.468	1.39
1.4798	13.8	1.4682	1.4
1.487	25	1.47	2.3
1.496	42.5	1.47	4
1.5035	52.5	1.469	5.5
1.5071	62.5	1.4725	8.3
1.513	70.8	1.4735	14.2

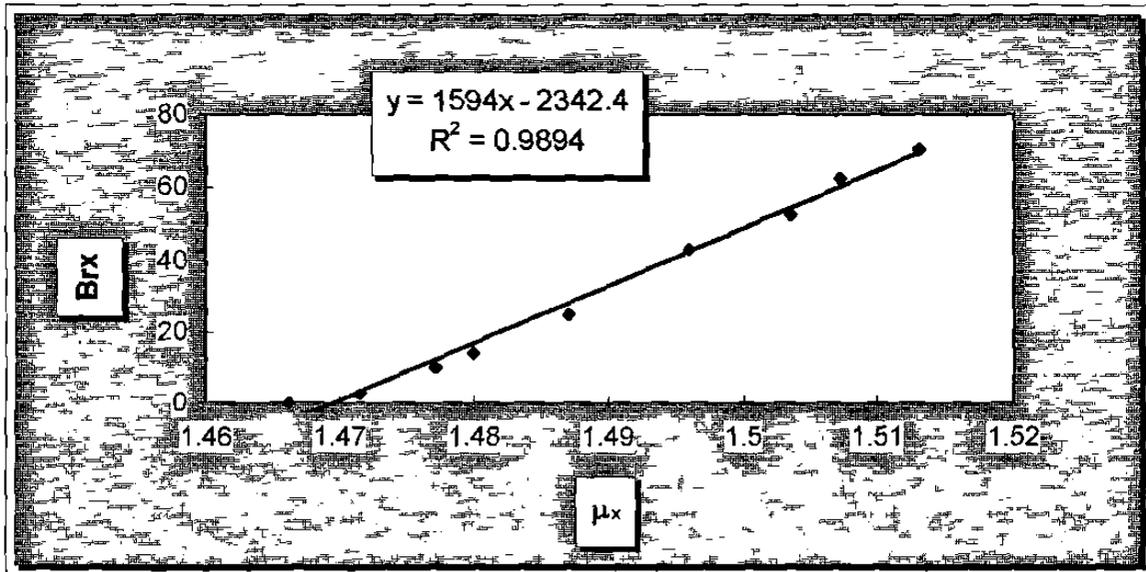
CORRELACION ENTRE μ_x y Br_x (35°C)

FIGURA No. 2.14

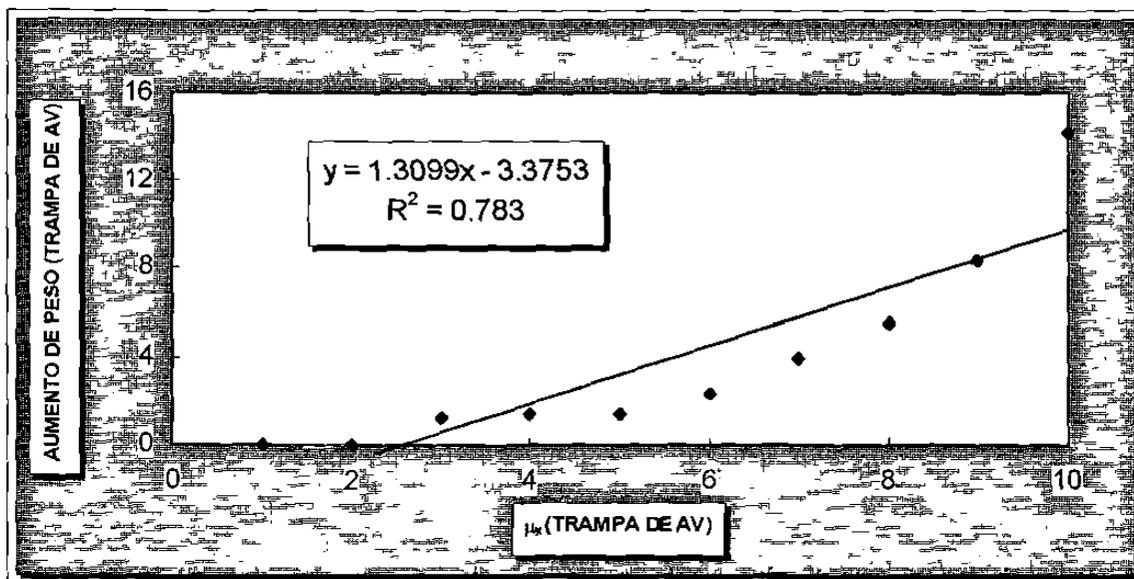
CORRELACION ENTRE μ_x y AUMENTO DE PESO EN TRAMPA DE AV (35°C)

FIGURA No. 2.15

TABLA No. 2.13
RESULTADOS DE LOS ANALISIS DE LOS EXPERIMENTOS
1 BG, 2 BG Y 3 BG

TIPO DE ANALISIS	EXPERIMENTO		
	1 BG (15 oC)	2 BG (25 oC)	3 BG (35 oC)
DENSIDAD	1.4017	1.348	1.318
VP	14	5.4	6
INDICE DE YODO	14	4	1.5
AGL (%)	0.16	0.23	0.19
AGUA (%)	0.001	0.01	0.01
COLOR	65.6	6.2	3.8

Los resultados de los experimentos 1 BG a 3 BG revelan que las propiedades del producto final que más se ven afectadas son: la densidad y el color. La menor densidad del producto obtenido a 35 °C seguramente se debe a lo mencionado anteriormente, la mayor pérdida de bromo a la forma de bromuro de hidrógeno (ver **tablas No. 2.7 a 2.9**) y otra causa sería que el bromo se escapa en mayor proporción que en los otros dos experimentos en donde se manejan temperaturas inferiores.

III. 4. PREPARACION DE ACEITE BROMADO A PARTIR DE BROMO GENERADO POR LA COMBINACION BROMURO Y UN AGENTE OXIDANTE EN MEDIO ACIDO

III. 4. 1 GENERACION DE BROMO A PARTIR DE BROMURO-BROMATO EN MEDIO ACIDO

III. 4. 1. 1. PREPARACION EN AUSENCIA DE SOLVENTE

Los resultados de los análisis del AB preparado usando bromo generado a partir de bromuro de potasio y bromato de potasio en presencia de ácido sulfúrico antes y después de tratar el AB con peróxido de hidrógeno se muestran en la **tabla No. 2.14**.

TABLA No. 2.14
RESULTADOS DE LOS ANALISIS DEL AB PREPARADO
A PARTIR DEL EXPERIMENTO 1 BI

TIPO DE ANALISIS	EXPERIMENTO No.	
	1 BI	
	ANTES DEL TRATAMIENTO	DESPUES DEL TRATAMIENTO CON H ₂ O ₂
DENSIDAD (25/25)	1.330	1.332
VALOR PEROXIDO	3	44
COLOR (L* - a* - b*)	8.1	46.4
NUMERO DE YODO	3	6
TURBIDEZ	PASA PRUEBA	PASA PRUEBA
EVALUACION ORGANOLEPTICA	8	7
AGL (% COMO ACIDO ALEICO)	0.2	0.2
BROMO LIBRE	PASA PRUEBA	PASA PRUEBA

III. 4. 1. 2. PREPARACION EMPLEANDO ETANOL COMO SOLVENTE

El etanol utilizado en este experimento provenía de etanol recuperado de lavados de experimentos anteriores, el color fue rojizo con un olor diferente al alcohol desnaturalizado. Al iniciar la adición del ácido sulfúrico la solución del matraz adquirió una coloración amarilla y empezó a desprender vapores blancos. Se requirió calentar el matraz donde se generó el bromo por los problemas de condensación del bromo que se presentaron.

Al terminar la reacción en el matraz conteniendo el AB se observaron 3 fases, la del etanol, una sólida intermedia y la del AB. La fase sólida, de acuerdo a pruebas a la llama y de solubilidad era bicarbonato de sodio, proveniente del etanol recuperado usado en la reacción, ya que al evaporar una muestra del alcohol usado quedó como residuo un sólido similar; el etanol había sido neutralizado con bicarbonato de sodio antes de usarlo para esta reacción. El color del AB obtenido fue rojizo.

Los resultados del análisis del experimento 2 BI se presentan en la **tabla No. 2.15**.

TABLA No. 2.15
RESULTADOS DE LOS ANALISIS DEL EXPERIMENTO 2 BI

TIPO DE ANALISIS	EXPERIMENTO No.
	2 BI
DENSIDAD (25/25)	1.267
VALOR PEROXIDO	2.25
COLOR (L* - a* - b*)	8.3
NUMERO DE YODO	14.4
TURBIDEZ	PASA PRUEBA
EVALUACION ORGANOLEPTICA	7
AGL (% COMO ACIDO OLEICO)	0.24
BROMO LIBRE	PASA PRUEBA
AGUA (%)	0.02

III. 5. PREPARACION DE ACEITES BROMADOS A PARTIR DE N-BROMOSUCCINIMIDA

Se llevaron a cabo 6 experimentos con diferentes cantidades de reaccionantes, temperaturas, tiempos de reacción, solventes, ausencia y presencia de bromuro de potasio y de peróxido de benzoilo; en todos los casos no se logró obtener el AB con las especificaciones establecidas. La máxima densidad obtenida fue 1.27, esta se obtuvo en un experimento que no se usó solvente y en ausencia de peróxido de benzoilo, los productos obtenidos fueron oscuros, el único producto de color anaranjado se obtuvo cuando se usó DMF, pero se oscureció al día siguiente.

Los AVs con cadenas insaturadas derivadas de los ácidos oleico y linoleico principalmente, se comportaron de la misma manera que el oleato de metilo ante esta reacción con NBS. Por las bajas densidades de todos los productos obtenidos, la reacción predominante en los AVs fue la sustitución alílica, como es el caso reportado para el éster metílico del ácido oleico en donde la mayor proporción se obtiene para el producto bromado proveniente de una sustitución alílica (95.3%).

III. 6. LAVADOS DE AB CON DIVERSAS SUSTANCIAS

El AB proveniente del experimento 46 PA se dividió en 5 partes y fue sometido a lavados con las siguientes sustancias:

- (a) metanol.- El AB quedó color amarillo después de 3 lavados con 50 mL de metanol cada uno.
- (b) agua (caliente y fría).- Después de 2 lavados con 50 mL cada uno, el AB continuó anaranjado.
- (c) agua-metanol (1:1).- Con 4 lavados (50 mL cada uno) el AB quedó de color amarillo anaranjado.
- (d) tiosulfato de sodio 0.1 N - metanol.- El AB quedó de color amarillo claro luego de 1 solo lavado con 50 mL..
- (e) tiosulfato de sodio 0.02 N.- Después de 2 lavados (50 mL cada uno) el AB quedó de color amarillo.
- (f) etanol.- Después de 2 lavados el AB es de color café verdoso y la solución etanólica proveniente de los lavados quedó de color café.

III. 7. PREPARACION DE ACEITES BROMADOS EN PRESENCIA DE ETANOL COMO SOLVENTE

En el experimento 1 PE las observaciones fueron las siguientes: La mezcla inicialmente de color amarillo clara se tornó al final de la adición del bromo en anaranjada rojiza. La dispersión etanol-AV tenía un aspecto similar a aquella con metanol, la mayor parte del tiempo la temperatura fue 38 °C, no quedó exceso de bromo al final de la reacción. Al transferir la mezcla de reacción al embudo de separación hubo desprendimiento de humos blancos y picantes. Después de lavar el AB con 400 mL este quedó de color amarillo-anaranjado y el etanol usado casi incoloro.

En la tabla No. 2.16 se presentan los resultados del experimento 2 PE antes y después de someter el producto a un tratamiento con peróxido de hidrógeno. Los resultados muestran la influencia del peróxido de hidrógeno en el color del AB y también el hecho de que usando etanol como solvente, aún sin la acción del peróxido de hidrógeno el producto obtenido presenta un color adecuado, además las propiedades restantes no se alteran de manera significativa por el uso del peróxido de hidrógeno.

En ciertos experimentos llevados a cabo para determinar si era posible emplear menos cantidad de solvente que la usada en los experimentos previos, se encontró en el etanol recuperado por destilación un contenido de agua mayor al esperado, de acuerdo a la humedad de AV, de etanol mismo y al agua proveniente del peróxido de hidrógeno, por lo que se concluyó que esta agua podía provenir de la reacción de sustitución entre el etanol y el bromuro de hidrógeno para formar bromuro de etilo y la mencionada agua. Efectivamente la cantidad obtenida de agua correspondía con la calculada si la reacción anterior se estuviera llevando a cabo.

TABLA No. 2.16
COMPARACION DE LOS RESULTADOS DE LOS ANALISIS DEL EXPERIMENTO 2 PE
TRATADO Y SIN TRATAR CON PEROXIDO DE HIDROGENO

TIPO DE ANALISIS	EXPERIMENTO No.	
	2 PE	
	ANTES DEL TRATAMIENTO	DESPUES DEL TRATAMIENTO CON H ₂ O ₂
DENSIDAD (25/25) g/mL	1.331	1.331
VALOR PEROXIDO	2	10
COLOR (L* - a* - b*)	17.8	60.3
EVALUACION DE SABOR	OLOR DULCE	OLOR DULCE
INDICE DE YODO	2	2
TURBIDEZ	PASA PRUEBA	PASA PRUEBA
EVALUACION ORGANOLEPTICA	8	7
ACIDOS GRASOS LIBRES (%)	0.24	0.37
BROMO LIBRE	PASA PRUEBA	PASA PRUEBA

Si el contacto entre el AB y el bromuro de hidrógeno formado hace que se deteriore el producto, su rápida eliminación estabilizará el color del AB; esto explicaría porque mediante las reacciones llevadas a cabo en presencia de alcohol los productos obtenidos son en general de mejor aspecto en cuanto al color.

III. 7. PREPARACION DE ACEITES BROMADOS EN PRESENCIA DE ETER ISOPROPILICO COMO SOLVENTE

En la **tabla No. 2.17** se presentan los resultados de los análisis efectuados a las 4 muestras del experimento 1 B1.

De acuerdo a los resultados presentados en la **tabla No. 2.17** se confirma que el tratamiento con peróxido de hidrógeno no altera las características de los ABs, como densidad, AGL e índice de yodo; obviamente, la temperatura, la cantidad de peróxido de hidrógeno y el tiempo de contacto de éste con el AB si influye en los correspondientes niveles de VP y color del producto final.

TABLA No. 2.17
RESULTADOS ANALITICOS DE LAS MUESTRAS DEL EXPERIMENTO 1 EI

ANALISIS	MUESTRAS			
	1 Ela	1 Eib	1 Eic	1 Eld
DENSIDAD	1.2917	1.2916	1.2938	1.293
AGL (%)	0.28	0.28	0.26	0.28
VP	5.1	9.3	18.3	14.4
INDICE DE YOD	12.8	12.5	12.3	12.4
AGUA (%)	0.038	0.02	0.001	0.005
COLOR	-25	26.4	43.7	27.1
ASPECTO	AMBAR ROJIZO	AMBAR CLARO	AMARILLO	AMBAR CLARO

También, a partir de los datos mostrados en la **tabla No. 2.17** se observa que la muestra 1 Eic, sometida a destilación para eliminar el éter isopropílico y posteriormente tratada con peróxido de hidrógeno resultó ser la mejor con respecto al color final del AB. Sin embargo los resultados de las muestras 1 Eib y 1 Eld son satisfactorios, la diferencia de color esta relacionada por el más bajo VP de estas dos muestras comparándolas con el VP de la muestra 1 Eic.

La baja densidad obtenida se debe a que se usó AV de algodón en una relación en peso de AV/bromo, similar a la usada cuando no se usa solvente. Esto se efectuó para confirmar la influencia entre la densidad y el color del AB, sin embargo, con el uso del éter isopropílico (sin peróxido de hidrógeno, muestra 1 Ela) no se obtuvo un color adecuado del producto.

La ventaja de este método de preparación con respecto a aquel, cuando se usa alcohol es, que no es factible que se genere el bromuro de alquilo correspondiente, como producto de la reacción entre el bromuro de hidrógeno y el alcohol, en las condiciones de reacción empleadas el éter isopropílico requiere de algún catalizador para efectuar esta reacción de sustitución. La ventaja referida anteriormente surge, considerando la aplicación de la técnica con solvente a nivel industrial. Si no se dispone de reactores donde exista la posibilidad de separar fácilmente dos fases, cuando la que se va a descartar es la superior (el AB es el más denso), queda la posibilidad de destilar el solvente. En el caso del etanol esto involucraría el manejo de sustancias tóxicas como lo es el bromuro de etilo, lo cual

provocaría problemas de seguridad e higiene. En cambio, con el uso de éter isopropílico esto no sería problema, si el costo de operación al incluir este solvente no se incrementa considerablemente.

III. 8. USO DE IONOL

Comparando los resultados de color obtenidos en los experimentos en los que se usó ionol con los que se llevaron a cabo bajo las mismas condiciones pero sin ionol, (ver **tabla No. 2.1**) se observaron resultados contradictorios en el efecto de este antioxidante.

