

CAPITULO VII

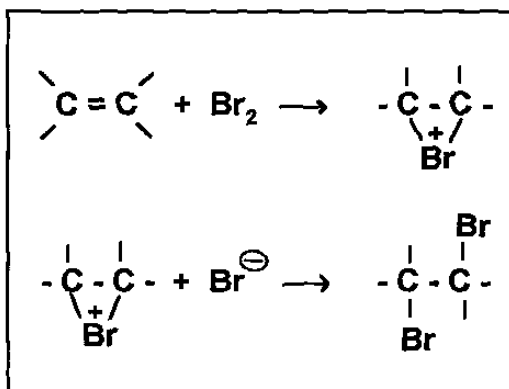
MECANISMOS PROPUESTOS PARA LA FORMACION Y DEGRADACION DE ACEITES BROMADOS

I.- INTRODUCCION Y ANTECEDENTES

En este capítulo se proponen mecanismos que explican los hechos experimentales observados en el presente trabajo. Es importante aclarar que no fue uno de los objetivos de esta tesis realizar un estudio mecanístico formal de las reacciones de bromación llevadas a cabo. Lo que se pretende es proponer cuales de los mecanismos que han sido propuestos en otros estudios pueden aplicarse para racionalizar los resultados obtenidos en este trabajo y así entender mejor la química de los triglicéridos ante la reacción de bromación.

Existe una gran variedad de compuestos conteniendo dobles enlaces olefínicos que se han hecho reaccionar con bromo por ejemplo: acetato de vinilo, acetato de 1-heptenilo, transestilbena, cinamaldehído¹; 3-bromo-1-propeno²; ciclohexeno, cinamato de etilo³, OM, AL y ALN¹, en todas estas reacciones se ha usado bromo líquido y los productos son los correspondientes a la adición, solamente en uno de estos casos se reporta¹ que un átomo de bromo entra en una posición diferente de los dobles enlaces, precisamente en la reacción entre el bromo líquido y ALN (ácido 9, 12, 15-octadecatrienoico) se obtiene como subproducto el ácido heptabromoesteárico, no se menciona la posición de los átomos de bromo ni el rendimiento obtenido de este subproducto. Este resultado, que aparentemente indica una reacción de sustitución en el ALN, no se ha reportado en ninguno de los estudios posteriores sobre ABs o derivados de ácido esteárico.

La mayoría de los textos de química orgánica^{4,5,6} indican que la reacción de bromación de dobles enlaces olefínicos sigue un mecanismo de adición electrófila del tipo iónico vía ión bromonio, como se muestra en el **esquema 7.1**. La realidad es que el mecanismo de bromación de olefinas no es tan simple, Bellucci y colaboradores⁷ reportan que al menos existen 4 mecanismos posibles (no radicales) y en todos se involucra complejos de transferencia de carga Br_2 - olefina o $2Br_2$ - olefina, dichos mecanismos se muestran en el **esquema 7.2**.



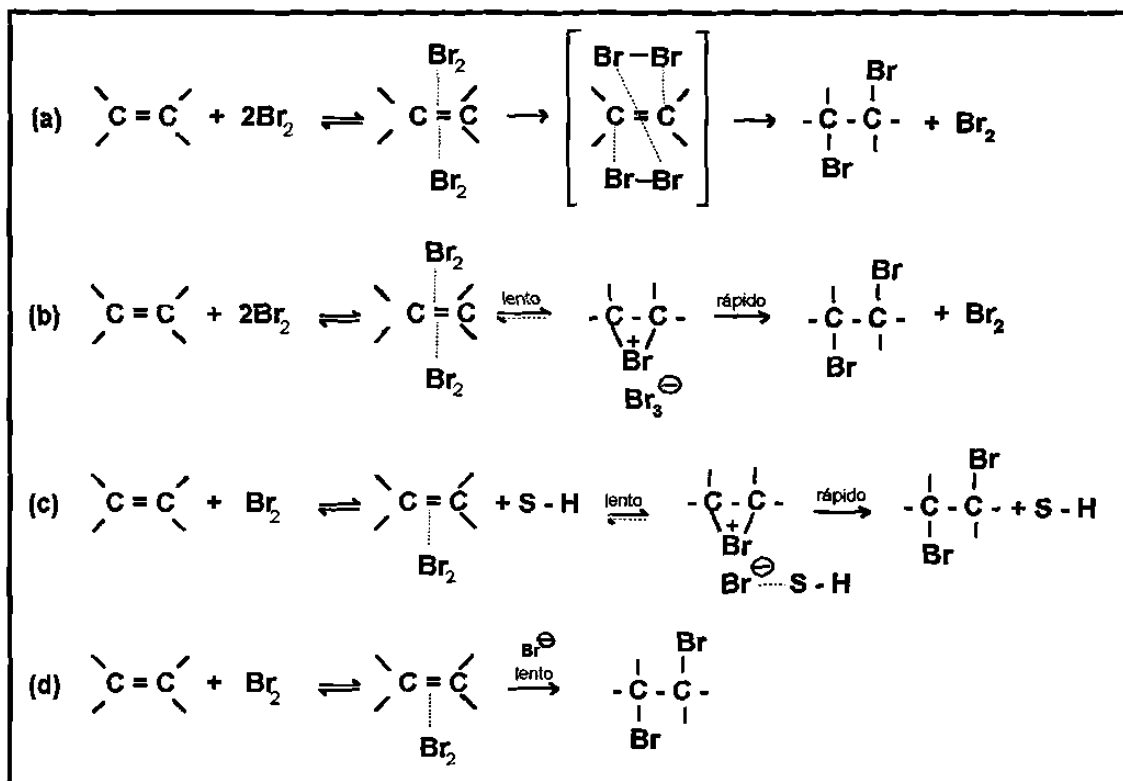
MECANISMO GENERAL DE ADICION ELECTROFILA DE BROMO
A DOBLES ENLACES OLEFINICOS
ESQUEMA 7.1

En el **esquema No. 7.2** el mecanismo **(a)** ha sido propuesto para **bromaciones lentas** en solventes apróticos no polares como tetracloruro de carbono. Este mecanismo es de segundo orden con respecto al bromo, lo cual no siempre se ha corroborado en otras investigaciones, sin embargo, parece ser cierto, que cuando el sistema esta libre de humedad y de bromuro de hidrógeno una constante de velocidad de tercer orden es lo que se obtiene, lo cual esta de acuerdo con el mecanismo **(a)**.

En solventes de muy baja polaridad se presenta el mecanismo **(b)** donde el complejo Br_2 - olefina (2:1) puede soportar, un rompimiento (etapa determinante de la velocidad) del enlace bromo - bromo para formar un intermediario (par iónico) bromonio - tribromuro el cual da rápidamente el dibromuro y bromo molecular. En este caso el mecanismo es también de segundo orden con respecto al bromo, lo cual ha sido demostrado cuando se trabaja en presencia de ciertos solventes clorados.

El mecanismo **(c)** ha sido propuesto cuando se usan bajas concentraciones de bromo y solventes hidroxílicos en estos casos la reacción es de primer orden con respecto al bromo. Cuando se trabaja con altas concentraciones de bromo, aún en solventes como ácido acético se ha presentado un mecanismo del tipo **(b)**.

En presencia de iones bromuro (a la forma de sal) y solventes de baja polaridad apróticos o cuando se usan iones tribromuro en lugar de bromo para llevar a cabo la reacción, el mecanismo que se sigue es aquel en donde la etapa lenta es el ataque del ión bromuro al complejo olefina-bromo 1:1 que es el representado por **(d)**.



MECANISMOS DE BROMACION DE OLEFINAS
BAJO DIFERENTES CONDICIONES DE REACCION
ESQUEMA 7.2

Trabajando con derivados del estilbeno, Bellucci y colaboradores determinaron algunas características de la reacción de bromación que se describen a continuación:

(a) Cuando el derivado dibromado se trata con bromo o bromuro de hidrógeno este se recupera cuantitativamente, excluyéndose así la posibilidad de una desbromación o deshidrobromación catalizada por bromuro de hidrógeno o por el bromo mismo, esto se ha mencionado como una posibilidad, en alguno de los antecedentes que se presentarán más adelante.

(b) Cuando la reacción de bromación se lleva a cabo en presencia de bromuro de hidrógeno además de los productos dibromados se obtiene algo del correspondiente producto de adición de la olefina y el bromuro de hidrógeno.

(c) Cuando la reacción transcurre en ausencia de bromuro de hidrógeno, esta es casi cuantitativa hacia los productos de adición.

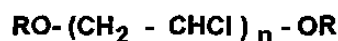
(d) Se presenta isomerización catalizada por bromo, del isómero del estilbena cis al trans, esto no se observó en presencia de bromuro de hidrógeno.

(e) El análisis de este tipo de productos es confiable y preciso por cromatografía de líquidos de alta resolución (CLAR).

(f) Se forman cantidades importantes de polímeros como se demuestra por la aparición en el cromatograma de picos muy amplios con largos tiempos de retención.

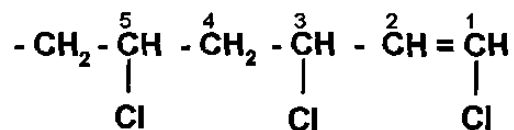
La reactividad de las olefinas ante la adición electrófila del bromo depende de los grupos sustituyentes; grupos atractores de electrones, como los mismos bromos, disminuyen la reactividad⁶, por otra parte, la adición de bromo en dobles enlaces conteniendo un bromo vinílico es muy lenta.

Con respecto al mecanismo de formación de los subproductos de la reacción de bromación de triglicéridos, este podría ser similar a aquel, ampliamente estudiado, de degradación del cloruro de polivinilo (PVC)^{8,9,10} este tipo de polímeros tiene la siguiente estructura:

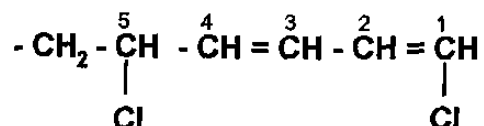


El polímero tiene defectos estructurales que lo hacen degradarse con relativa facilidad por el calor, la luz, el oxígeno o la acción combinada de esos agentes, adquiriendo coloraciones que van pasando del rosa, al café claro, al café oscuro y finalmente al negro, mientras sufre un deterioro progresivo en sus propiedades.

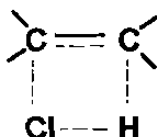
La explicación a este comportamiento es que en la polimerización iniciada por radicales libres, hay reacciones secundarias que originan básicamente dos defectos en las moléculas de PVC: (a) Formación de dobles enlaces terminales:



Los átomos de cloro vinílicos, situados en el carbono 1, son muy inertes, mientras los del 3, son alílicos por lo que son extremadamente reactivos. Estos cloros alílicos sufren eliminación fácilmente junto con uno de los hidrógenos del carbón 4 y se genera cloruro de hidrógeno y además se produce otro doble enlace carbón - carbón.



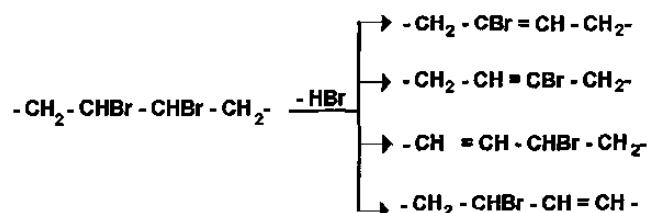
De esta manera se presentan secuencias de dobles enlaces conjugados, que le imparten color al polímero durante la degradación. El cloruro de hidrógeno que se genera, cataliza la propia reacción de eliminación, esto se contrapone a lo reportado por Bellucci y colaboradores, para el caso del bromuro de hidrógeno. Estas reacciones de eliminación se llevan por mecanismos tanto de eliminación bimolecular como unimolecular. La eliminación unimolecular de cloros activos produce carbocationes que se estabilizan por pérdida de protones, formando dobles enlaces. Cuando sucede esto, quedan nuevos cloros en posiciones alílicas y así se propaga la degradación. En la eliminación bimolecular se ha postulado un mecanismo concertado con un estado de transición de 4 centros:



Aunque no se descartan mecanismos por radicales libres muy probablemente una combinación de todos los mecanismos se presenten simultáneamente, alguno pudiera predominar según las condiciones del procesamiento, la estructura del polímero y las impurezas que contenga.

En cuanto a que el desprendimiento de bromuro de hidrógeno pudiera derivarse de una reacción de sustitución y no de eliminación, algunos reportes como el de Ramaiah y Kulkarni¹¹ postulan que es la sustitución, aunque no exponen fundamentos firmes para esta afirmación. Frenkel, Krauz y Garti¹² al igual que Kahn¹³ revelan que el desprendimiento de bromuro de hidrógeno es un hecho conocido durante la bromación del ácido oleico pero no mencionan el mecanismo que lo genera.

Kahn¹³ cuando intentó deshidrobromar el ATBE con sodamida en amoníaco líquido el producto consistió casi exclusivamente de polímeros semisólidos insolubles en éter de petróleo. En su discusión de resultados mencionan que Oberbeck mostró que durante la deshidrobromación de ADBE con hidróxido de potasio alcohólico, se obtienen compuestos monobromoolefínicos por liberación de un mol de bromuro de hidrógeno. Se mencionan como posibilidades las siguientes opciones:



Khan¹⁴ en otro trabajo logró obtener con éxito el ácido estearóico a partir de ADBE pero cuando intentó deshidrohalogenar ATBE y AHBE siempre se obtenían polímeros conteniendo bromo.

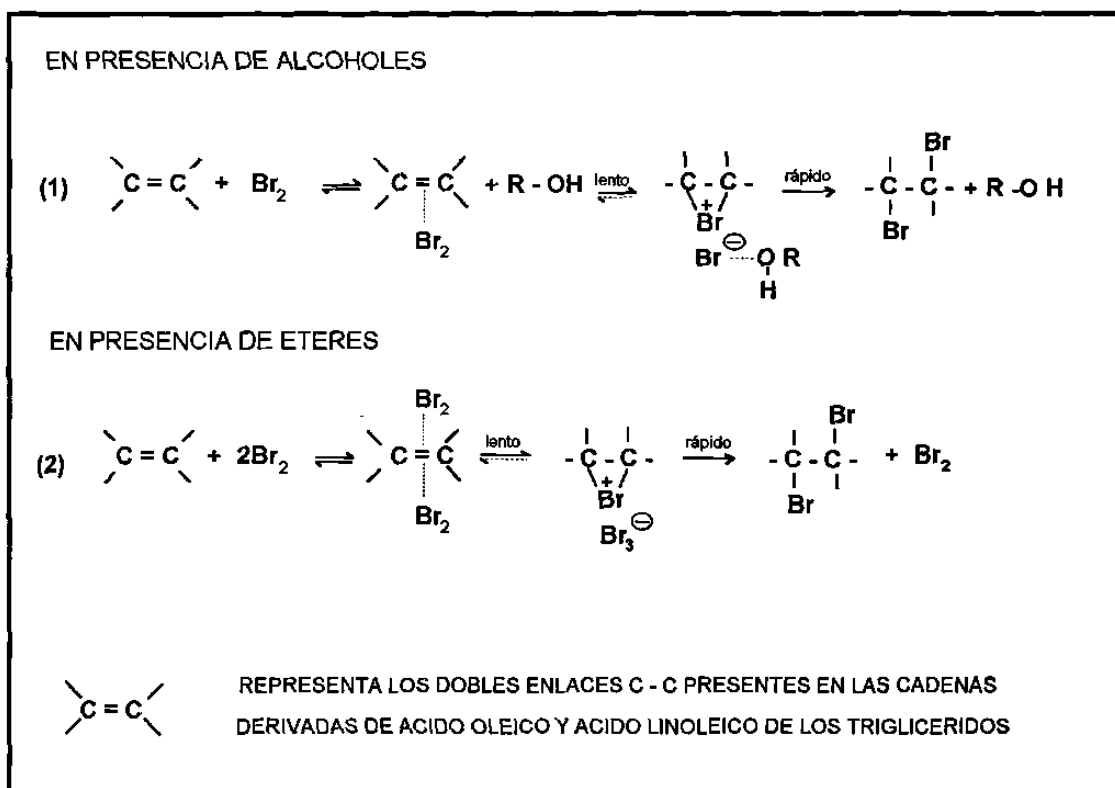
En otros trabajos se ha estudiado los componentes puros de los AB como los ácidos oleico y linoleico y sus correspondientes ésteres metílicos. Frenkel, Krauz y Garti¹² bromaron ácido oleico (AO) y ácido linoleico (AL) los productos fueron identificados por IR, RMN ¹³C, análisis elemental cuantitativo e índice de yodo. Los resultados de RMN ¹³C revelan que no hay trazas de insaturaciones en el AOB ni en el ALB, aún aumentando la concentración sólo se encontró la señal característica de 57 - 59 debida a C - Br. A pesar de estos resultados Frenkel y colaboradores señalan el desprendimiento de bromuro de hidrógeno durante la preparación de los derivados bromados, lo cual no esta de acuerdo con los resultados obtenidos, si se supone que la generación de bromuro de hidrógeno proviene de deshidrobromaciones.

Los mecanismos que se presentarán en este capítulo no considera aspectos estereoquímicos.

II.- MECANISMOS PROPUESTOS

II. 1. PREPARACION DE ACEITES BROMADOS

Los tipos de solventes usados para las bromaciones llevadas a cabo en el laboratorio fueron: alcoholes y éteres alquílicos. De acuerdo a los mecanismos propuestos por Bellucci y colaboradores, el posible mecanismo (ver **esquema 7.3**) que sigue la reacción de bromación de los cadenas insaturadas de los triglicéridos, cuando se usa alcohol como solvente es el (1) y cuando se usa éter es el (2).

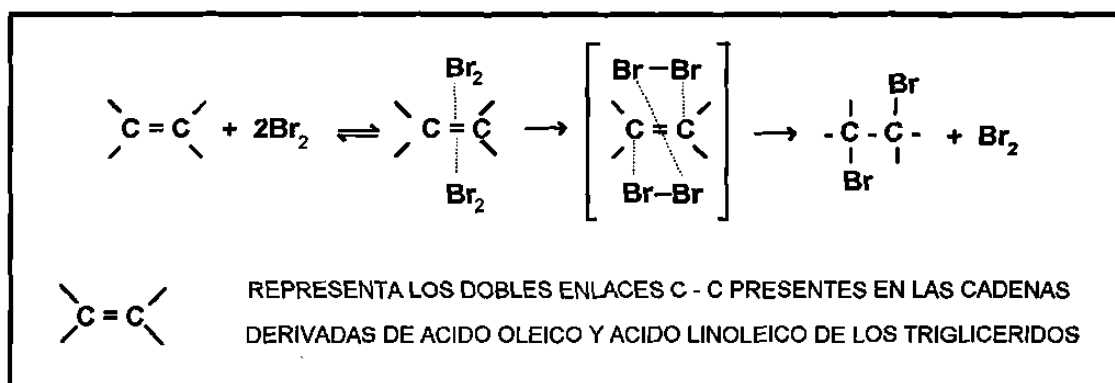


**MECANISMOS DE BROMACION PROPUESTOS
 PARA LA BROMACION DE TRIGLICERIDOS EN PRESENCIA DE SOLVENTES
 ESQUEMA 7.3**

Como se reportó en el capítulo II cuando se usan alcoholes como solvente durante la bromación de AVs, se obtienen ABs con densidades menores que cuando no se usa solvente, esto se debe a que el metanol puede intervenir en el paso rápido de mecanismo propuesto en lugar del bromuro, para formar un bromo alcoxi compuesto en lugar del producto dibromado y liberando bromuro de hidrógeno, esto ha sido reportado para estudios llevados a cabo con otros derivados bromados¹⁹.

En los estudios de bromación de olefinas no se han reportado mecanismos de reacciones llevadas a cabo en ausencia de solvente. Por lo que para establecer un mecanismo específico para explicar la formación de los compuestos bromados a partir de los triglicéridos de los AVs bajo estas condiciones, se requiere efectuar un estudio más profundo que el realizado en esta tesis.

De cualquier manera, se propone como mecanismo para la reacción de bromación en ausencia de solvente, el mostrado en el **esquema 7.4**, ya que de los cuatro mecanismos no radicales propuestos por Bellucci, es el que representa menores diferencias en cuanto a las condiciones de reacción. El hecho de que en el medio de reacción no haya ningún solvente que estabilice el ión bromonio apoya que sea un mecanismo donde no se involucre la formación de este intermediario; la ausencia de solvente también provoca que la reacción sea lenta por la falta de contacto entre el bromo y el triglicérido; además conforme transcurre la reacción la alta densidad del AB formado acentúa la falta de contacto entre el bromo y el AV.



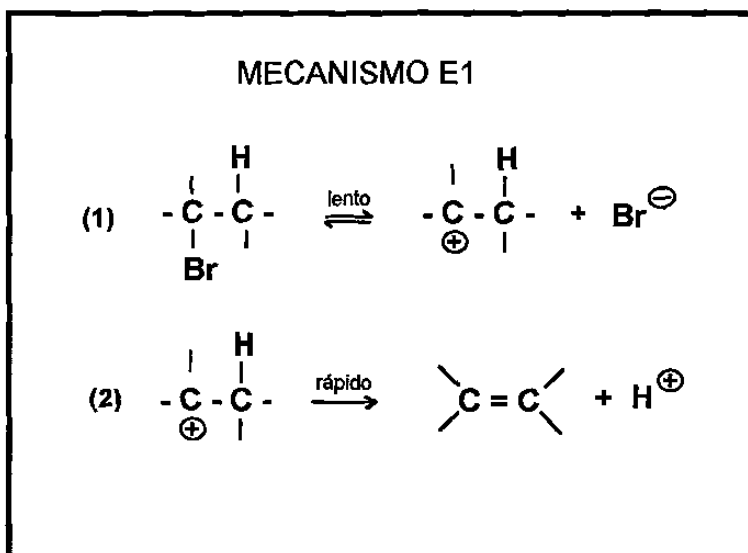
**MECANISMO DE BROMACION PROPUESTO
 PARA LA BROMACION DE TRIGLICERIDOS EN AUSENCIA DE SOLVENTE
 ESQUEMA 7.4**

Se descartó la posibilidad de un mecanismo por radicales libres para la adición de bromo a los triglicéridos debido a que en este tipo de reacciones, para llevarse a cabo en fase líquida, generalmente requieren agentes iniciadores como: peróxidos, luz UV o alta temperatura; estas no fueron las condiciones de reacción, además no se detectó efecto en la reacción de bromación al usar antioxidante.

II. 2. GENERACION DE BROMURO DE HIDROGENO

La formación de los derivados bromados detectados mediante CG-EM (ver capítulo VI) y el desprendimiento de bromuro de hidrógeno de la reacción de bromación de AVs, indican que los compuestos de adición formados sufren reacciones de deshidrobromación.

El tipo de mecanismo que se propone para estas reacciones de deshidrobromación es el de eliminación unimolecular, ya que la eliminación bimolecular requiere generalmente de medio básico para llevarse a cabo. En el esquema 7.5 se presenta el mecanismo general propuesto.



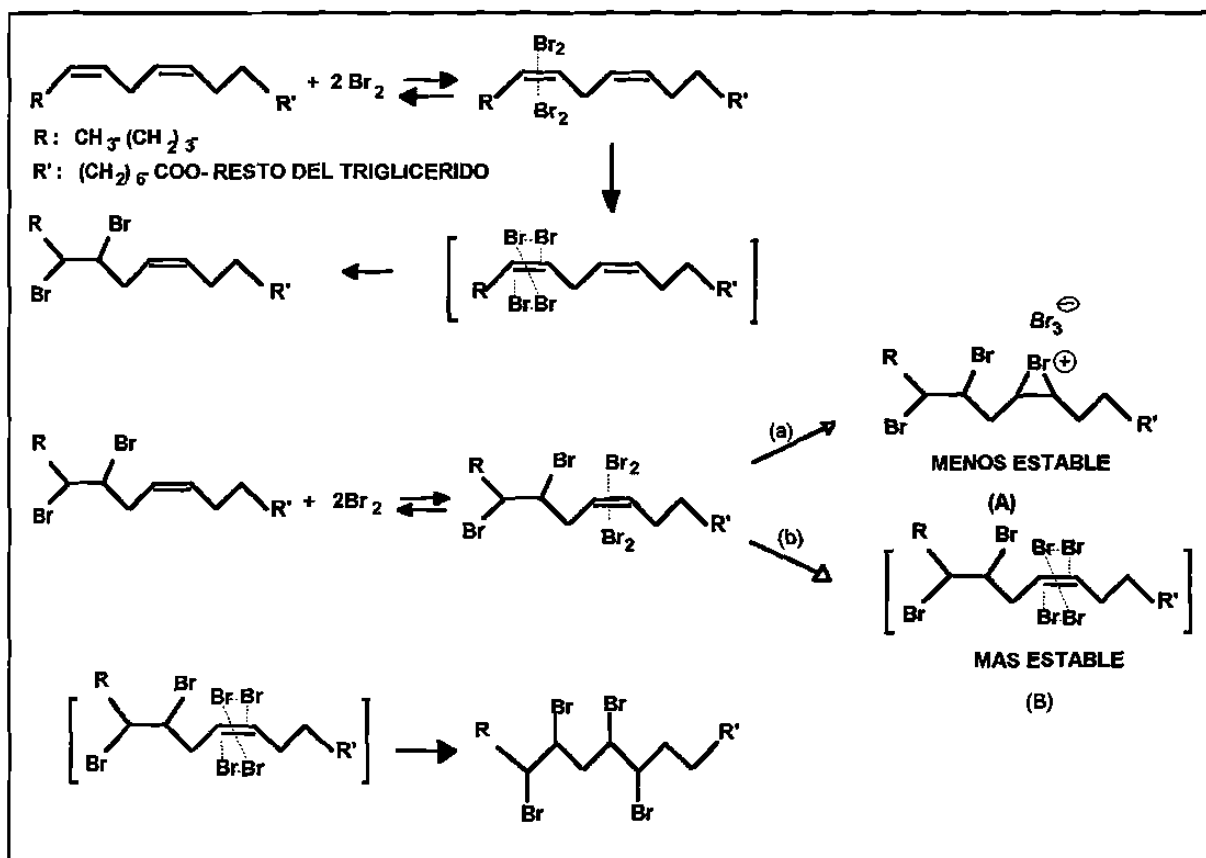
MECANISMO DE ELIMINACION UNIMOLECULAR (E1)

ESQUEMA 7.5

En el capítulo II de esta tesis se demostró que el desprendimiento del bromuro de hidrógeno ocurre al mismo tiempo que la reacción de adición, esto indica que por alguna razón la reacción de adición no es ampliamente favorecida y da lugar a que la reacción colateral de deshidrobromación se presente. Se ha reportado⁶ que los efectos estéricos no influyen en forma importante en las adiciones electófilas de bromo a dobles enlaces olefínicos, a menos que haya grupos sustituyentes directamente unidos a los dobles enlaces muy voluminosos, por lo que deben ser entonces efectos electrónicos los que están influyendo en el origen de la competencia entre la reacción de adición y eliminación.

Como se indicó en los antecedentes, grupos atractores de electrones que se encuentren cerca del sitio donde se va a presentar la adición electrófila, hacen que la velocidad de reacción disminuya, esto porque desestabilizan al posible intermediario ión carbonio, en el caso de las bromaciones sería el ión bromonio.

En el caso de los AVs la proporción de cadenas derivadas del ácido linoleico es la más importante, esta presenta dos dobles enlaces olefínicos y el mecanismo propuesto de bromación sería el que se muestra en esquema 7.6.

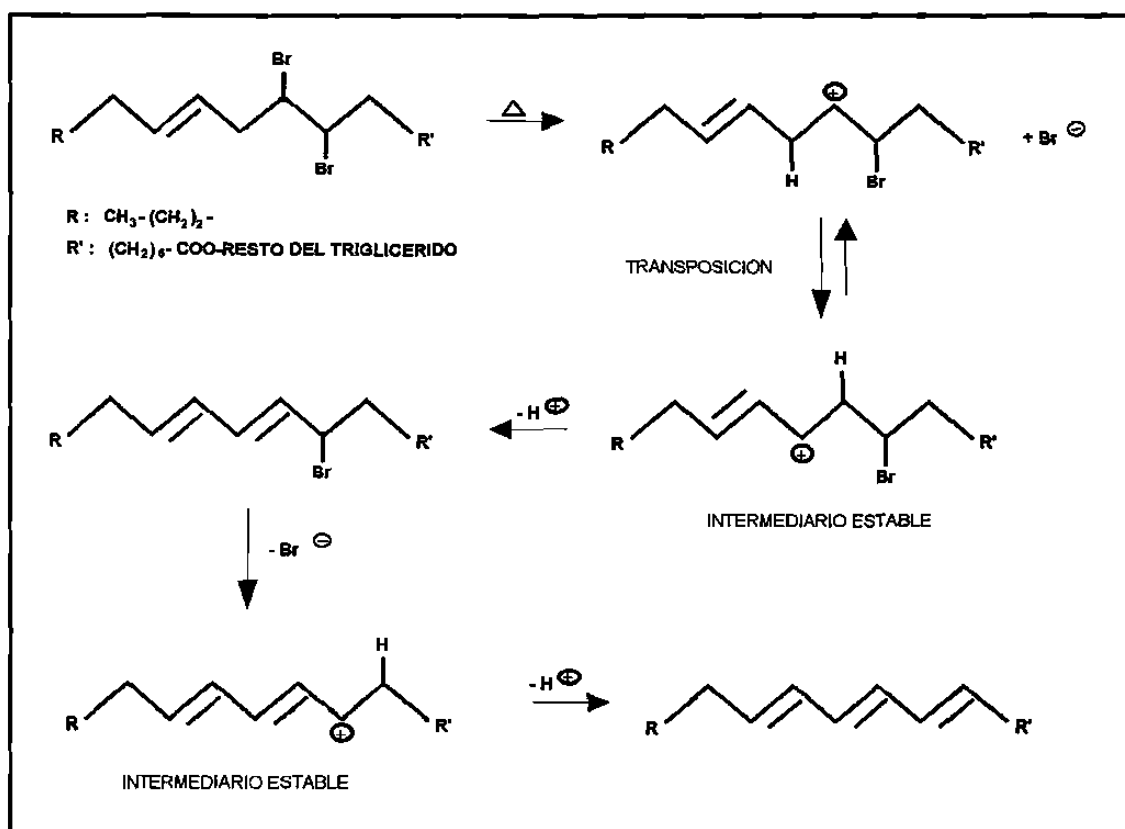


MECANISMO DE BROMACION PROPUESTO PARA LA BROMACION DE LAS
 CADENAS DERIVADAS DEL ACIDO LINOLEICO DE LOS TRIGLICERIDOS
 EN AUSENCIA DE SOLVENTE
 ESQUEMA 7.6

La explicación de porque la reacción de adición se ve desfavorecida es que el mecanismo que no involucra la formación de iones bromonio conduce a una reacción cuya velocidad es lenta. La opción de

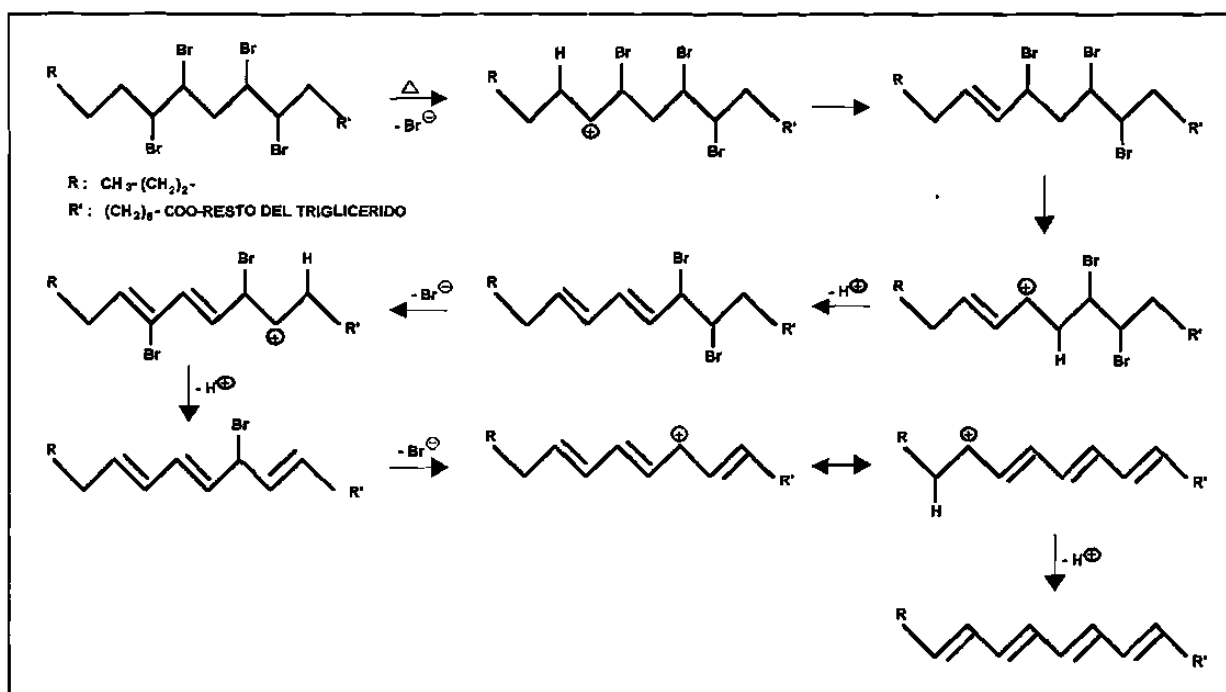
formación del ión bromonio no se ve favorecida, debido al efecto atractor que ejercen los primeros dos bromos que en el primer paso se adicionaron a la molécula y que desestabilizan el intermediario iónico (A) y por lo mismo se favorece el camino (b) ya que la especie (B) es neutra y no se ve afectada por efectos electrónicos. El mecanismo del **esquema 7.6**, además de explicar el porque se lleva a cabo la reacción de eliminación, apoya el mecanismo propuesto de adición de bromo a los triglicéridos mostrado en el **esquema 7.4**.