El color del AB del experimento 12 A es - 35 (ámbar muy oscuro) a pesar de que se empleó 10 veces más ionol que en el experimento 8 PA cuyo color resultó ser 58 (amarillo). Por otra parte, al transcurrir 40 días después de la preparación de los ABs de los experimentos 7 PA y 8 PA el primero preparado sin ionol y el otro con 0.1 % del mismo, se midió el color de ambos; el color del experimento 7 PA bajo de 71 a 37 y el experimento 8 PA mantuvo el color de 58 a 57 luego de 40 días, por lo que al menos durante este tiempo si estabilizó el ionol el color claro del AB. Posteriormente en el capítulo V de esta tesis se reportan más resultados de la aplicación del ionol en ABs.

IV.- CONCLUSIONES

En general, los ABs preparados mediante la bromación en presencia de solvente, presentan propiedades fisicoquímicas que corresponden a las establecidas. La ventaja principal de este método de preparación es que el producto es obtenido de un color más claro que varía desde amarillo hasta ámbar claro. Por otra parte, cuando la bromación se efectúa en ausencia de solvente los productos obtenidos son oscuros.

Es conveniente no saturar los AV con bromo, es decir, es mejor obtener ABs con índices de yodo cerca del límite superior de especificaciones, para lograr mejores resultados en cuanto a color del AB. Esto último se cumple en mayor grado cuando se usa el método en presencia de solvente.

Se encontró que los ABs preparados en presencia de solvente presentan muy buena estabilidad en el color durante períodos de tiempo relativamente prolongados. Por ejemplo, el producto del experimento 8 PA conservó su color amarillo durante más de 40 días. El experimento 46 PA llevado a cabo con metanol destilado produjo un AB que permaneció sin oscurecerse por más de 6 meses.

En los métodos con solvente se logró controlar mejor la temperatura de reacción que cuando se preparó el AB en ausencia de solvente y por esa razón, los tiempos de adición de bromo son más cortos. Otra ventaja adicional es que los ABs preparados mediante este método soportan temperaturas hasta 50 °C (6 horas) sin presentar oscurecimiento. El problema principal con el uso de los solventes empleados en esta etapa de trabajo fue la dificultad para eliminar un olor no característico que le imparten al AB, pero aplicando tiempos largos de vacío (4 a 8 h) se logró obtener productos aceptados organolépticamente.

Bajo las condiciones de reacción con que se trabajó se determinó que el uso de carbón activado no ayuda a la permanencia del color amarillo en el AB. Tampoco funcionó en un tratamiento para mejorar el olor de algunos ABs preparados en presencia de solvente.

Se encontró que temperaturas bajas son más adecuadas para el almacenamiento del AB ya que de esa manera se retarda el oscurecimiento del mismo.

A partir de las pruebas de lavado de AB se deduce que la mezcla de un solvente moderadamente polar como el metanol con tiosulfato de sodio hace posible que el color del AB mejore. Esto se debe a que el metanol libera fácilmente el bromuro de hidrógeno que queda absorbido en el AB ya que reacciona con este formando bromuro de metilo y agua, los cuales son solubles en el mismo metanol. Por otra parte el tiosulfato elimina las trazas de bromo que quedan sin reaccionar.

Durante la reacción de bromación de los diferentes AVs se observó en todos los casos el desprendimiento de humos blancos correspondientes a bromuro de hidrógeno. Por lo cual es necesario inyectar aire o aplicar vacío para desplazarlo del producto en el matraz de reacción

Para llevar a cabo la reacción de bromación con el menor desprendimiento de bromuro de hidrógeno es necesario trabajar a temperaturas inferiores a 35 °C. Es evidente que un menor desprendimiento de bromuro de hidrógeno indica una menor descomposición del AB. Se encontró que la reacción que genera el bromuro de hidrógeno se lleva a cabo al mismo tiempo que la reacción de adición del bromo a los dobles enlaces de los triglicéridos; sin embargo, la mayor cantidad de bromuro de hidrógeno a temperaturas menores a 35 °C se desprende en las etapas iniciales e intermedias de la reacción de adición de bromo.

El peróxido de hidrógeno resultó ser un reactivo excelente por su rápida acción y notable efecto sobre el color del AB; además, no produce efectos en las demás propiedades características del producto, como densidad, índice de yodo y ácidos grasos libres. Una característica del VP, propiedad que determina el contenido de peróxido de hidrógeno presente en el AB, es que disminuye con el transcurso del tiempo, debido a que el peróxido de hidrógeno sufre descomposición formando oxígeno y agua. El peróxido de hidrógeno elimina el bromuro de hidrógeno desprendido de la reacción formando bromo y agua, el bromo sigue reaccionando con el AV y el agua se elimina fácilmente mediante vacío. En el caso de que hubiera bromo sin reaccionar en la mezcla final de reacción, el peróxido de hidrógeno reaccionaría con el bromo formando bromuro de hidrógeno y oxígeno.

CAPITULO III

OPTIMACION DE LA CALIDAD DE LOS ACEITES BROMADOS

I.- INTRODUCCION

Esta etapa del desarrollo experimental consistió en optimar la calidad y costo de los aceites bromados (ABs) de algodón y maíz, aplicando el método sistemático de optimación Simplex Secuencial con sus variantes: Método Simplex secuencial básico (**MSSB**), método Simplex de múltiple descarte (**MSMD**), método Simplex modificado (**MSM**) y método Simplex de múltiples respuestas (**MSMR**) ^{1,2,3,4,5}; además se aplicó el método Taguchi^{6,7} usando el diseño de experimentos $L_9(3^4)$.

La optimación de la calidad y costo del AB de maíz se llevó a cabo usando tres métodos de obtención de AB, en dos de estos no se usó solvente (métodos No. 1 y 3) y en el otro se usó como solvente etanol (método No. 2).

En ambos métodos Simplex Secuencial y Taguchi, las respuestas que se consideraron para optimar la calidad fueron las propiedades del AB siguientes: color (L^* , a^* , b^*), valor peróxido, densidad y sabor. Las propiedades consideradas para optimar el costo fueron: tiempo de adición de bromo y rendimiento de la reacción de preparación de AB. Los niveles más deseables y menos deseables de estos parámetros se muestran al final de este capítulo en el cuadro No. 1. En el método No. 3 solo se consideraron las respuestas: color b^* y valor peróxido.

Como se describirá más adelante, de acuerdo al **MSMR** es posible optimar varias respuestas agrupándolas en un solo parámetro llamado coeficiente de deseabilidad (**CD**) cuyo valor máximo es uno. Este parámetro fue entonces el que se optimó en los tres métodos; esto se propone como una contribución del método Simplex Secuencial al método Taguchi.

Otra propuesta que se aplicó en este trabajo para llevar a cabo la optimación es una combinación del **MSM** y el **MSMD**; en la literatura estos métodos han sido aplicados por separado.

El objetivo de esta etapa de trabajo fue establecer, mediante métodos sistemáticos de optimación, las mejores condiciones de reacción para obtener con el menor costo un AB de color amarillo transparente lo cual corresponde a tener valores de L^* - a^* - b^* mayores de 50, obteniéndolo además con respecto a sus otras características, conforme a sus especificaciones (ver **tabla No. 1.3**).

II.- DESCRIPCION DE LOS METODOS DE OPTIMACION EMPLEADOS

II. 1. METODO SIMPLEX SECUENCIAL

II. 1. 1. METODO SIMPLEX SECUENCIAL BASICO

El método Simplex Secuencial Básico (**MSSB**) es un proceso de optimación empírica que se puede aplicar cuando la respuesta a optimar depende de factores continuos (cuantitativos), su eficiencia aumenta con el número de factores involucrados y permite llegar a la región óptima con seguridad.

La metodología del **MSSB**² es muy sencilla y consiste simplemente en diseñar los $N + 1$ experimentos iniciales donde N es el número de variables que influyen en la respuesta a optimar. Hay excepciones al hecho que el diseño de experimentos inicial contenga $N + 1$ experimentos, en el caso de que el primer diseño seleccionado no sea uno Simplex, pudiera ser factorial, factorial fraccionario, Placket Burman, etc.

A los factores seleccionados se les asigna dos niveles, se realizan los experimentos iniciales de acuerdo al diseño seleccionado, después de esto se identifica el experimento que produjo la peor respuesta, posteriormente se diseña un nuevo experimento determinando los nuevos valores con la fórmula de la operación de **reflexión** mostrada en la **figura No. 3.2**, se realiza el nuevo experimento, se identifica la peor respuesta y se continúan diseñando más experimentos hasta alcanzar la respuesta óptima.

II. 1. 2. METODO SIMPLEX DE MULTIPLE DESCARTE

Una manera de avanzar más rápido en la optimación es aplicar el **MSMD** el cual consiste en descartar varios experimentos en cada Simplex, en lugar de lo que establece el **MSSB** que es descartar un experimento por diseño.

Para seleccionar el número óptimo de experimentos que han de eliminarse en cada etapa, en una lista se ordena de menor a mayor la respuesta obtenida de los experimentos, enseguida se considera como el peor resultado solamente el primero de la lista y a partir de los restantes experimentos se obtiene el resultado promedio, posteriormente se calcula la diferencia entre el valor del más bajo resultado

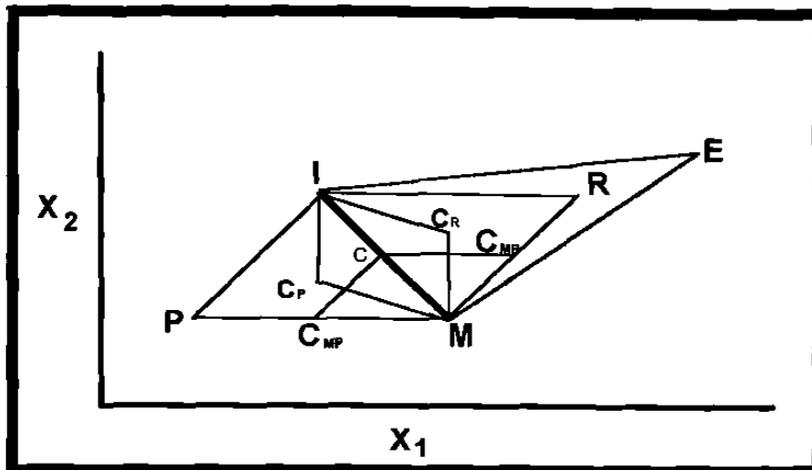
(primero de la lista) y el promedio de los restantes. Esta misma metodología se continúa aplicando solo que en el siguiente paso se consideran como peores experimentos los primeros dos de la lista, se obtiene el promedio de sus respuestas y se le resta el promedio de los demás experimentos, en el siguiente paso se agrupan los primeros tres resultados como los peores y los demás como los mejores se obtienen los promedios y la diferencia entre estos y así sucesivamente. Finalmente, aquella combinación que produzca la máxima diferencia entre el promedio de cada uno de los dos grupos, peores y mejores, corresponde al mejor descarte.

II. 1. 3. METODO SIMPLEX MODIFICADO

En este estudio se aplicó otra variante del **MSSB**, el **MSM**, el cual permite acelerar en las direcciones que son adecuadas y desacelerar en las direcciones que son desfavorables. La diferencia entre el **MSSB** y el **MSM**, es que en el primero el tamaño del Simplex es fijo y en el segundo es variable. En la **figura No. 3.1** se muestra en forma gráfica las diferentes opciones de este método para el caso de una optimización de un sistema donde solo se trabaje con dos factores X_1 y X_2 .

En la **figura No. 3.1** el primer Simplex es el triángulo cuyos vértices o experimentos (llevados a cabo bajo los niveles correspondientes a X_1 y X_2 , manteniendo las demás condiciones constantes) son **PIM**, los vértices se denominaron así suponiendo que en los puntos **P**, **I** y **M** se obtuvieron la peor, la intermedia y la mejor respuesta (resultado obtenido del experimento llevado a cabo, puede ser: rendimiento, pureza, densidad, valor peróxido, color, etc. cualquier parámetro que pueda ser medible).

Así pues, de acuerdo al **MSM** el siguiente paso después de haber realizado los experimentos del primer diseño, es efectuar el experimento bajo los niveles de las condiciones (X_1 y X_2) marcadas con el punto **R**, esto corresponde a la operación de reflexión, este también es el primer paso del **MSSB**.

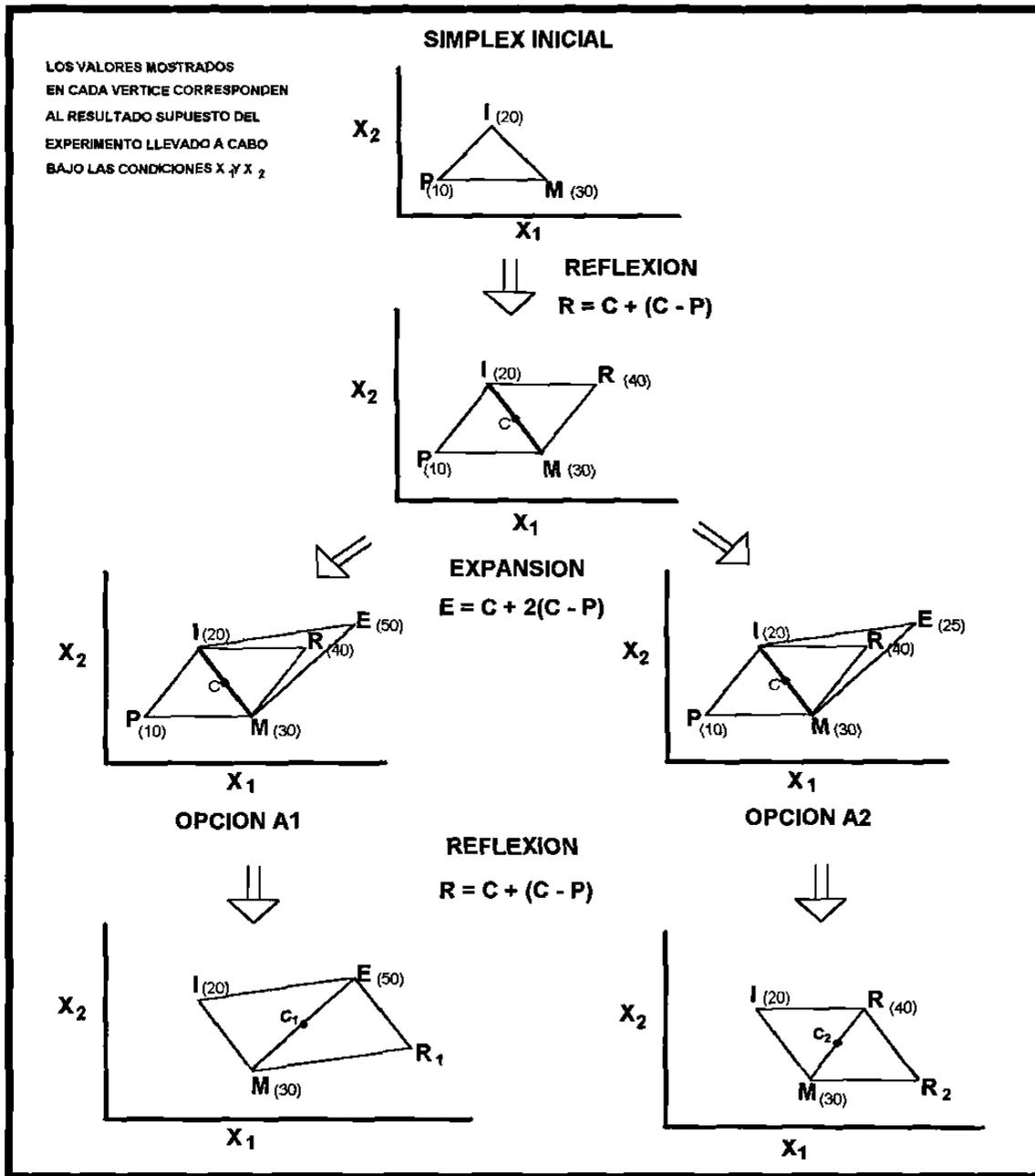


METODO SIMPLEX MODIFICADO

FIGURA No. 3.1

El valor obtenido de la respuesta en el punto **R** define el siguiente paso del **MSM**, aquí se presentan varias opciones: (1) opción **A**, (2) opción **B**, (3) opción **C**, (4) opción **D**, (5) opción **E**. La **figura No. 3.2** muestra la opción **A**.

Como puede observarse en la **figura No. 3.2** (los valores asignados a los diferentes puntos son supuestos para hacer más explícita la **figura No. 3.2**) si la respuesta **R** proveniente de la primera **reflexión** a través del punto central **C** que conecta a los mejores puntos **I** y **M** es mejor que la de los puntos **P**, **I** y **M**, puede aplicarse la operación llamada **expansión**, para acelerar el proceso de optimación y del valor obtenido de la respuesta en el punto **E** surgen de nuevo dos opciones; la opción **A 1** que se presenta cuando el valor de la respuesta en el punto **E** es mejor que la de los puntos **P**, **I**, **M** y **R**, en este caso, el siguiente paso es una **reflexión** a través del punto central **C₁** que conecta a los mejores puntos hasta ese momento **E** y **M** para obtener el punto **R₁**.