Es posible, por lo anterior que antes de formarse el derivado tetrabromado ya se empiece a llevar a cabo la deshidrohalogenación de la especie dibromada, esto se ve altamente favorecido porque se genera como intermediario un ion carbonio estabilizado por resonancia, por la presencia en la molécula del doble enlace que aún no ha sufrido adición, esto se muestra en el **esquema 7.7**. En el **esquema 7.8**, se muestra un mecanismo que explica la formación de compuestos con alto grado de insaturaciones conjugadas que provocaría la coloración oscura característica de los ABs no estabilizados.



MECANISMO DE DESHIDROBROMACION PROPUESTO PARA
 CADENAS DERIVADAS DEL ACIDO LINOLEICO PARCIALMENTE BROMADAS
 DE LOS TRIGLICERIDOS
ESQUEMA 7.7

En el caso particular de los ABs el calor provoca la salida de un ión bromuro, lo cual genera dobles enlaces y bromos en posiciones alílicas que le confieren a estos una gran reactividad y facilidad para continuar con otras reacciones de eliminación hasta formar compuestos en donde los átomos de bromo quedan en posiciones vinílicas o bien se generan compuestos con alto grado de insaturaciones conjugadas, que por el medio ácido del medio, explicarían la formación de polímeros reportada por varios autores en los antecedentes.



MECANISMO DE DESHIDROBROMACION PROPUESTO PARA
 CADENAS DERIVADAS DEL ACIDO LINOLEICO DE LOS TRIGLICERIDOS
 ESQUEMA 7.8

De acuerdo a todo lo anterior y a las conclusiones reportadas en el capítulo VI, que establecen que algunos de los componentes detectados por CG-EM, es posible que se formen tanto durante la preparación de los ABs como durante el paso de los correspondientes ésteres metílicos de los ABs a través de la columna cromatográfica; se propone que los derivados bromados identificados mediante el patrón de fragmentación del EM, que se generan como subproductos de la reacción de bromación son los compuestos: I, II, III, IV, V, XI, XII, XIII y XV; debido a que la formación de estos compuestos se puede explicar mediante el mecanismo de deshidrobromación.

Cabe mencionar que en realidad los compuestos I, II, III, IV, V, XI, XII, XIII y XV son los correspondientes ésteres metílicos de los subproductos reales de la reacción de bromación, los cuales

deben estar formando algunas de las cadenas de los triglicéridos. Los nombres de los compuestos referidos anteriormente son: 10-bromo-9,12-octadecadienoato de metilo (I), 10-bromo-9-octadecenoato de metilo (II), 9,13-dibromo-10,12-octadecadienoato de metilo (III), 12,13-dibromo-8,10-octadecadienoato de metilo (IV) 9,10-dibromo-11,13-octadecadienoato de metilo (V), 9,10,12-tribromo-12-octadecenoato de metilo (XI), trans-9,10,12-tribromo-13-octadecenoato de metilo (XII), cis-9,10,12-tribromo-13-octadecenoato de metilo (XIII) y 10-bromo-8,12-octadecadienoato de metilo (XV).

Los mecanismos propuestos de formación de los compuestos I, II, III, IV, V, XI, XII, XIII y XV se presentan en los **esquemas 7.9 a 7.15**. La explicación de la posición de los dobles enlaces y los átomos de bromo se basa en el patrón de fragmentación mostrado en los **esquemas 6.1, 6.2, 6.3, 6.4, 6.5, 6.10, 6.11, 6.13** del capítulo VI. Todos los compuestos cuya formación se explica mediante los mecanismos mostrados en los **esquemas 7.9 a 7.15** derivan de 9,10,12,13-tetrabromooctadecanoato de metilo (XIV), excepto el compuesto II que proviene del 9,10-dibromooctadecanoato de metilo (X).

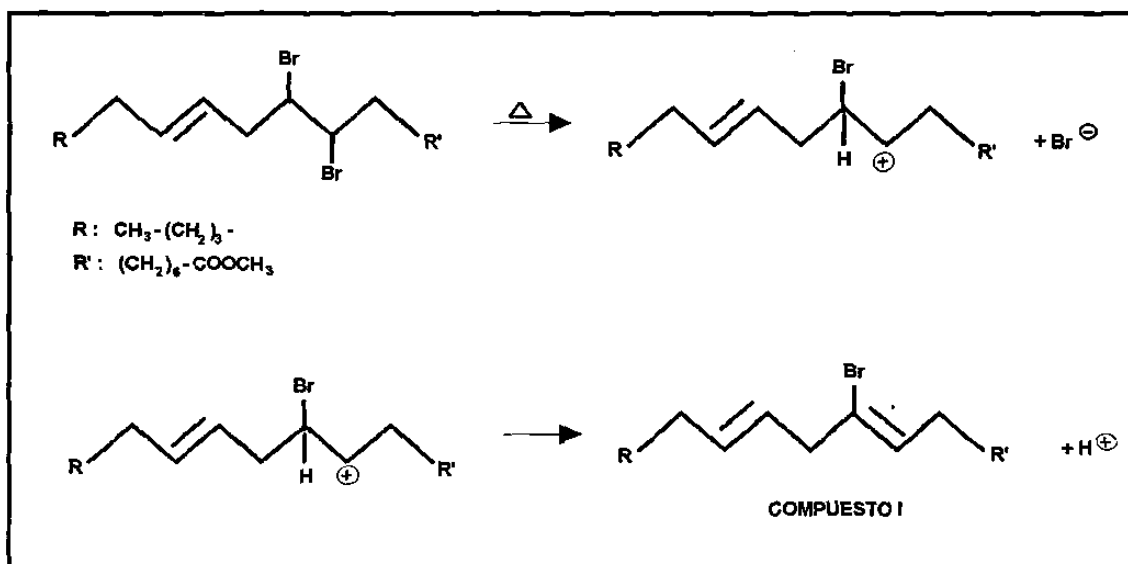
El compuesto VI (12,13-dibromo-9-octadecenoato de metilo) no se incluyó entre los subproductos de la reacción de bromación, debido a que un espectro de IR corrido para dos muestras de ésteres metílicos de AB de maíz no indicó la presencia del triple enlace carbón-carbón.

Los compuestos VII, VIII y IX detectados también mediante CG-EM tampoco se incluyeron entre los subproductos de la reacción de bromación de AVs, porque ninguno proviene de una reacción de deshidrobromación; la presencia de estos componentes en el AB puede ser explicada por las dos causas siguientes: (a) son derivados del ácido linoleico parcialmente bromados [compuesto IX, cis-9,10-dibromo-12-octadecenoato de metilo] y posteriormente isomerizados [compuestos VII (9,10-dibromo-11-octadecenoato de metilo) y VIII (trans-9,10-dibromo-12-octadecenoato de metilo)], (b) son productos de degradación formados por desbromación parcial del 9,10,12,13-tetrabromooctadecanoato de metilo (XIV) al pasar este a través de la columna cromatográfica.

De acuerdo con las observaciones de Bellucci y colaboradores en la competencia entre la adición del bromo y bromuro de hidrógeno a la olefina es favorecida la primera; esto mismo fue observado en la preparación de ABs ya que no se encontró evidencia de la adición del bromuro de hidrógeno a las cadenas insaturadas de los AVs, si ocurriese se hubiera obtenido el correspondiente éster metílico monobromado saturado del ácido oleico, el cual presentaría en el EM una señal a 297 lo cual no fue observado en ninguno de los EMs obtenido de la gran cantidad de muestras de ésteres metílicos de AB analizadas, ni tampoco en los OM, LM y LNM bromados.

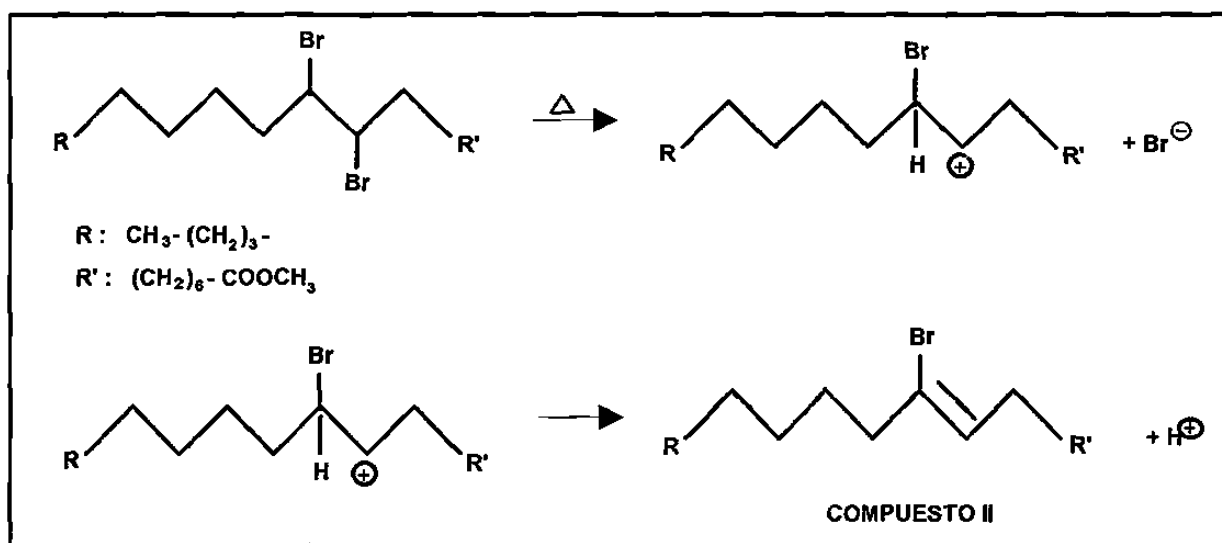
En cuanto a los resultados obtenidos de la bromación de compuestos puros OM y LM en el capítulo VI se concluyó que como en ninguno de los espectros de RMN ^1H y ^{13}C están presentes señales

correspondientes a dobles enlaces olefinicos ni a hidrógenos vinílicos, por lo tanto es en la columna solamente donde se generan los derivados bromados detectados en estos compuestos. La observación simple de que los productos de bromación de los compuestos puros OM, LM y LNM no presentaron el oscurecimiento característico de los productos de la bromación de los AVs comprueba que estas reacciones de degradación no se presentan en estos compuestos a temperatura ambiente.



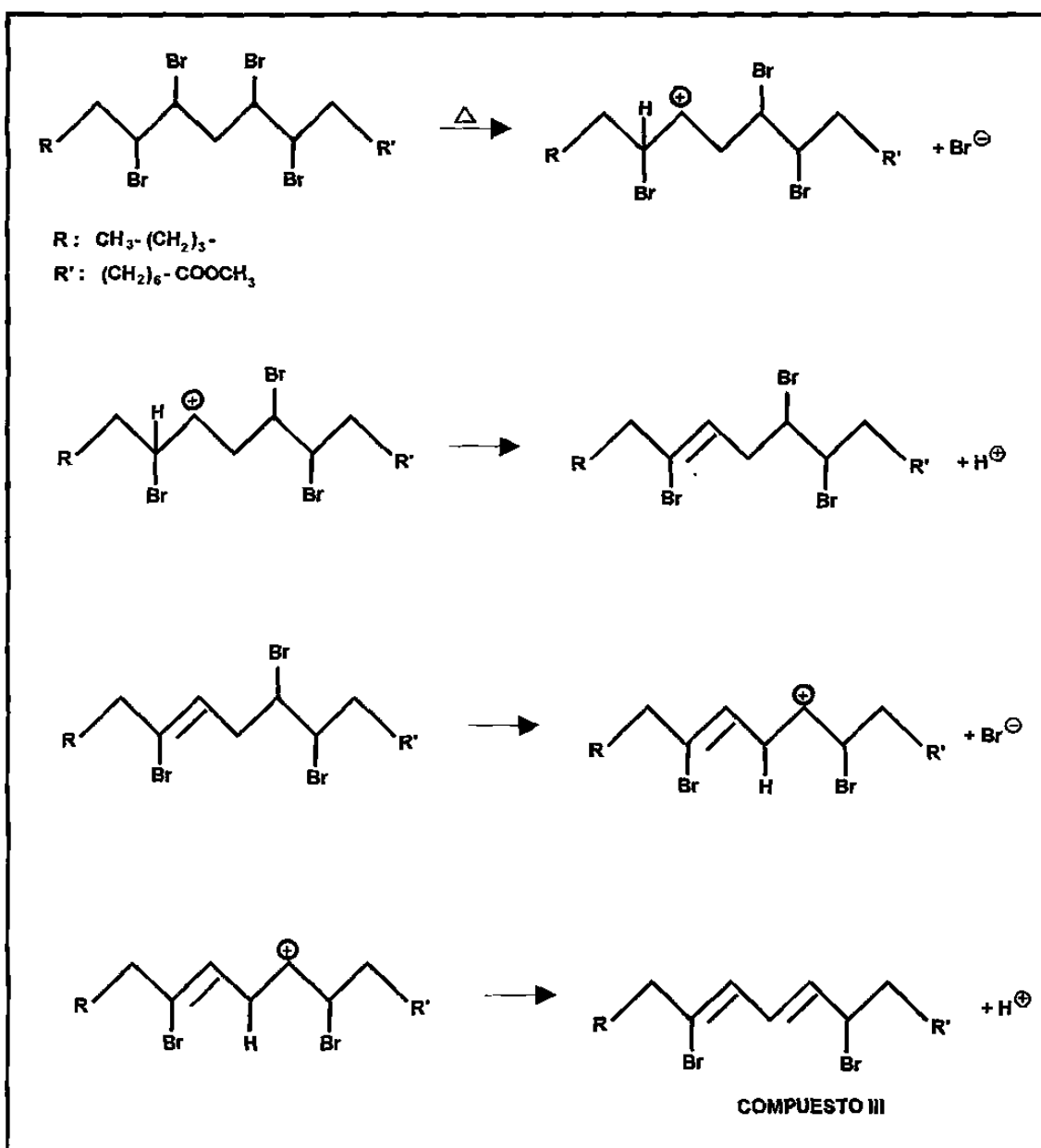
MECANISMO DE FORMACION PROPUESTO DEL COMPUESTO I

ESQUEMA 7.9



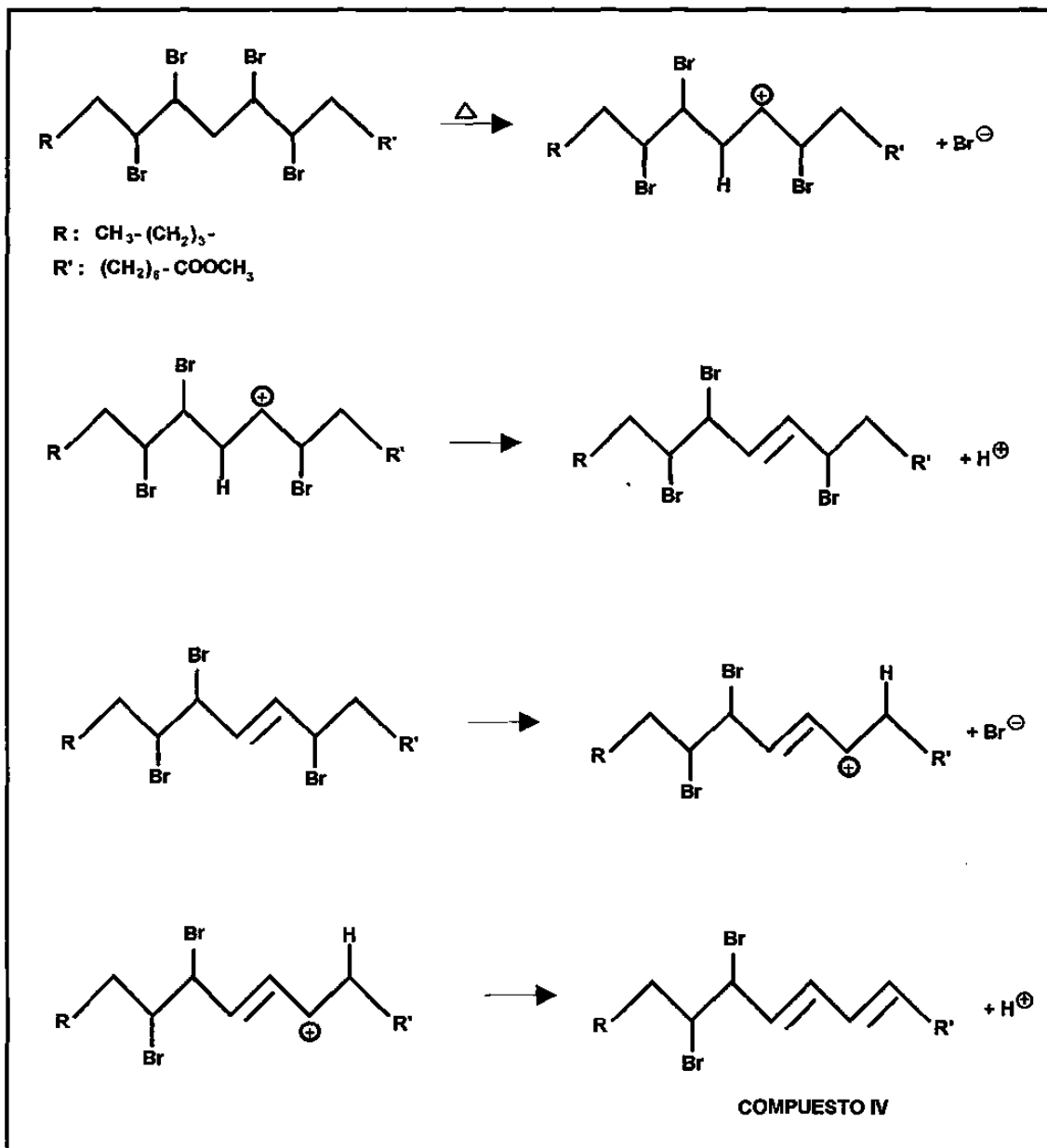
MECANISMO DE FORMACION PROPUESTO DEL COMPUESTO II

ESQUEMA 7.10

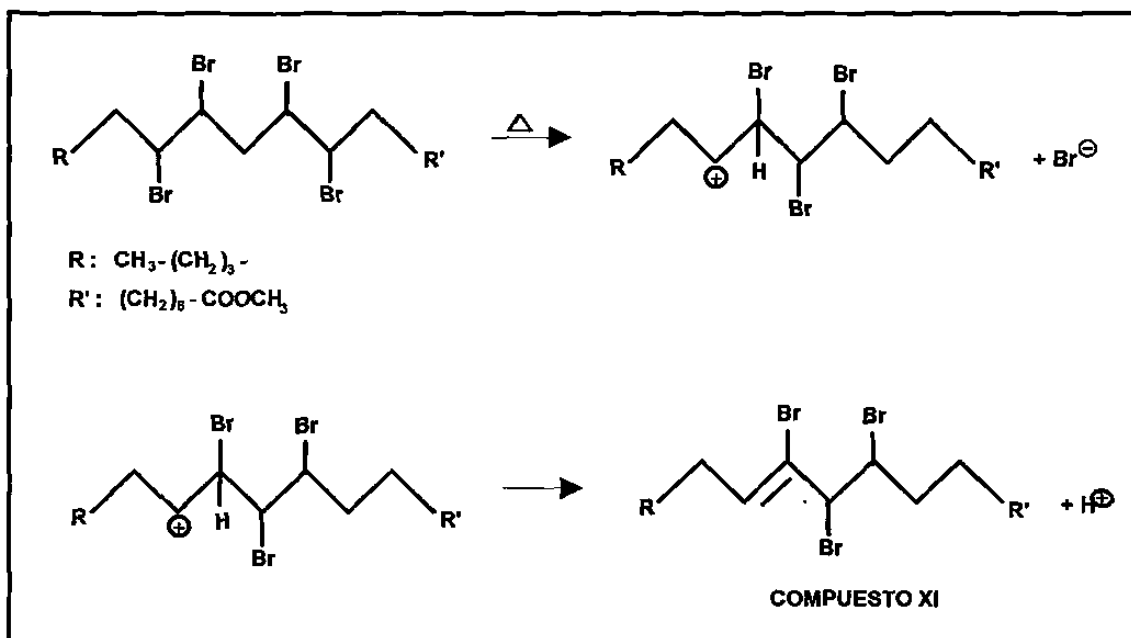


MECANISMO DE FORMACION PROPUESTO DEL COMPUESTO III

ESQUEMA 7.11

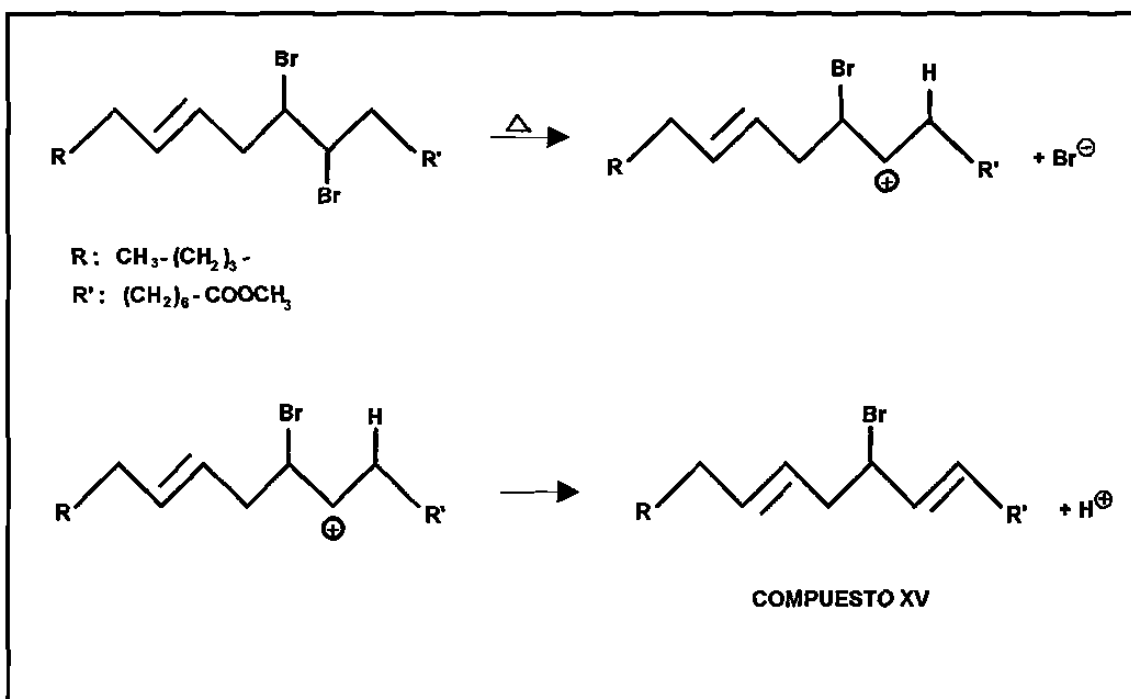


MECANISMO DE FORMACION PROPUESTO DEL COMPUESTO IV
ESQUEMA 7.12



MECANISMO DE FORMACION PROPUESTO DEL COMPUESTO XI

ESQUEMA 7.14



MECANISMO DE FORMACION PROPUESTO DEL COMPUESTO XV

ESQUEMA 7.15

II. 3. DESCOMPOSICION DEL DBEM Y TBEM EN LA COLUMNA CROMATOGRAFICA

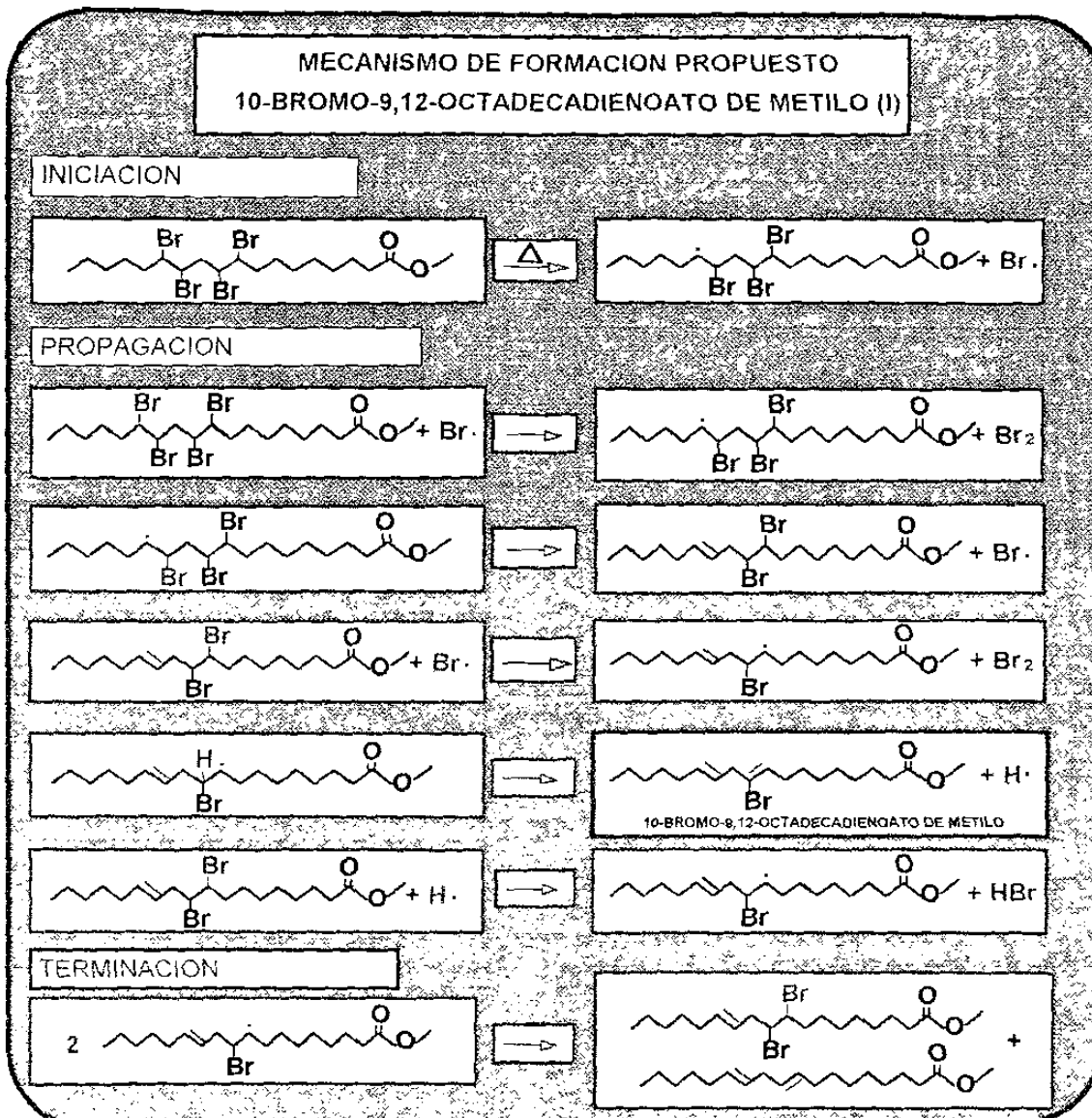
Como ya se mencionó en la sección anterior es muy probable que los subproductos cuya formación ya se explicó en los mecanismos presentados en los esquemas 7.9 a 7.15 también se generen por el paso de estos por la columna cromatográfica. En el caso de los derivados del OMB y LMB no hay duda de que se generan por degradación del DBEM y TBEM por las altas temperaturas que se emplean en CG.

El mecanismo de degradación del DBEM y TBEM propuesto es completamente distinto debido a las diferentes condiciones, en fase gaseosa y a altas temperaturas los mecanismos por radicales libres son los favorecidos¹⁶.