OPCION A DEL MSM

FIGURA No. 3.2

La opción **A 2** se presenta cuando el valor de la respuesta en el punto **E** es peor que uno, alguno o todos los valores de los puntos **P**, **I**, **M** y **R**, en este caso lo que debe hacerse es una reflexión a través del punto central **C₂** que conecta los mejores puntos **R** y **M** para obtener el punto **R₂**.

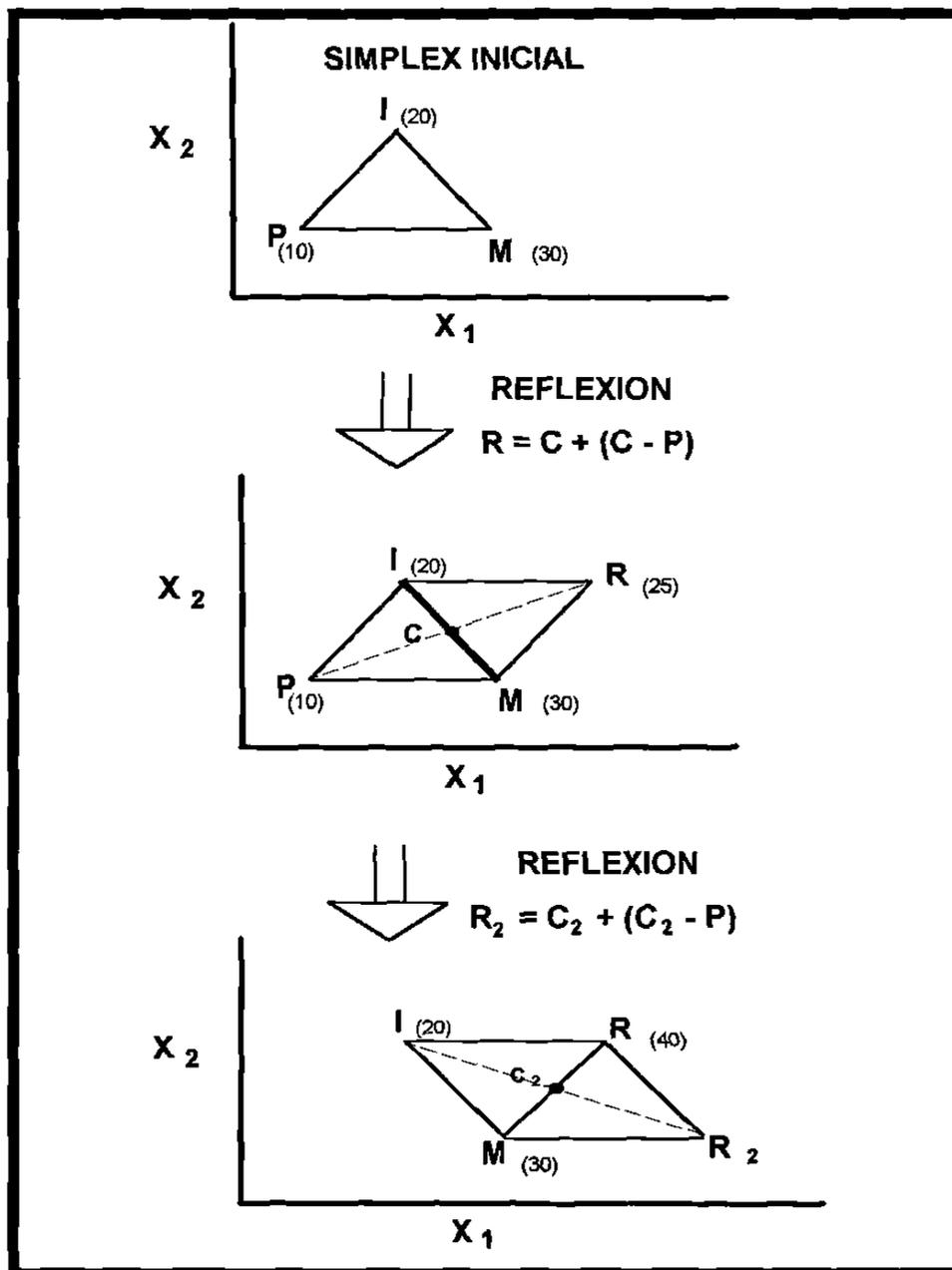
En la **figura No. 3.3** se presenta la opción **B**. En esta opción se presenta el caso de que el valor obtenido de la respuesta en el punto **R** sea peor que el del punto **M** pero mejor que aquellos de los puntos **I** y **P**, por lo que se efectúa una segunda operación de **reflexión** a través de los puntos **R** y **M** para obtener el punto **R₂**. En esta opción **B** los pasos a seguir son los mismos que los del **MSSB**.

En la **figura No. 3.4** se presenta la opción **C**. Aquí se presenta la situación de que el valor obtenido para la respuesta en el punto **R** es peor que la del punto **I** pero mejor que la del punto **P**, en este caso se aplica la operación llamada **contracción hacia la reflexión**, el nuevo punto resultante de esta operación se obtiene mediante la fórmula indicada en la **figura No. 3.4**.

La continuación del **MSM** depende del valor obtenido de la respuesta en el punto **C_R**, se pueden presentar 4 opciones: Opción **C 1**, opción **C 2**, opción **C 3** y opción **C 4 (contracción masiva hacia la reflexión)** estas se presentan en forma gráfica en la **figura No. 3.5**.

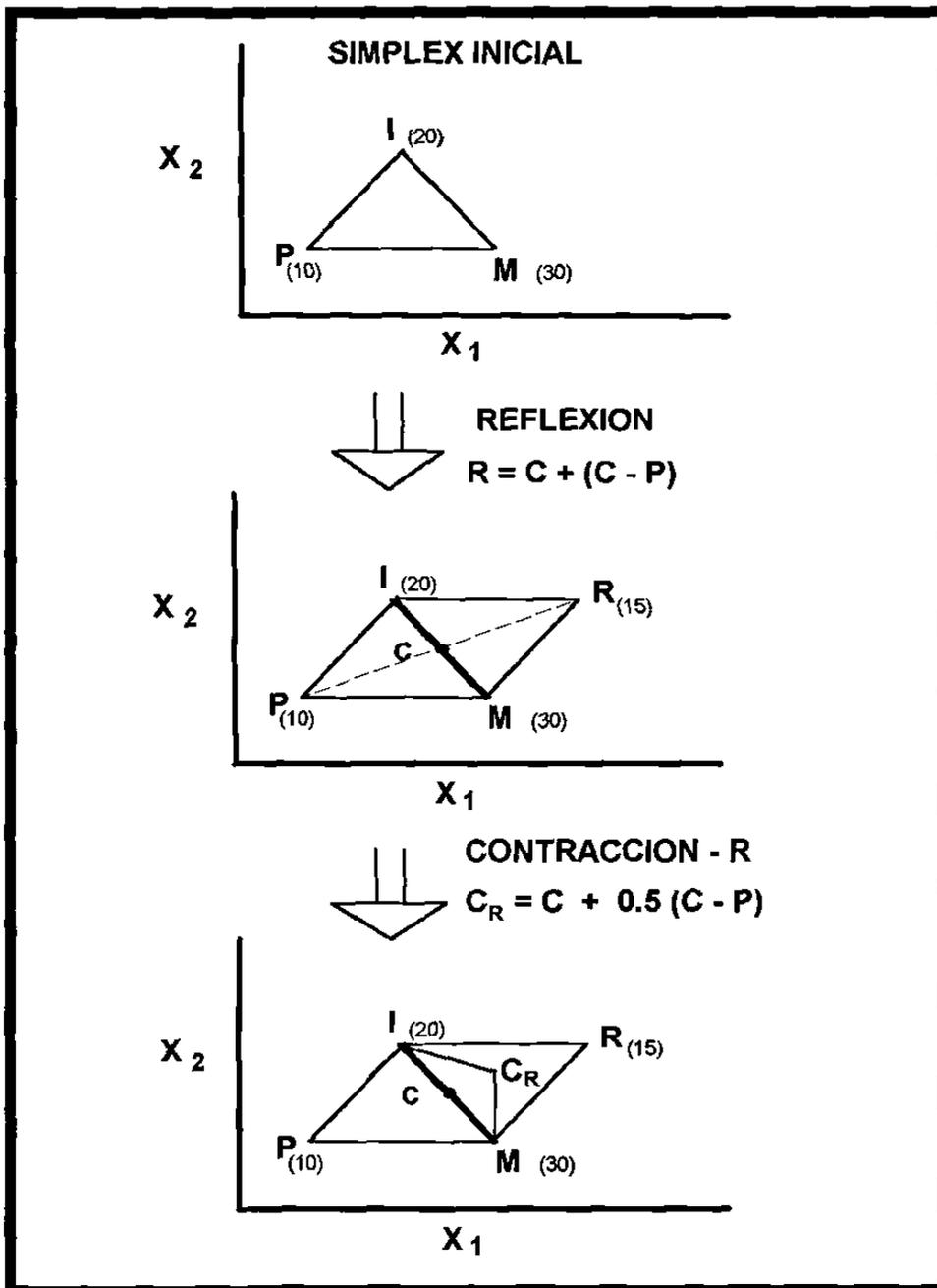
En las cuatro posibilidades de la opción **C** presentadas en la **figura No. 3.5**, para continuar con la optimización, se aplican las operaciones de **expansión**, **reflexión** (2 casos) y una nueva operación llamada **contracción masiva hacia la reflexión** que consiste en partir de un nuevo Simplex de tamaño más pequeño que el inicial, ésta última resulta del caso que el valor obtenido para la respuesta evaluada en el punto **C_R** sea peor que todos los puntos **M**, **I** y **P**.

Finalmente, la última opción **D** se presenta cuando el valor de la respuesta en el punto **R** es peor que la de los puntos del Simplex inicial **M**, **I** y **P**, la representación gráfica de esta opción se presenta en la **figura No. 3.6**.