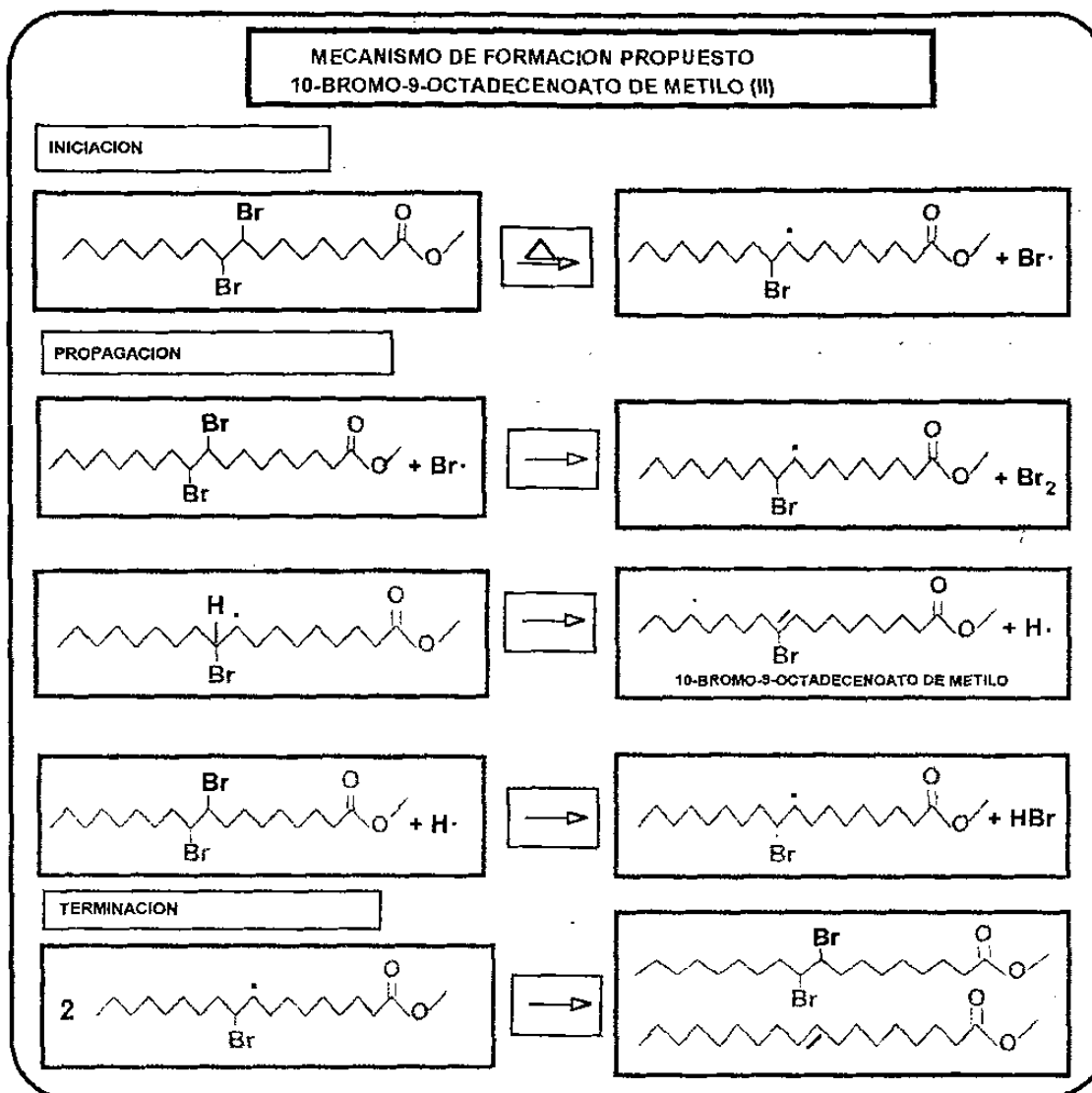
Con respecto a la estructura propuesta (esquema 7.22) para el compuesto VI, su EM presenta la señal (e/m) característica a 291 lo mismo que los tres componentes identificados como derivados dibromados con dos dobles enlaces (compuestos III, IV y V), pero estos tres compuestos tienen un tiempo de retención muy similar entre sí, en cambio el compuesto VII tiene tiempo de retención similar a los componentes con dos átomos de bromo y un doble enlace (compuestos VIII y IX) e idéntico al del compuesto VI, además, su EM se pudo explicar asignando esta estructura. Como apoyo a la asignación de esta estructura se encontró reportado^{17,18}, en un estudio de descomposición térmica de derivados halogenados la detección de muy pequeñas cantidades del derivado acetilénico.

En los esquemas 7.16 a 7.22 se muestran los mecanismos propuestos de degradación del DBEM y TBEM.

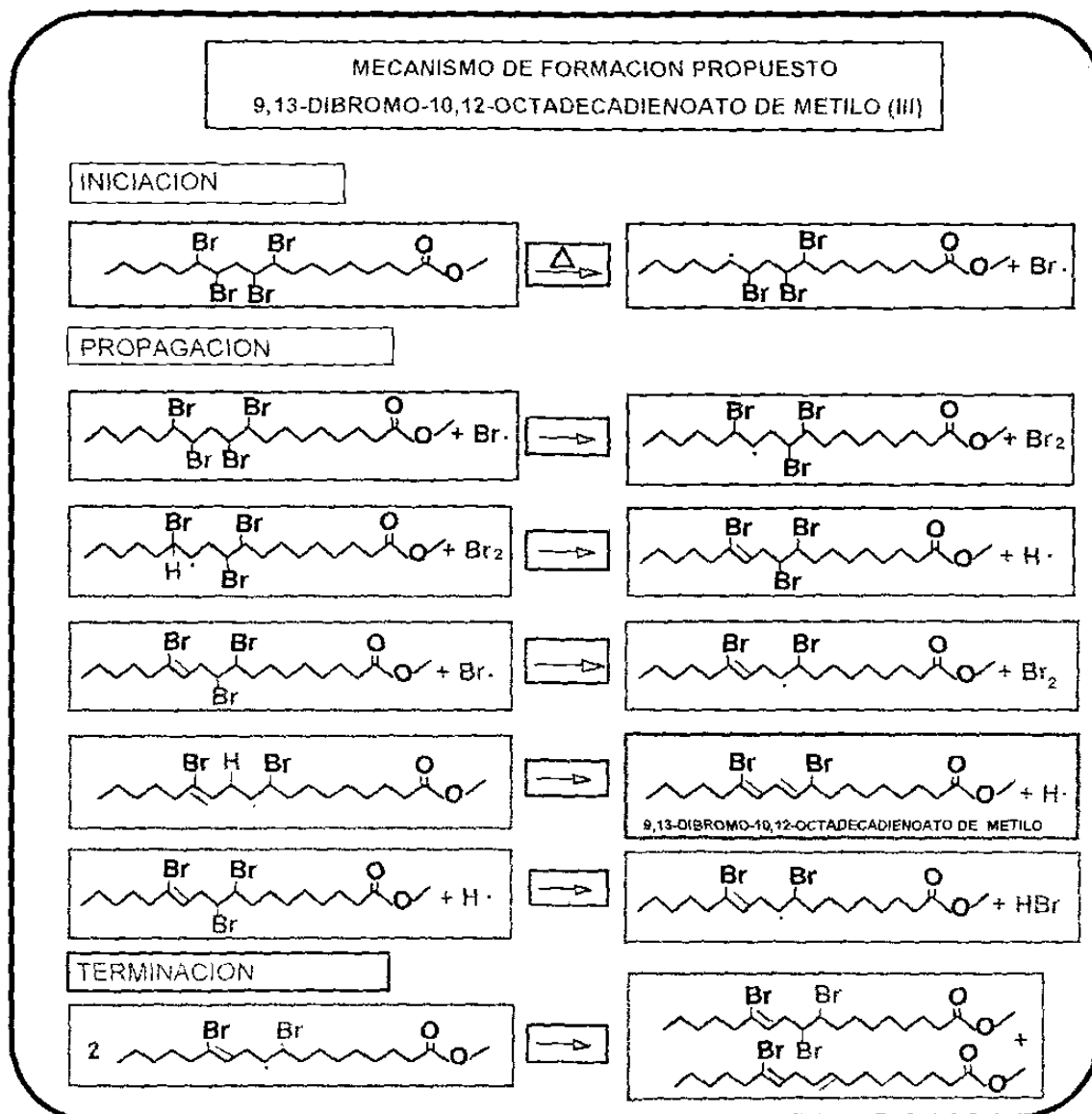
ESQUEMA 7.16



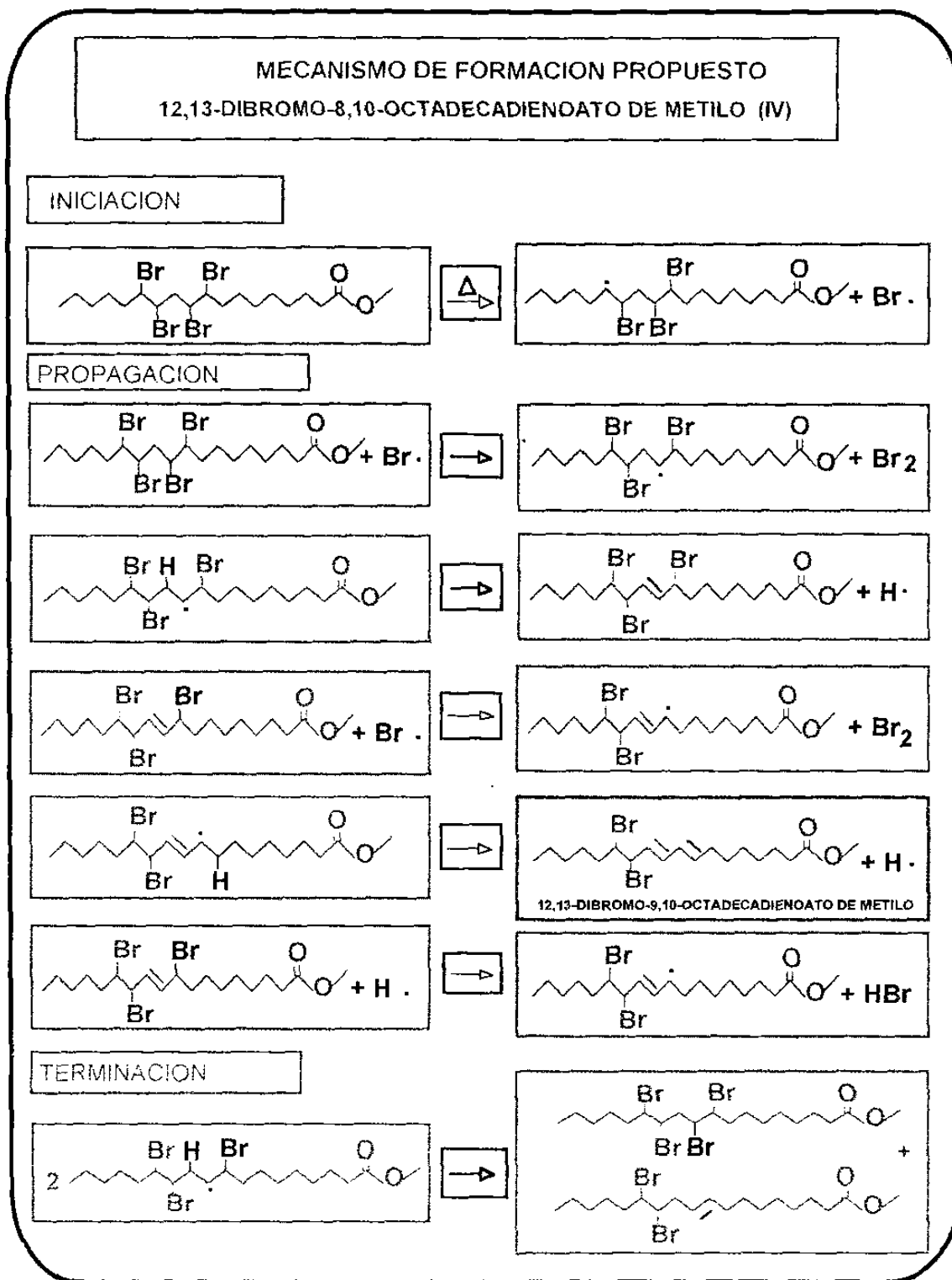
ESQUEMA 7.17



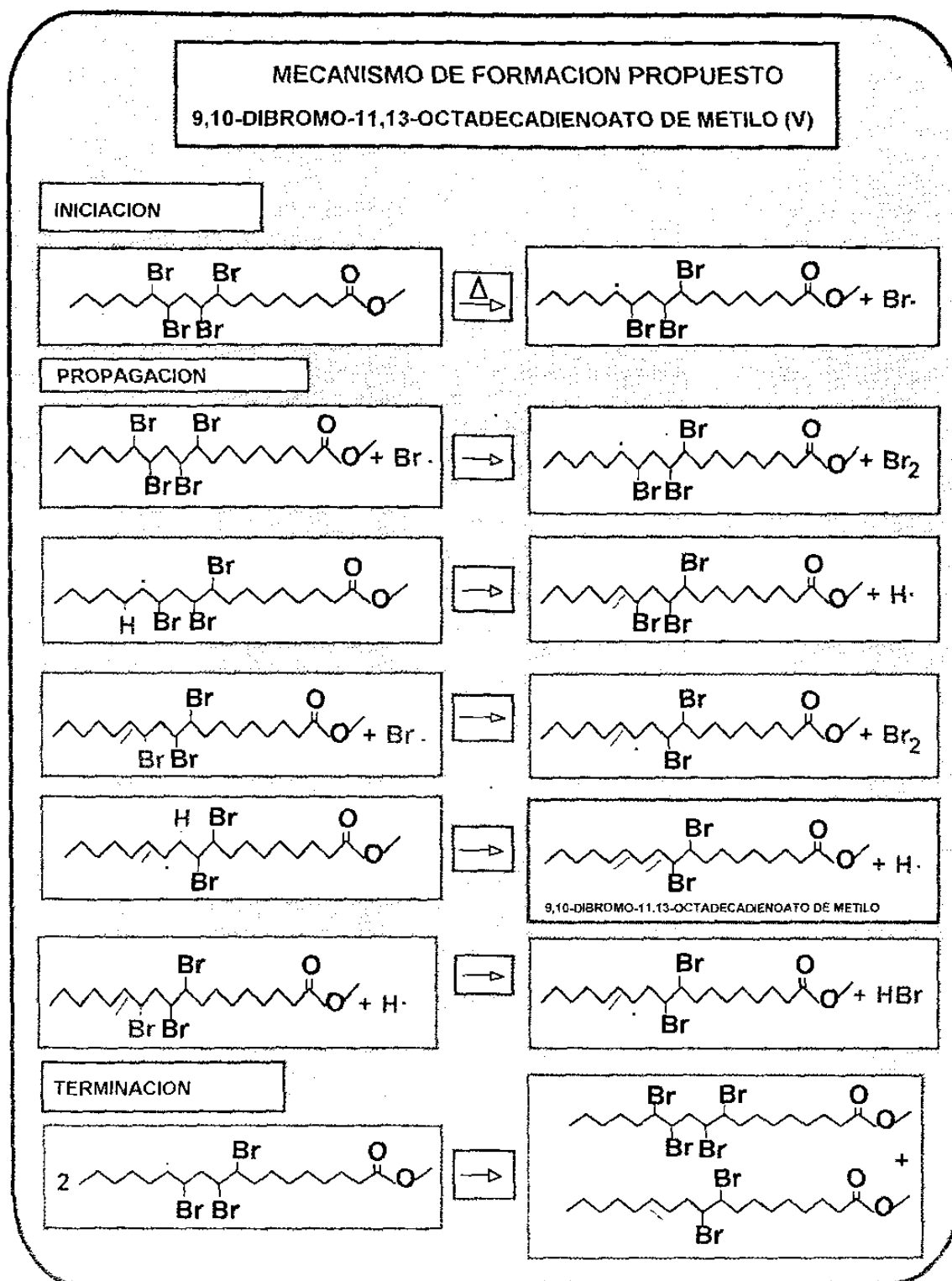
ESQUEMA 7.18



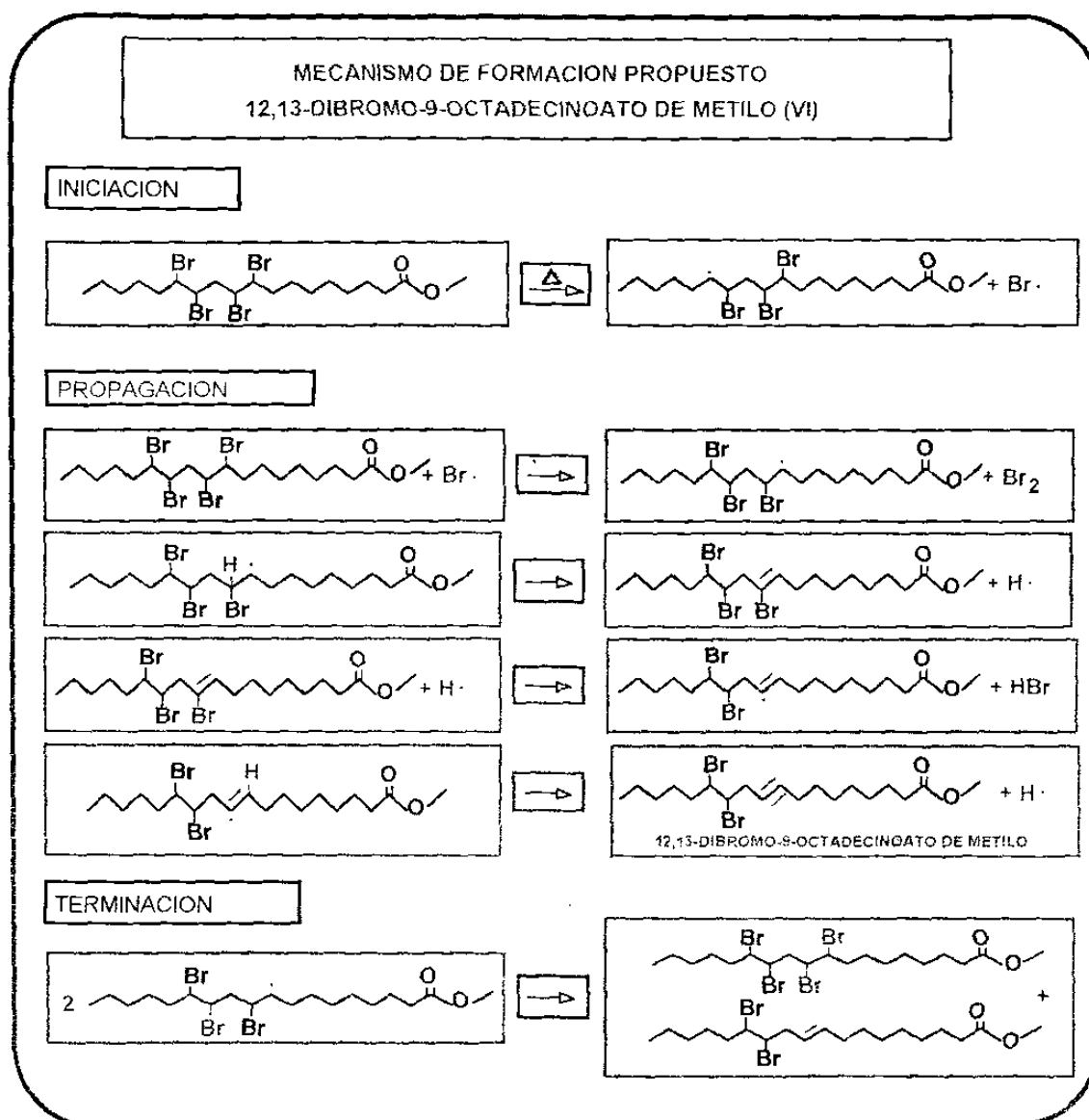
ESQUEMA 7.19



ESQUEMA 7.20



ESQUEMA 7.21

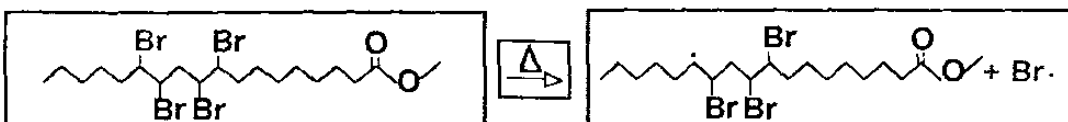


ESQUEMA 7.2.

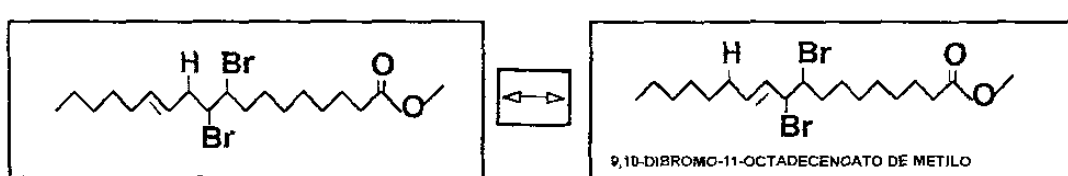
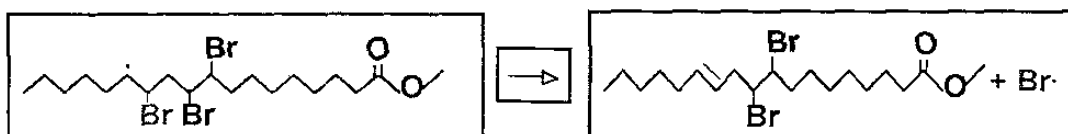
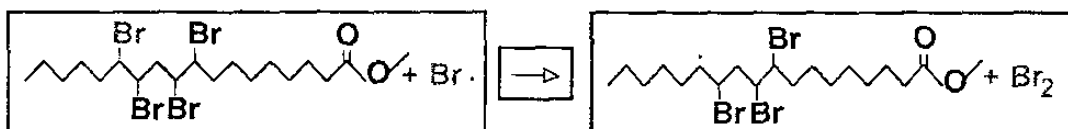
MECANISMO DE FORMACION PROPUESTO

9,10-DIBROMO-11-OCTADECENOATO DE METILO (VII)

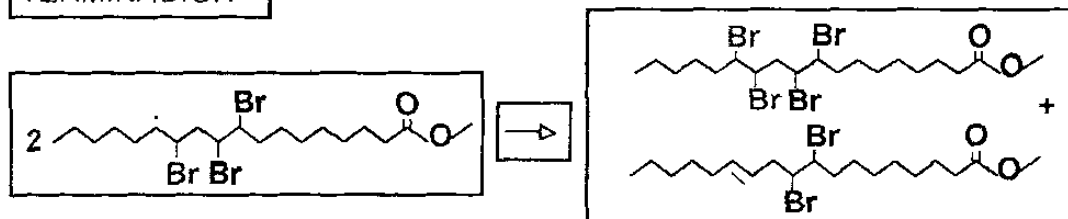
INICIACION



PROPAGACION



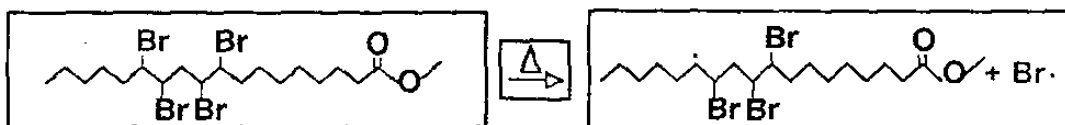
TERMINACION



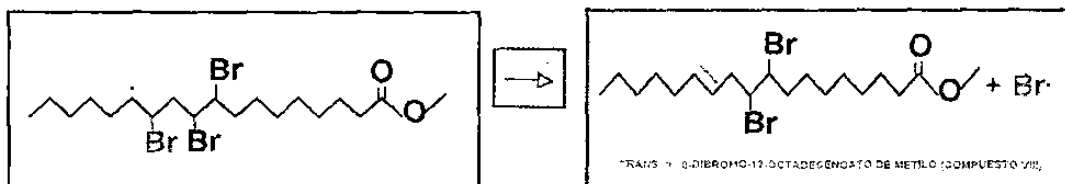
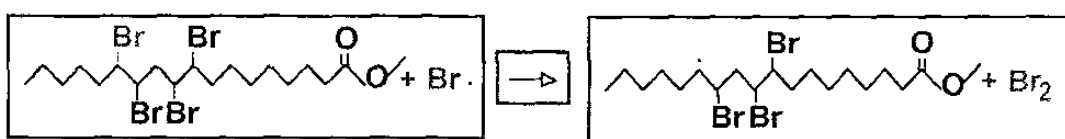
ESQUEMA 7.23

MECANISMO DE FORMACION PROPUESTO
 TRANS- 9,10-DIBROMO-12-OCTADECENOATO DE METILO (VIII)

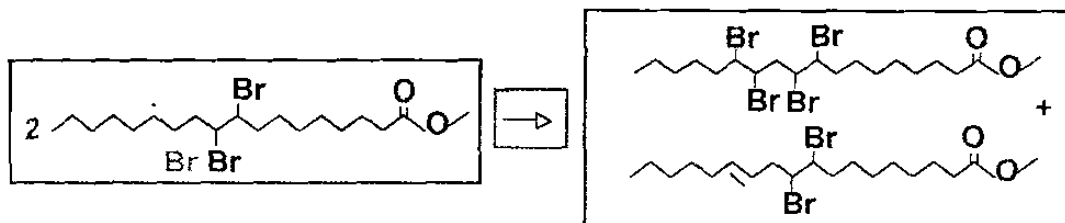
INICIACION



PROPAGACION



TERMINACION



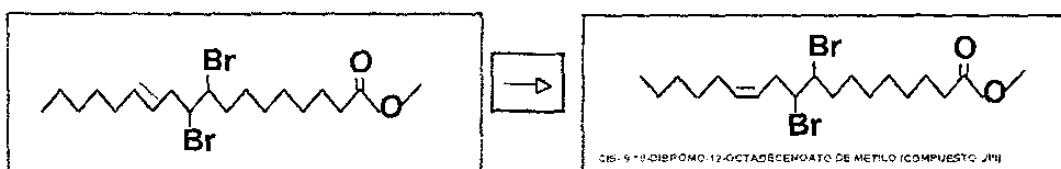
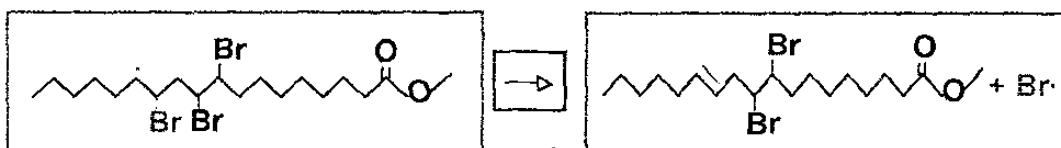
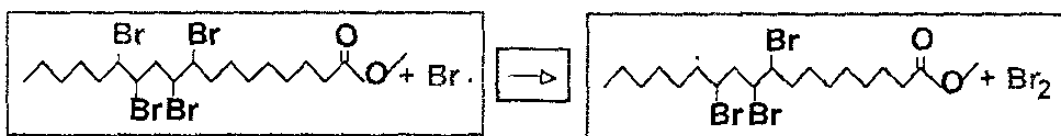
ESQUEMA 7.24

MECANISMO DE FORMACION PROPUESTO
 CIS-9,10-DIBROMO-12-OCTADECENOATO DE METILO (IX)

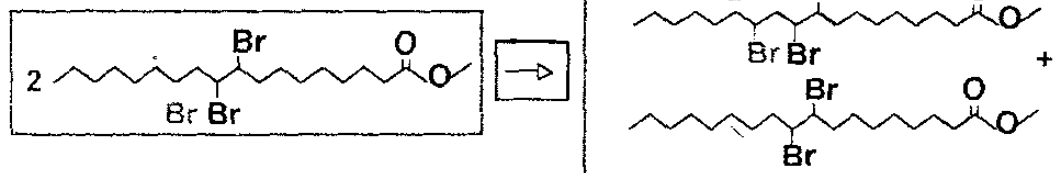
INICIACION



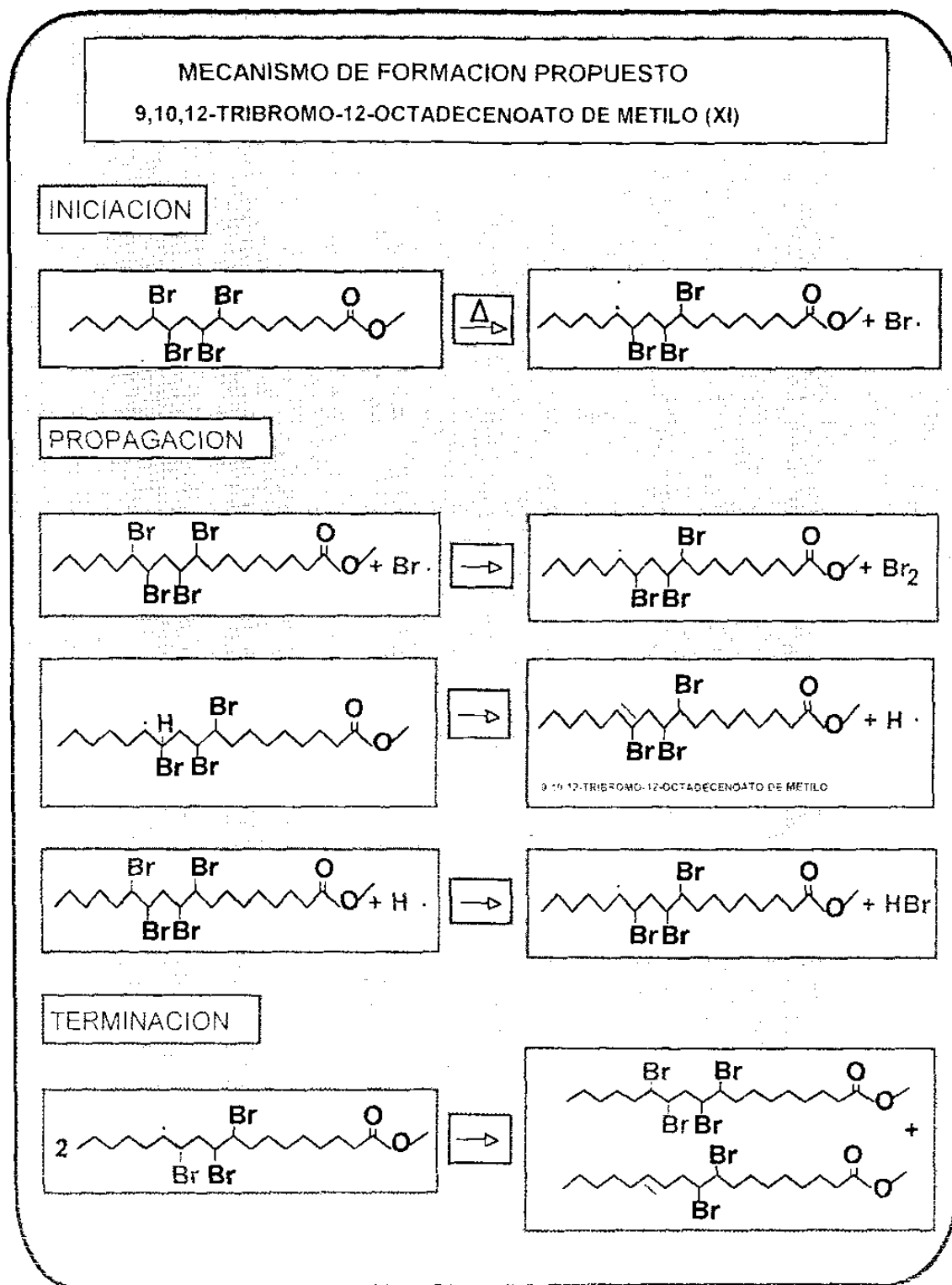
PROPAGACION



TERMINACION



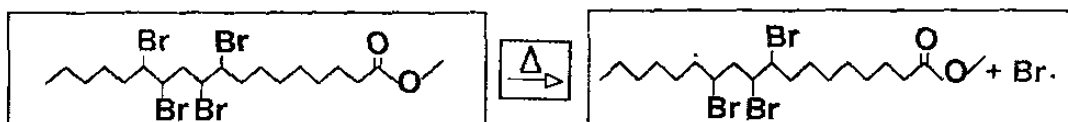
ESQUEMA 7.25



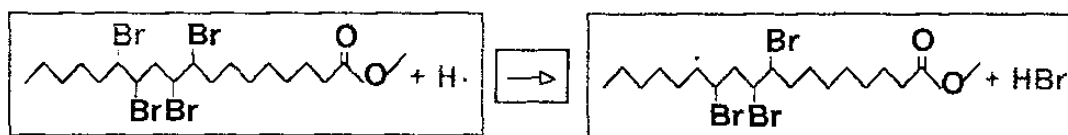
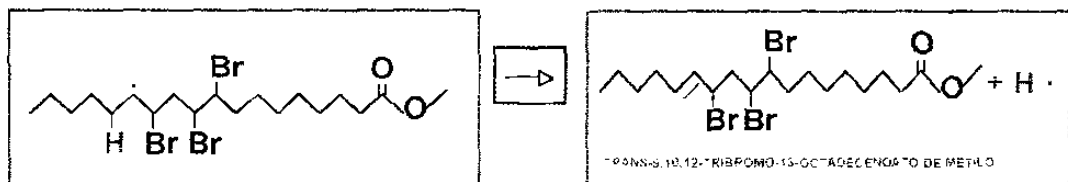
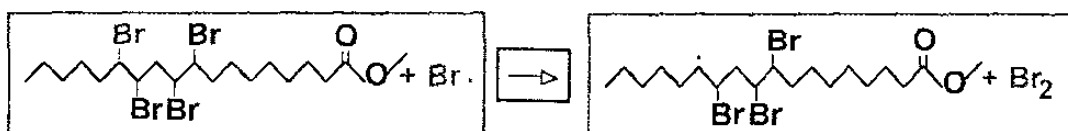
ESQUEMA 7.26