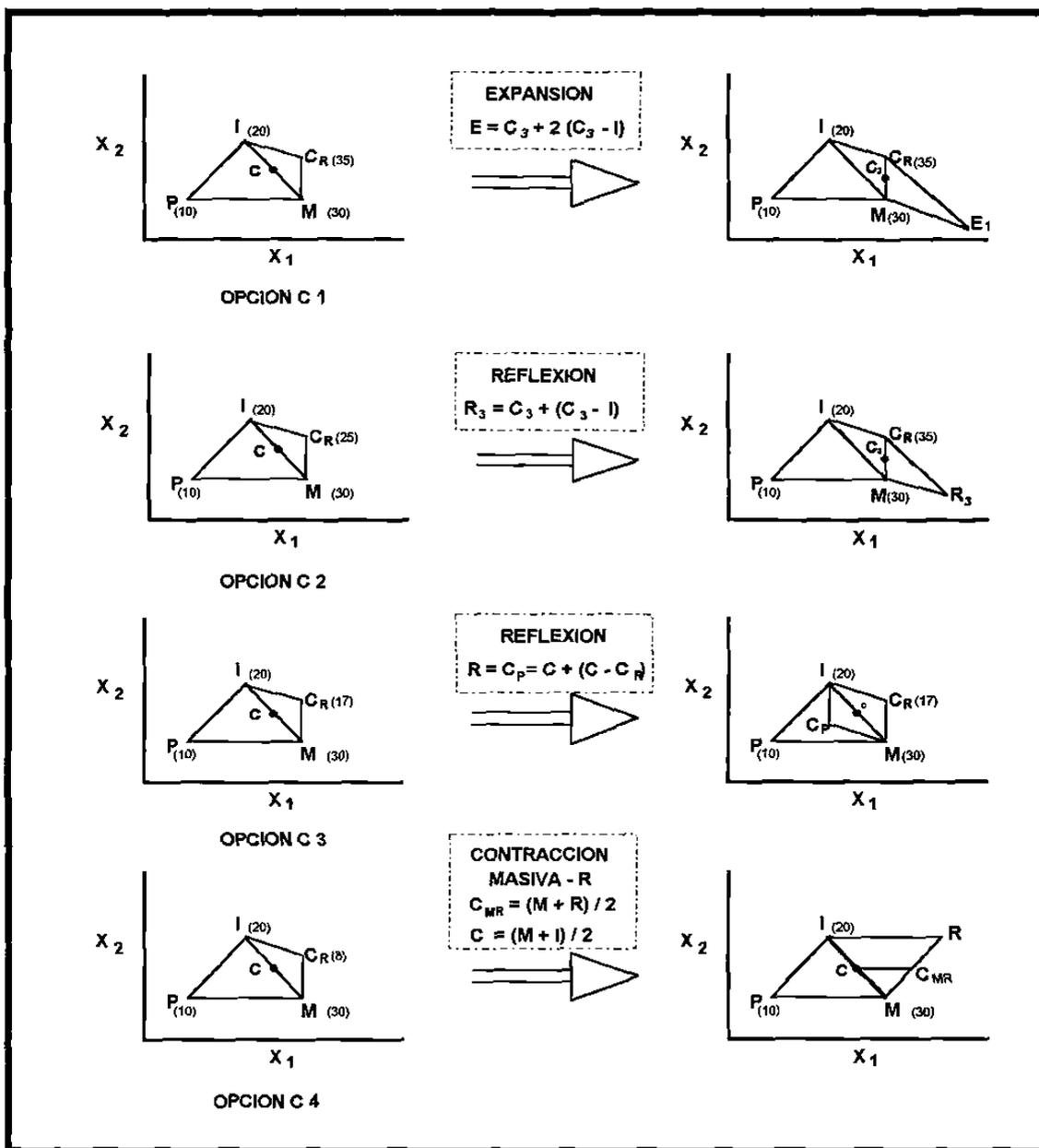
OPCION B DEL MSM

FIGURA No. 3.3



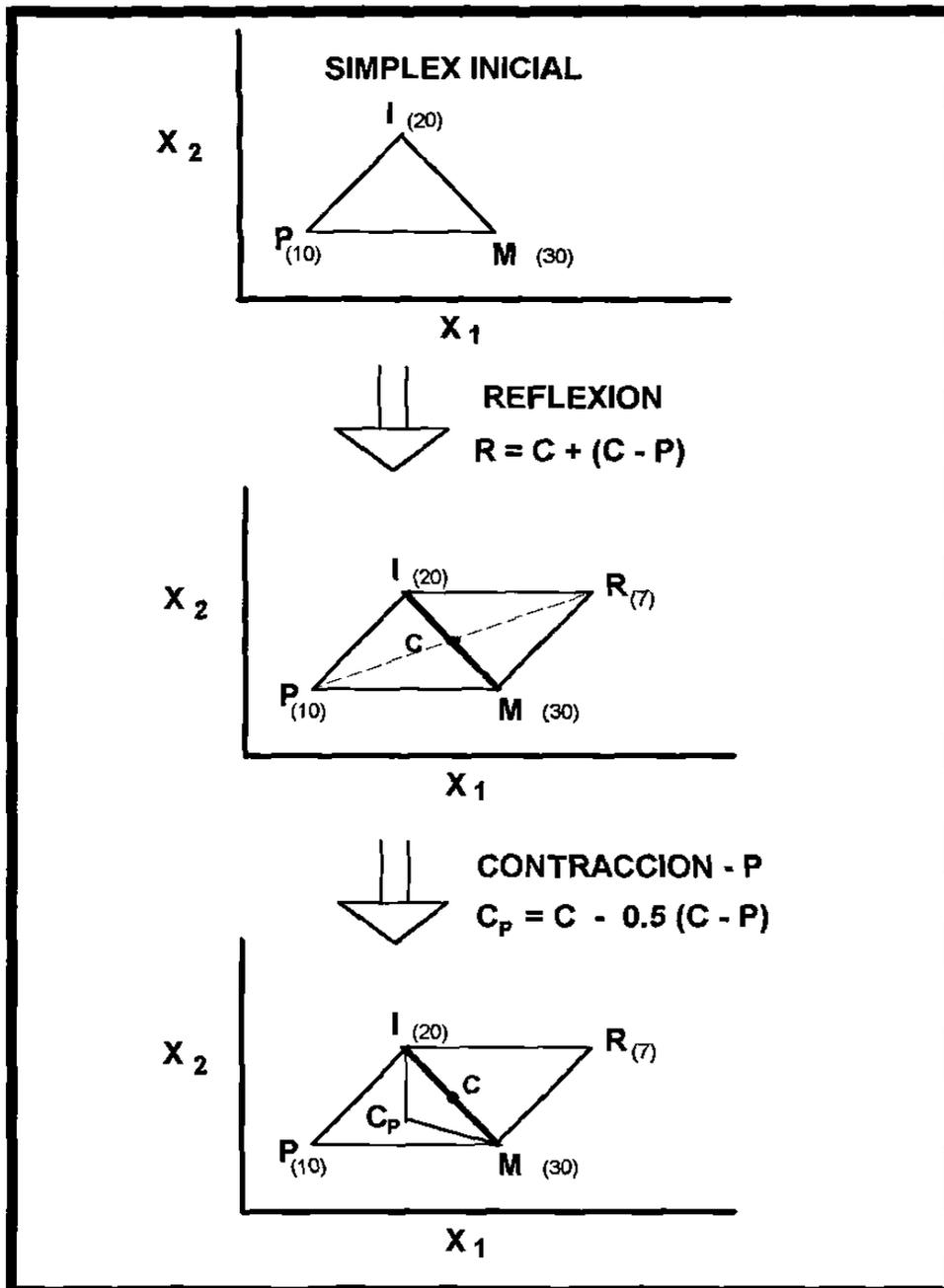
OPCION C DEL MSM

FIGURA No. 3.4



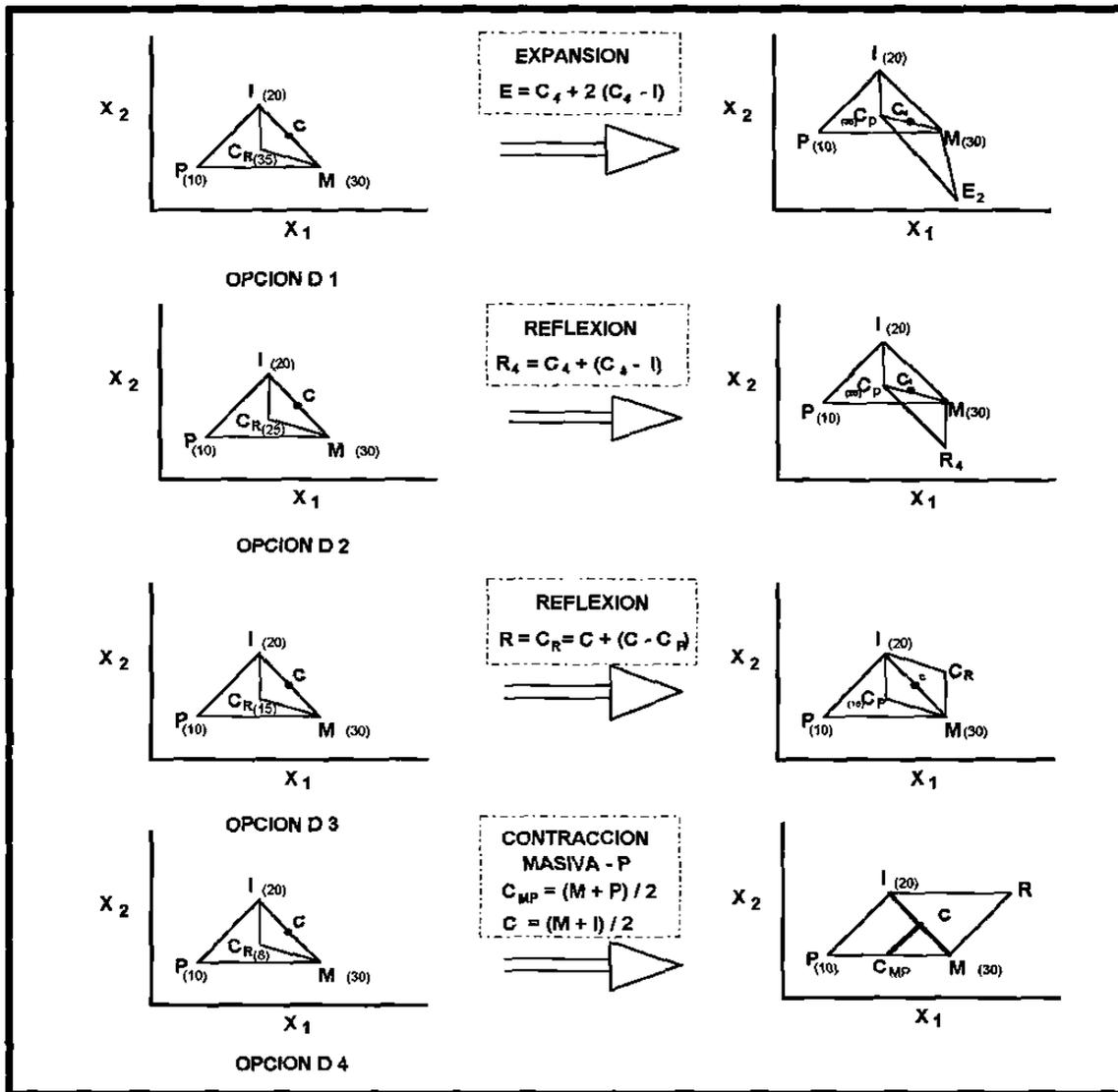
OPCION C 1, C 2, C 3 Y CONTRACCION MASIVA-R

FIGURA No. 3.5



OPCION D DEL MSM

FIGURA No. 3.6



OPCION D 1, D 2, D 3 Y CONTRACCION MASIVA-P

FIGURA No. 3.7

A partir de la opción D surgen 4 posibilidades para seguir la optimación dependiendo del valor de la respuesta en el punto C_P dichas posibilidades se presentan en la figura No. 3.7.

Las opciones que se muestran en la **figura No. 3.7** son similares a las que se presentan en la opción **D**, la opción diferente aquí es la **contracción masiva hacia el peor rendimiento C_{MP}** , la cual al igual que su correspondiente C_{MR} da inicio a un nuevo Simplex más pequeño.

En todos los casos ya vistos, dependiendo de los valores de las respuestas obtenidas para los puntos $R_1, R_2, R_3, E_1, E_2, C, C_{MR}, C_{MP}$ se aplicarían para seguir avanzando hasta alcanzar la óptima respuesta, las mismas fórmulas ya indicadas de **reflexión R , expansión E , contracción hacia la reflexión C_R , contracción hacia el peor rendimiento C_P , contracción masiva hacia la reflexión C_{MR} y contracción masiva hacia el peor experimento C_{MP}** . En el **esquema 3.1** se presentan los diferentes tipos de diseños Simplex que se pueden generar en el **MSM**.

Lo anteriormente descrito y que se refiere a un sistema sencillo de dos variables se puede extender a un mayor número de estas, en este estudio se seleccionaron **14** variables en ambos casos para optimar la calidad del AB de maíz y la del AB algodón.

II. 1. 4. METODO SIMPLEX DE MULTIPLES RESPUESTAS

El objetivo en un proceso de optimación no siempre es mejorar solo una respuesta, sino un índice o coeficiente de deseabilidad (**CD**) que incluya a varias respuestas. Para la optimación de la calidad del AB se eligieron 8 respuestas o parámetros (propiedades del AB o condiciones de reacción) en conjunto para optimar. A cada una de las respuestas individuales se les asignó 2 valores, el más y el menos deseable (ver **cuadro No. 3.1**), dichos límites se grafican contra una escala común llamada **índice** el cual tiene valores entre 0 y 1; a los 8 parámetros se les asignó una escala lineal, las ecuaciones de las correspondientes rectas que correlacionan cada parámetro con el **índice** se presentan en el **cuadro No. 3.1**.

El **CD** de cada experimento se calcula multiplicando los valores de los **índices** de las respuestas individuales y obteniendo la raíz octava (por ser 8 respuestas individuales) de ese producto.

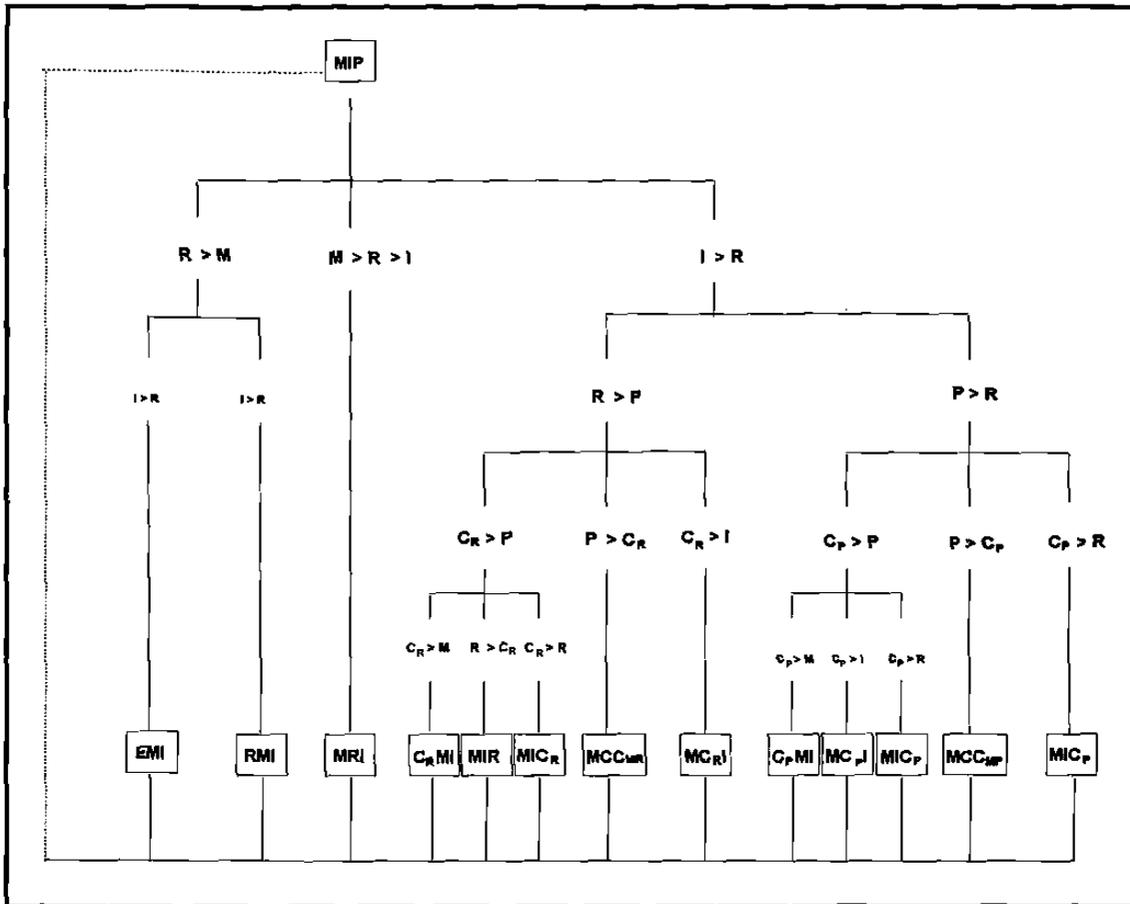


DIAGRAMA DEL MSM
ESQUEMA 3.1

II. 2. METODO TAGUCHI

El diseño de experimentos seleccionado para este estudio fué el $L_9(3^4)$ el cual consiste de 9 experimentos que incluye el manejo de 2 a 4 factores con tres niveles cada uno. La metodología general de este método se describe a continuación:

- Seleccionar los factores que influyen más en la respuesta de un experimento (2 a 4 factores)
- Asignar 3 niveles a cada factor seleccionado

- Realizar los 9 experimentos del diseño, independientemente del número de factores elegidos
- Determinar el resultado llamado óptimo previo, el cual corresponde al experimento que produjo la mejor respuesta de los 9 iniciales
- Calcular las respuestas promedio por nivel y por factor e identificar las condiciones que generan el llamado campeón de papel, estas corresponden a las condiciones con mejores rendimientos promedio
- Identificar el experimento llamado económico, el cual consiste en aquella combinación de factores cuyos niveles son los que involucran menos costo al realizar el experimento
- Calcular el valor del rendimiento máximo que se puede esperar en cada diseño experimental (predicción)
- Llevar a cabo los experimentos llamados; campeón de papel y económico en el caso de que estos no estuvieran incluidos en el diseño inicial de 9 experimentos

El diseño $L_9(3^4)$ se muestra en las tablas No. 3.16 y 3.17 (estas tablas se encuentran al final de este capítulo) en donde también se incluyen los resultados obtenidos.

Para el cálculo de la predicción (Y_p), primero se obtiene el promedio (Y) de los valores resultantes de **CD** de los 9 experimentos realizados y luego se aplica la siguiente fórmula:

$$Y_p = Y + (\text{MEJOR PROMEDIO DE CD PARA EL FACTOR 1} - Y) + (\text{MEJOR PROMEDIO DE CD PARA EL FACTOR 2} - Y) + (\text{MEJOR PROMEDIO DE CD PARA EL FACTOR 3} - Y) + (\text{MEJOR PROMEDIO DE CD PARA EL FACTOR 4} - Y).$$

Entre más cercano sea el valor obtenido de Y_p a 1 la respuesta CD será mejor.

III.- PARTE EXPERIMENTAL

III. 1. METODO DE BROMACION SIN SOLVENTE (METODO No. 1)

A un matraz bola de 4 bocas de 2 L, acoplado a un agitador mecánico, a un condensador a reflujo (conectado a una trampa conteniendo aceite de maíz), a un termómetro y a un embudo de adición se agregan 500 g de AV, bicarbonato de sodio, ionol (4-metil-2,6-diterbutil fenol) y 2 gotas de antiespumante. La mezcla se agita (400 RPM) y enfría a menos de 15 °C, luego a través de un embudo de adición se agrega lentamente a la mezcla el bromo líquido, manteniendo una temperatura constante (abajo de 40 °C). Terminada la adición se continúa agitando durante 1 h a la misma temperatura, la mezcla se filtra a vacío, al filtrado se le agrega peróxido de hidrógeno al 30 % y se le aplica vacío durante 2 h manteniendo la temperatura constante (abajo de 50 °C), hasta que el porcentaje de humedad sea menor de 0.05 %. El producto se analiza. (todos los experimentos se llevan a cabo en una campana de extracción). Las condiciones no especificadas en este procedimiento es porque fueron las seleccionadas para moverlas y por lo tanto se encuentran en las tablas (No. 3.1 a 3.17, estas tablas se encuentran al final de este capítulo) donde se muestran todos los diseños de experimentos.

III. 2. METODO USANDO ETANOL COMO SOLVENTE (METODO No. 2)

En un matraz de 3 bocas de 1 L, acoplado a una unión Claisen, un termómetro, un condensador, un agitador mecánico y un embudo de adición, se le agregan, 400 g de AV y etanol, la mezcla se enfría a una temperatura menor de 35 °C y se agita vigorosamente (en todos los experimentos realizados se empleó la misma velocidad de agitación, 450 RPM) para formar una dispersión de AV y etanol, se añade lentamente el bromo a través del embudo de adición, la temperatura se mantiene constante (abajo de 50 °C), después de adicionar el bromo se continúa agitando por espacio de 30 min. La mezcla es transferida a un embudo de separación donde se separan las 2 fases, el AB se lava con 5 porciones de 50 mL de etanol. Al producto se le agrega peróxido de hidrógeno al 30 % y se agita durante 30 minutos. Finalmente, se somete a vacío (50 °C) la mezcla hasta eliminar el etanol y el agua.

Los factores seleccionados para aplicar el método **MSM¹** se encuentran en la primera columna de las **tablas No. 3.1 a 3.10** (estas tablas se encuentran al final de este capítulo). Se decidió optimar el llamado **CD**, el cual incluye como parámetros: condiciones de reacción, rendimiento y propiedades del producto final. Las respuestas elegidas, sus correspondientes niveles más deseables y menos deseables, así como la ecuación de la recta que se usó para calcular cada uno de los correspondientes **índices** se encuentran en el **cuadro No. 1**.

III. 3. METODO DE BROMACION EN AUSENCIA DE SOLVENTE, BICARBONATO DE SODIO Y CARBON ACTIVADO (METODO No. 3).

Se modificó el método No. 1 de obtención de AB debido a que se estableció de acuerdo a los resultados obtenidos que ni el bicarbonato de sodio ni el carbón activado eran sustancias útiles para la prevención de la deterioración del producto. A continuación se presenta el procedimiento seguido en este método.

A un matraz bola de 4 bocas de 2 L, acoplado a un agitador mecánico, a un condensador a reflujo (conectado a una trampa conteniendo aceite de maíz), a un termómetro y a un embudo de adición se agregan 500 g de AV. La mezcla se agita (400 RPM) y enfría a menos de 15 °C, luego a través de un embudo de adición se agrega a la mezcla 306.7 g de bromo líquido en un lapso de 1 h, manteniendo la temperatura constante. Terminada la adición se continúa agitando durante 1 h a la misma temperatura, a la mezcla de reacción se le agrega peróxido de hidrógeno al 50 % y se le aplica vacío manteniendo la temperatura constante. Todos los experimentos se llevan a cabo en una campana de extracción.

III. 4. TRATAMIENTO DEL ETANOL RECUPERADO

Al acumular una considerable cantidad de etanol recuperado del extenso número de reacciones realizadas en esta etapa de optimación se decidió efectuar un tratamiento con el fin de eliminar el color, olor y acidez que éste presentaba.

Los análisis efectuados al etanol por tratar fueron: bromo libre, porcentaje de acidez, aspecto, olor y cromatografía de gases. A una muestra de etanol recuperado (color rojo y olor no característico), se le aplicó la prueba del bromo libre, resultando ser esta negativa. El porcentaje de acidez como ácido bromhídrico del mismo etanol fue 75.4 % y el correspondiente cromatograma de gases, obtenido después de neutralizar el etanol, mostraba algunos picos de otros componentes.

El etanol (50 mL) fue neutralizado con bicarbonato de sodio seguido de un tratamiento con carbón activado (3 g) durante 2 horas. El etanol filtrado presentó un color amarillo muy pálido, el olor no característico fue poco perceptible, el VA fue 0.79 y el CG obtenido correspondió bien con el de un estándar.

IV.- RESULTADOS Y DISCUSION

Las condiciones y resultados de todos los experimentos diseñados se presentan en las **tablas No. 3.1 a 3.17** (estas tablas se encuentran al final de este capítulo).

IV. 1. OPTIMACION DEL METODO No. 1 MEDIANTE EL METODO SIMPLEX SECUENCIAL

Las condiciones y resultados de todos los experimentos diseñados se presentan en las **tablas No. 3.1 a 3.12**.

En el primer diseño de experimentos (**tabla No. 3.1**) se consideraron los valores de L^* , a^* y b^* iniciales (ver **cuadro No. 3.1**, los **cuadros No. 3.1 a 3.9** se encuentran al final de este capítulo) y no se consideró como respuesta la densidad. Aplicando la regla del descarte múltiple en los resultados del coeficiente de deseabilidad (CD) resultó que los peores experimentos son: 2 OP, 3 OP, 5 OP, 7 OP y 8 OP de acuerdo a esto se tienen que generar 5 nuevos experimentos (9 OP, 10 OP, 11 OP, 12 OP y 13 OP), las condiciones específicas de estos se calcularon con la fórmula de la operación de **reflexión** vista anteriormente. Como ejemplo, a continuación se muestra como se calcularon los valores de cada una de las variables para el experimento 9 OP, el cual proviene del experimento descartado 2 OP.

$$V_{9OP}(\text{relación en peso aceite}/Br_2) = C + (C - P) = 2C - P = 2[(1.6 + 1.6 + 1.8)/3] - 1.6 = 3.33 - 1.6 = 1.73$$

$$V_{9OP}(\text{temperatura de reacción}) = 2[(20 + 30 + 20)/3] - 20 = 26.6 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$V_{9OP}(\text{tiempo de adición del } Br_2) = 2[(1 + 3 + 3)/3] - 3 = 1.7 \text{ h}$$

$$V_{9OP}(\text{temperatura de tratamiento}) = 2[(40 + 40 + 40)/3] - 50 = 30 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$V_{9OP}(\text{bicarbonato de sodio}) = 2[(24 + 14 + 14)/3] - 24 = 10.7 \text{ g}$$

$$V_{9OP}(\text{peróxido de hidrógeno 30 \%}) = 2[(15 + 15 + 10)/3] - 10 = 16.7 \text{ g}$$

$$V_{9OP}(\text{antioxidante}) = 2[(1 + 3 + 3)/3] - 3 = 5.8 \text{ g}$$

Después de realizar los experimentos del segundo diseño (**tabla No. 3.2**) se decidió considerar el resultado de la densidad como respuesta por lo que antes de proseguir con la experimentación se recalcularon los valores del CD para los experimentos incluidos en el primer diseño (**tabla No. 3.3**) y en el segundo (**tabla No. 3.4**). Ahora, con estos nuevos valores de CD de los experimentos 1 OP a 8 OP (tercer diseño de experimentos) y 9 OP a 13 OP (cuarto diseño de experimentos) se calcularon las nuevas condiciones para el quinto diseño de experimentos.

Para el quinto diseño de experimentos se consideraron como los mejores experimentos los siguientes: 1 OP, 4 OP, 6 OP, 11 OP Y 13 OP y como los peores, 9 OP, 10 OP y 12 OP por lo que se generaron 3 nuevos experimentos llamados 14 OP, 15 OP y 16 OP además de estos tres se decidió continuar al

mismo tiempo la optimización sin considerar la densidad como respuesta, de esta manera el experimento 9 OP no se descarta, sino solamente los experimentos 10 OP y 12 OP (tabla No. 3.2) entonces mediante reflexión se generan los experimentos 17 OP y 18 OP.

El experimento 19 OP se genera aplicando la reflexión a partir del descarte del experimento No. 17 OP como se deduce del cuadro No. 3.3. A partir de cuadro No. 3.2, se observa claramente que hay que descartar los experimentos 14 OP y 15 OP los cuales generaron los experimentos 20 OP y 21 OP. El experimento 22 OP proviene del 9 OP.

Debido a que el CD del experimento 22 OP es peor que la del 9 OP que lo generó aquí se debe aplicar la operación de contracción hacia el peor experimento, aquí no se debe considerar el punto 22 OP de acuerdo a la metodología del MSM, se considera como el peor punto el 18 OP y el resto de los indicados en el cuadro No. 3.5 como los mejores, así aplicando la fórmula $C_P = C - 0.5 (C - P)$ resultan las condiciones del nuevo experimento 24 OP. Por otra parte, el experimento 23 OP proviene del experimento 20 OP.

Hasta aquí se decidió cambiar de límites deseables y no deseables a los parámetros que miden el color del AB (ver cuadro No. 3.1), Para dar por terminado esta parte de la optimización se efectuó una contracción masiva para ambas optimizaciones (considerando densidad y sin considerarla). Por lo que se definieron los puntos del nuevo Simplex a partir de los que hasta este punto habían permanecido como los mejores.

Para el caso de los experimentos en los que no se consideró la densidad, para dar solo un ejemplo se calculó el nuevo valor de relación en peso aceite/bromo de la siguiente manera:

$$C \text{ (rel. peso aceite/bromo)} = [1.53 (13 \text{ OP}) + 1.6 (1 \text{ OP}) + 1.53 (11 \text{ OP}) + 1.8 (6 \text{ OP}) + 1.6 (4 \text{ OP}) + 1.76 (19 \text{ OP}) + 1.73 (18 \text{ OP})] / 7 = 1.65 \text{ (experimento 25 OP)}$$

$$C_{MP} \text{ (rel. peso aceite/bromo)} = [1.53 (13 \text{ OP}) + 1.6 (1 \text{ OP}) + 1.53 (11 \text{ OP}) + 1.8 (6 \text{ OP}) + 1.6 (4 \text{ OP}) + 1.76 (19 \text{ OP}) + 1.58 (18 \text{ OP})] / 7 = 1.63 \text{ (experimento 27 OP)}$$

Para calcular C se obtiene el promedio de los valores del factor considerado correspondiente a los experimentos que no se habían descartado sin incluir el peor. Para calcular C_{MP} se hace lo mismo sólo que ahora si se incluye el peor experimento y se excluye el que le antecede.

A partir de este punto se continuó la optimización reevaluando los CD del primer diseño experimental con los nuevos valores de los parámetros que definen el color, en la tabla No. 3.8 se muestran los

resultados, de ahí en adelante para avanzar en la optimación se siguió la misma metodología que se describió anteriormente.

La mayoría de los experimentos derivan de descartes múltiples y de operaciones de **reflexión**. Los experimentos de la **tabla No. 3.11** provienen de **contracciones hacia el peor experimento**, el experimento 49 OP deriva de una **contracción hacia la reflexión C_R** . Finalmente, los experimentos 44 OP a 48 OP se generaron a partir de **contracciones masivas hacia el peor experimento**.

Hay que señalar que el curso de esta segunda parte de la optimación no se consideró el experimento 33 OP ya que por error se le asignó a su **CD** cero incorrectamente y casualmente su valor real es el más alto que se obtuvo en la optimación siguiendo el método No.1.

IV. 2. OPTIMACION DEL METODO No. 2 MEDIANTE EL METODO SIMPLEX SECUENCIAL

Las condiciones y resultados de todos los experimentos diseñados se presentan en las **tablas Nos. 3.13 a 3.15** (estas tablas se encuentran al final de este capítulo).

Los primeros resultados (**tabla No. 3.13**) produjeron 2 experimentos por descartar, ya que su respuesta fué cero, así se generaron dos nuevos experimentos cuyos valores de relación en peso de aceite a bromo era muy bajo y por lo tanto iba a quedar mucho bromo sin reaccionar, como ya se ha observado en otros experimentos, por lo tanto se decidió efectuar dichos experimentos pero cambiando esa relación mencionada de 1.36 a 1.5, (ver **tabla No. 3.14**, experimentos 58 OP y 59 OP).

Los experimentos 61 OP, 63 OP y 65 OP no se llevaron a cabo por que el método indicaba usar, otra vez, muy bajas relaciones en peso aceite/bromo por lo que a dichos experimentos se les asignó un **CD** cero.

En general, en esta optimación se obtuvieron **CD** un poco más altos que con el método No. 1, por ejemplo, en el experimento 51 OP tiene un **CD** de 0.81 que es el mayor valor obtenido en esta serie de experimentos.

IV. 3. APLICACION DEL METODO TAGUCHI

Las condiciones y resultados de todos los experimentos diseñados se presentan en las **tablas No. 3.16 y 3.17** (estas tablas se encuentran al final de este capítulo).

En esta optimización final se logró mejorar aún más el valor de **CD** o lo que es lo mismo la calidad del **AB** tanto de maíz como de algodón, sobre todo en el método No. 2, usando solvente los valores de **CD** se acercaron al máximo que es uno, para el caso de los experimentos 84 OP (**CD** - 0.87) y 90 OP (**CD** - 0.88).

Se determinaron las condiciones de los llamados experimentos campeón de papel y económico para ambas técnicas, estas se presentan en los cuadros No. 3.8 y 3.9. El experimento llamado óptimo previo para el caso del método No. 1 corresponde al experimento 79 OP (**CD** 0.76) para el método No. 1 y el 92 OP (**CD** 0.88) para el método No. 2.

La predicción calculada para el valor de **CD** en el método No. 2 fue 1.1 Los resultados de los experimentos campeón de papel y económico de ambos métodos No. 1 y 2 se presentan en la tablas No. 3.16 y 3.17. En los dos métodos se logró obtener resultados similares en los experimentos campeón de papel a los denominados óptimos previos.

IV. 4. METODO DE BROMACION EN AUSENCIA DE SOLVENTE, BICARBONATO DE SODIO Y CARBON ACTIVADO (METODO No. 3).

Se modificó el método No. 1 de obtención de **AB** debido a que se estableció de acuerdo a los resultados obtenidos que ni el bicarbonato de sodio ni el carbón activado eran sustancias útiles para la prevención de la deterioración del producto. A continuación se presenta el procedimiento seguido en este método.

En la tabla No. 3.18 se presentan los valores de los niveles alto, bajo e intermedio de los factores seleccionados para mejorar la calidad del **AB** de maíz.

TABLA No. 3.18
NIVELES DE LOS FACTORES

NIVELES	FACTORES			
	TEMP. DE REACCION (°C)	TEMP. DE TRATAMIENTO (°C)	TIEMPO DE VACIO (h)	CANTIDAD DE H ₂ O ₂ (50%) (g)
1	25	40	1	0.4
2	30	45	2	0.6
3	35	50	3	0.8

Las respuestas a mejorar fueron: valor peróxido y color b*, manejándose como un coeficiente de deseabilidad. El diseño experimental Taguchi seleccionado fue el $L_9(3)^4$, éste se muestra en la tabla No. 3.19. En el cuadro No. 3.10 se presentan los límites seleccionados para el valor peróxido y el color b*, así como, los correspondientes *índices*, a partir de estos datos se obtuvieron las ecuaciones (1) y (2) con las cuales se calcularon todos los *índices* reportados en las tablas siguientes.

CUADRO No. 3.10

LIMITES MAS Y MENOS DESEABLES DE LOS PARAMETROS SELECCIONADOS COMO RESPUESTA PARA LA MEJORA DE LA CALIDAD DEL AB DE MAIZ

NIVEL	VALOR PEROXIDO	COLOR b*	INDICE
MAS DESEABLE	1.5	2	1
INTERMEDIO	18.25	18.5	0.5
MENOS DESEABLE	35	35	0

$$\text{INDICE VALOR PEROXIDO} = 1.05 - 0.03 \text{ VALOR PEROXIDO} \quad (1)$$

$$\text{INDICE COLOR } b^* = 1.06 - 0.03 \text{ COLOR } b^* \quad (2)$$

TABLA No. 3.19

DISEÑO EXPERIMENTAL $L_9(3)^4$

EXP. No.	TEMP. DE REACCION (°C)	TEMP. DE TRATAMIENTO (°C)	TIEMPO DE VACIO (h)	CANTIDAD DE H_2O_2 (50%) (g)
1 M	25	40	1	0.4
2 M	25	45	2	0.8
3 M	25	50	3	0.8
4 M	30	40	2	0.8
5 M	30	45	3	0.4
6 M	30	50	1	0.6
7 M	35	40	3	0.6
8 M	35	45	1	0.8
9 M	35	50	2	0.4

Se realizaron los experimentos mostrados en la tabla No. 3.19 y los resultados obtenidos se presentan en la tabla No. 3.20. El cálculo del *índice* del valor peróxido y del color b^* se llevó a cabo mediante las ecuaciones (1) y (2).

TABLA No 3.20

RESULTADOS OBTENIDOS DEL DISEÑO EXPERIMENTAL $L_9(3)^4$

EXP.	VALOR PEROXIDO	COLOR $L^* - a^* - b^*$	COLOR b^*	INDICE VALOR PEROXIDO	INDICE COLOR b^*	COEFICIENTE DE DESEABILIDAD
1 M	3.7	54.1	20.1	0.94	0.46	0.65
2 M	3.3	37.1	34.5	0.95	0	0
3 M	2.7	6.7	54.2	1.0	0	0
4 M	8.5	58.8	16.5	0.80	0.57	0.67
5 M	4.0	27.0	41.1	0.93	0	0
6 M	8.8	56.9	14.2	0.78	0.63	0.70
7 M	4.7	55.7	20.6	0.91	0.44	0.63
8 M	7.3	52.3	20.5	0.83	0.44	0.60
9 M	4.1	16.6	48.4	0.93	0.40	0.61

En la tabla No. 3.21 se presentan los coeficientes de deseabilidad promedio para cada nivel de los factores considerados.

TABLA No. 3.21

COEFICIENTES DE DESEABILIDAD PROMEDIO POR CADA NIVEL DE CADA FACTOR

NIVELES	COEFICIENTE DE DESEABILIDAD PROMEDIO			
	TEMP. DE REACCION	TEMP. DE TRATAMIENTO	TIEMPO DE VACIO	CANTIDAD DE H ₂ O ₂ (50%)
1	0.217	0.650	0.650	0.420
2	0.457	0.200	0.427	0.443
3	0.613	0.437	0.210	0.423

De acuerdo a los resultados mostrados en la **tabla No. 3.21** las condiciones para llevar a cabo el experimento (10 M) denominado campeón de papel son: temperatura de reacción, 35 °C (nivel 3); temperatura del tratamiento con peróxido de hidrógeno, 40 °C (nivel 1); tiempo de vacío, 1 h (nivel 1); cantidad de peróxido de hidrógeno al 50 %, 0.6 g (nivel 2). Las condiciones del llamado experimento (11 M) económico son: temperatura de reacción, 35 °C (nivel 3); temperatura del tratamiento con peróxido de hidrógeno, 50 °C (nivel 3); tiempo de vacío, 1 h (nivel 1); cantidad de peróxido de hidrógeno al 50 %, 0.4 g (nivel 2). Las demás condiciones se mantuvieron constantes y son las mismas mencionadas anteriormente.

En la **tabla No. 3.22** se presentan los resultados obtenidos de los experimentos campeón de papel y económico.

TABLA No. 3.22

RESULTADOS DE LOS EXPERIMENTOS CAMPEON DE PAPEL Y ECONOMICO

EXE. No.	DENSIDAD	VP	AC. GRASOS LIBRES (%)	H ₂ O %	No. DE YODO	COLOR L* - a* - b*	COLOR b*	INDICE VP	INDICE COLOR b*	COEFICIENTE DE DESEABILIDAD
10 M	1.3424	6.0	0.35	0.02	4.5	57.9	20.0	0.87	0.46	0.63
11 M	1.3283	6.9	0.23	0.02	6.6	21.4	43.4	0.87	0.24	0.46

Debido a que los coeficientes de deseabilidad no mejoraron en los experimentos 10 M y 11 M se decidió continuar con la optimización aplicando el método MSMD, a partir de los mejores experimentos de los 9 correspondientes al diseño experimental $L_9(3)^4$. En la **tabla No. 3.23** se presentan las condiciones de los nuevos experimentos generados mediante la operación de reflexión, así como los

mejores experimentos de los 9 realizados del diseño $L_9(3)^4$ lo cual se obtuvo aplicando la regla de múltiple descarte.

TABLA No. 3.23

CONDICIONES DE REACCION DE LOS MEJORES EXPERIMENTOS DEL DISEÑO TAGUCHI $L_9(3)^4$
Y DE LOS NUEVOS EXPERIMENTOS GENERADOS APLICANDO EL METODO SIMPLEX
SECUENCIAL

EXP.	TEMP. DE REACCION (°C)	TEMP. DE TRATAMIENTO (°C)	TIEMPO DE VACIO (h)	CANTIDAD DE H ₂ O ₂ (50%) (g)	COEFICIENTE DE DESEABILIDAD
6 M	30	50	1	0.6	0.70
4 M	30	40	2	0.8	0.67
1 M	25	40	1	0.4	0.65
7 M	35	40	3	0.6	0.63
9 M	35	50	2	0.4	0.61
8 M	35	45	1	0.8	0.60
12 M	38	43	1.3	0.6	—
13 M	38	38	0.33	0.4	—
14 M	33	43	0.33	0.8	—

Los resultados obtenidos de los experimentos 12 M a 14 M se presentan en la tabla No. 3.24.