MECANISMO DE FORMACION PROPUESTO
 TRANS-9,10,12-TRIBROMO-13-OCTADECENOATO DE METILO (XII)

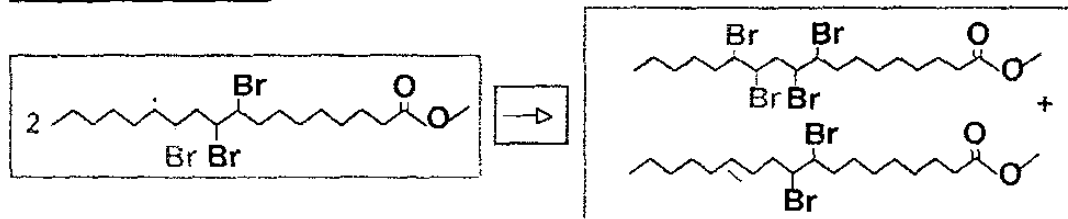
INICIACION



PROPAGACION



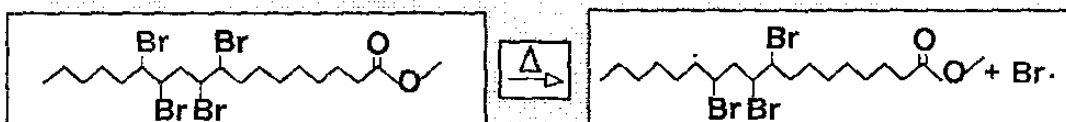
TERMINACION



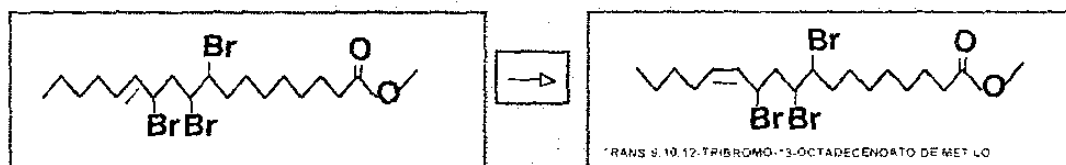
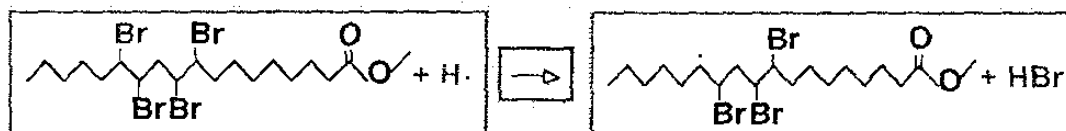
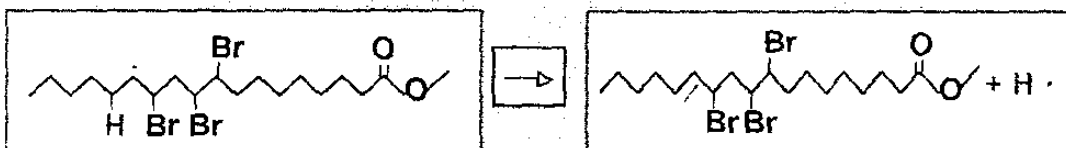
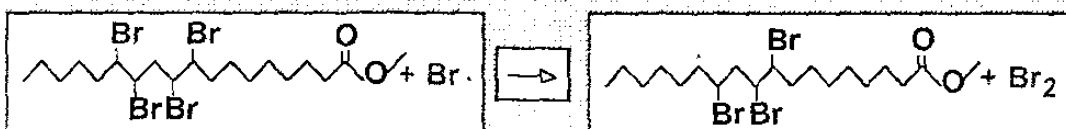
ESQUEMA 7.27

MECANISMO DE FORMACION PROPUESTO
 CIS-9,10,12-TRIBROMO-13-OCTADECENOATO DE METILO (XIII)

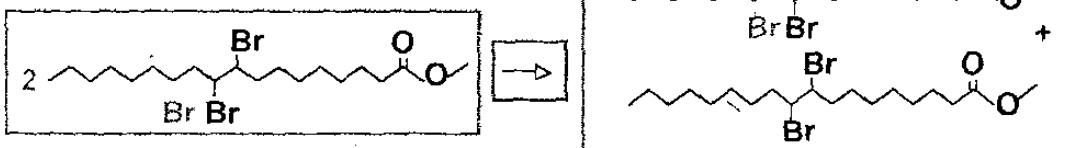
INICIACION



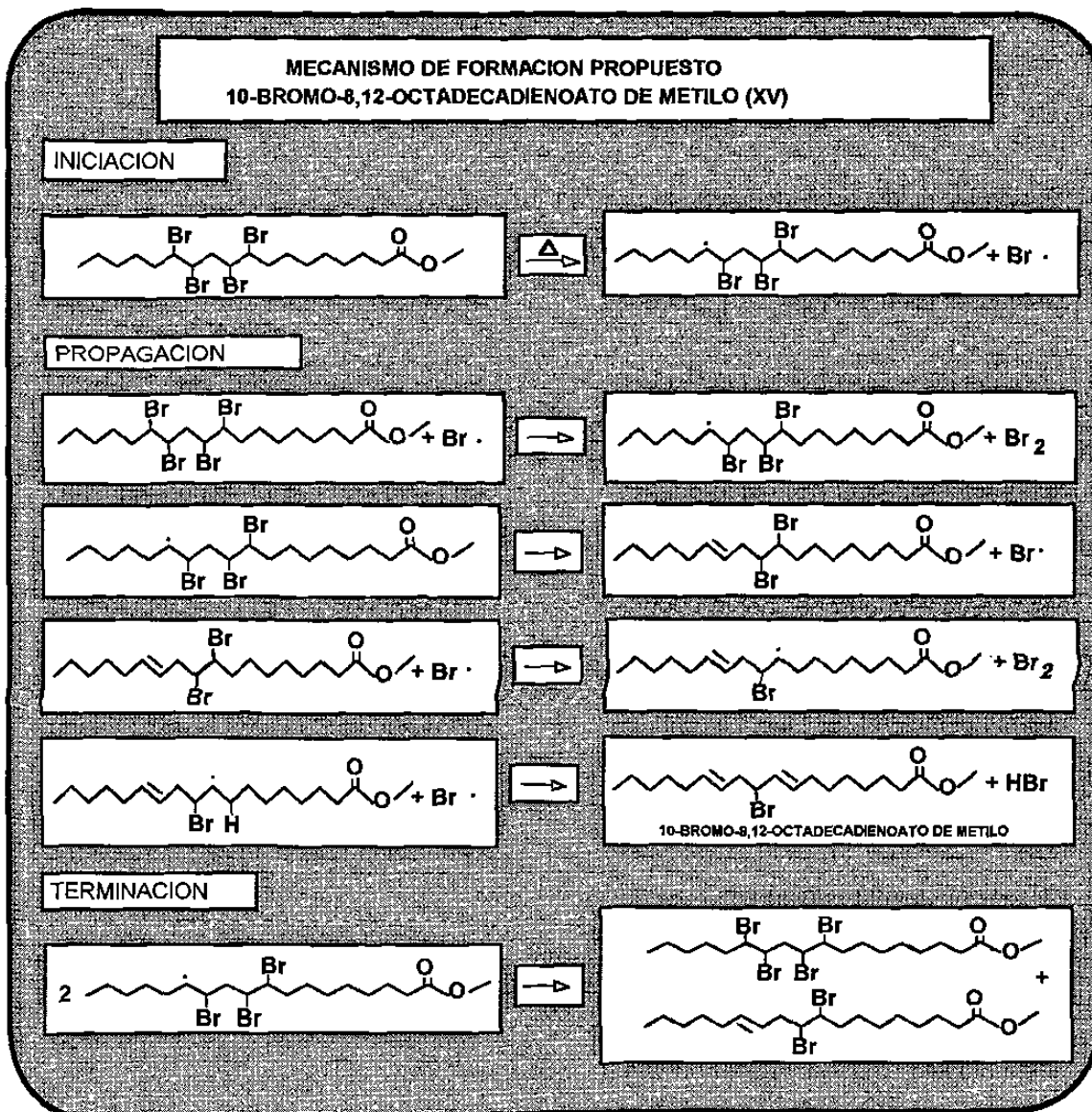
PROPAGACION



TERMINACION



ESQUEMA 7.28

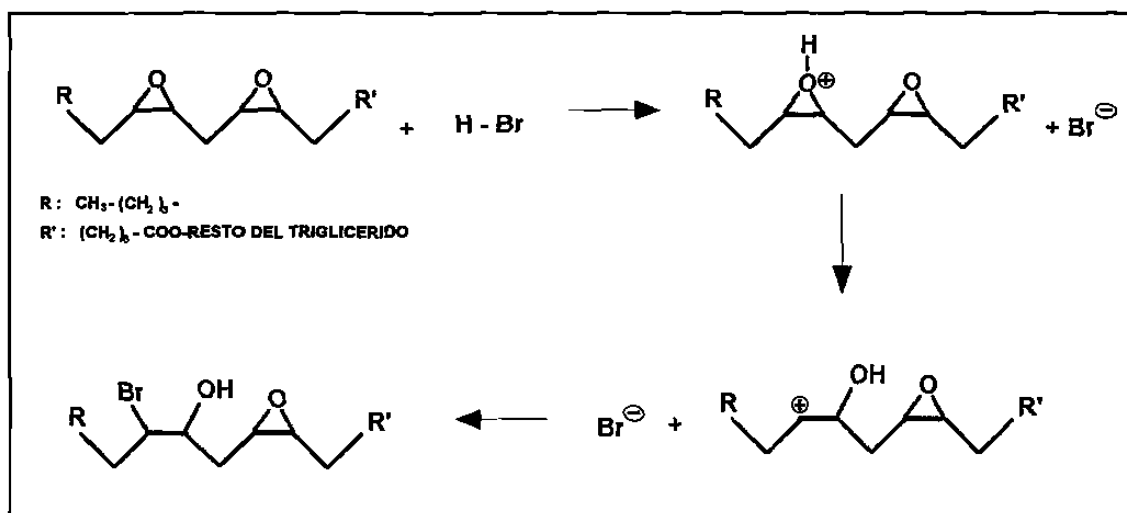


II. 4. ESTABILIZACION DE AB MEDIANTE EL USO DE ACEITE EPOXIDADO DE SOYA

En los esquemas 7.29 y 7.30 se presentan los mecanismos de sustitución nucleófila unimolecular (S_N1) que explican la acción del aceite epoxidado de soya como aditivo estabilizador de los ABs.

Como se muestra en los mecanismos de los esquemas 7.29 y 7.30 existen dos caminos por los cuales el aceite epoxidado de soya puede estabilizar los ABs; el primero reaccionando con el bromuro de hidrógeno generado a partir de las reacciones de deshidrobromación y el segundo, reaccionando con los derivados que contienen bromos alílicos. Los productos de la reacción son bromohidrinas y éteres de alto peso molecular que son especies mucho menos reactivas que el bromuro de hidrógeno y que los derivados bromados con bromos alílicos.

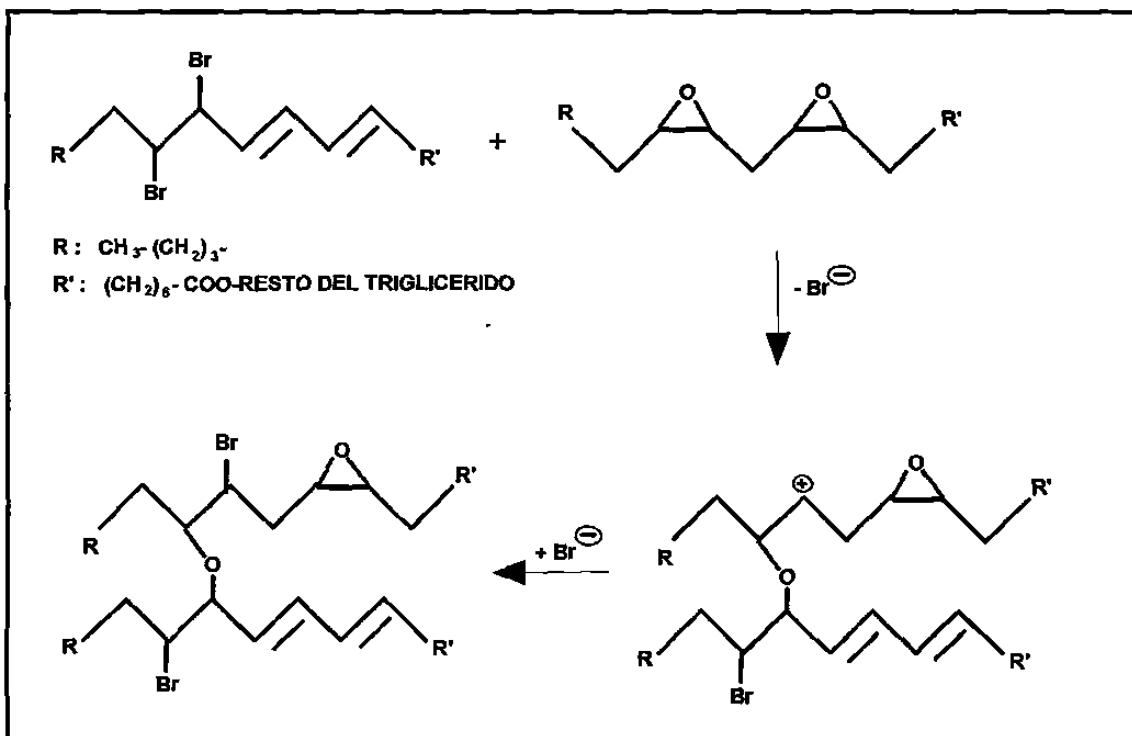
Como ya se ha mencionado con anterioridad los compuestos con bromos alílicos, altamente reactivos, seguirían reaccionando por deshidrobromación para formar compuestos con alto índice de insaturaciones, los cuales debido al mismo bromuro de hidrógeno que proporciona cierta acidez al AB, podrían polimerizarse.



MECANISMO DE SUSTITUCION NUCLEOFILA

REACCION ENTRE EL ACEITE EPOXIDADO DE SOYA Y BROMURO DE HIDROGENO

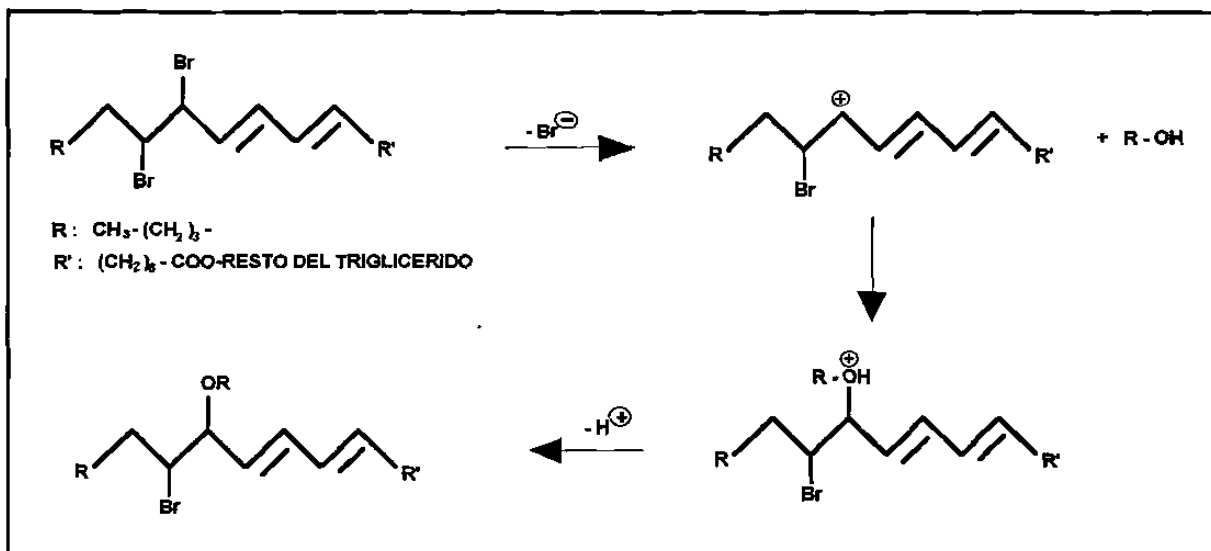
ESQUEMA 7.29



MECANISMO DE SUSTITUCION NUCLEOFILA REACCION ENTRE EL ACEITE EPOXIDADO DE SOYA Y DERIVADOS CONTENIENDO BROMOS VINILICOS
ESQUEMA 7.30

II. 5. ESTABILIZACION DE AB MEDIANTE EL USO DE SOLVENTES COMO MEDIO DE REACCION

Con respecto a lo reportado en el capítulo V, acerca de la estabilización del color de ABs preparados en presencia de solvente, esto se explica si como ha sido propuesto durante la reacción de bromación se forman especies con bromos alílicos, estos serían sustituidos por grupos alcoxi fácilmente lo que evitaría la posterior deshidrobromación, esto ha sido reportado en estudios de estabilización de PVC²⁰ con etanol acuoso. En el **esquema 7.31** se muestra el mecanismo propuesto de la reacción entre un alcohol y uno de los derivados detectados en los ABs. Los éteres también pueden sustituir a los bromos alílicos, sin embargo de acuerdo a los resultados de densidad (valores altos) y de color de los ABs mediante el uso de éteres como es de esperarse (por ser un solvente menos polar) que estos tienen menor reactividad ante esta reacción de sustitución nucleófila.



REACCION ENTRE ALCOHOL Y UN DERIVADO CONTENIENDO BROMO VINILICO
ESQUEMA 7.31

En esta reacción entre derivados con bromos alílicos y alcoholes también existe desprendimiento de bromuro de hidrógeno, sin embargo esto no afectó la estabilidad del color del AB en mucho tiempo (ver **tabla No. 5.14**), lo que quiere decir, al igual que toda la evidencia acumulada, que no son las primeras reacciones de deshidrobromación o en este caso de sustitución de bromos alílicos por grupos alcoxi, las causantes de la degradación de los ABs, el problema es que ocurran subsecuentes reacciones de deshidrobromación, estas sí producirían los polienos conjugados y por lo tanto problemas con el color del AB.

II. 6. EFECTO DEL PEROXIDO DE HIDROGENO

Como ya se ha descrito la acción del peróxido de hidrógeno es eliminar el bromuro de hidrógeno transformándolo en bromo y generando agua. Este bromo puede seguir reaccionando por adición elctrocófila on los dobles enlaces olefínicos presentes. En la sección anterior ya se explicó la importancia de eliminar el bromuro del medio de reacción.

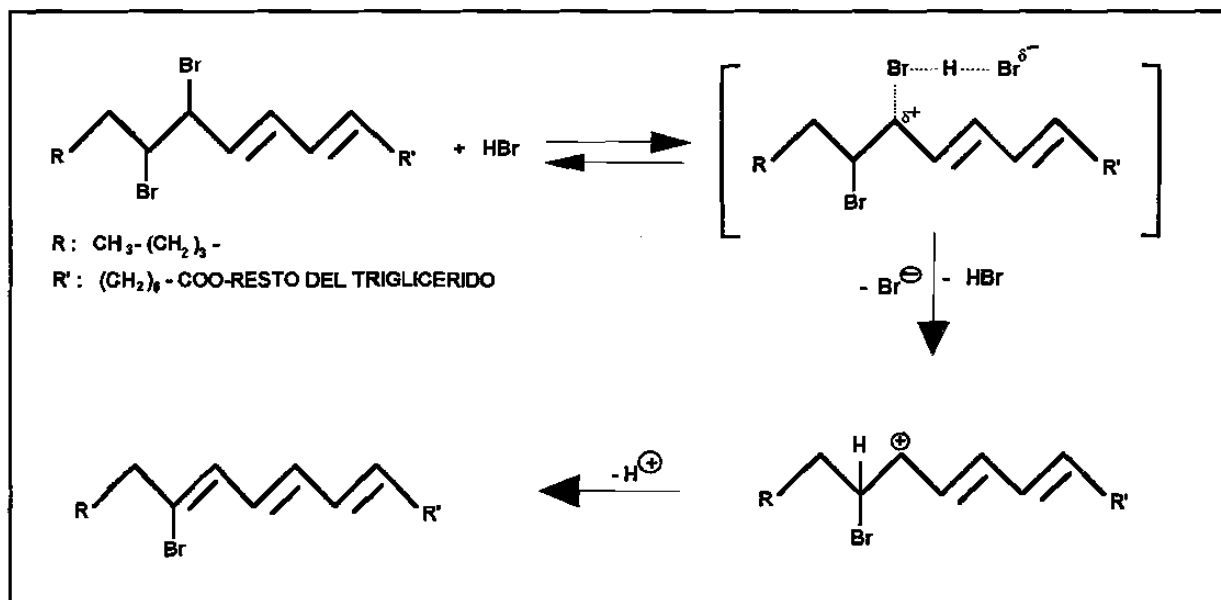
La acción decolorante del peróxido de hidrógeno debe ser un proceso oxidativo de los polienos conjugados que provocan el color de los ABs. Se han reportado estudios²⁰ donde se ha encontrado que esto mismo sucede cuando se someten polienos coloreados del PVC a un proceso de blanqueo oxidativo, se ha medido la velocidad de desaparición de polienos de 5 a 11 dobles enlaces y se observó que la velocidad de desaparición es directamente proporcional al número de dobles enlaces.

II. 7. EFECTO CATALITICO DEL BROMURO DE HIDROGENO SOBRE REACCIONES DE DESHIDROBROMACION

La reportado en este capítulo indica que mientras el bromuro de hidrógeno sea eliminado o neutralizado conforme se genere el AB conservará estable su color, en el momento que las especies estabilizantes se consuman por la cantidad de bromuro de hidrógeno que se ha generado empieza a oscurecerse el producto porque el bromuro de hidrógeno debe actuar como agente catalizador de la reacción de deshidrobromación, solo así se explicarían los hechos observados en este estudio.

Como lo indicó Bellucci los compuestos dibromados como el dibromoestilbena que no contienen dobles enlaces olefínicos no presentan la acción catalítica hacia la deshidrobromación, pero como lo indican los extensos estudios sobre degradación térmica de PVC en compuestos polihalogenados donde existe posibilidad de la presencia de dobles enlaces, si hay un efecto catalítico del halogenuro de hidrógeno sobre la reacción de deshidrobromación, que según varios estudios²⁰ parece ser que están directamente relacionados entre los halógenos alílicos y el bromuro de hidrógeno.

El mecanismo de la acción catalítica del bromuro de hidrógeno para subsecuentes reacciones de deshidrobromación se muestran en el esquema 7.32.



ACCION CATALITICA DEL BROMURO DE HIDROGENO SOBRE LA REACCION DE
DESHIDROBROMACION

ESQUEMA 7.32

III.- CONCLUSIONES

Se propusieron mecanismos que explican la formación de los compuestos identificados mediante CG-EM.

Durante la adición electrófila de bromo a los AVs se llevan a cabo simultáneamente reacciones de deshidrobromación que siguen un mecanismo E1 y que provocan la formación de los compuestos denominados I, II, III, IV, V, XI, XII, XIII, y XV, estos compuestos no están presentes en el OMB ni en el LMB en cantidades que puedan ser detectados por RMN ^1H y ^{13}C .

La reacción de bromación entre el bromo y las cadenas hidrocarbonadas de los triglicéridos derivadas del ácido linoleico es lenta; la causa es la presencia de átomos de bromo atractores de electrones que desestabilizan el posible intermediario ion bromonio, por esta razón la salida de átomos de bromo por deshidrobromación se favorece; ya que involucra un mecanismo con formación de un carbocatión estabilizado por resonancia.

Mediante un mecanismo de degradación térmica por radicales libres se explicó la formación de los compuestos detectados mediante CG-EM en el OMB, LMB y ésteres metílicos de ABs.

La acción como estabilizante del aceite epoxidado de soya pudo ser explicada mediante las reacciones con el bromuro de hidrógeno y los compuestos conteniendo bromos alílicos, las cuales siguen un mecanismo $\text{S}_{\text{N}}1$.

La acción estabilizante de solventes (preferentemente alcoholes), aceite epoxidado y/o peróxido de hidrógeno es evitar que el bromuro de hidrógeno catalice las subsecuentes reacciones de deshidrobromación y sustituir los bromos alílicos que se forman durante las reacciones de deshidrobromación, por grupos funcionales no tan reactivos; todo esto para eliminar la posibilidad de la formación de polienos conjugados. La acción estabilizante no es evitar que ocurran las primeras reacciones de deshidrobromación.

CAPITULO VIII

DESARROLLO DE UN NUEVO METODO DE PREPARACION DE ACEITE BROMADO CON APLICACION INDUSTRIAL

I.- INTRODUCCION

Se desarrolló por medio del estudio de la reacción de bromación de AVs una tecnología a nivel de laboratorio la cual se llevó a nivel industrial, en dicho proceso el AB se obtiene de color amarillo a anaranjado. El proceso no requiere equipo especial ni involucra etapas de filtración, las cuales aumentan el tiempo operacional, esto fue posible al evitar añadir sustancias sólidas en la carga de la reacción (carbón activado y bicarbonato de sodio), las cuales se usaban para mejorar el color del AB obtenido y para eliminar el bromuro de hidrógeno que se genera en el proceso. Se determinó que dichas sustancias sólidas no eran necesarias, si se sometía al producto a un tratamiento con una solución de peróxido de hidrógeno y se aplicaba vacío para eliminar la humedad del producto final.

El peróxido de hidrógeno reacciona con el bromuro de hidrógeno que se desprende al final de la reacción en forma continua durante un período prolongado de tiempo y lo más importante produce un AB de color amarillo que permanece, dependiendo del valor peróxido del producto por alrededor de 3 meses.

Para evitar la degradación por reacciones secundarias del AB, este se estabilizó con aceite epoxidado de soya, de acuerdo a los buenos resultados obtenidos en las pruebas del laboratorio y que fueron presentados en el capítulo V.

Las condiciones experimentales que se aplicaron a nivel industrial surgieron de una combinación de resultados obtenidos de dos procesos de optimación, uno ya descrito en el capítulo III (optimación del método No. 3) y el otro basado en el método Taguchi, el cual se describe en este capítulo.

Se realizaron una serie de reacciones bajo condiciones similares a la actual técnica de fabricación industrial de AB, para determinar las causas de los problemas de reproducibilidad del proceso en la planta, los resultados se muestran en este capítulo.

Se llevaron a cabo varios estudios tendientes a determinar algunos aspectos que en la aplicación industrial eran importantes, estos estudios fueron: (a) efecto de la temperatura de envasado del AB (b) efecto de la luz en el almacenaje del AB en recipientes oscuros, (c) efecto de la temperatura en el VP del AB, (d) efecto de la aplicación de vacío sobre el VP final del producto, (e) efecto de la temperatura

en el color del producto, (f) variabilidad de las propiedades del AB obtenido en la planta industrial, a partir de las primeras 16 reacciones, en las que se uso por primera vez peróxido de hidrógeno, (g) variabilidad y consistencia del proceso, basada en las propiedades del AB obtenido en una campaña reciente de producción, en la cual ya se usa la combinación del peróxido de hidrógeno y el aceite epoxidado de soya.

II.- PARTE EXPERIMENTAL, RESULTADOS Y DESCUSION

II. 1. OPTIMACION DEL METODO DE BROMACION EN AUSENCIA DE SOLVENTE, BICARBONATO DE SODIO Y CARBON ACTIVADO

El procedimiento experimental se describe a continuación: Un matraz bola de 4 bocas de 2 L, se acopló a un agitador mecánico, un condensador (conectado a un matraz conteniendo aceite de maíz que funciona como trampa), un termómetro y un embudo de adición. Se agregó al matraz bola 150 g de AV y la mezcla se agitó (400 RPM) y se enfrió a menos de 15 °C; enseguida a través de un embudo de adición se agrega a la mezcla bromo líquido en un lapso de 1.5 h, manteniendo la temperatura constante. Terminada la adición se continúa agitando durante 5 min. a la misma temperatura, después se agrega a la mezcla de reacción peróxido de hidrógeno al 50 %, se agita la mezcla durante 15 min. y finalmente se aplica 1 h de vacío manteniendo la temperatura constante. Todos los experimentos se llevan a cabo en una campana de extracción.

La descripción del método de optimación Taguchi se describió en el capítulo III. En la **tabla No. 8.1** 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. 8.1
NIVELES DE LOS FACTORES

NIVELES	FACTORES			
	TEMP. DE REACCION (°C)	TEMP. DE TRATAMIENTO (°C)	RELACION EN PESO AV/BROMO	CANTIDAD DE H ₂ O ₂ (50%) (g)
1	25	40	1.55	0.5
2	30	45	1.60	1.0
3	35	50	1.65	2.0

Las respuestas a mejorar fueron: valor peróxido y color ($L^* - a^* - b^*$), manejándose como un coeficiente de deseabilidad. El diseño experimental Taguchi seleccionado fue el $L_9(3)^4$, éste se muestra en la **tabla No. 8.3**. En el **tabla No. 8.2** se presentan los límites seleccionados para el VP y el color, 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.

TABLA No. 8.2

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

NIVEL	VALOR PEROXIDO	COLOR	INDICE
MAS DESEABLE	5	70	1
INTERMEDIO	12.9	40	0.5
MENOS DESEABLE	40	10	0

$$\text{INDICE VALOR PEROXIDO} = 1.3414 - 0.0666 \text{ VALOR PEROXIDO} \quad (1)$$

$$\text{INDICE COLOR} = -0.1667 + 0.0167 \text{ COLOR} \quad (2)$$

TABLA No. 8.3

DISEÑO EXPERIMENTAL $L_9(3)^4$

EXP. No.	TEMP. DE REACCION (°C)	TEMP. DE TRATAMIENTO (°C)	RELACION EN PESO (AV/BROMO)	CANTIDAD DE H ₂ O ₂ (50%) (% EN PESO BASE AV)
1 OA	25	40	1.65	0.5
2 OA	25	45	1.8	1.0
3 OA	25	50	1.65	2.0
4 OA	30	40	1.8	2.0
5 OA	30	45	1.65	0.5
6 OA	30	50	1.55	1.0
7 OA	35	40	1.65	1.0
8 OA	35	45	1.55	2.0
9 OA	35	50	1.8	0.5

Se realizaron los experimentos mostrados en la tabla No. 8.3 y los resultados obtenidos se presentan en la tabla No. 8.4. El cálculo del *índice* del valor peróxido y del color se llevó a cabo mediante las ecuaciones (1) y (2).