TABLA No. 3.24

RESULTADOS OBTENIDOS EN LOS EXPERIMENTOS 12 M A 14 M

EXP. No.	DENSIDAD	VP	COLOR L* - a* - b*	COLOR b*	INDICE VALOR PEROXIDO	INDICE COLOR b*	COEFICIENTE DE DESEABILIDAD
12 M	1.326	7.9	55.7	19.6	0.81	0.47	0.62
13 M	1.327	7.2	59.8	18.1	0.83	0.52	0.66
14 M	1.328	19.0	64.2	12.5	0.48	0.68	0.57
13 M*	1.331	6.4	53.7	22.3	0.86	0.40	0.58

En la tabla No. 3.24 se muestra también los resultados del análisis del experimento 13 M* el cual fue llevado a cabo bajo las mismas condiciones del experimento 13 M, solo que se le aplicó un tiempo de vacío de 1 hora, durante el tratamiento con peróxido de hidrógeno.

Aplicando la regla del múltiple descarte a los resultados de los CD de los experimentos mostrados en la tabla No. 3.23 y del experimento 13 M*, resulta que el único experimento considerado como el mejor

es el 6 M, por lo tanto, el siguiente diseño consta de 9 nuevos experimentos generados aplicando otra vez la operación de reflexión. Las condiciones para los experimentos nuevos se presentan en la tabla No. 3.25 y en la tabla No. 3.26 los resultados de los análisis así como, los CD. Los experimentos 16 M, 17 M y 19 M no se llevaron a cabo porque los valores del tiempo de vacío resultaron ser cero o negativos, por lo tanto, a dichos experimentos se les asignó un CD de cero.

TABLA No. 3.25

TERCER DISEÑO EXPERIMENTAL PARA OPTIMIZAR LA CALIDAD DEL AB DE MAIZ

EXP. NO.	TEMP. DE REACCIÓN (°C)	TEMP. DE TRATAMIENTO (°C)	TIEMPO DE VACÍO (h)	CANTIDAD DE H ₂ O ₂ (50%) (g)
6 M	30	50	1	0.8
15 M	35	60	1	0.8
16 M	30	60	0	0.4
17 M	25	60	- 1	0.6
18 M	25	55	1	0.4
19 M	25	50	0	0.8
20 M	22	57	0.7	0.8
21 M	22	62	1.67	0.8
22 M	27	57	1.67	0.4
23 M	22	62	1	0.8

TABLA No. 3.26

RESULTADOS OBTENIDOS DE LOS EXPERIMENTOS 15 M A 23 M

EXP. NO.	DENSIDAD (g/mL)	Nº. YODO	AC. GRASOS LIBRES (%)	H ₂ O %	VR	COLOR L* - a* - b*	COLOR b*	INDICE VALOR PEROXIDO	INDICE COLOR b*	COEFICIENTE DE DESEABILIDAD
6 M	1.330	7.0	0.30	0.01	8.9	55.9	14.3	0.78	0.83	0.62
15 M	1.323	3.8	0.28	0.01	4.6	5.8	84.8	0.91	0	0
16 M	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0
17 M	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0
18 M	1.343	4.9	0.35	0.01	4.3	43.3	33.0	0.85	0.07	0.25
19 M	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0
20 M	1.338	6.5	0.06	0.008	3.5	55.3	5.4	0.84	0.90	0.92
21 M	1.327	6.4	0.32	0.01	3.3	- 32.8	77.0	0.95	0	0
22 M	1.328	3.8	0.16	0.007	3.9	- 4.3	83.2	0.93	0	0
23 M	1.322	9.1	0.28	0.008	4.8	13.0	67.1	0.81	0	0

El mejor experimento del tercer diseño experimental es el experimento 20 M en el cual se obtuvo un coeficiente de deseabilidad de 0.92, muy cercano al valor máximo de uno, por lo que así concluyó esta optimización.

V.- CONCLUSIONES

Se establecieron las mejores condiciones de reacción para obtener un AB de color amarillo transparente al menor costo.

Se comprobó la eficiencia de los métodos sistemáticos de optimación Simplex Secuencial y Taguchi para lograr mejorar en forma conjunta varias condiciones de preparación y propiedades de los ABs de maíz y algodón.

En los métodos de obtención No. 1 (sin solvente) y No. 2 (con solvente), se optimó un **CD** que incluye las mismas respuestas; al comparar los resultados de ambos métodos de obtención se concluyó que el método más adecuado para preparar los ABs es mediante el uso de solvente (método No. 2) en el medio de reacción debido a que con éste se obtuvo el máximo valor de **CD**, 0.88 el cual se logró en el experimento 92 OP.

El costo de operación en el método de bromación en presencia de solvente no se incrementaría por el uso de solvente, ya que se encontró que por simples tratamientos con bicarbonato de sodio y carbón activado éste se obtiene con la calidad requerida para reciclarlo. Además, el tiempo de filtración para eliminar el bicarbonato de sodio y el carbón activado del medio de reacción es mucho menor comparado con los tiempos requeridos para la filtración, en el método de filtración sin solventes, debido a la alta densidad del AB.

Se logró obtener un **CD** (0.92) considerablemente alto en la optimación del método No. 3, esto es muy importante porque las condiciones experimentales con las que se obtuvo este valor son factibles de ser aplicadas en la fabricación de los ABs a escala industrial.

Las mejores condiciones experimentales del método No. 3, obtenidas mediante la combinación de los métodos Taguchi y Simplex Secuencial, indican que temperaturas de reacción relativamente bajas (22 °C) junto con temperaturas de tratamiento altas (57 °C) conducen a obtener ABs con adecuadas propiedades de color y VP, estos dos factores son críticos dentro de las características que se deben de controlar en los ABs.

CUADRO No. 3.1 NIVELES DE LAS RESPUESTAS

METODOS No. 1 y 2

RESPUESTA	NIVEL MENOS DESEABLE	NIVEL MAS DESEABLE	ECUACION PARA CALCULAR EL INDICE
TIEMPO ADICION Br2 (H)	5	0.5	$I = 1.11 - 0.22 \text{ TIEMPO}$
RENDIMIENTO %	85	100	$I = - 5.7 + 0.067 \text{ RENDIMIENTO (\%)}$
SABOR (INDICE)	0	10	$I = 0.1 \text{ SABOR}$
DENSIDAD	1.300	1.350	$I = - 26 + 20 \text{ DENSIDAD}$
COLOR L	40	80	$I = - 1 + 0.025 L$
COLOR a	36	3	$I = 1.09 - 0.03 a$
COLOR b	82	10	$I = 1.139 - 0.0139 b$
VALOR PEROXIDO (METODO No. 1)	10.5	0.5	$I = 1.05 - 0.1 \text{ VALOR PEROXIDO}$
VALOR PEROXIDO (METODO No. 2)	80	5	$I = 1.067 - 0.013 \text{ VALOR PEROXIDO}$
COLOR L*	25	80	$I = 0.45 + 0.018 L^*$
COLOR a*	5.5	15	$I = - 0.579 + 0.105 a^*$
COLOR b*	50	5	$I = 1.11 - 0.022 b^*$

* NIVELES USADOS INICIALMENTE PARA EL PRIMER DISEÑO DE EXPERIMENTOS

TABLA No. 3.1
OPTIMACION DE LA BROMACION DEL ACEITE DE MAIZ

PRIMER DISEÑO DE EXPERIMENTOS, METODO No.1
NO SE CONSIDERO COMO RESPUESTA LA DENSIDAD

EXPERIMENTO No.	1 OP	2 OP	3 OP	4 OP	5 OP	6 OP	7 OP	8 OP
RELACION EN PESO ACEITE/Br ₂	1.6	1.6	1.6	1.6	1.8	1.8	1.8	1.8
TEMPERATURA DE REACCION (oC)	20	20	30	30	20	20	30	30
TIEMPO ADICION Br ₂ (H)	1	3	1	3	1	3	1	3
TEMPERATURA TRATAMIENTO H ₂ O ₂ (oC)	40	50	50	40	50	40	40	50
NaHCO ₃ (g)	24	24	14	14	14	14	24	24
H ₂ O ₂ (g)	15	10	10	15	15	10	10	15
ANTIOX. (g)	5.0	2.5	2.5	5.0	5.0	2.5	2.5	5.0
COLOR L*	71	49	66	67	69	69	67	61
COLOR a*	3	21	11	3	6	7	7	14
COLOR b*	37	75	59	35	38	37	50	67
VALOR PEROXIDO	3	3	3	5	3	4	3	3
RENDIMIENTO %	97.9	84.9	93.2	92.3	81.0	97.0	96.5	93.8
DENSIDAD	1.333	1.336	1.334	1.351	1.306	1.311	1.296	1.303
SABOR (INDICE)	0.3	0.7	0.4	0.4	0.4	0.5	0.6	0.4
TIEMPO ADICION Br ₂ (INDICE)	0.90	0.44	0.90	0.44	0.90	0.44	0.90	0.44
L* (INDICE)	0.83	0.44	0.76	0.77	0.81	0.81	0.77	0.66
a* (INDICE)	1	0	0.42	1	0.945	0.84	0.84	0.11
b* (INDICE)	0.29	0	0	0.34	0.27	0.29	0	0
VALOR PEROXIDO (INDICE)	0.75	0.75	0.75	0.65	0.75	0.55	0.75	0.75
RENDIMIENTO % (INDICE)	0.86	0	0.55	0.49	0	0.61	0.78	0.59
PRODUCTO DE INDICES	0.04	0	0	0.014	0	0.0193	0	0
COEFICIENTE DE DESEABILIDAD	0.63	0	0	0.54	0	0.57	0	0

TABLA No. 3.2
OPTIMACION DE LA BROMACION DEL ACEITE DE MAIZ

SEGUNDO DISEÑO DE EXPERIMENTOS, METODO No.1
NO SE CONSIDERO COMO RESPUESTA LA DENSIDAD

EXPERIMENTO No.	9 OP	10 OP	11 OP	12 OP	13 OP
RELACION EN PESO ACEITE/Br ₂	1.73	1.73	1.53	1.53	1.53
TEMPERATURA DE REACCION (°C)	27	18	27	18	18
TIEMPO ADICION Br ₂ (H)	1.7	3.7	3.7	3.7	1.7
TEMPERATURA TRATAMIENTO H ₂ O ₂ (°C)	30	30	30	40	30
NaHCO ₃ (g)	10.7	20.7	20.7	10.7	10.7
H ₂ O ₂ (g)	16.7	16.7	11.7	16.7	11.7
ANTIOXIDANTE (g)	5.8	5.8	3.3	5.8	3.3
COLOR L*	69	60	68	42	72
COLOR a*	9	15	61	22	- 0.6
COLOR b*	49	73	39	71.5	32
VALOR PEROXIDO	4	4	4	4	4
RENDIMIENTO %	91.3	92.4	96.9	91.0	96.3
DENSIDAD	1.287	1.530	1.346	1.344	1.330
SABOR (INDICE)	0.4	0.4	0.5	0.6	0.4
L* (INDICE)	0.80	0.64	0.67	0.31	0.86
a* (INDICE)	0.63	0	0.95	0	1.0
b* (INDICE)	0.03	0	0.24	0	0.40
TIEMPO DE ADICION Br ₂ (INDICE)	0.73	0.30	0.30	0.30	0.776
VALOR PEROXIDO (INDICE)	0.64	0.64	0.64	0.64	0.64
RENDIMIENTO % (INDICE)	0.42	0.48	0.79	0.40	0.75
PRODUCTO DE INDICES	0.00098	0	0.034	0	0.050
COEFICIENTE DE DESEABILIDAD	0.37	0	0.62	0	0.65

TABLA No. 3.3 OPTIMACION DE LA BROMACION DEL ACEITE DE MAIZ

**TERCER DISEÑO DE EXPERIMENTOS, METODO No.1
SE CONSIDERO COMO RESPUESTA LA DENSIDAD**

EXPERIMENTO No.	1 OP	2 OP	3 OP	4 OP	5 OP	6 OP	7 OP	8 OP
RELACION EN PESO ACEITE/Br ₂	1.6	1.6	1.6	1.6	1.8	1.8	1.8	1.8
TEMPERATURA DE REACCION (°C)	20	20	30	30	20	20	30	30
TIEMPO ADICION Br ₂ (H)	1	3	1	3	1	3	1	3
TEMPERATURA TRATAMIENTO H ₂ O ₂ (°C)	40	50	50	40	50	40	40	50
NaHCO ₃ (g)	24	24	14	14	14	14	24	24
H ₂ O ₂ (g)	15	10	10	15	15	10	10	15
ANTIOX. (g)	5.0	2.5	2.5	5.0	5.0	2.5	2.5	5.0
COLOR L*	71	49	66	67	69	69	67	61
COLOR a*	3	21	11	3	6	7	7	14
COLOR b*	37	75	59	35	38	37	50	67
VALOR PEROXIDO	3	3	3	5	3	4	3	3
RENDIMIENTO %	97.9	84.9	93.2	92.3	81.0	97.0	96.5	93.8
DENSIDAD	1.333	1.336	1.334	1.351	1.306	1.311	1.296	1.303
SABOR (INDICE)	0.3	0.7	0.4	0.4	0.4	0.5	0.6	0.4
TIEMPO ADICION Br ₂ (INDICE)	0.90	0.44	0.90	0.44	0.90	0.44	0.90	0.44
L* (INDICE)	0.83	0.44	0.76	0.77	0.81	0.81	0.77	0.66
a* (INDICE)	1	0	0.42	1	0.945	0.84	0.84	0.11
b* (INDICE)	0.29	0	0	0.34	0.27	0.29	0	0
VALOR PEROXIDO (INDICE)	0.75	0.75	0.75	0.65	0.75	0.55	0.75	0.75
RENDIMIENTO % (INDICE)	0.86	0	0.55	0.49	0	0.81	0.78	0.59
DENSIDAD	0.66	0.72	0.68	1	0.12	0.22	0	0.06
PRODUCTO DE INDICES	0.0264	0	0	0.014	0	0.00006	0	0
COEFICIENTE DE DESEABILIDAD	0.64	0	0	0.54	0	0.30	0	0

TABLA No. 3.4

OPTIMACION DE LA BROMACION DEL ACEITE DE MAIZ

**CUARTO DISEÑO DE EXPERIMENTOS, METODO No.1
SE CONSIDERO COMO RESPUESTA LA DENSIDAD**

EXPERIMENTO No.	9 OP	10 OP	11 OP	12 OP	13 OP
RELACION EN PESO ACEITE/Br ₂	1.73	1.73	1.53	1.53	1.53
TEMPERATURA DE REACCION (oC)	27	18	27	18	18
TIEMPO ADICION Br ₂ (H)	1.7	3.7	3.7	3.7	1.7
TEMPERATURA TRATAMIENTO H ₂ O ₂ (oC)	30	30	30	40	30
NaHCO ₃ (g)	10.7	20.7	20.7	10.7	10.7
H ₂ O ₂ (g)	16.7	16.7	11.7	16.7	11.7
ANTIOXIDANTE (g)	5.8	5.8	3.3	5.8	3.3
COLOR L*	69	60	68	42	72
COLOR a*	9	15	61	22	- 0.6
COLOR b*	49	73	39	71.5	32
VALOR PEROXIDO	4	4	4	4	4
RENDIMIENTO %	91.3	92.4	96.9	91.0	96.3
DENSIDAD	1.287	1.530	1.346	1.344	1.330
SABOR (INDICE)	0.4	0.4	0.5	0.6	0.4
L* (INDICE)	0.80	0.64	0.67	0.31	0.86
a* (INDICE)	0.63	0	0.95	0	1.0
b* (INDICE)	0.03	0	0.24	0	0.40
TIEMPO DE ADICION Br ₂ (INDICE)	0.73	0.30	0.30	0.30	0.776
VALOR PEROXIDO (INDICE)	0.64	0.64	0.64	0.64	0.64
RENDIMIENTO % (INDICE)	0.42	0.48	0.79	0.40	0.75
DENSIDAD	0	0.60	0.92	0.88	0.60
PRODUCTO DE INDICES	0	0	0.0314	0	0.03
COEFICIENTE DE DESEABILIDAD	0	0	0.65	0	0.65

TABLA No. 3.5 OPTIMACION DE LA BROMACION DEL ACEITE DE MAIZ

QUINTO (14 A 16 OP) Y SEXTO (17 Y 18 OP) DISEÑO DE EXPERIMENTOS, METODO No.1
USANDO VALORES DE L*, a* Y b* SIN CORREGIR
PARA LOS EXPERIMENTOS 17 OP Y 18 OP NO SE CONSIDERO LA DENSIDAD COMO RESPUESTA

EXPERIMENTO No.	14 OP	15 OP	16 OP	17 OP	18 OP
REL. PESO AC./Br ₂	1.49	1.49	1.69	1.53	1.73
TEMP. REACC. (°C)	19	28	28	29	29
TIEMPO ADICION Br ₂ (H)	2.46	0.46	0.46	0.33	0.33
TEMP. TRAT. H ₂ O ₂ (°C)	46	46	36	43	33
NaHCO ₃ (g)	22.7	12.7	22.7	16.7	20.7
H ₂ O ₂ (g)	6.7	6.7	6.7	8.33	8.33
ANTIOX. (g)	0.84	0.84	0.84	1.7	1.7
COLOR L*	67.2	69.9	69.9	42.5	72.0
COLOR a*	9.2	7.4	6.6	23.5	5.0
COLOR b*	56.9	53.8	42.0	71.0	37.0
VALOR PEROXIDO	3	4	4	0.33	0.33
RENDIMIENTO %	89.1	90.1	92.2	92.5	93.9
DENSIDAD	1.312	1.288	1.352	1.337	1.292
SABOR (INDICE)	0.8	0.6	0.8	1	0.7
L* (INDICE)	0.76	0.81	0.81	0.315	0.85
a* (INDICE)	0.39	0.20	0.11	1	0.054
b* (INDICE)	0	0	0.186	0	0.296
TIEMPO DE ADICION Br ₂ (INDICE)	0.58	1	1	1	0.7
V. PEROX. (INDICE)	0.75	0.65	0.65	0.77	0.77
REND. % (INDICE)	0.27	0.34	0.38	0.5	0.6
DENSIDAD (INDICE)	0.24	0	1
PROD. INDICES	0	0	0.003	0	0.003
COEF. DESEABILIDAD	0	0	0.49	0	0.44

CUADRO No. 3.2

COEFICIENTES DE DESEABILIDAD HASTA EL SEXTO DISEÑO DE EXPERIMENTOS

SE CONSIDERA LA DENSIDAD COMO RESPUESTA

EXPERIMENTO	COEFICIENTE DE DESEABILIDAD
13 OP	0.65
11 OP	0.65
1 OP	0.64
4 OP	0.54
16 OP	0.49
6 OP	0.30
14 OP	0
15 OP	0

CUADRO No. 3.3

COEFICIENTES DE DESEABILIDAD HASTA EL SEXTO DISEÑO DE EXPERIMENTOS

NO SE CONSIDERA LA DENSIDAD COMO RESPUESTA

EXPERIMENTO	COEFICIENTE DE DESEABILIDAD
13 OP	0.65
1 OP	0.63
11 OP	0.62
6 OP	0.57
4 OP	0.54
18 OP	0.44
9 OP	0.37
17 OP	0

TABLA No. 3.6

OPTIMACION DE LA BROMACION DEL ACEITE DE MAIZ

SEPTIMO (19 OP), OCTAVO (20 Y 21 OP) Y NOVENO (22 OP) DISEÑOS DE EXPERIMENTOS, METODO No.1
USANDO VALORES DE L*, a* Y b* SIN CORREGIR
PARA LOS EXPERIMENTOS 19 OP Y 22 OP NO SE CONSIDERO LA DENSIDAD COMO RESPUESTA

EXPERIMENTO No.	19 OP	20 OP	21 OP	22 OP
REL. PESO AC./Br ₂	1.76	1.75	1.75	1.57
TEMP. REACC. (°C)	20	29	20	20
TIEMPO ADICION Br ₂ (H)	3.2	2.2	4.2	2.3
TEMP. TRATAMIENTO H ₂ O ₂ (°C)	29	29	29	42
NaHCO ₃ (g)	22.1	12.7	22.7	25
H ₂ O ₂ (g)	15.5	15.0	15.0	6.8
ANTIOXIDANTE (g)	5.2	4.97	4.97	0.91
COLOR L*	72.9	69.3	66.03	70.0
COLOR a*	6.9	4.3	8.37	5.52
COLOR b*	14.1	31.8	44.0	30.0
VALOR PEROXIDO	3	4	4	4
RENDIMIENTO %	93.7	91.0	92.9	89.1
DENSIDAD	1.321	1.264	1.321	1.339
SABOR (INDICE)	0.6	0.7	0.6	0.8
L* (INDICE)	0.86	0.80	0.74	0.81
a* (INDICE)	0.15	0.12	0.30	0.0006
b* (INDICE)	0.80	0.41	0.14	0.45
TIEMPO DE ADICION Br ₂ (INDICE)	0.40	0.69	0.19	0.60
VALOR PEROX. (INDICE)	0.75	0.65	0.65	0.65
RENDIMIENTO % (INDICE)	0.59	0.38	0.52	0.28
DENSIDAD (INDICE)	..	0	0.42	...
PRODUCTO DE INDICES	0.011	0	0.0008	0.00002
COEFICIENTE DE DESEABILIDAD	0.52	0	0.41	0.21

CUADRO No. 3.4

COEFICIENTES DE DESEABILIDAD HASTA EL NOVENO DISEÑO DE EXPERIMENTOS

SE CONSIDERA LA DENSIDAD COMO RESPUESTA

EXPERIMENTO	COEFICIENTE DE DESEABILIDAD
13 OP	0.65
11 OP	0.65
1 OP	0.64
4 OP	0.54
16 OP	0.49
6 OP	0.30
21 OP	0.41
20 OP	0

CUADRO No. 3.5

COEFICIENTES DE DESEABILIDAD HASTA EL NOVENO DISEÑO DE EXPERIMENTOS

NO SE CONSIDERA LA DENSIDAD COMO RESPUESTA

EXPERIMENTO	COEFICIENTE DE DESEABILIDAD
13 OP	0.65
1 OP	0.63
11 OP	0.62
6 OP	0.57
4 OP	0.54
19 OP	0.52
18 OP	0.44
22 OP	0.21

TABLA No. 3.7

OPTIMACION DE LA BROMACION DEL ACEITE DE MAIZ

DECIMO, ONCEAVO, DOCEAVO Y TRECEAVO DISEÑOS DE EXPERIMENTOS, METODO No.1
EN LOS EXPERIMENTOS 24 OP, 25 OP Y 27 OP NO SE CONSIDERO LA DENSIDAD COMO RESPUESTA
EN LOS EXPERIMENTOS 25 OP A 28 SE USARON LOS NUEVOS LIMITES PARA L*, a* Y b*

EXPERIMENTO No.	23 OP	24 OP	25 OP	26 OP	27 OP	28 OP
RELACION EN PESO ACEITE/Br ₂	1.54	1.58	1.65	1.64	1.63	1.64
TEMPERATURA REACCION (°C)	18	25	23	23	24	25
TIEMPO ADICION Br ₂ (H)	2.1	1.8	2.0	2.2	1.8	1.9
TEMPERATURA TRATAMIENTO H ₂ O ₂ (°C)	44	34	38	37	36	37
NaHCO ₃ (g)	30.0	13.7	16.6	18.4	16.1	17.0
H ₂ O ₂ (g)	8.0	14.2	11.7	11.4	12.7	11.4
ANTIOXIDANTE (g)	1.4	4.6	3.4	3.2	3.8	3.2
COLOR L*	50.2	64.0	74.1	73.9	73.7	73.0
COLOR a*	35.4	9.6	5.17	5.1	4.9	5.1
COLOR b*	81.2	44.1	17.8	20.1	25.2	17.9
VALOR PEROXIDO	6	3	4	4	4	4
RENDIMIENTO %	89.9	90.1	87.5	89.2	80.2	90.1
DENSIDAD	1.296	1.323	1.318	1.321	1.318	1.361
SABOR (INDICE)	0.6	0.6	0.6	0.7	0.7	0.7
L* (INDICE)	0.45	0.70	0.85	0.85	0.84	0.83
a* (INDICE)	1	0.43	0.94	0.94	0.94	0.94
b* (INDICE)	0	0.14	0.89	0.86	0.79	0.89
TIEMPO DE ADICION Br ₂ (INDICE)	0.65	0.71	0.68	0.64	0.71	1
VALOR PEROXIDO (INDICE)	0.45	0.75	0.68	0.65	0.65	0.65
RENDIMIENTO % (INDICE)	0.32	0.34	0.34	0.28	0.16	0.21
DENSIDAD (INDICE)	0	0.42	..	1
PRODUCTO DE INDICES	0	0.0046	0.066	0.022	0.033	0.066
COEFICIENTE DE DESEABILIDAD	0	0.46	0.68	0.62	0.62	0.71

TABLA No. 3.8

OPTIMACION DE LA BROMACION DEL ACEITE DE MAIZ

14o. DISEÑO DE EXPERIMENTOS, METODO No.1
USANDO LOS LIMITES DE L*, a* Y b* CORREGIDOS
SE CONSIDERO LA DENSIDAD COMO RESPUESTA

EXPERIMENTO No.	1 OP	2 OP	3 OP	4 OP	5 OP	6 OP	7 OP	8 OP
RELACION EN PESO ACEITE/Br ₂	1.6	1.6	1.6	1.6	1.8	1.8	1.8	1.8
TEMPERATURA DE REACCION (°C)	20	20	30	30	20	20	30	30
TIEMPO ADICION Br ₂ (H)	1	3	1	3	1	3	1	3
TEMPERATURA TRATAMIENTO H ₂ O ₂ (°C)	40	50	50	40	50	40	40	50
NaHCO ₃ (g)	24	24	14	14	14	14	24	24
H ₂ O ₂ (g)	15	10	10	15	15	10	10	15
ANTIOX. (g)	5.0	2.5	2.5	5.0	5.0	2.5	2.5	5.0
COLOR L*	71	49	66	67	69	69	67	61
COLOR a*	3	21	11	3	6	7	7	14
COLOR b*	37	75	59	35	38	37	50	67
VALOR PEROXIDO	3	3	3	5	3	4	3	3
RENDIMIENTO %	97.9	84.9	93.2	92.3	81.0	97.0	96.5	93.8
DENSIDAD	1.333	1.336	1.334	1.351	1.306	1.311	1.296	1.303
SABOR (INDICE)	0.3	0.7	0.4	0.4	0.4	0.5	0.6	0.4
TIEMPO ADICION Br ₂ (INDICE)	0.90	0.44	0.90	0.44	0.90	0.44	0.90	0.44
L* (INDICE)	0.75	0.23	0.65	0.68	0.73	0.73	0.68	0.53
a* (INDICE)	1	0.46	0.76	1	0.91	0.88	0.88	0.67
b* (INDICE)	0.88	0.10	0.32	0.65	0.61	0.88	0.44	0.21
VALOR PEROXIDO (INDICE)	0.75	0.75	0.75	0.65	0.75	0.55	0.75	0.75
RENDIMIENTO % (INDICE)	0.86	0	0.55	0.49	0	0.81	0.78	0.59
DENSIDAD (INDICE)	0.66	0.72	0.68	1	0.12	0.22	0	0.06
PRODUCTO DE INDICES	0.075	0	0.016	0.024	0	0.012	0	0.0003
COEFICIENTE DE DESEABILIDAD	0.72	0	0.60	0.59	0	0.58	0	0.37

TABLA No. 3.9
OPTIMACION DE LA BROMACION DEL ACEITE DE MAIZ

15o, 16o. 17o. Y 18o. DISEÑOS DE EXPERIMENTOS, METODO No.1

EXPERIMENTO No.	29 OP	30 OP	31 OP	32 OP	33 OP	34 OP
REL. PESO AC./Br ₂	1.76	1.56	1.56	1.514	1.41	1.58
TEMP. REACCION (°C)	32	22	32	26	20	27.5
TIEMPO ADICION Br ₂ (H)	1.4	3.4	3.4	3.7	2.3	2.8
TEMP. TRATAMIENTO H ₂ O ₂ (°C)	38	38	48	49	37.3	46.8
NaHCO ₃ (g)	12	22	12	23.4	11.3	20.8
H ₂ O ₂ (g)	16	11	16	10.3	9.94	13.7
ANTIOXIDANTE (g)	5.5	3.0	5.5	2.6	2.46	4.4
COLOR L*	73.1	74.9	72.7	73.4	71.7	73.5
COLOR a*	4.4	6.3	4.7	3.9	5.13	5.3
COLOR b*	27.5	13.6	29.4	285	36.31	15.2
VALOR PEROXIDO	6	4	4	4	4	4
RENDIMIENTO %	96.9	90.2	93.5	87.8	96.5	91.5
DENSIDAD	1.281	1.327	1.324	1.337	1.374	1.321
SABOR (INDICE)	0.5	0.7	0.6	0.8	0.6	0.7
L* (INDICE)	0.83	0.87	0.82	0.83	0.79	0.84
a* (INDICE)	0.96	0.90	0.95	0.97	0.94	0.95
b* (INDICE)	0.76	0.95	0.73	0.70	0.63	0.79
TIEMPO DE ADICION Br ₂ (INDICE)	0.80	0.36	0.36	0.3	0.60	0.54
VALOR PEROXIDO (INDICE)	0.45	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65
RENDIMIENTO % (INDICE)	0.76	0.35	0.56	0.18	0.77	0.81
DENSIDAD (INDICE)	0	0.54	0.48	0.74	1	0.42
PRODUCTO DE INDICES	0	0.023	0.026	0.0124	0.084	0.052
COEFICIENTE DE DESEABILIDAD	0	0.62	0.63	0.58	0.73	0.69

TABLA No. 3.10
OPTIMACION DE LA BROMACION DEL ACEITE DE MAIZ

19o. DISEÑO DE EXPERIMENTOS, METODO No.1

EXPERIMENTO No.	35 OP	36 OP	37 OP	38 OP
REL. PESO AC./Br ₂	1.63	1.63	1.59	1.59
TEMP. REACCION (oC)	26	16	18	18
TIEMPO ADICION Br ₂ (H)	0.4	0.4	2.8	0.8
TEMP. TRATAMIENTO H ₂ O ₂ (oC)	39	49	37	47
NaHCO ₃ (g)	32.8	22.8	30.8	30.8
H ₂ O ₂ (g)	12.7	17.7	18.7	13.7
ANTIOXIDANTE (g)	3.90	6.40	6.90	4.4
COLOR L*	75.5	75.0	73.5	73.1
COLOR a*	5.3	3.5	7.7	6.0
COLOR b*	15.2	13.5	21.3	15.5
VALOR PEROXIDO	12	28	4	17
RENDIMIENTO %	91.5	94.9	96.8	93.6
DENSIDAD	1.312	1.326	1.338	1.303
SABOR (INDICE)	0.4	0.4	0.4	0.4
L* (INDICE)	0.89	0.88	0.84	0.83
a* (INDICE)	0.93	0.98	0.86	0.91
b* (INDICE)	0.93	0.95	0.84	0.92
TIEMPO DE ADICION Br ₂ (INDICE)	1	1	0.49	0.93
VALOR PEROXIDO (INDICE)	0	0	0.65	0
RENDIMIENTO % (INDICE)	0.43	0.66	0.78	0.57
DENSIDAD (INDICE)	0.24	0.52	0.76	0.06
PRODUCTO DE INDICES	0	0	0.046	0
COEFICIENTE DE DESEABILIDAD	0	0	0.68	0

TABLA No. 3.11
OPTIMACION DE LA BROMACION DEL ACEITE DE MAIZ

20o. DISEÑO DE EXPERIMENTOS, METODO No.1

EXPERIMENTO No.	39 OP	40 OP	41 OP	42 OP	43 OP
REL. PESO AC./Br ₂	1.61	1.61	1.63	1.73	1.58
TEMP. REACCION (oC)	28	33	32	27	27
TIEMPO ADICION Br ₂ (H)	3.4	3.4	3.2	3.2	3.5
TEMP. TRATAMIENTO H ₂ O ₂ (oC)	56	51	52	52	56
NaHCO ₃ (g)	25.7	30.7	26.7	26.7	31.4
H ₂ O ₂ (g)	20.2	17.2	19.7	17.2	17.3
ANTIOXIDANTE (g)	7.0	5.7	6.7	5.50	5.50
COLOR L*	74.6	74.8	72.8	75.1	70.3
COLOR a*	- 0.3	2.9	0.37	2.4	3.9
COLOR b*	36.6	21.5	48.8	2.5	22.8
VALOR PEROXIDO	7	28	7	15	3
RENDIMIENTO %	90.0	90.5	84.0	90.0	79.9
DENSIDAD	1.311	1.319	1.304	1.299	1.325
SABOR (INDICE)	0.5	0.5	0.7	0.7	0.7
L* (INDICE)	0.86	0.87	0.82	0.88	0.76
a* (INDICE)	1	1	1	1	0.97
b* (INDICE)	0.63	0.84	0.46	1	0.82
TIEMPO DE ADICION Br ₂ (INDICE)	0.36	0.36	0.41	0.41	0.34
VALOR PEROXIDO (INDICE)	0.35	0	0.35	0	0.75
RENDIMIENTO % (INDICE)	0.38	0.36	0	0.33	0
DENSIDAD (INDICE)	0.22	0.38	0.08	0	0.5
PRODUCTO DE INDICES	0.0025	0	0	0	0
COEFICIENTE DE DESEABILIDAD	0.63	0	0	0	0