TABLA No. 8.4
RESULTADOS OBTENIDOS DEL DISEÑO EXPERIMENTAL $L_9(3)^4$

EXP. No.	VP	COLOR $L^* - a^* - b^*$	INDICE VALOR PEROXIDO	INDICE COLOR	PRODUCTO DE LOS INDICES	COEFICIENTE DE Deseabilidad
1 OA	12.0	63.2	0.542	0.889	0.482	0.694
2 OA	9.0	56.8	0.742	0.782	0.580	0.762
3 OA	9.0	53.3	0.742	0.873	0.648	0.805
4 OA	6.2	50.9	0.928	0.682	0.633	0.796
5 OA	6.0	52.3	0.942	0.707	0.666	0.816
6 OA	6.0	51.5	0.942	0.693	0.653	0.808
7 OA	21.0	61.0	0	0.85	0	0
8 OA	15.0	58.1	0.342	0.801	0.274	0.523
9 OA	6.0	45.5	0.942	0.593	0.559	0.747

En la tabla No. 8.5 se presentan los coeficientes de deseabilidad promedio para cada nivel de los factores considerados.

TABLA No. 8.5
COEFICIENTES DE Deseabilidad PROMEDIO POR CADA NIVEL DE CADA FACTOR

NIVELES	COEFICIENTE DE Deseabilidad PROMEDIO			
	TEMP. DE REACCION	TEMP. DE TRATAMIENTO	REL. EN PESO (AV/BROMO)	CANTIDAD DE H ₂ O ₂ (50%) (% EN PESO BASE AV)
1	0.754	0.497	0.675	0.752
2	0.807	0.700	0.768	0.523
3	0.423	0.787	0.540	0.708

De acuerdo a los resultados mostrados en la tabla No. 8.5 las condiciones para llevar a cabo el experimento (10 OA) denominado campeón de papel son: temperatura de reacción, 30 °C (nivel 2); temperatura del tratamiento con peróxido de hidrógeno, 50 °C (nivel 3); relación en peso (AV/bromo), 1.6 (nivel 2); cantidad de peróxido de hidrógeno al 50 %, 0.5 % (nivel 1). Las condiciones del llamado experimento (11 OA) económico son: temperatura de reacción, 35 °C (nivel 3); temperatura del tratamiento con peróxido de hidrógeno, 40 °C (nivel 1); relación en peso (AV/bromo), 1.65 (nivel 3); cantidad de peróxido de hidrógeno al 50 %, 0.5 % (nivel 1). Las demás condiciones se mantuvieron constantes y son las mismas mencionadas anteriormente.

En la tabla No. 8.6 se presentan los resultados obtenidos de los experimentos campeón de papel y económico.

TABLA No. 8.6
RESULTADOS DE LOS EXPERIMENTOS CAMPEON DE PAPEL Y ECONOMICO

EXP. No.	DENSIDAD	VP	AGL (%)	H ₂ O %	INDICE DE YODO	TURBIDEZ	COLOR L* - a* - b*	INDICE VP	INDICE COLOR	COEFICIENTE DE DESEABILIDAD
10 OA	1.3261	6.0	0.36	0.02	4.5	PASA PRUEBA	57.9	0.942	0.800	0.868
11 OA	1.3208	4.0	0.23	0.02	6.6	PASA PRUEBA	43.4	0.1	0.657	0.746

Debido al buen resultado de coeficiente de deseabilidad del experimento 10 OM se decidió pasar las condiciones usadas en el mismo para ser aplicadas en las planta de fabricación.

II. 2. EFECTO DE LA LUZ Y LA TEMPERATURA EN ALMACENAMIENTO DE AB

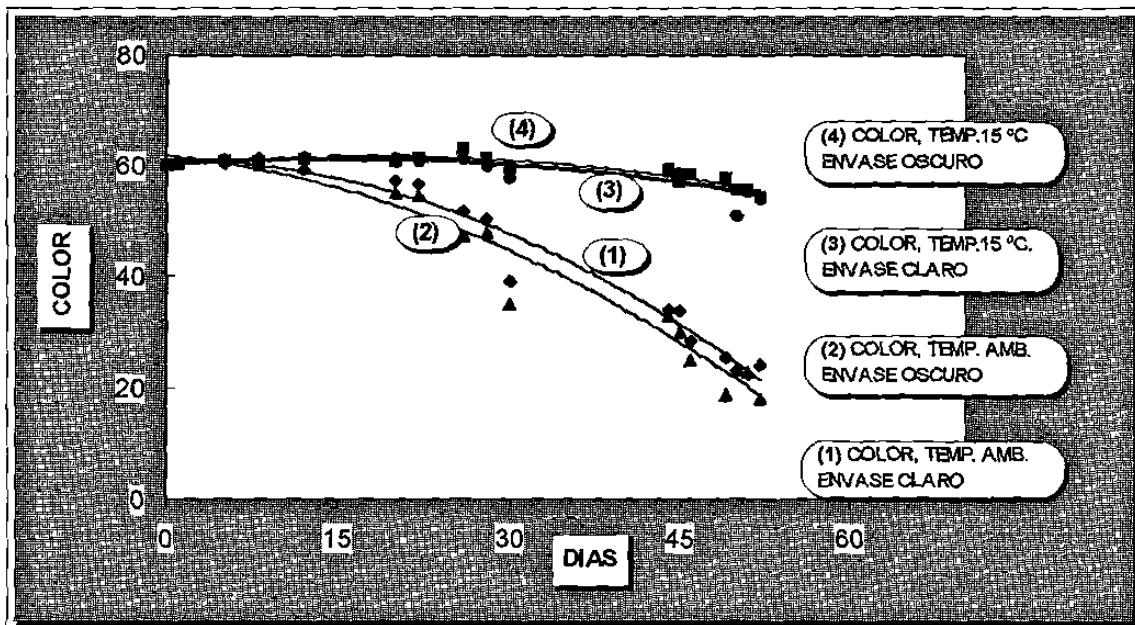
El producto obtenido a partir de la segunda reacción llevada a cabo en la planta de fabricación, identificada como reacción No. 18, se almacenó en 4 porrones (2 oscuros y dos claros) de 20 L. El producto fue almacenado a temperatura ambiente (20 a 25 °C) y a baja temperatura (5 a 10 °C). Posteriormente se muestrearon los productos y se les determinó su color y VP. En la **tabla No. 8.7** se presentan los resultados obtenidos y en la **figura No. 8.1** se presenta en forma gráfica la variación del color

Como se puede ver a partir de los datos presentados en la **tabla No. 8.7** y en la **figura No. 8.1** almacenando el producto (con un valor de color inicial alto) a baja temperatura se logra mantener estable el color del mismo durante un tiempo prolongado, después de alrededor de 2 meses todavía permanece amarillo el color del AB. No se encontró ventaja en almacenar el producto en envases oscuros con respecto a los claros.

A temperatura ambiente debido al valor inicial alto de VP, el AB permaneció de color claro, alrededor de 50 días. El VP como ya se ha mencionado baja con el transcurso del tiempo; lo importante es que después de alcanzar el valor de 5 (valor arbitrario asignado como especificación del VP al AB en la empresa H&R) todavía permanece estable el color del producto durante un período de tiempo considerable.

TABLA No. 8.7
VARIACION DE VP Y COLOR

DÍAS TRANSCURRIDOS	TEMPERATURA AMBIENTE				TEMPERATURA 5 - 10 °C			
	ENVASE CLARO		ENVASE OSCURO		ENVASE CLARO		ENVASE OSCURO	
	VP	COLOR	VP	COLOR	VP	COLOR	VP	COLOR
0	16	60.1	16	60.1	16	60.1	16	60.1
1	15.2	60.4	15.3	60.5	15.6	60.6	15.5	60.2
5	9.1	60.4	10.4	61.1	11.7	61.0	11.5	60.8
8	8.1	61.4	9.2	60.3	10.5	60.8	10.4	60.8
12	8.0	59.3	8.3	59.4	9.1	61.4	9.2	60.9
20	6.7	57.4	5.6	55.1	7.3	61.4	7.5	61.0
22	6.5	56.8	5.3	54.6	6.8	60.9	6.7	60.8
26	6.4	53	5.1	50.9	7.1	61.0	7.0	61.5
28	5.9	51.5	5	47.3	6.3	61.1	6.4	62.0
30	5.2	50.3	4.9	47.9	6.5	59.9	6.2	61.3
44	5.3	39.1	3.3	35	4.9	57.5	4.9	59.6
45	4.6	33.9	3.9	32.7	4.9	58.9	5	59.2
46	4.6	33.7	3.6	29.9	4.8	58.6	4.9	57.1
49	4.5	28.5	3.9	24.8	4.8	58.4	4.5	58.3
50	4.5	25.1	3	18.7	4.8	57.2	4.6	57.6
51	4.6	23.1	2.8	23.1	4.9	50.8	4.6	55.3
52	3.8	22.4	2.7	22.6	4.9	55.1	4.7	55.5
53	4.3	23.8	2.5	18.1	4.8	53.8	4.6	54.3
54	3.7	18.1	3.6	14.1	4.8	52.9	4.6	52.5
55	3.8	15.1	3.3	14.9	4.6	49.2	4.6	53.5
56	2.8	14	3	9.4	4.5	53.6	4.6	53
57	3.8	6.8	2.4	8	4.5	48.4	4.8	51.2
58	3.6	6.6	2.6	8.3	4.4	51.9	4	52.6
62	2.7	4.3	2.1	5.1	3.3	50.3	4.3	51.3
63	3.4	1.5	2.2	1.4	3.7	46.4	4	47.6



VARIACION DE COLOR CON RESPECTO AL TIEMPO
(PRODUCTO DE LA REACCION No. 18)

FIGURA No. 8.1

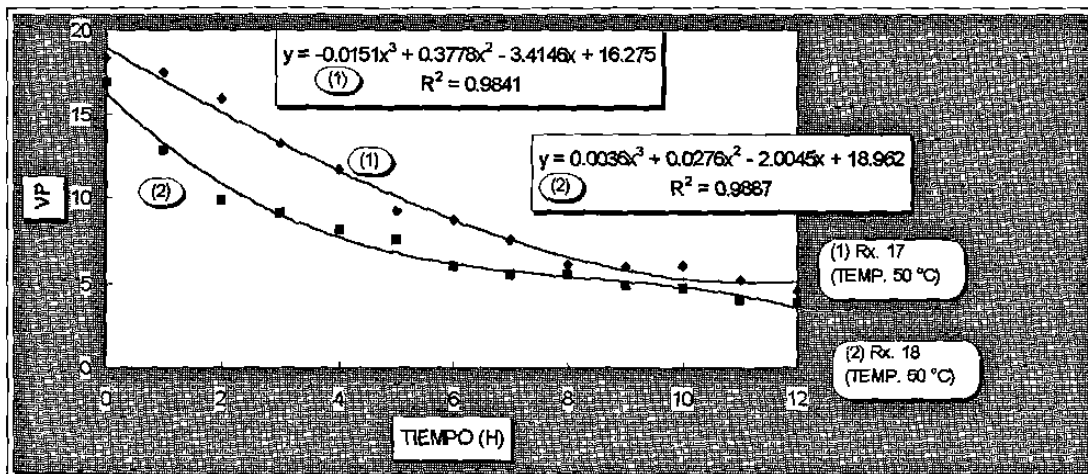
II. 3. EFECTO DEL CALENTAMIENTO DEL AB SOBRE EL VALOR PEROXIDO

Como se mencionó en la sección II. 2. de este capítulo, el VP tiene como especificación un valor de 5, por lo que es necesario tener condiciones que se puedan usar para disminuir el VP si en un determinado momento se requiere fabricar un producto y venderlo inmediatamente. Para determinar con que velocidad baja el VP de un AB calentado a 50 °C, se llevo a cabo el presente estudio. En la tabla No. 8.8 se presentan los resultados obtenidos al someter a calentamiento 2 muestras provenientes de las reacciones No. 17 y No. 18 (primeras 2 reacciones usando nueva técnica de fabricación de AB).

Los resultados obtenidos revelan que ABs con VP iniciales altos, si se les somete calentamiento (50 °C) se logra disminuir su VP hasta niveles conforme a especificaciones, en un tiempo entre 9 y 12 h. A partir de las ecuaciones mostradas en la figura No. 8.2 se puede estimar el tiempo requerido de calentamiento para obtener un VP requerido.

TABLA No. 8.8
VARIACION DEL VP DE MUESTRAS DE
REACCIONES 17 Y 18 A 50 °C

TIEMPO (H)	Rx. 17 VP	Rx. 18 VP
0	18.3	16.9
1	17.5	12.8
2	15.9	9.8
3	13.2	9.1
4	11.7	8.2
5	9.2	7.5
6	8.7	6
7	7.5	5.5
8	6.1	5.5
9	6	4.9
10	6	4.7
11	5.2	4
12	4.6	3.9



VARIACION DEL VP CON EL TIEMPO DE CALENTAMIENTO

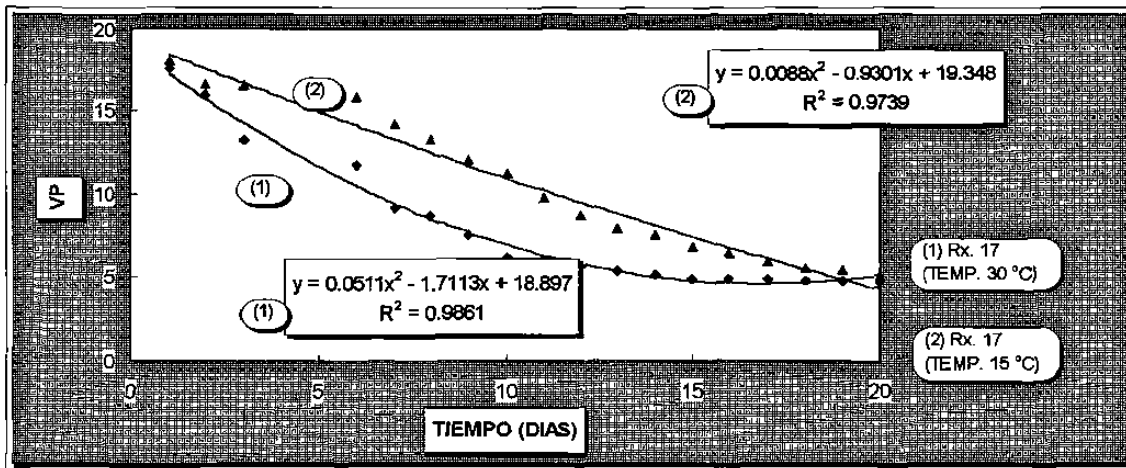
FIGURA No. 8.2

II. 4. VARIACION DEL VALOR PEROXIDO A TEMPERATURA AMBIENTE

Se mantuvieron 4 muestras de las reacciones No. 17 y No. 18 a una temperatura controlada de 15 °C y 30 °C y se les determinó el correspondiente VP hasta que las 4 muestras alcanzaran el nivel de 5, en la tabla No. 8.9 se presentan los resultados obtenidos. En las figuras No. 8.3 y 8.4 se presenta en forma gráfica la variación del VP, así como las ecuaciones que más se ajustan a las gráficas correspondientes.

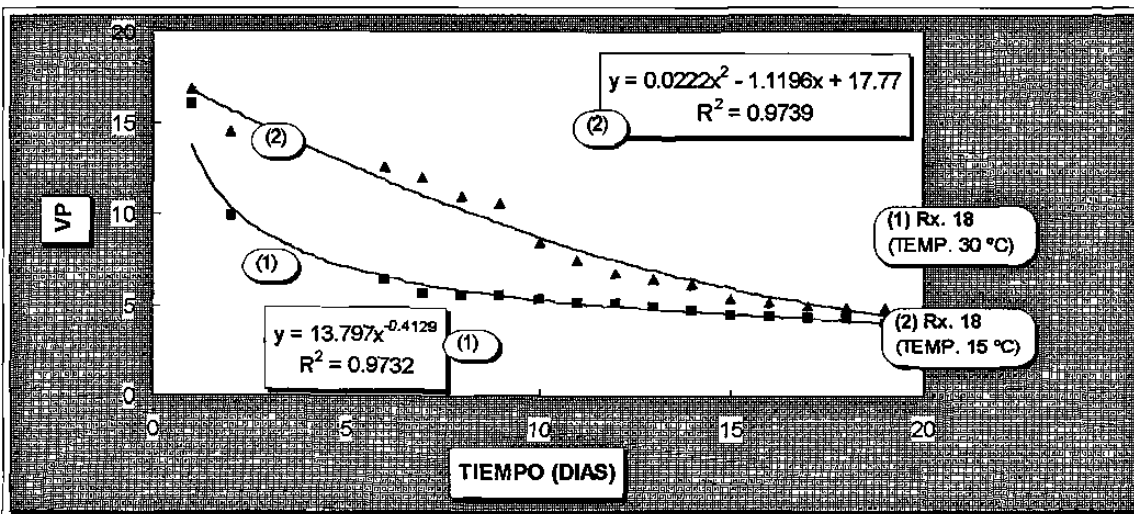
TABLA No. 8.9
VARIACION DEL VP DE MUESTRAS DE
REACCIONES 17 Y 18 A 30 °C

TIEMPO (DÍAS)	TEMPERATURA 30 °C		TEMPERATURA 15 °C	
	Rx. 17	Rx. 18	Rx. 17	Rx. 18
	VP	VP	VP	VP
0	18.3	16.9	18.3	16.9
1	17.5	16	18	17
2	15.9	9.9	16.6	14.5
3	13.2	7.7	16.5	14.4
6	11.7	6.4	15.8	12.6
7	9.2	5.7	14.2	12
8	8.7	5.6	13.2	11
9	7.5	5.6	12	10.6
10	6.1	5.4	11.2	8.5
11	6	5.2	9	7.5
12	6	5.1	8.7	6.8
13	5.6	5	7.9	6.5
14	5.3	4.7	7.5	6.2
15	5.1	4.5	6.8	5.4
16	4.9	4.4	6.4	5.2
17	4.9	4.3	5.9	5
18	4.8	4.3	5.5	4.9
19	4.8	4.1	5.4	4.9
20	4.7	4.1	5	4.8



VARIACION DEL VP DE UNA MUESTRA DE LA REACCION No. 17
A DOS DIFERENTES TEMPERATURAS

FIGURA No. 8.3



VARIACION DEL VP DE UNA MUESTRA DE LA REACCION No. 18
A DOS DIFERENTES TEMPERATURAS

FIGURA No. 8.4

El VP de las muestras analizadas disminuye a niveles conforme a especificaciones a 30 °C entre 13 a 16 días y a 15 °C entre 17 a 20 días.

II. 5. VARIACION DEL COLOR A VARIAS TEMPERATURAS

Se mantuvieron 4 muestras de las reacciones No. 17 y No. 18 a temperaturas controladas de 15 °C y 30 °C y se les determinó el correspondiente color durante el transcurso del tiempo. En la **tabla No. 8.9** se presentan los resultados obtenidos para la muestra de la reacción No. 17 y en la **figura No. 8.10** se presenta en forma gráfica la variación de color de las muestras de la reacción No. 18.

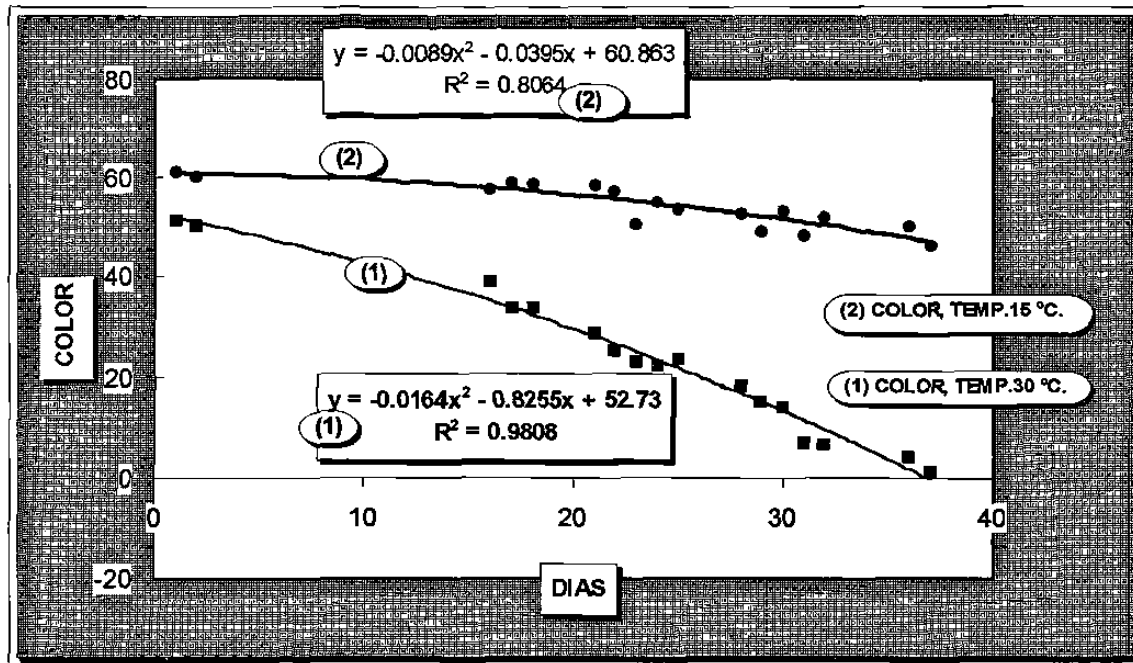
TABLA No. 8.10
VARIACION DEL COLOR DE LAS MUESTRAS
DE LA REACCION No. 17 A 15 °C Y 30 °C

DIAS	15 oC	30 oC
1	61.2	60
2	60.2	58.4
3	60.7	56.7
4	61	56.5
7	60.5	52.5
8	61.3	44.5
9	60.2	36
10	60	29.5
11	60.2	28.7

Se confirmó que manteniendo almacenados ABs a baja temperatura se logra mantener estable el color de los mismos. En la muestra de la reacción No. 17 el color amarillo del producto permaneció inalterable durante 11 días, como se muestra en la **tabla No. 8.10**. En la muestra de la reacción No. 18 mantenida a 15 °C, que se analizó por un período de tiempo más largo, se observó la permanencia del color amarillo por alrededor de 40 días.

II. 6. EFECTO DEL CALENTAMIENTO Y VACIO SOBRE EL COLOR Y VALOR PEROXIDO DE ABs

Para determinar bajo que condiciones es recomendado disminuir VP de ABs se sometieron a calentamiento a 50 °C sin vacío, dos muestras de la reacción No. 18 con VP iniciales diferentes, otra muestra con VP inicial de 9.4 fue sometida al mismo tratamiento pero aplicando vacío (1 mbar). En la **tabla No. 8.11** se presentan los resultados obtenidos y en la **figura No. 8.6** se muestran los resultados en forma gráfica.



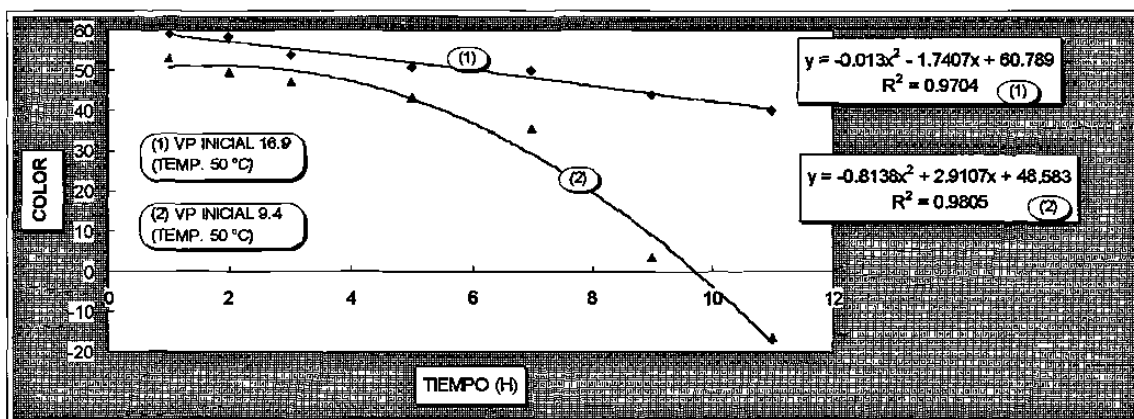
VARIACION DEL COLOR DE LAS MUESTRAS
 DE LA REACCION No. 18 A 15 °C Y 30 °C

FIGURA No. 8.5

TABLA No. 8.11

VARIACION DE COLOR Y VP DE LA REACCION No. 18 A 50 °C CON Y SIN VACIO

TIEMPO (h)	SIN VACIO				CON VACIO	
	VP INICIAL 16.9	VP INICIAL 9.4	VP INICIAL 9.4	VP INICIAL 9.4	COLOR	VP
	COLOR	VP	COLOR	VP	COLOR	VP
0	60.1	16.9	57.5	9.4	57.5	9.4
1	59.1	12.8	53	8.6	54.3	8.8
2	58.6	9.8	49.5	8.5	45	8.5
3	53.8	9.1	47.2	8.1	40.5	8.4
5	50.7	7.5	43	7.2	28.4	7
7	49.8	5.5	35	6	20.1	6.2
9	43.8	4.9	3.4	5	9.4	5.6
11	39.8	4	-16.4	4.3	1	4.8



VARIACION DE COLOR DE UNA MUESTRA DE LA REACCION No. 18 CON EL TIEMPO, EN FUNCIÓN DEL VP INICIAL (TEMPERATURA 50 °C)

FIGURA No. 8.6

Los resultados presentados indican que para el caso de la disminución del VP no hay influencia de la aplicación de vacío; en ambos casos, mediante calentamiento con y sin vacío se logró disminuir el VP a niveles de 5, en el mismo lapso de tiempo; lo mismo ocurrió en el caso del color, para el VP inicial bajo no se observó una diferencia significativa. Cuando el VP inicial es elevado aún después de calentar la muestra 11 h el color del AB permanece de un color ámbar claro.

Los mismos resultados mostrados en la tabla No. 8.11 se obtuvieron en la reacción No. 17. En el producto de la reacción No. 17 aplicando vacío el VP inicial de 9.0 bajó en 11 h a 4.5, sin vacío disminuyó, en el mismo lapso de tiempo a 4.4. El color amarillo se tomó oscuro, con y sin vacío, sin diferencias significativas.

II. 7. EVALUACION DE UNA CAMPAÑA DE PRODUCCION DE ACEITE BROMADO

A continuación se describe el procedimiento general que se llevó a cabo en la planta de producción para fabricar AB aplicando la técnica nueva en la que se usó peróxido de hidrógeno.

En un reactor vidriado de 2500 L de capacidad, se cargan 1520 K de AV y 2 g de antiespumante, la mezcla se estabiliza hasta alcanzar una temperatura de 25 °C y se mantiene en agitación, en ese momento se inicia la adición de 930 K de bromo líquido, el cual se dosifica lentamente manteniendo la temperatura constante a 28 °C, la adición se efectúa en 20 h, enseguida se agregan 12.5 g (0.82 % base peso del AV) de solución de peróxido de hidrógeno, después de 5 min. se aplica vacío al sistema hasta alcanzar 40 mbars y se inicia el calentamiento a 40 °C. El vacío se mejora hasta alcanzar 20 mbars, bajo estas condiciones de temperatura y vacío la mezcla se mantiene durante 6 horas en

agitación, al final se saca una muestra del producto y si la humedad es menor de 0.05 % se descargan alrededor de 2450 K de producto, si no se continúa aplicando vacío hasta alcanzar dicha humedad.

Es importante a nivel de producción usar la cantidad indicada de antiespumante, ya que si se agrega una cantidad mayor a la que establece la técnica el AB pudiera adquirir turbidez debido a la cantidad de antiespumante que no se disuelve en el producto.

Siguiendo el procedimiento descrito anteriormente en la segunda campaña de producción de AB, en la que se empleó el peróxido de hidrógeno (en la primer campaña solo se efectuaron las reacciones No. 17 y 18, cuyos productos fueron utilizados para efectuar los estudios descritos en secciones previas) se realizaron 18 reacciones. En las **figuras No. 8.7 a 8.12** (estas figuras se encuentran al final de este capítulo) se presentan las gráficas que muestran la variación de las propiedades características del AB en el transcurso de la campaña de fabricación y en las **figuras No. 8.13 a 8.29** (estas figuras se encuentran al final de este capítulo) se presentan las gráficas donde se correlaciona la variación del color y VP con el transcurso del tiempo de todos los productos obtenidos en esta campaña.

La reacción No. 1 no se consideró en este estudio, debido a que se usó una calidad de bromo distinta a la usada en las otras reacciones. La reacción No. 3 no se tomó en cuenta en la evaluación estadística para ningún parámetro debido a que en esa reacción se usó mayor cantidad de peróxido de hidrógeno que en el resto de las reacciones.

Los resultados estadísticos de los parámetros evaluados mostraron que la variabilidad fue muy alta en los parámetros VP, AGL y humedad; moderada en el índice de yodo; buena en el color y muy buena en la densidad, esto con base al CV que esta reportado para cada parámetro en las **figuras No. 8.7 a 8.12** (estas figuras se encuentran al final de este capítulo). En el caso del color para obtener el resultado reportado de CV se eliminaron los datos de las reacciones No. 2 y 4. En las reacciones No. 2 y No. 4 el tiempo de calentamiento y vacío fue más prolongado que el empleado en las otras reacciones.

La alta y moderada *variabilidad* de las propiedades AGL, humedad e índice de yodo, no es un problema si se considera que ninguno de los datos se acercan a los límites de las especificaciones para estos parámetros. Aunque de todas maneras la variabilidad de resultados muestra falta de reproducibilidad en el proceso.

El problema mayor en esta campaña de producción fue la alta variación del VP, eso provoca que con el transcurso del tiempo, el color del AB tenga mayor variación, como ya se ha demostrado en los estudios previos.

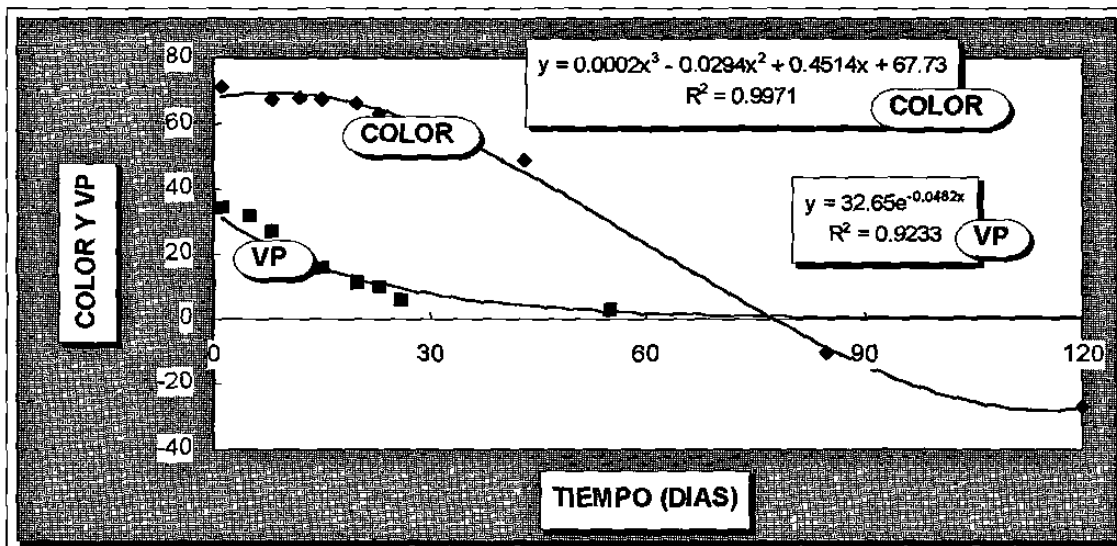
Lo importante de la variación del VP observada es que se logró deducir información útil, como la que se indica en la **tabla No. 8.12**, con los datos presentados en dicha tabla, es posible determinar, dependiendo del VP inicial del AB, el tiempo requerido para alcanzar un VP o color determinado en el AB. Se estableció, como se muestra en las **figuras No. 8.30 a 8.35** que existe una correlación con altos coeficiente de determinación (R^2), entre el VP y color con respecto al tiempo y además entre el VP y el color, lo cual hace posible determinar en cuantos días un AB tendrá un VP y color requerido.

TABLA No. 8.12

**TIEMPOS REQUERIDOS PARA QUE EL AB TENGA UN COLOR DE 10 Y BAJE SU VP A 5
(REACCIONES DE LA SEGUNDA CAMPAÑA DE PRODUCCION DE AB,
EMPLEANDO TECNICA NUEVA)**

REACCION No.	VP INICIAL	TIEMPO (a) (DIAS)	TIEMPO (b) (DIAS)
2	5	0	0
3	34	55	75
4	10	16	24
5	22	24	37
6	29	25	46
7	10	7	20
8	18	23	45
9	9	10	23
10	30	50	67
11	19	15	55
12	15	11	30
13	8	10	21
14	3	0	15
15	10	5	17
16	19	25	60
17	22	42	65
18	18	20	50

(a) TIEMPO TRANSCURRIDO PARA QUE EL VP DISMINUYERA A VALOR < 5
(b) TIEMPO TRANSCURRIDO PARA QUE EL COLOR BAJARA A UN VALOR < 10

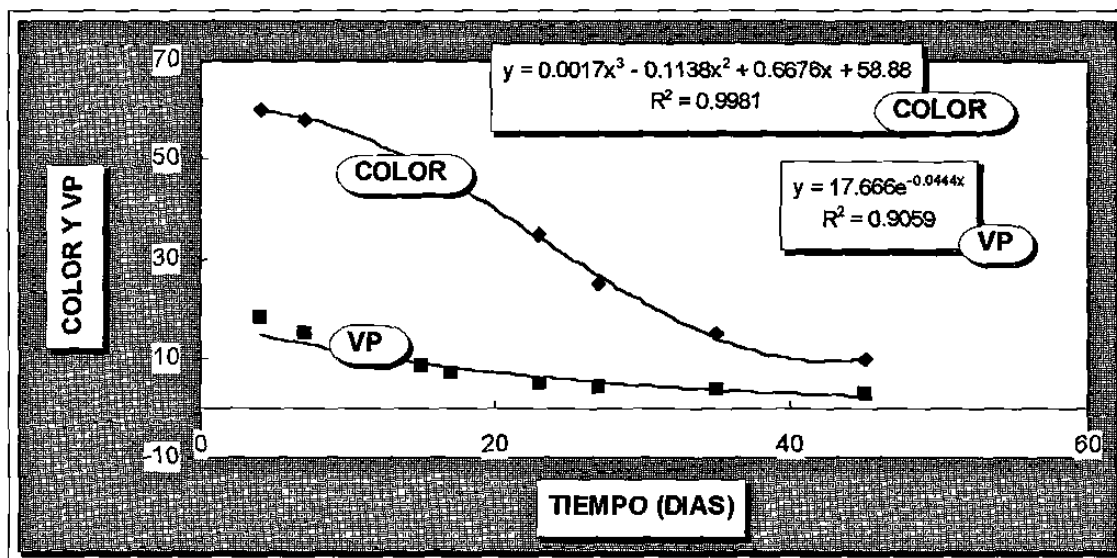


CORRELACION DEL VP Y COLOR CON EL TIEMPO TRANSCURRIDO

(VP INICIAL = 34)

(REACCION No. 3, SEGUNDA CAMPAÑA DE PRODUCCION DE AB)

FIGURA No. 8.30

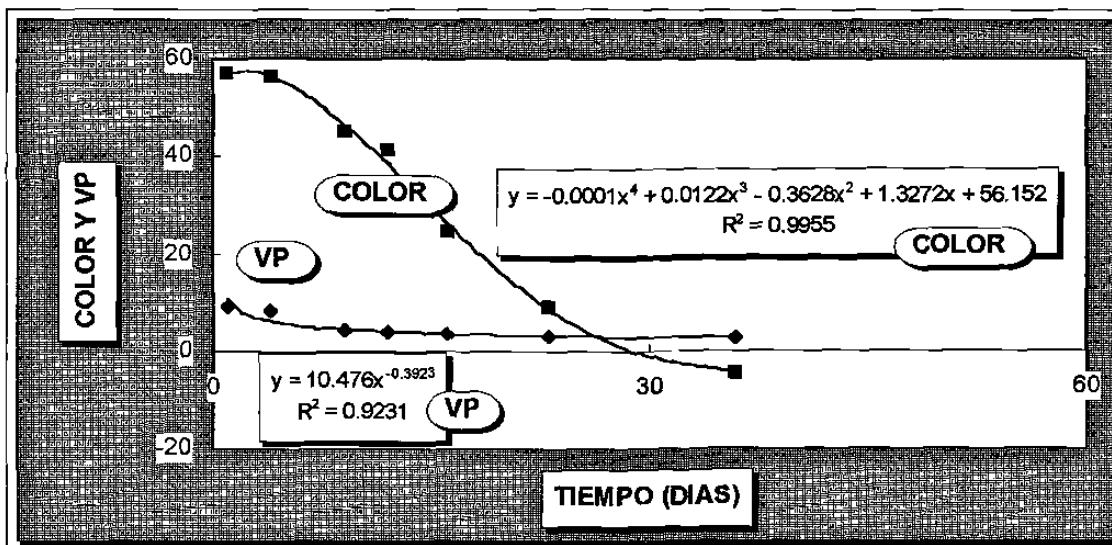


CORRELACION DEL VP Y COLOR CON EL TIEMPO TRANSCURRIDO

(VP INICIAL = 18)

(REACCION No. 8, SEGUNDA CAMPAÑA DE PRODUCCION DE AB)

FIGURA No. 8.31

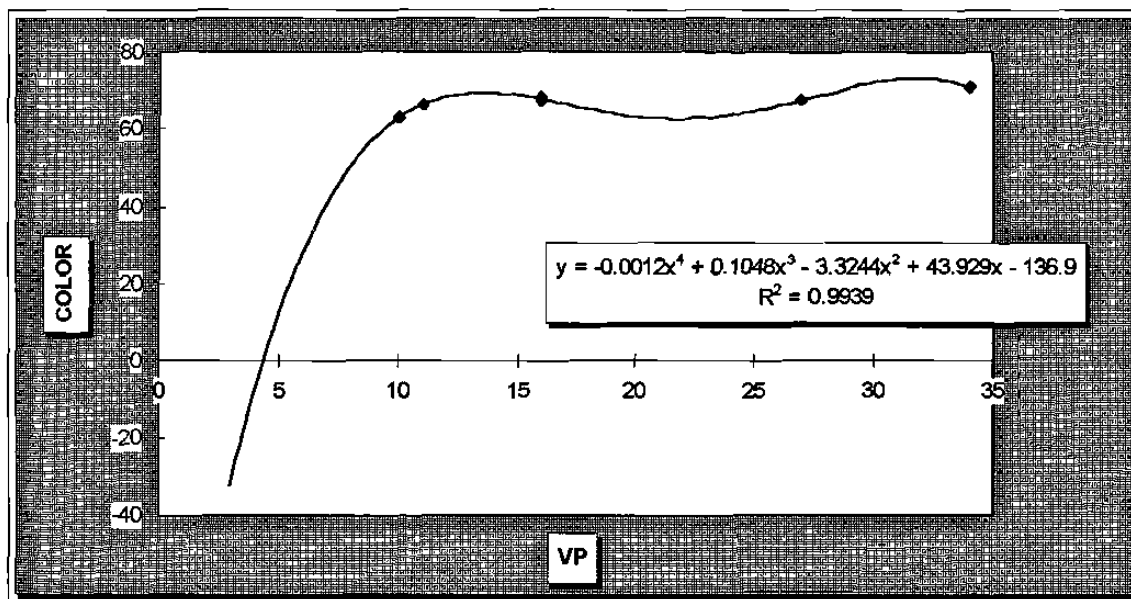


CORRELACION DEL VP Y COLOR CON EL TIEMPO TRANSCURRIDO

(VP INICIAL = 9)

(REACCION No. 9, SEGUNDA CAMPAÑA DE PRODUCCION DE AB)

FIGURA No. 8.32

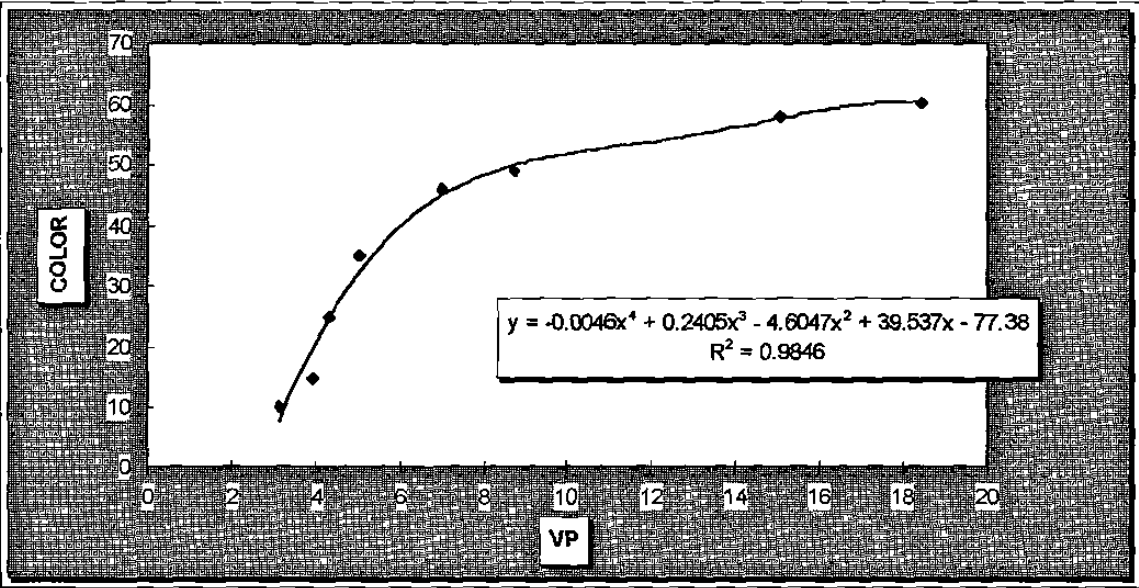


CORRELACION ENTRE VP Y COLOR

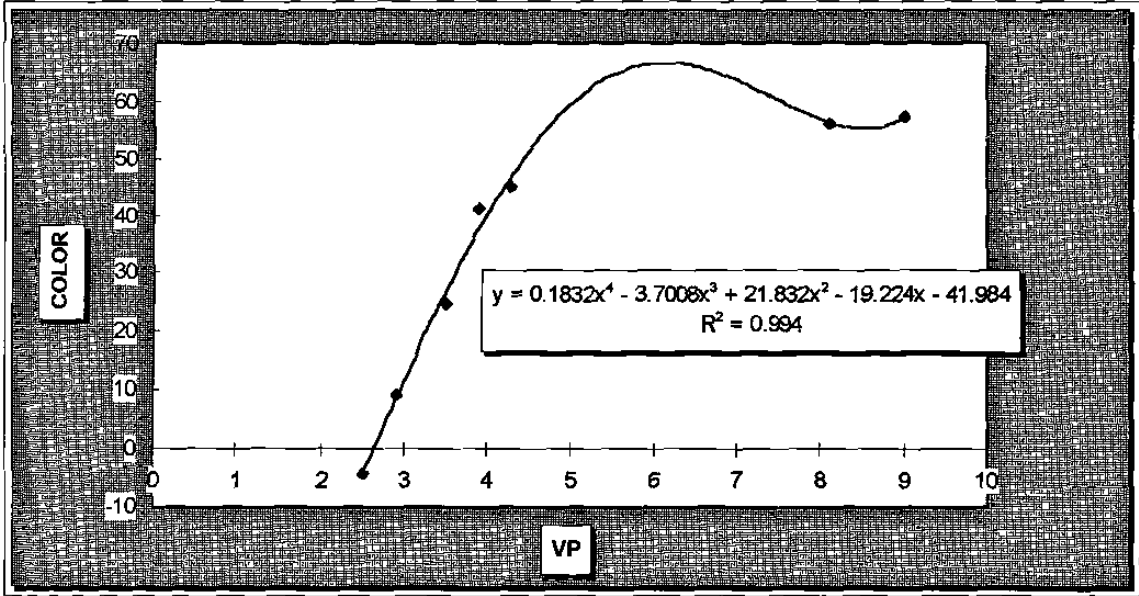
(VP INICIAL = 34)

(REACCION No. 3, SEGUNDA CAMPAÑA DE PRODUCCION DE AB)

FIGURA No. 8.33



CORRELACION ENTRE VP Y COLOR (VP INICIAL = 18)
(REACCION No. 8, PRIMERA CAMPAÑA DE PRODUCCION DE AB)
FIGURA No. 8.34



CORRELACION ENTRE VP Y COLOR (VP INICIAL = 9)
(REACCION No. 9, SEGUNDA CAMPAÑA DE PRODUCCION DE AB)
FIGURA No. 8.35

En las figuras No. 8.30 a 8.35 se presentan correlaciones entre VP, color y tiempo solo para tres de las reacciones representativas llevadas a cabo en la campaña evaluada, debido a que se observó, de acuerdo a la tabla No. 8.12, que existen prácticamente 3 niveles de VP inicial, con los que se puede establecer la variación de color y VP estos son los siguientes: (a) VP inicial alrededor de 34, se cumplen las ecuaciones de las figuras No. 8.30 y 8.33; (b) VP inicial alrededor de 18 se cumplen las ecuaciones mostradas en las figuras No. 8.31 y 8.34; (c) VP inicial alrededor de 9, se cumplen las ecuaciones mostradas en las figuras No. 8.32 y 8.35.

II. 8. PREPARACION DE ACEITES BROMADOS USANDO TECNICA ACTUAL DE PRODUCCION

Antes de introducir en la planta de producción el uso del aceite epoxidado de soya como aditivo estabilizante del AB, se llevaron a cabo en el laboratorio una serie de 10 reacciones (experimentos 1 V a 10 V) cuyo procedimiento general se describe a continuación: A un matraz de 1 L de cuatro bocas, acoplado a agitador mecánico, termómetro, condensador y embudo de adición, se agregan 300 g de AV y 0.04 g de antiespumante, a través del embudo se le agrega lentamente 191.1 g (186.3 g en el experimento 1 V y 194.8 g en el experimento 2 V) de bromo, manteniendo la temperatura constante a 28 °C, al terminar la adición del bromo se le añade a la mezcla de reacción 1.2 g de peróxido de hidrógeno al 50 % (1.32 g en el experimento 2 V y 1.47 g en el experimento 10V) y la mezcla se agita durante 15 minutos, después de lo cual se aplica vacío y se eleva la temperatura a 40 °C, este tratamiento se efectúa durante 1 h; finalmente a la mezcla de reacción se le agregan 4.8 g de aceite epoxidado de soya y se mantiene la agitación por 15 min.

En la tabla No. 8.13 se muestran las condiciones y resultados obtenidos de los experimentos 1 V a 10 V.

La relación en peso AV/bromo usadas en la planta (1.63) y en el laboratorio (1.57) para obtener un AB de densidad similar y conforme a especificaciones, es diferente. En general, en el laboratorio se requiere usar una relación en peso AV/bromo más baja que en la planta, para obtener los mismos resultados en cuanto a densidad. Actualmente en la planta de producción no se dispone de un sistema de alta exactitud para medir la cantidad de bromo dosificada. Sin embargo, si hay reproducibilidad en la cantidad usada de bromo en cada reacción lo que se demuestra por el bajo CV obtenido en los valores de densidad de los ABs (ver tabla No. 8.14).

La variabilidad de los resultados de densidad fue muy baja, con respecto al VP y color fue regular, pero comparando el CV del VP de los ABs obtenidos en la planta en la segunda campaña de producción evaluada anteriormente, la variabilidad resultó mucho más baja.

TABLA No. 8.13
RESULTADOS DE PARAMETROS ESTADISTICOS DE 10 REACCIONES LLEVADAS A CABO BAJO
LAS MISMAS CONDICIONES

EXP. No.	REL. PESO AV/BROMO	H2O2 AL 50% % (BASE AV)	AC. EPOX. % (BASE AV)	DENSIDAD g/mL	VP	COLOR L* - a* - b*
1 V	1.61	0.41	1.61	1.325	5.7	38
2 V	1.54	0.44	1.67	1.343	7.3	37
3 V	1.57	0.39	1.6	1.332	3.9	42
4 V	1.57	0.4	1.57	1.333	5	46
5 V	1.57	0.4	1.6	1.334	4.9	46
6 V	1.57	0.39	1.6	1.333	4.5	35
7 V	1.57	0.4	1.6	1.334	5.1	42
8 V	1.57	0.4	1.6	1.332	4	44
9 V	1.57	0.4	1.6	1.333	5	42
10 V	1.57	0.49	1.6	1.334	11.1	38
PROMEDIO				1.333125	5.044	41
DESVIACION ESTANDAR				0.000834	1.015	3.829
COEFICIENTE DE VARIACION				0.063	12.6	9.3

II. 9. EVALUACION ESTADISTICA DEL PROCESO DE OBTENCION DE ACEITES BROMADOS USANDO TECNICA ACTUAL DE PRODUCCION

Se tomaron datos de 11 lotes de producción de AB recientes y se determinó la desviación estándar, el CV y características que definen la consistencia de un procesom como las denominadas capacidad del proceso potencial y real, estas se calcularon usando las siguientes fórmulas:

PARA ESPECIFICACIONES CERRADAS

$$Cpk = Cp (1 - k)$$

$$Cp = \frac{LES - LEI}{6s}$$

$$k = \frac{2|NOM - \bar{X}|}{LES - LEI}$$

PARA ESPECIFICACIONES ABIERTAS

$$Cp = \frac{LES - \bar{X}}{3s} = \frac{\bar{X} - LEI}{3s}$$

$$Cp = Cpk$$

Donde:

- Cp - capacidad potencial del proceso
- LES - límite de especificación superior
- LEI - límite de especificación inferior
- s - desviación estándar
- Cpk - capacidad real del proceso
- NOM - valor nominal (valor ideal)

La capacidad de un proceso determina si este cumple consistentemente con las especificaciones. La Cp es una comparación de la variación real del proceso y la variación permitida por las especificaciones. Un proceso con un resultado de Cpk igual o mayor a 1.33 significa que un 99.7 % o más de los datos del universo está dentro de especificaciones. Por lo tanto, un valor de Cpk cercano a ese valor representa un proceso consistente.

En la **tabla No. 8.14** se muestran los resultados de los cálculos efectuados para los 11 lotes de producción de AB recientes.

Para calcular el Cpk de los parámetros VP, AGL, índice de yodo y color se usaron las fórmulas correspondientes a especificaciones abiertas; las especificaciones para estas propiedades son: VP, menor o igual a 5; AGL, menor o igual a 1.0; índice de yodo, menor o igual a 16 y color mayor o igual a 20 (esta última especificación es arbitraria, no existe una especificación oficial todavía). Para calcular el

Cpk de la densidad se usaron las fórmulas correspondientes a las especificaciones cerradas. La especificación de la densidad es 1.325 a 1.345.

ABLA No. 8.14

EVALUACION ESTADISTICA DE ULTIMA CAMPAÑA DE FABRICACION DE AB

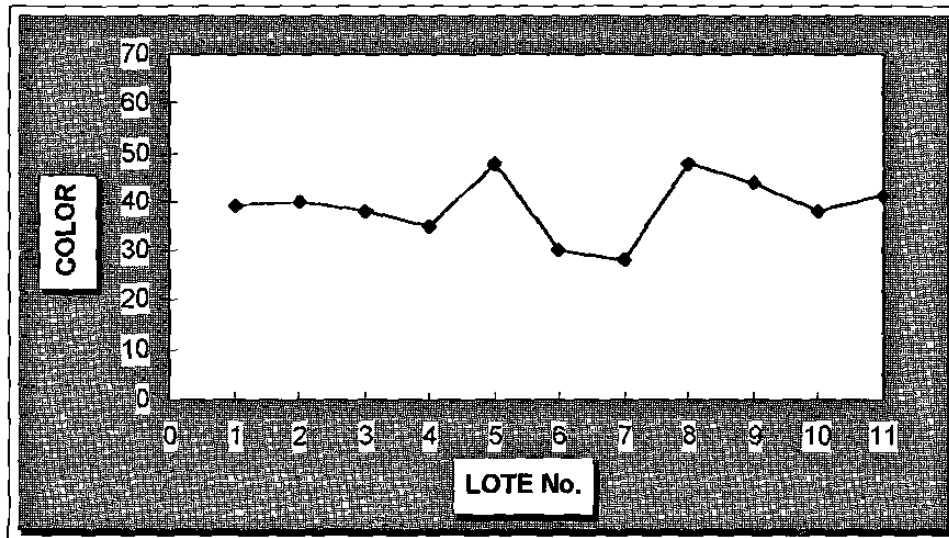
LOTE No.	DENSIDAD	VP	INDICE DE YODO	AGL (%)	COLOR
1	1.34	4.83	11.83	0.71	39
2	1.327	4.03	13.59	0.65	40
3	1.338	4.18	12.58	0.48	38
4	1.336	6.4	12.64	0.63	35
5	1.338	4.3	11.76	0.55	48
6	1.338	4.34	13.45	0.56	30
7	1.336	4.43	12.74	0.88	28
8	1.332	4.64	13.19	0.64	48
9	1.335	3.98	13.05	0.58	44
10	1.333	4.95	13.94	0.79	38
11	1.335	5.1	12	0.64	41
PROMEDIO	1.335	4.653	12.993	0.646	39
s	0.0036	0.686	0.689	0.113	6.419
CV	0.27	14.7	5.3	17.4	16.5
Cp	0.926	0.17	1.456	1.04	0.99
Cpk	0.919	0.17	1.456	1.04	0.99

Los datos presentados en la tabla No. 8.14 muestran que el CV todavía presenta una variabilidad relativamente alta para los parámetros: color, valor peróxido y AGL. Sin embargo, en cuanto a la capacidad del proceso se puede decir que es consistente con respecto a todos los parámetros evaluados, excepto el VP, que presentó un valor de Cpk de 0.17.

El relativamente bajo valor de Cpk para el VP surge de que el promedio de los datos de VP esta muy cerca al límite de especificación, este bajo resultado a menos que se cambien las especificaciones continuará así, ya que actualmente para liberar un lote de AB se requiere que alcance el valor referido

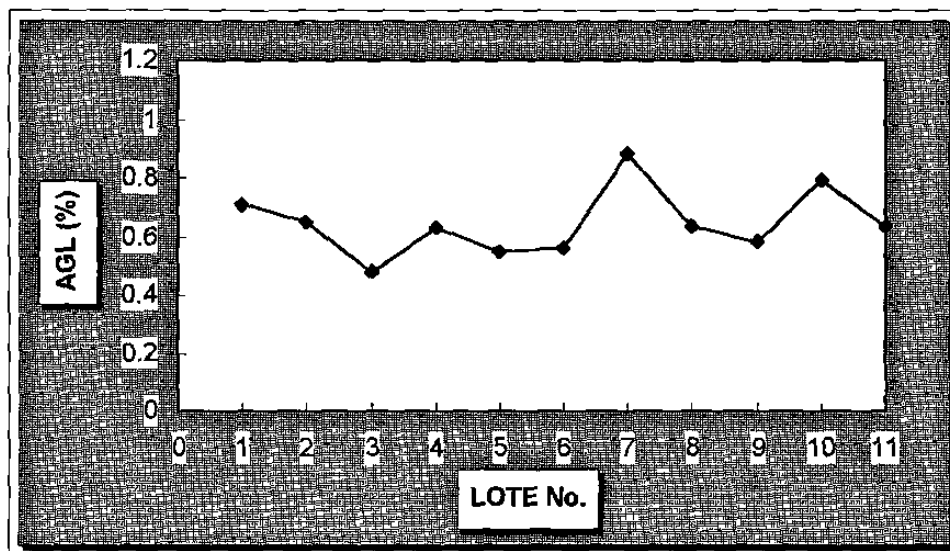
de 5, entonces en ese momento se de de alta el producto para venderlo, lo cual significa que siempre el resultado oficial de los análisis de VP será cercano a 5.

En las figuras No. 8.36 a 8.40 se presenta en forma gráfica la variación de las propiedades más importantes de los ABs preparados recientemente.



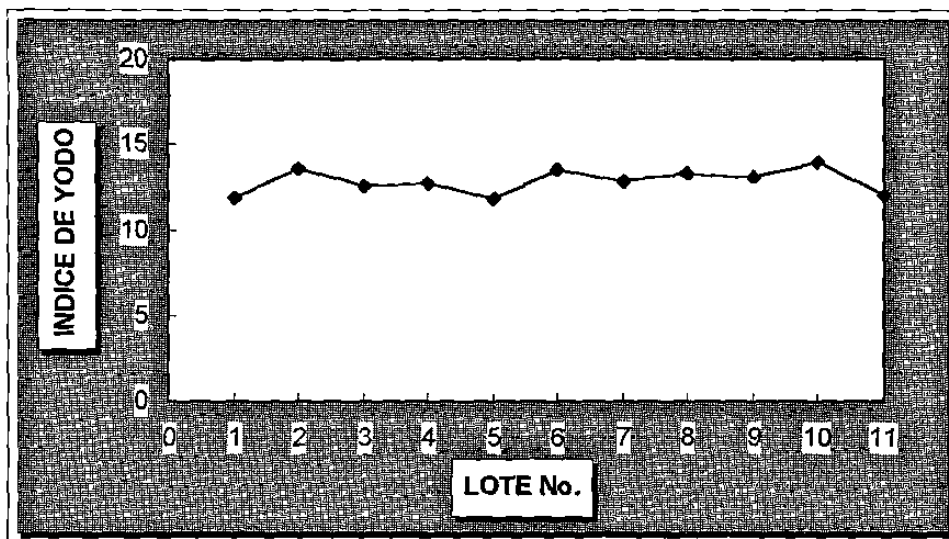
VARIACION DEL COLOR DE ABs DE 11 LOTES DE PRODUCCION RECIENTES

FIGURA No. 8.36

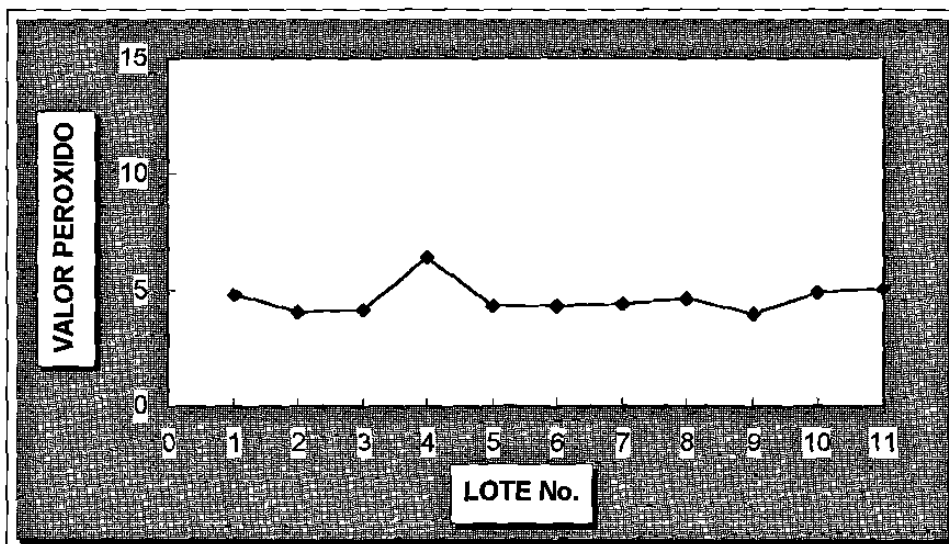


VARIACION DEL PORCENTAJE DE AGL DE ABs DE 11 LOTES DE PRODUCCION RECIENTES

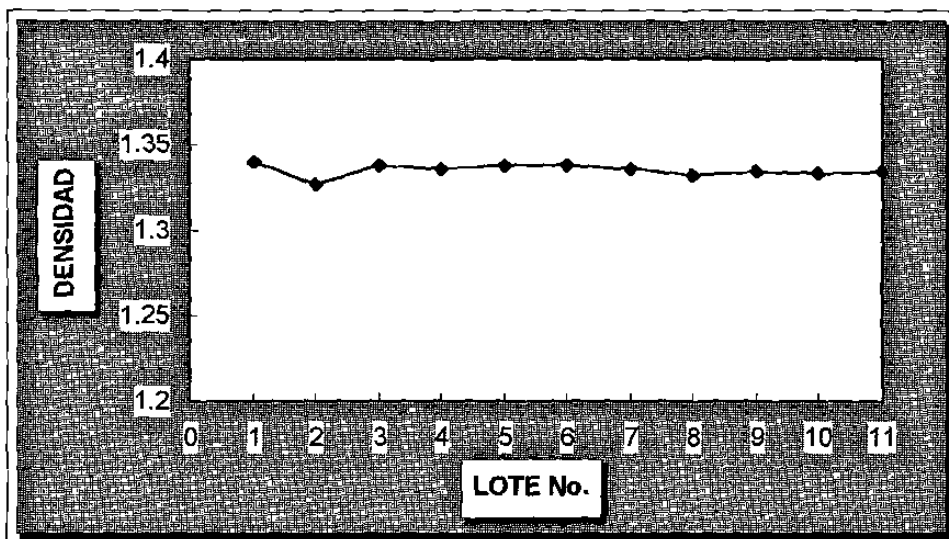
FIGURA No. 8.37



VARIACION DEL INDICE DE YODO DE ABs DE 11 LOTES DE PRODUCCION RECIENTES
FIGURA No. 8.38



VARIACION DEL VP DE ABs DE 11 LOTES DE PRODUCCION RECIENTES
FIGURA No. 8.39



VARIACION DE LA DENSIDAD DE ABs DE 11 LOTES DE PRODUCCION RECIENTES

FIGURA No. 8.40

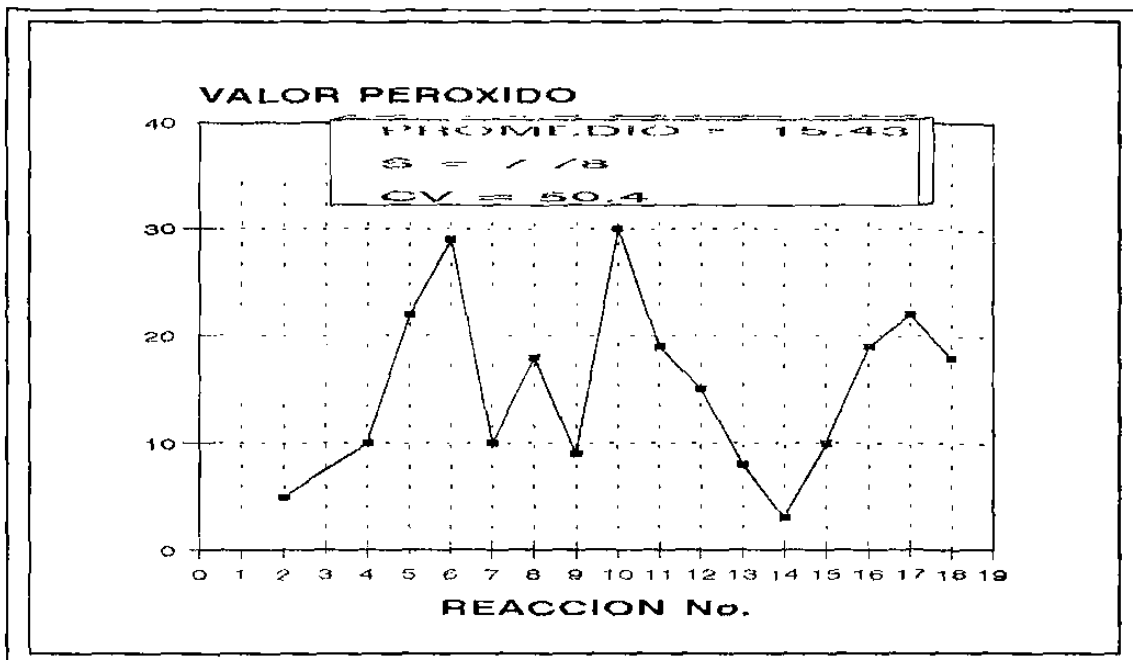
III.- CONCLUSIONES

Se implementó en la planta una nueva tecnología para fabricar AB mediante la cual se obtiene un producto con mejores características en cuanto aspecto y con tiempos de procesos más cortos que los usados en el proceso anterior.