TABLA No. 3.12

OPTIMACION DE LA BROMACION DEL ACEITE DE MAIZ

21o. DISEÑO DE EXPERIMENTOS, METODO No.1

EXPERIMENTO No.	44 OP	45 OP	46 OP	47 OP	48 OP	49 OP
RELACION EN PESO ACEITE/Br ₂	1.5	1.58	1.6	1.7	1.56	1.59
TEMPERATURA DE REACCION (oC)	22	26	25	20	20	19
TIEMPO ADIGION Br ₂ (H)	2.2	2.2	2.0	2.0	2.4	1.6
TEMPERATURA TRATAMIENTO H ₂ O ₂ (oC)	41	39	40	40	22	34
NaHCO ₃ (g)	25.2	23.0	19.0	19.0	23.7	25.0
H ₂ O ₂ (g)	15.8	13.0	13.0	12.5	12.7	13.6
ANTIOXIDANTE (g)	5.4	4.8	4.8	3.8	3.8	4.7
COLOR L*	70.2	71.8	71.3	72.9	73.0	73.2
COLOR a*	3.0	3.8	2.27	2.9	4.2	2.1
COLOR b*	54.1	37.0	45.9	36.3	27.3	38.5
VALOR PEROXIDO	6	48	5	45	4.8	5.5
RENDIMIENTO %	92.0	92.5	90.9	95.0	96.4	95
DENSIDAD	1.342	1.331	1.331	1.303	1.337	1.322
SABOR (INDICE)	0.4	0.6	0.6	0.6	0.6	0.7
L* (INDICE)	0.76	0.79	0.78	0.82	0.83	0.83
a* (INDICE)	1	0.98	1	1	0.97	1
b* (INDICE)	0.39	0.63	0.50	0.60	0.76	0.60
TIEMPO DE ADICION Br ₂ (INDICE)	0.63	0.63	0.67	0.67	0.59	0.76
VALOR PEROXIDO (INDICE)	0.45	0.85	0.55	0.65	0.58	0.50
RENDIMIENTO % (INDICE)	0.46	0.49	0.39	0.66	0.76	0.67
DENSIDAD (INDICE)	0.84	0.62	0.62	0.06	0.74	0.04
PRODUCTO DE INDICES	0.0128	0.0364	0.021	0.005	0.0693	0.039
COEFICIENTE DE DESEABILIDAD	0.58	0.66	0.62	0.52	0.72	0.67

TABLA No. 3.13
OPTIMACION DE LA BROMACION DEL ACEITE DE ALGODON

PRIMER DISEÑO DE EXPERIMENTOS, METODO No. 2

EXPERIMENTO No.	50 OP	51 OP	52 OP	52 OP	54 OP	55 OP	56 OP	57 OP
RELACION EN PESO ACEITE/Br ₂	1.4	1.4	1.4	1.4	1.6	1.6	1.6	1.6
TEMPERATURA DE REACCION (oC)	30	30	40	40	30	30	40	40
ETANOL (mL)	150	250	150	250	150	250	150	250
ANTIOXIDANTE (g) (oC)	0.5	1	1	0.5	1	0.5	0.5	1
TIEMPO DE ADICION Br ₂ (H)	2	2	1	1	1	1	2	2
CANTIDAD DE H ₂ O ₂ (g)	15	10	10	15	15	10	10	15
TEMPERATURA TRATAMIENTO H ₂ O ₂ (oC)	40	50	50	40	40	50	50	40
DENSIDAD	1.330	1.373	1.347	1.371	1.331	1.291	1.329	1.295
COLOR L*	76	76	71	75	71	76	76	75
COLOR a*	1.0	-0.05	3.3	5.4	1.7	4.6	4.8	4.1
COLOR b*	22	22	44	7.7	54	11	12	16
VALOR PEROXIDO	25	15	40	70	7	25	28	36
RENDIMIENTO %	95.1	96.1	94.9	96.1	93.0	95.7	95.1	97.0
SABOR (INDICE)	0.5	0.6	0.5	0.6	0.7	0.5	0.5	0.5
TIEMPO ADICION Br ₂ (INDICE)	0.67	0.67	0.89	0.89	0.89	0.89	0.67	0.67
DENSIDAD (INDICE)	0.6	1	0.98	1	0.62	0	0.58	0
COLOR L* (INDICE)	0.89	0.89	0.78	0.89	0.78	0.91	0.89	0.88
COLOR a* (INDICE)	1	1	0.99	0.93	1	0.95	0.95	0.97
COLOR b* (INDICE)	0.84	0.83	0.53	1	0.38	0.99	0.97	0.92
VALOR PEROXIDO (INDICE)	0.74	0.87	0.55	0.16	0.98	0.74	0.70	0.60
RENDIMIENTO % (INDICE)	0.67	0.74	0.66	0.74	0.53	0.71	0.67	0.80
PRODUCTO DE INDICES	0.075	0.191	0.065	0.052	0.059	0	0.075	0
COEFICIENTE DE DESEABILIDAD	0.72	0.81	0.71	0.69	0.70	0	0.72	0

TABLA No. 3.14
OPTIMACION DE LA BROMACION DEL ACEITE DE ALGODON

SEGUNDO Y TERCER DISEÑOS DE EXPERIMENTOS, METODO No.2

EXPERIMENTO No.	58 OP	59 OP	60 OP	61 OP	62 OP	63 OP	64 OP	65 OP
RELACION EN PESO ACEITE/Br ₂	1.5	1.5	1.4	1.2	1.4	1.2	1.4	1.3
TEMPERATURA DE REACCION (oC)	40	30	30	20	20	30	20	20
ETANOL (mL)	116.7	116.7	350	350	350	350	250	383
ANTOXIDANTE (g) (oC)	1.0	0.5	1.5	1.5	1.0	1.0	1.5	1.0
TIEMPO DE ADICION Br ₂ (H)	2	1	2	2	3	3	3	2
H ₂ O ₂ (g)	15	10	5	10	10	5	50	5
TEMPERATURA TRATAMIENTO H ₂ O ₂ (oC)	40	50	60	50	50	60	60	60
DENSIDAD	1.321	1.321	1.318	...	1.335	...	1.338	...
COLOR L*	75	76	73	...	76	...	72	...
COLOR a*	8.2	5.1	4.6	...	7.9	...	4.9	...
COLOR b*	9.7	11.4	31.1	...	11.5	...	34.3	...
VALOR PEROXIDO	10.8	5.8	3	...	55	...	3	...
RENDIMIENTO %	91.0	90.4	92.1	...	93.2	...	90.8	...
SABOR (INDICE)	0.6	0.6	0.8	...	0.5	...	0.7	...
TIEMPO ADICION Br ₂ (INDICE)	0.67	0.89	0.67	...	0.45	...	0.45	...
DENSIDAD (INDICE)	0.42	0.42	0.36	...	0.70	...	0.80	...
L* (INDICE)	0.86	0.90	0.83	...	0.90	...	0.94	...
a* (INDICE)	0.84	0.94	0.95	...	0.85	...	0.95	...
b* (INDICE)	1	0.98	0.71	...	0.98	...	0.66	...
VALOR PEROXIDO (INDICE)	0.93	0.99	1	...	0.35	...	1	...
RENDIMIENTO % (INDICE)	0.67	0.89	0.47	...	0.54	...	0.38	...
PRODUCTO DE INDICES	0.045	0.066	0.051	...	0.019	...	0.057	...
COEFICIENTE DE DESEABILIDAD	0.68	0.71	0.69	0	0.61	0	0.70	0

TABLA No. 3.15
OPTIMACION DE LA BROMACION DEL ACEITE DE ALGODON

CUARTO Y QUINTO DISEÑOS DE EXPERIMENTOS, METODO No. 2

EXPERIMENTO No.	66 OP	67 OP	68 OP	69 OP	70 OP	71 OP	72 OP	73 OP	74 OP
RELACION EN PESO ACEITE/Br ₂	1.3	1.4	1.5	1.4	1.5	1.45	1.56	1.56	1.56
TEMPERATURA DE REACCION (°C)	30	30	35	35	30	35	32	22	32
ETANOL (mL)	383	200.7	200	200	200	183.4	283.2	1.6	250.2
ANTIOXIDANTE (g) (°C)	1.5	0.75	0.75	1.0	1.0	1.0	1.1	2.2	1.6
TIEMPO DE ADICION Br ₂ (H)	3	2	2	1.5	1.5	2	3.2	11	3.2
H ₂ O ₂ (g)	10	12.5	10	5	12.5	12.5	60	48	11
TEMPERATURA TRATAMIENTO H ₂ O ₂ (°C)	50	45	50	50	45	45	58	60	48
DENSIDAD	1.342	1.338	1.315	1.333	1.310	1.321	1.289	1.302	1.295
COLOR L*	77	75	75	76	76	76	76	75	77
COLOR a*	4.4	3.2	5.5	2.6	4.7	3.1	3.0	1.1	4.8
COLOR b*	7.9	21	14	237	14	13	-3.7	13	9.9
VALOR PEROXIDO	0.5	11.5	9.8	4.0	7.5	28.8	4.3	6.0	22.0
RENDIMIENTO %	92.2	91.6	92.3	95.2	93.2	87.4	94.6	93.8	95.4
SABOR (INDICE)	0.5	0.6	0.4	0.5	0.5	0.5	0.5	0.8	0.4
TIEMPO ADICION Br ₂ (INDICE)	0.45	0.67	0.67	0.78	0.78	0.67	0.41	0.67	0.41
DENSIDAD (INDICE)	0.84	0.76	0.30	0.66	0.20	0.42	0	0.04	0
L* (INDICE)	0.93	0.87	0.87	0.87	0.91	0.91	0.91	0.87	0.92
a* (INDICE)	0.96	0.99	0.92	1	0.95	0.996	0.999	1	0.95
b* (INDICE)	1	0.83	0.94	0.82	0.95	0.95	1	0.96	1
VALOR PEROXIDO (INDICE)	1	0.92	0.94	1	0.97	0.69	1	0.99	0.78
RENDIMIENTO % (INDICE)	0.48	0.44	0.48	0.68	0.55	0.19	0.64	0.59	0.69
PRODUCTO DE INDICES	0.081	0.091	0.027	0.125	0.334	0.016	0	0.011	0
COEFICIENTE DE DESEABILIDAD	0.73	0.74	0.64	0.77	0.65	0.60	0	0.57	0

TABLA No. 3.16
MEJORAMIENTO DE LA CALIDAD DEL ACEITE DE MAIZ BROMADO

DISEÑO DE EXPERIMENTOS TIPO TAGUCHI, METODO No. 1

EXPERIMENTO No	75 OP	76 OP	77 OP	78 OP	79 OP	80 OP	81 OP	82 OP	83 OP	84 OP CAMPEON DE PAPEL	85 OP ECONOMICO
TEMPERATURA DE REACCION (°C)	15	15	15	20	20	20	25	25	25	25	25
TEMPERATURA TRATAMIENTO H2O2 (°C)	25	30	35	25	30	35	25	30	35	30	25
NaPO3 (g)	10	15	20	15	20	10	20	10	15	10	10
H2O2 g	4.8	7.2	9.6	9.6	4.8	7.2	7.2	9.6	4.8	7.2	4.8
DENSIDAD	1.332	1.323	1.317	1.318	1.325	1.318	1.312	1.326	1.310	1.326	1.323
COLOR 1°	75.2	73.4	73.6	69.0	78.2	75.8	75.8	78.8	78.9	73.4	69.0
COLOR 2°	9.45	3.66	1.59	11.96	2.95	0.31	5.25	5.03	6.38	2.4	3.66
COLOR 3°	11.6	41.8	52.6	62.8	22.4	36.3	8.41	13.5	19.92	11.7	22.4
VALOR PEROXIDO	8	3	6	8	4	12	3	13	6	8	4
VALOR DE YODO	7	8	9	9	9	9	16	15	14	9	8
OPONG. 3RE	NEG	NEG									
COLOR 1° (INDICE)	0.86	0.84	0.89	0.72	0.86	0.89	0.92	0.92	0.92	0.84	0.72
COLOR 2° (INDICE)	0.81	1	1	0.75	1	1	0.93	0.94	0.9	1	1
COLOR 3° (INDICE)	0.98	0.56	0.41	0.27	0.83	0.16	1	0.26	0.39	0.88	0.83
DENSIDAD (INDICE)	0.64	0.46	0.34	0.35	0.46	0.38	0.24	0.52	0.20	0.52	0.46
SABOR (INDICE)	0.6	1	0.9	0.9	0.8	0.9	0.9	0.6	0.9	1.0	0.9
VALOR PEROXIDO (INDICE)	0	0.75	0.45	0.25	0.35	0	0.75	0	0.45	0.45	0.25
TEMPERADION H2 (INDICE)	0.89	0.89	0.89	0.89	0.89	0.89	0.89	0.89	0.89	0.89	0.89
RENDIMIENTO % (INDICE)	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67
PROCESO DE YODOS	0	0.067	0.030	0.007	0.114	0	0.083	0	0.06	0.115	0.066
COEFICIENTE DE DESEABILIDAD	0	0.75	0.84	0.94	0.76	0	0.79	0	0.67	0.76	0.75

TABLA No. 3.17
MEJORAMIENTO DE LA CALIDAD DEL ACEITE DE ALGODON BROMADO

DISEÑO DE EXPERIMENTOS TIPO TAGUCHI, METODO No. 2

EXPERIMENTO No.	86 OP	87 OP	88 OP	89 OP	90 OP	91 OP	92 OP	93 OP	94 OP	95 OP CAMPEON DE PAPEL	96 OP ECONOMICO
RELACION EN PESO ACEITE/Br ₂	1.4	1.45	1.5	1.4	1.45	1.5	1.4	1.45	1.5	1.4	1.5
TEMPERATURA DE REACCION (°C)	25	25	25	35	35	35	45	45	45	35	25
ETANOL (mL)	200	250	300	250	300	200	300	200	250	200	200
H ₂ O ₂ (g)	3	6	9	9	3	6	6	9	3	6	3
DENSIDAD	1.337	1.312	1.312	1.333	1.323	1.344	1.344	1.334	1.305	1.336	1.323
COLOR L*	78.55	80.58	74.93	75.82	75.58	77.60	75.32	75.44	77.29	77.3	77.60
COLOR a*	3.27	5.07	1.98	7.635	4.44	4.731	2.44	3.16	4.30	4.0	2.0
COLOR b*	21.6	6.73	28.89	10.7	21.1	9.25	14.66	23.66	19.96	12	21.1
VALOR PEROXIDO	3.5	26	2.3	3.0	2.0	6.3	2.0	3.0	2.3	4.0	3.0
INDICE DE YODO	2.6	6.4	5.4	2.5	3.7	5.9	6.9	9.1	14.2	12.0	5.9
BROMO LIBRE	NEG.	NEG.									
COLOR L* (INDICE)	0.96	1	0.87	0.89	0.89	0.94	0.88	0.89	0.93	0.88	0.94
COLOR a* (INDICE)	0.99	0.94	1	0.86	0.96	0.95	1	0.995	0.96	0.98	1
COLOR b* (INDICE)	0.84	1	0.74	0.99	0.85	1	0.94	0.81	0.94	0.97	0.85
DENSIDAD (INDICE)	0.74	0.24	0.24	0.66	0.46	0.28	0.88	0.68	0	0.73	0.46
SABOR (INDICE)	0.9	0.8	0.7	0.7	0.8	0.6	1	0.7	0.9	0.8	0.8
VALOR PEROXIDO (INDICE)	1	0.73	1	1	1	0.99	1	1	1	1	1
TIEMPO ADICION Br ₂ (INDICE)	0.89	0.89	0.89	0.89	0.89	0.89	0.89	0.89	0.89	0.89	0.89
RENDIMIENTO % (INDICE)	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67
PRODUCTO DE INDICES	0.317	0.079	0.065	0.209	0.159	0.089	0.431	0.204	0	0.327	0.175
COEFICIENTE DE DESEABILIDAD	0.87	0.73	0.71	0.82	0.79	0.74	0.90	0.82	0	0.87	0.80

CUADRO No. 3.6
METODO TAGUCHI, METODO No. 1

VALORES PROMEDIO DEL COEFICIENTE DE DESEABILIDAD
 POR NIVEL PARA CADA FACTOR

FACTOR	NIVEL BAJO	NIVEL INTERMEDIO	NIVEL ALTO
TEMPERATURA DE REACCION (oC)	0.460	0.433	0.466
TEMPERATURA DE TRATAMIENTO (oC)	0.483	0.503	0.436
CANTIDAD DE NaHCO ₃ (g)	0.810	0.653	0.710
CANTIDAD DE H ₂ O ₂ (g)	0.477	0.493	0.393

CUADRO No. 3.7
METODO TAGUCHI, METODO No. 1

VALORES PROMEDIO DEL COEFICIENTE DE DESEABILIDAD
 POR NIVEL PARA CADA FACTOR

FACTOR	NIVEL BAJO	NIVEL INTERMEDIO	NIVEL ALTO
RELACION EN PESO ACEITE/BROMO	0.86	0.78	0.48
TEMPERATURA DE REACCION (oC)	0.70	0.78	0.57
ETANOL (mL)	0.81	0.52	0.80
PEROXIDO DE HIDROGENO (g)	0.55	0.79	0.78