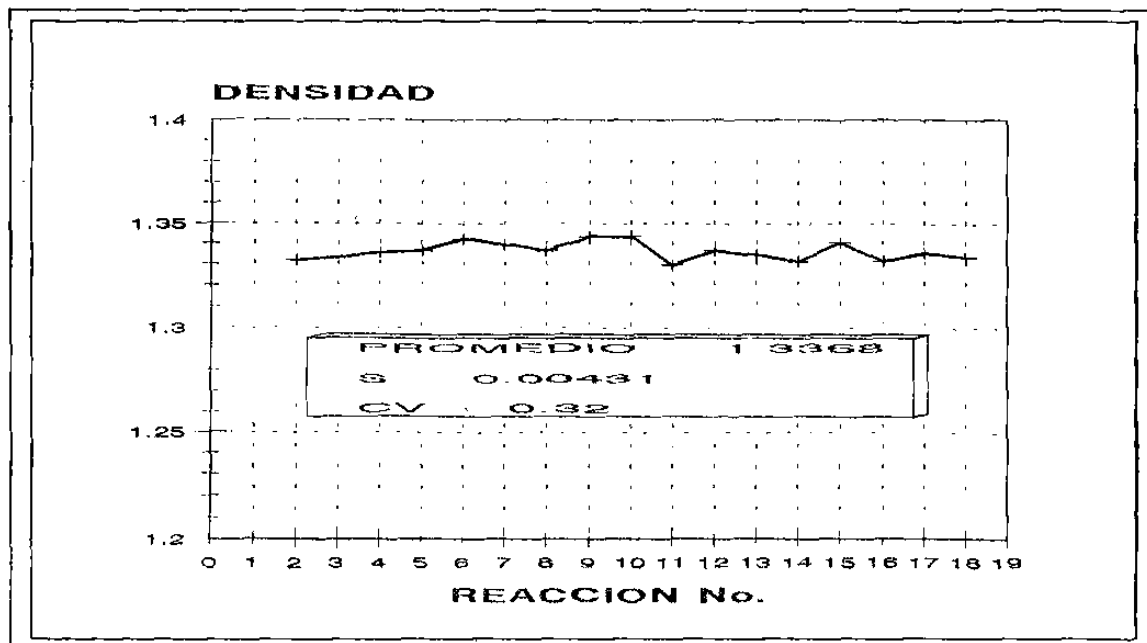
La combinación de peróxido de hidrógeno y aceite epoxidado de soya en el proceso de fabricación hace posible que color del AB permanezca estable durante aproximadamente 3 meses.

Se encontró que manteniendo almacenados los ABs en cuartos fríos, se mantiene estable el color durante períodos de tiempo más largos que a temperatura ambiente. La reacciones de descomposición de los AB se catalizan con altas temperaturas.

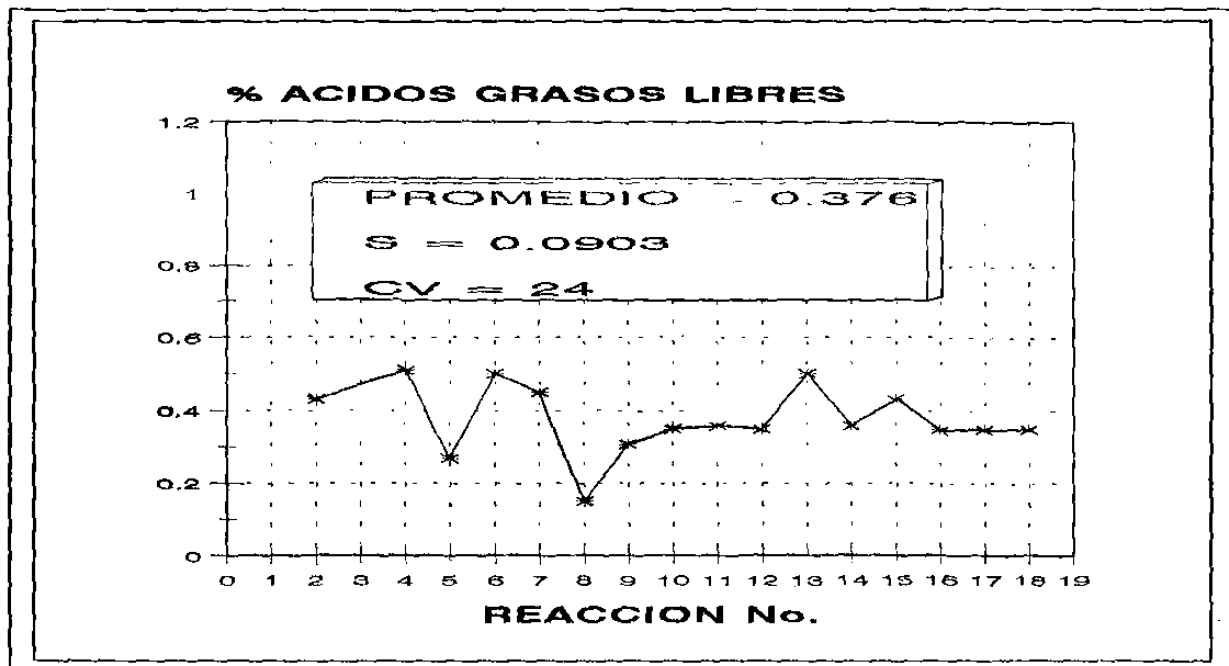
Actualmente la capacidad del proceso de producción de AB es aceptable, de acuerdo a los valores de Cpk determinados.



VARIACION DEL VALOR PEROXIDO
 GENERAL AMANA PERU S.A. N. DE AL. VII. V. UNCA NUEVA,
FIGURA No. 8.7

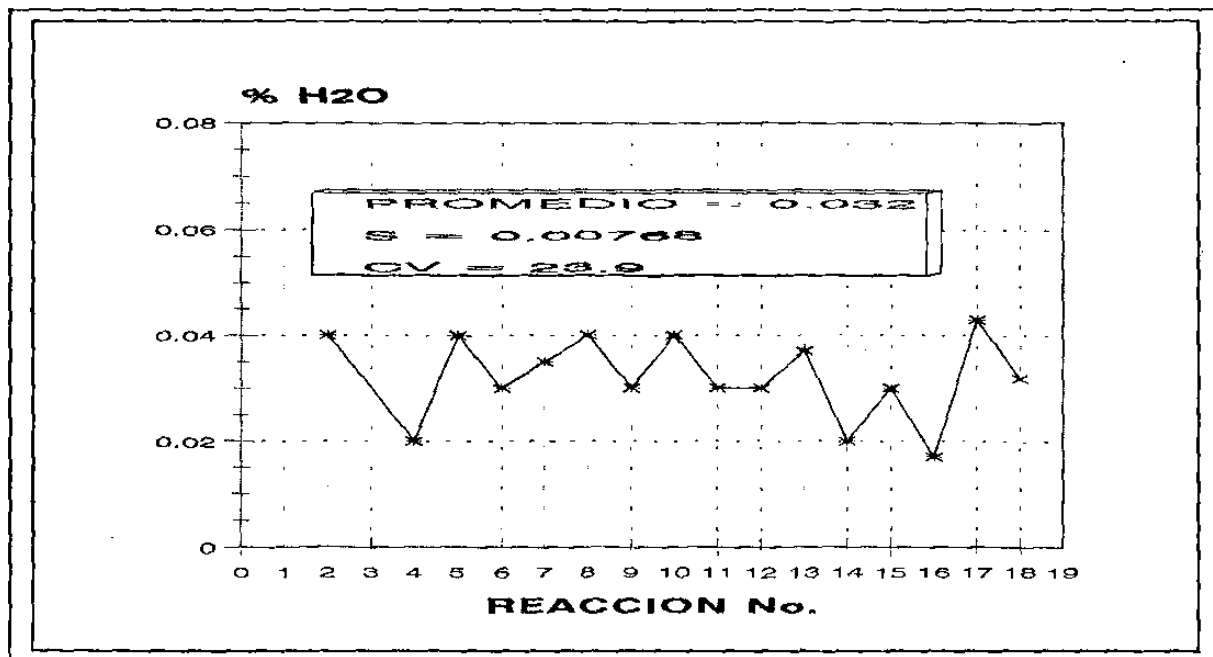


VARIACION DE DENSIDAD
 GENERAL AMANA PERU S.A. N. DE AL. VII. V. UNCA NUEVA,
FIGURA No. 8.8



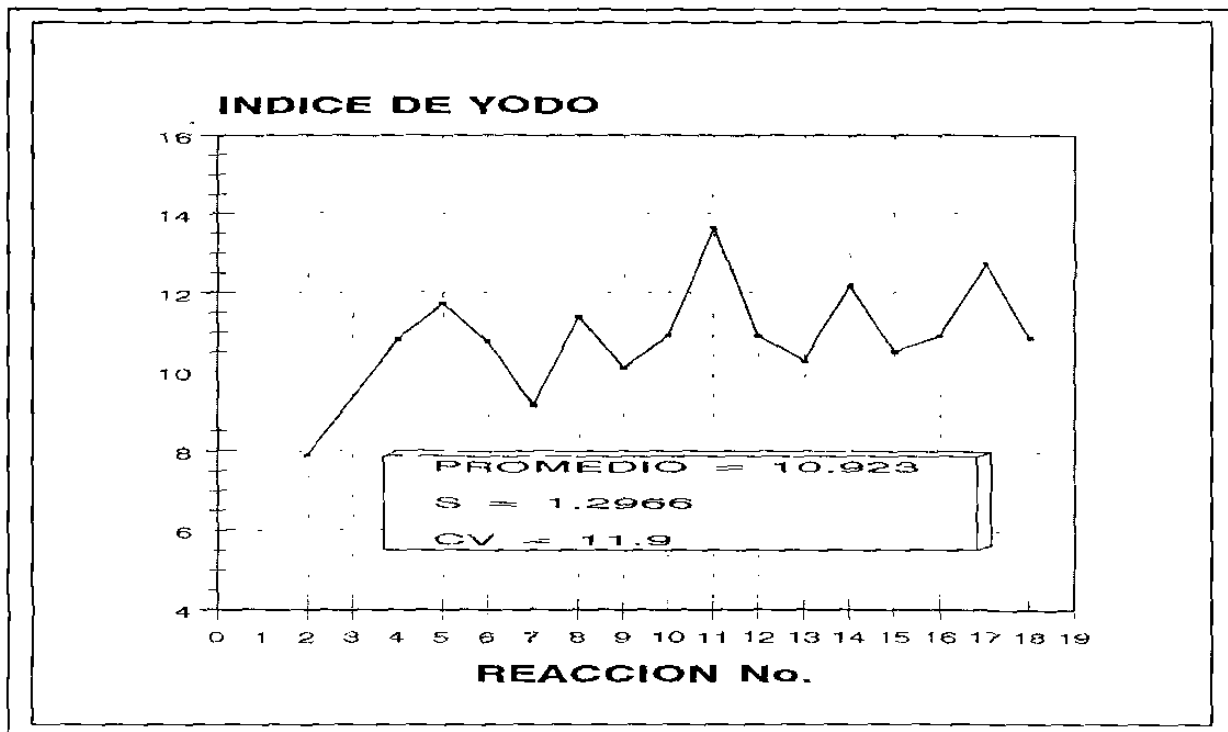
VARIACION DEL PORCENTAJE DE ACIDOS GRASOS LIBRES
(SEGUNDA CAMPAÑA DE PRODUCCION DE AB, EMPLEANDO TECNICA NUEVA)

FIGURA No. 8.9

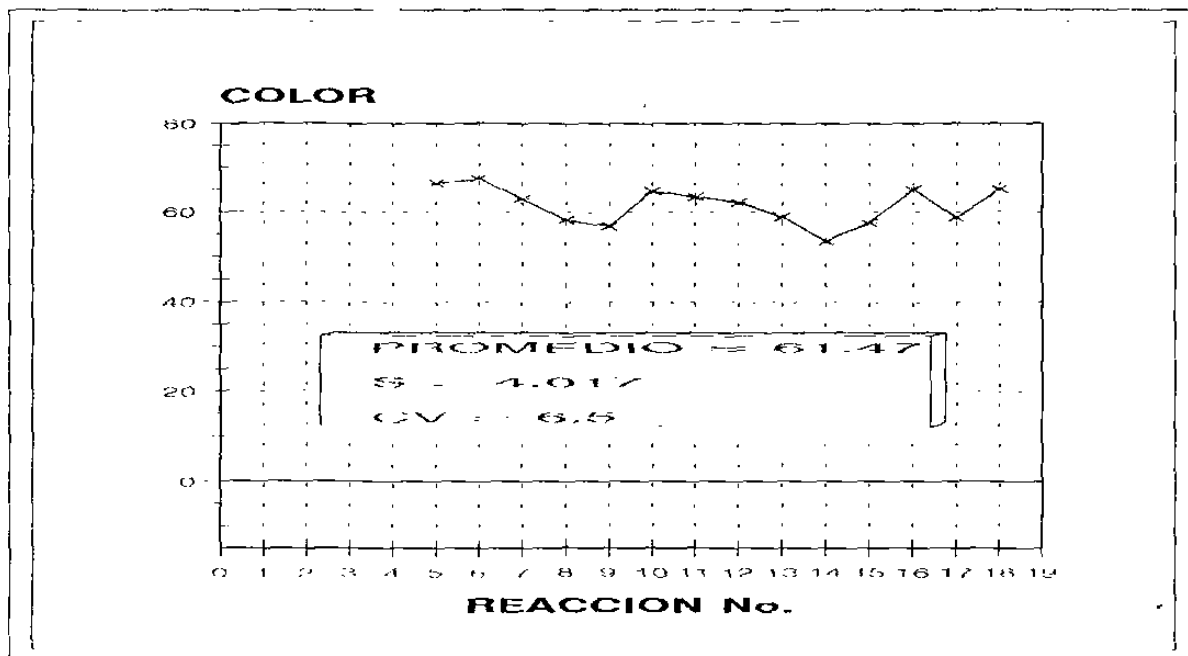


VARIACION DE PORCENTAJE DE HUMEDAD
(SEGUNDA CAMPAÑA DE PRODUCCION DE AB, EMPLEANDO TECNICA NUEVA)

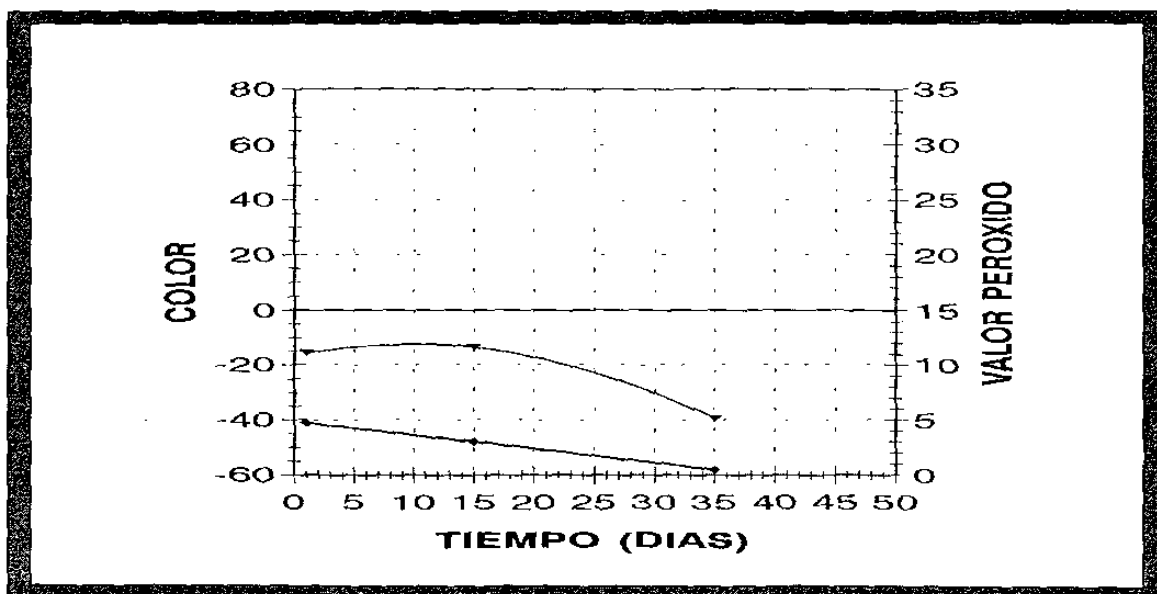
FIGURA No. 8.10



VARIACION DE INDICE DE YODO
 DE LA JUNTA CAMARANA DE LA ESTACION DE AB. EM. ANDES EN CA. N. VA.
FIGURA No. 8.11

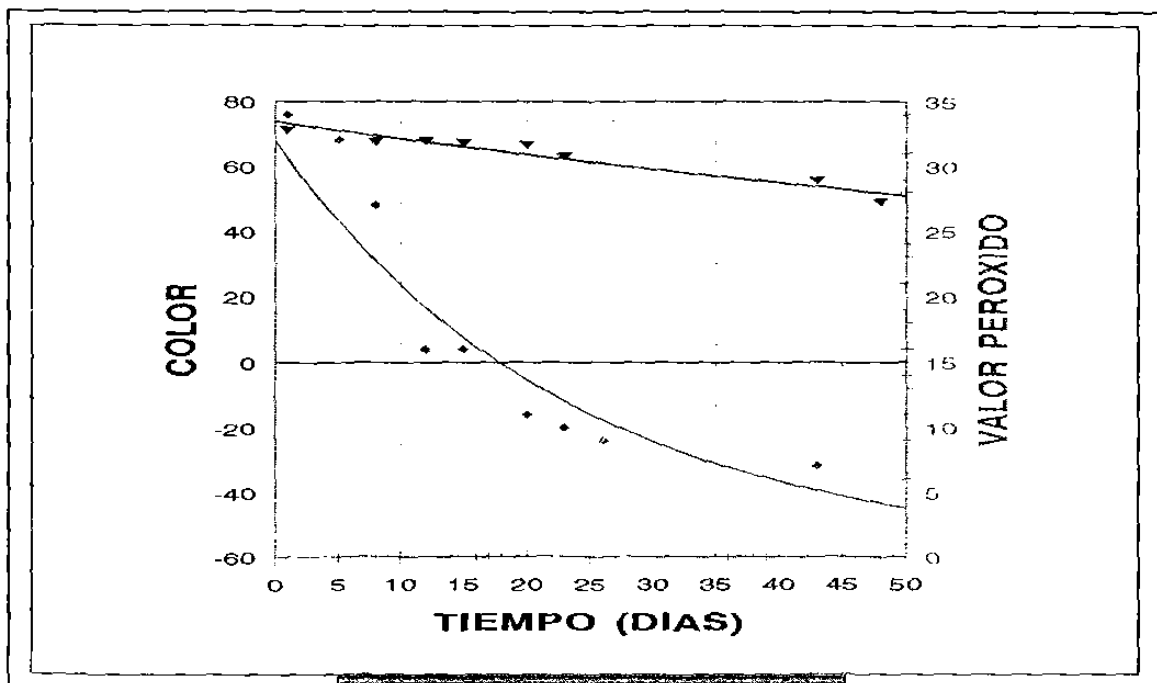


VARIACION DEL COLOR
 DE LA JUNTA CAMARANA DE LA ESTACION DE AB. EM. ANDES EN CA. N. VA.
FIGURA No. 8.12



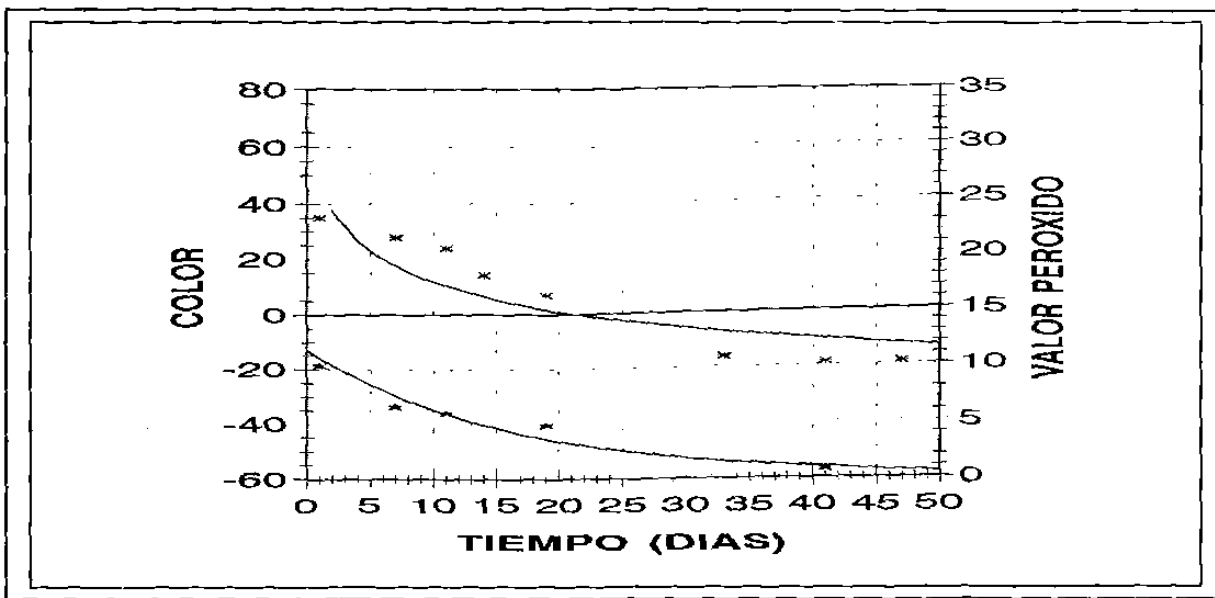
—•— COLOR —▲— VP

CORRELACION ENTRE VP Y COLOR
(REACCION No. 2, SEGUNDA CAMPAÑA DE PRODUCCION DE AB)
FIGURA No. 8.13



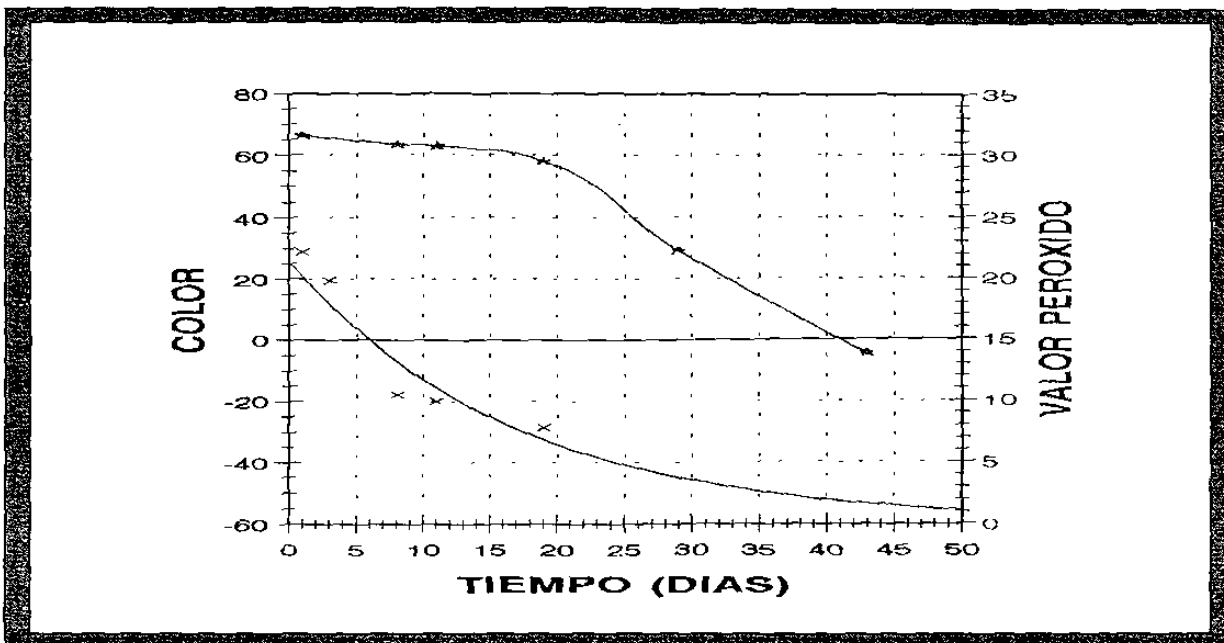
—•— COLOR —▲— VP

CORRELACION ENTRE VP Y COLOR
(REACCION No. 3, SEGUNDA CAMPAÑA DE PRODUCCION DE AB)
FIGURA No. 8.14



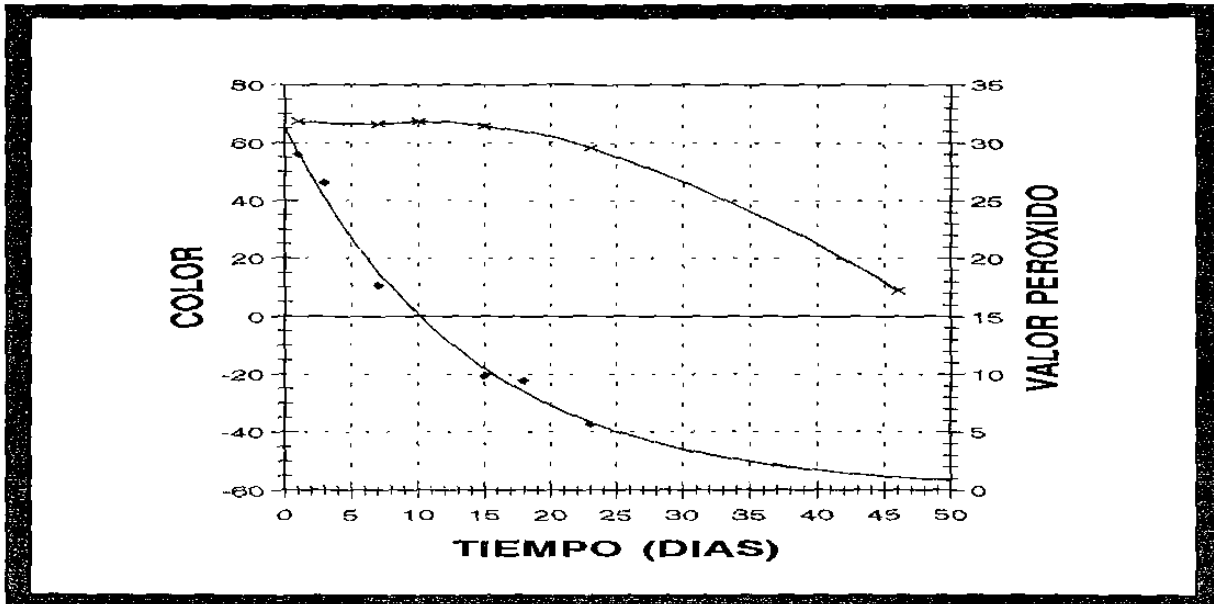
—x— COLOR —*— VP

CORRELACION ENTRE VP Y COLOR
(REACCION No. 4, SEGUNDA CAMPAÑA DE PRODUCCION DE AB)
FIGURA No. 8.15



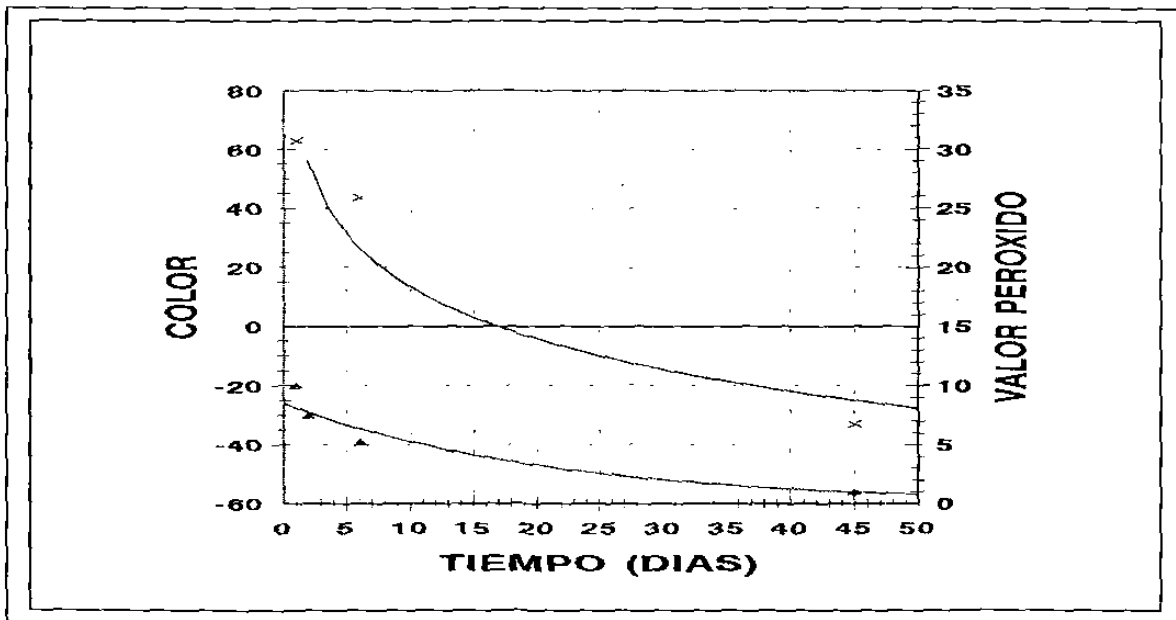
—x— COLOR —*— VP

CORRELACION ENTRE VP Y COLOR
(REACCION No. 5, SEGUNDA CAMPAÑA DE PRODUCCION DE AB)
FIGURA No. 8.16



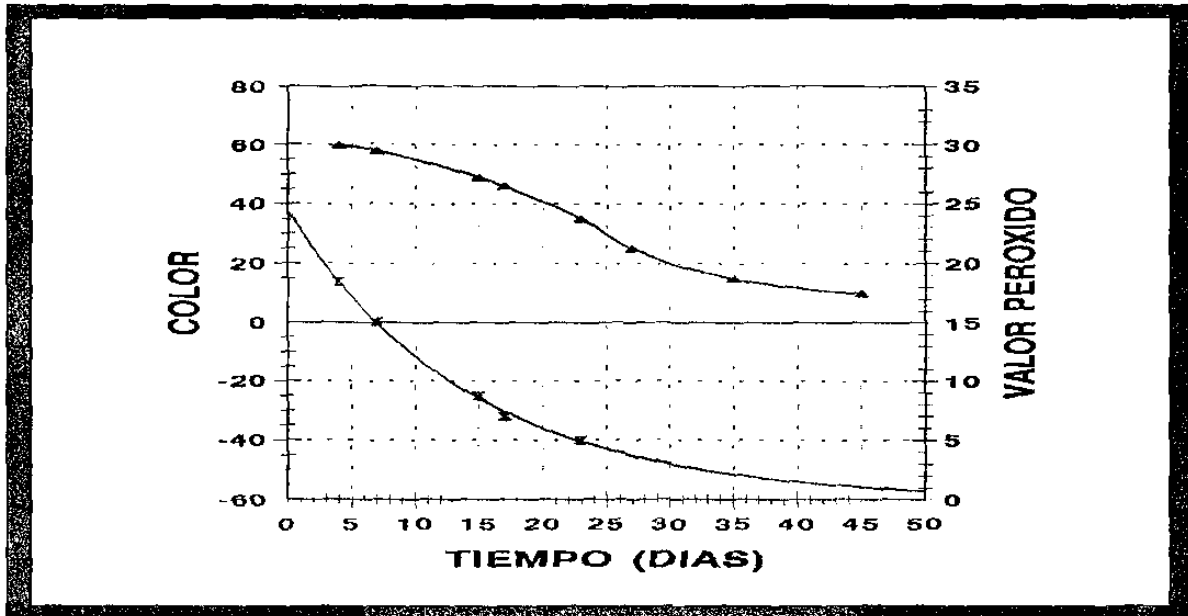
→ COLOR → VP

CORRELACION ENTRE COLOR Y VP
 (REACCION No. 6, SEGUNDA CAMPAÑA DE PRODUCCION DE AIB)
FIGURA No. 8.17



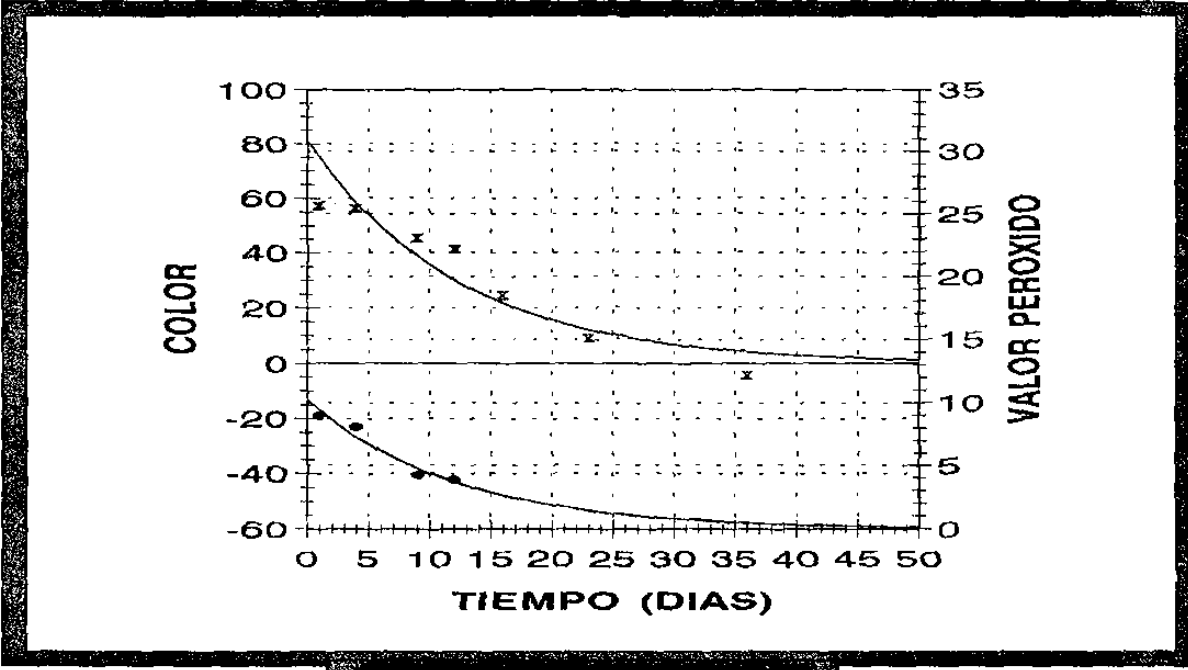
→ COLOR → VP

CORRELACION ENTRE VP Y COLOR
 (REACCION No. 7, SEGUNDA CAMPAÑA DE PRODUCCION DE AIB)
FIGURA No. 8.18



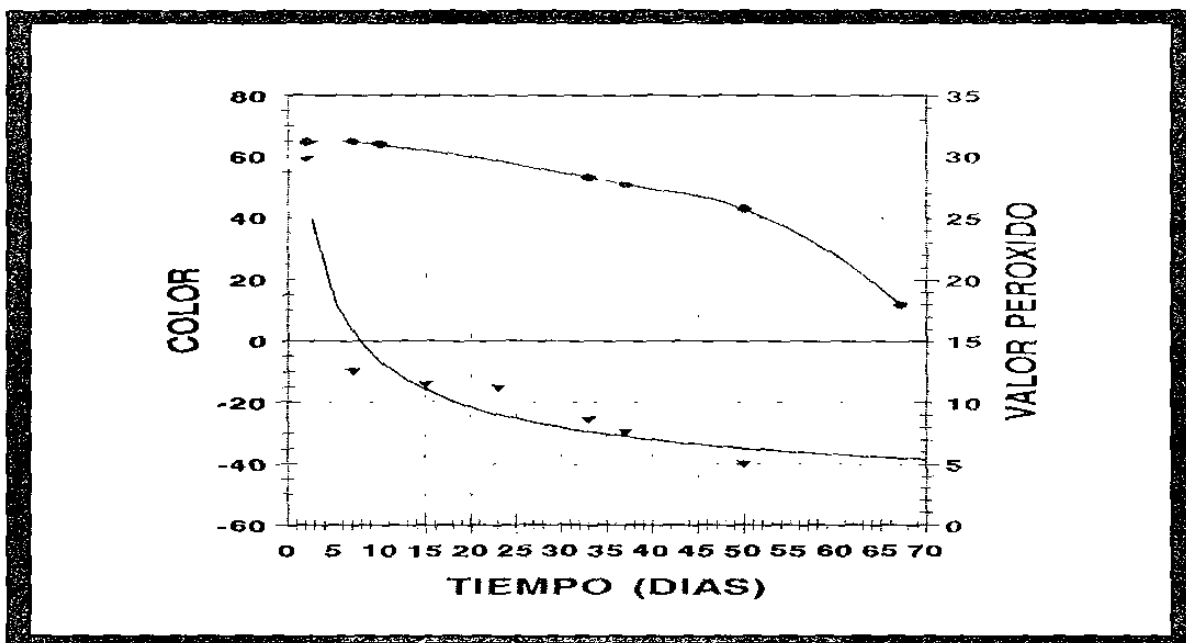
—▲— COLOR —●— VP

CORRELACION ENTRE VP Y COLOR
 (REACCION No. 8, SEGUNDA CAMPAÑA DE PRODUCCION DE A3)
FIGURA No. 8.19



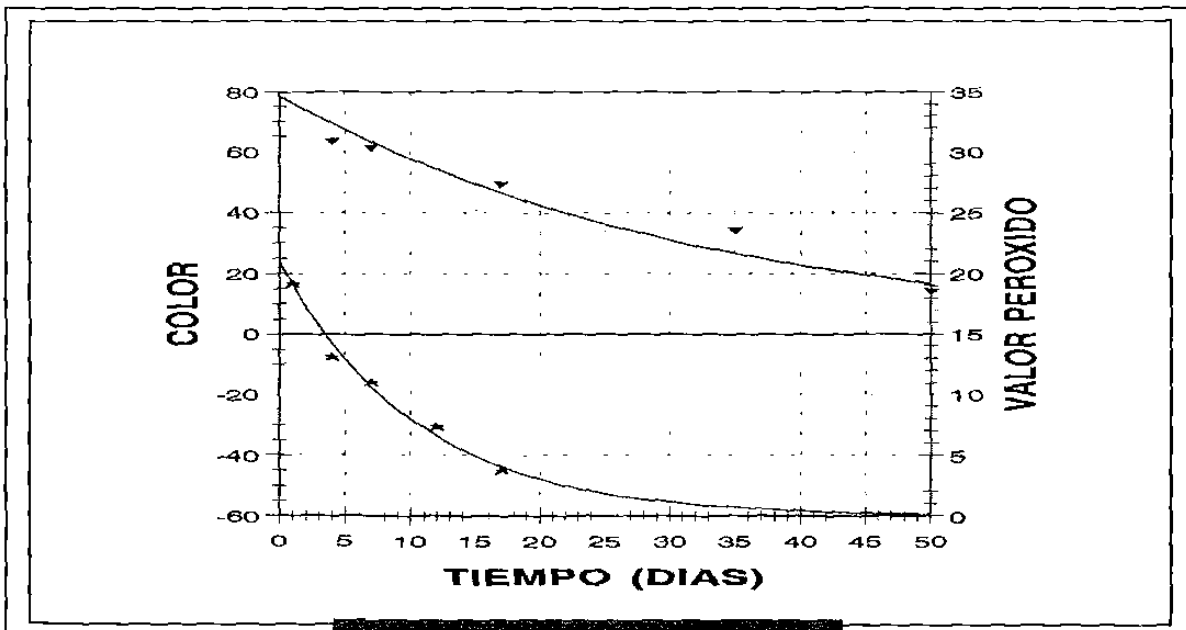
—▲— COLOR —●— VP

CORRELACION ENTRE VP Y COLOR
 (REACCION No. 9, SEGUNDA CAMPAÑA DE PRODUCCION DE A3)
FIGURA No. 8.20



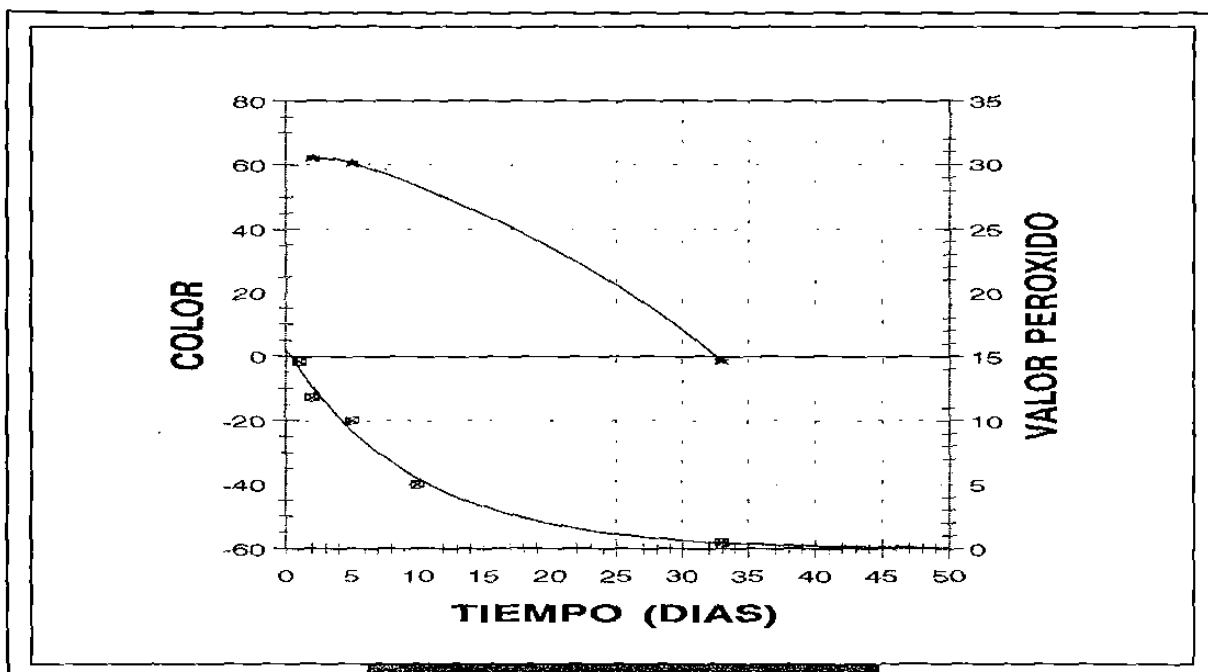
◆ COLOR ▼ VP

CORRELACION ENTRE COLOR Y VP
 (REACCION No. 10, SEGUNDA CAMPAÑA DE PRODUCCION DE A13)
FIGURA No. 8.21



▼ COLOR ★ VP

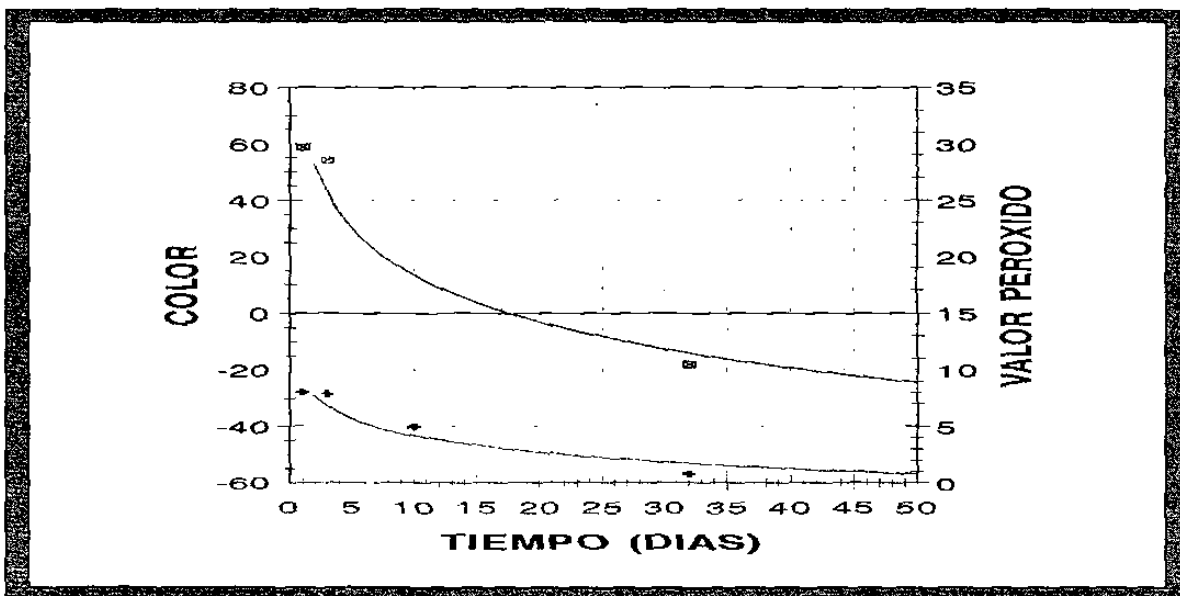
CORRELACION ENTRE VP Y COLOR
 (REACCION No. 11, SEGUNDA CAMPAÑA DE PRODUCCION DE A13)
FIGURA No. 8.22



★ COLOR ◻ VP

CORRELACION ENTRE VP Y COLOR
(REACCION No. 12, SEGUNDA CAMPAÑA DE PRODUCCION DE AL)

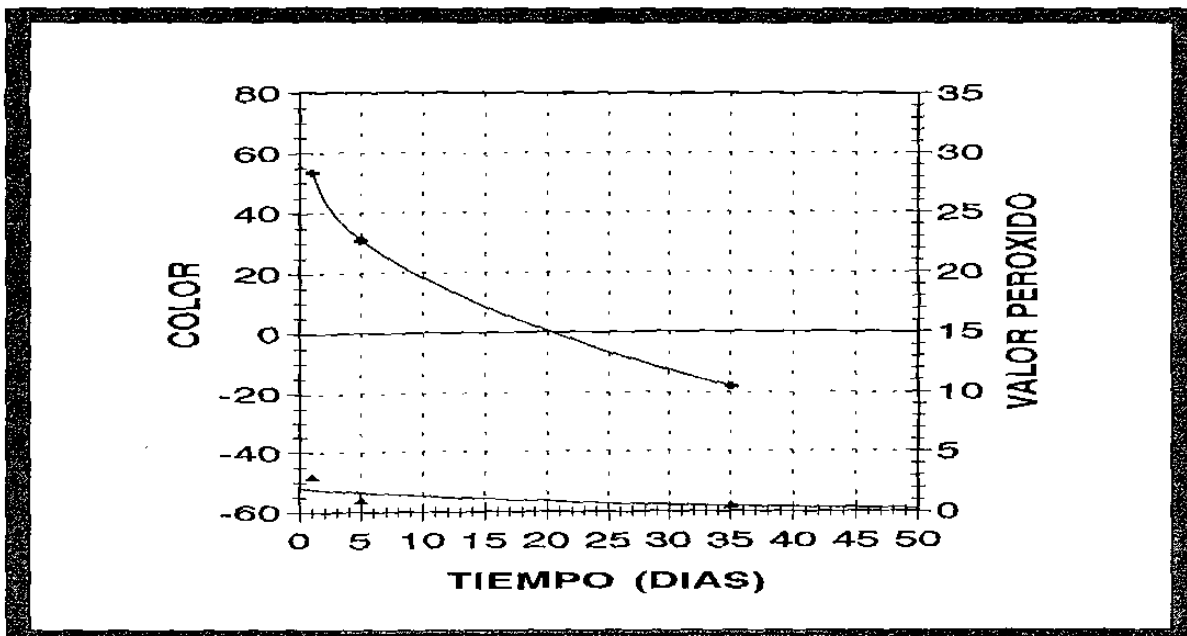
FIGURA No. 8.23



◻ COLOR ★ VP

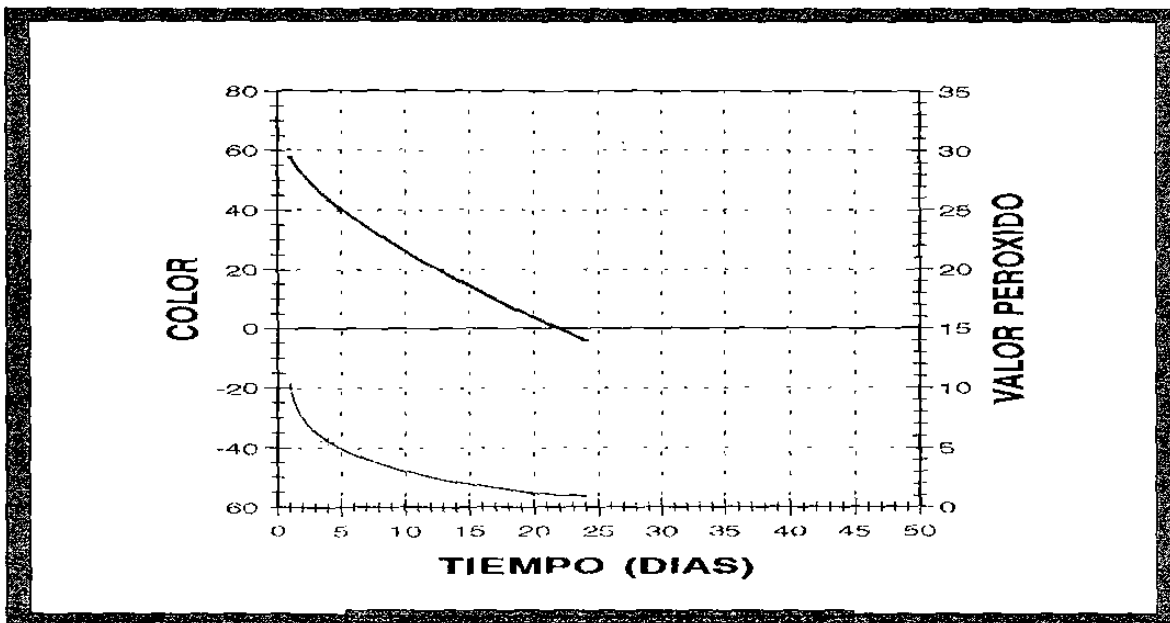
CORRELACION ENTRE VP Y COLOR
(REACCION No. 13, SEGUNDA CAMPAÑA DE PRODUCCION DE AL)

FIGURA No. 8.24



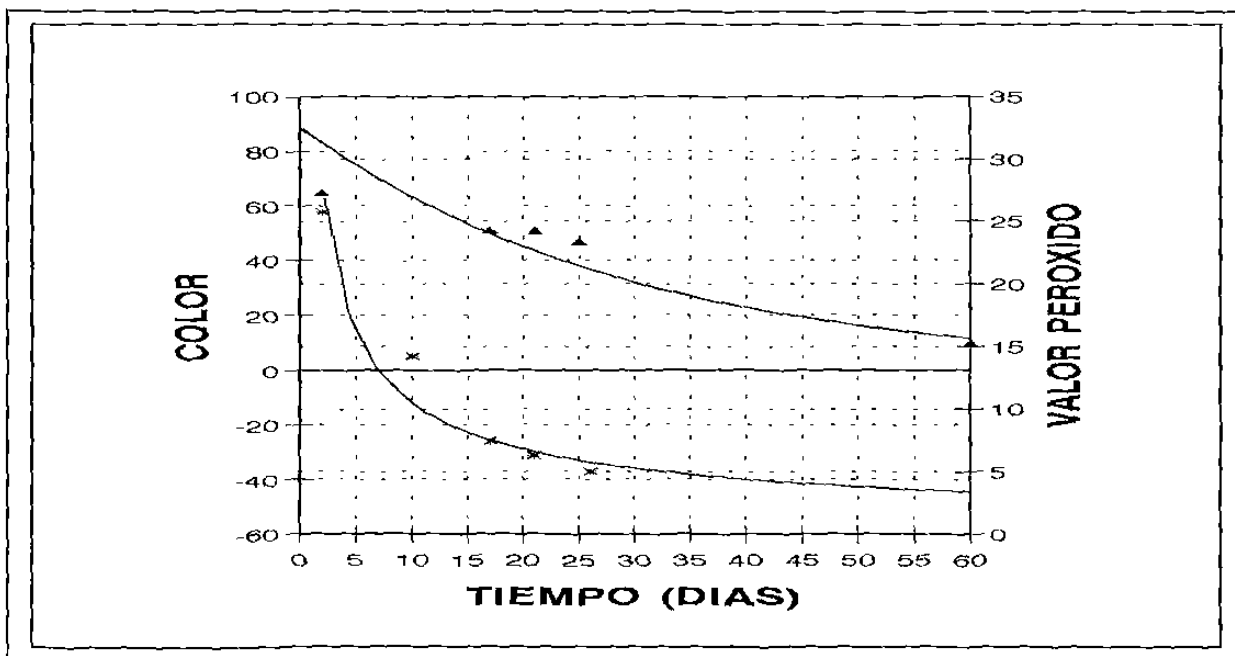
• COLOR • VP

CORRELACION ENTRE VP Y COLOR
(REACCION No. 14, SEGUNDA CAMPAÑA DE PRODUCCION DE LAB)
FIGURA No. 8.25



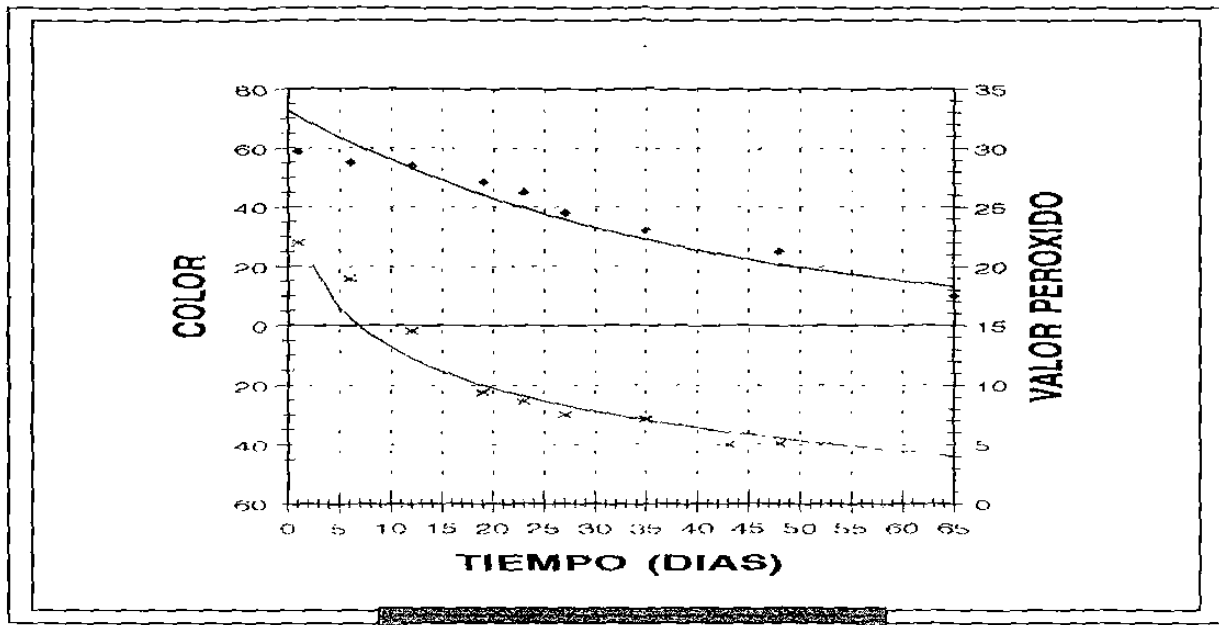
• COLOR • VP

CORRELACION ENTRE VP Y COLOR
(REACCION No. 15, SEGUNDA CAMPAÑA DE PRODUCCION DE LAB)
FIGURA No. 8.26



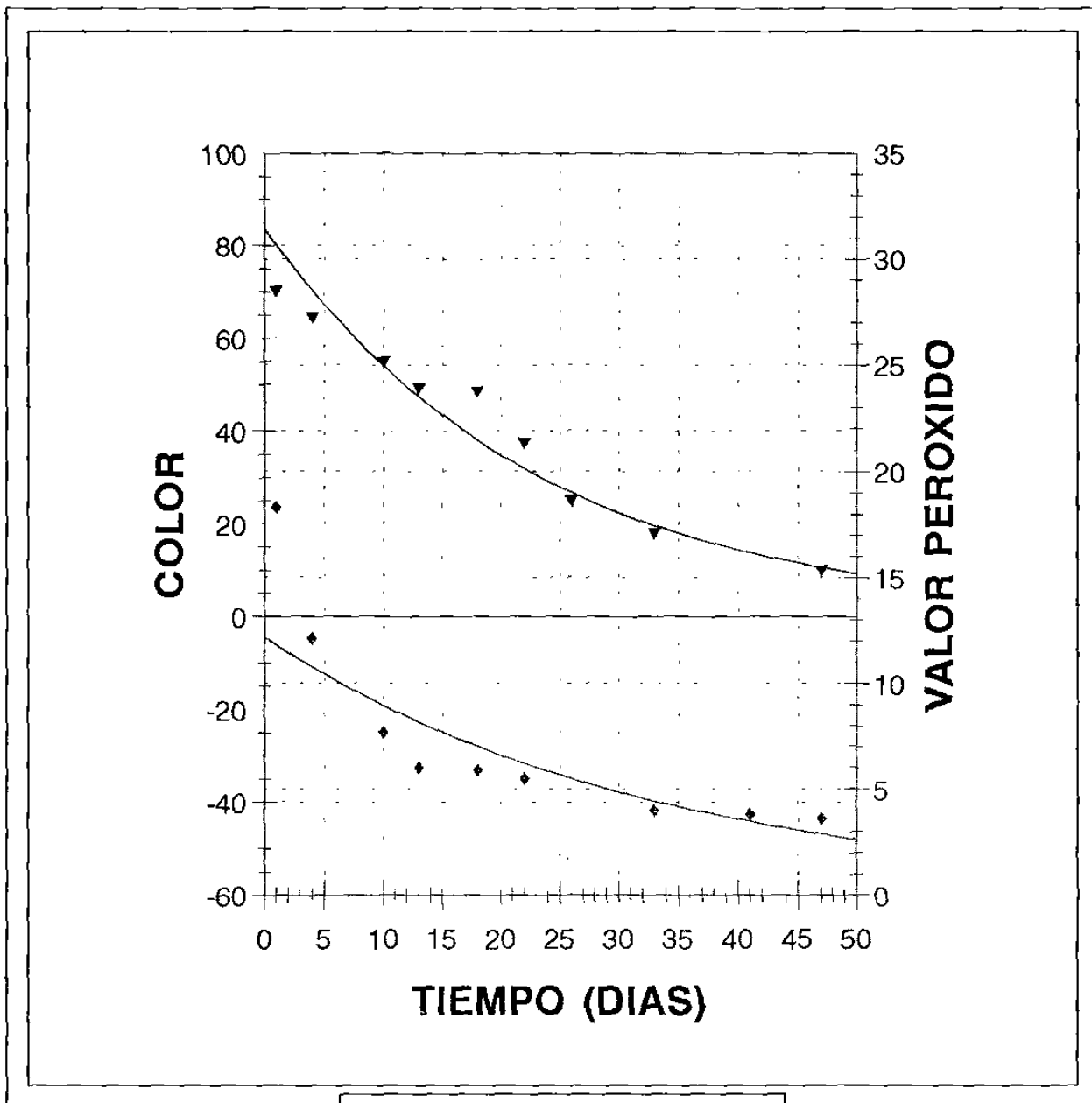
▲ COLOR × VP

CORRELACION ENTRE VP Y COLOR
 (REACCION No. 16 SEGUNDA CAMPAÑA DE PRODUCCION DE ALB)
FIGURA No. 8.27



▲ COLOR × VP

CORRELACION ENTRE VP Y COLOR
 (REACCION No. 16 SEGUNDA CAMPAÑA DE PRODUCCION DE ALB)
FIGURA No. 8.28



▼ COLOR → VP

CORRELACION ENTRE EL VP Y EL COLOR
(REACCION No. 18 SEGUNDA CAMPANA DE PRODUCCION DE AB)

FIGURA No. 8.29