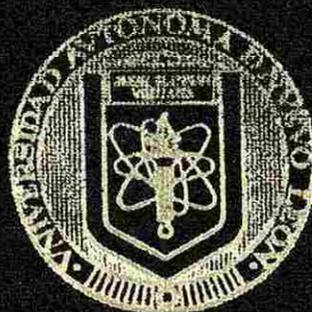


UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS



ESTUDIO DE ACEITES VEGETALES BROMADOS  
PREPARACION, PROPIEDADES Y COMPOSICION

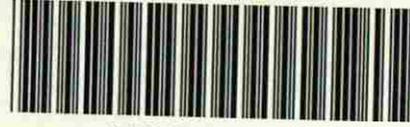
POR

NORMA NELLY TREVIÑO FLORES

COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER  
EL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS  
CON ESPECIALIDAD EN QUIMICA

SEPTIEMBRE, 1995

TD  
Z5521  
FCQ  
1995  
T7



1020112247



# UANL

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

25-09-98

# UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



**ESTUDIO DE ACEITES VEGETALES BROMADOS  
PREPARACION, PROPIEDADES Y COMPOSICION**

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
POR

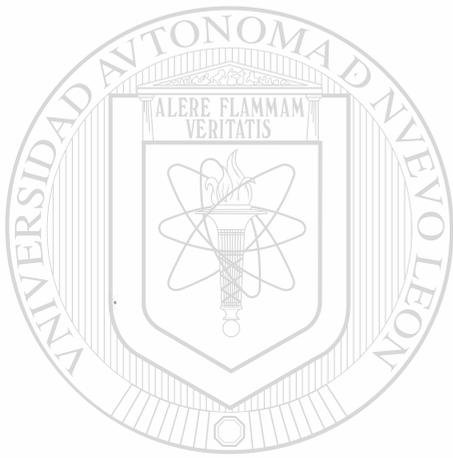
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS  
**NORMA NELLY TREVIÑO FLORES**

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER  
EL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS  
CON ESPECIALIDAD EN QUÍMICA**

SEPTIEMBRE, 1995

TD  
Z5521  
FCQ  
1995  
T7

0118-6626-



# UANL

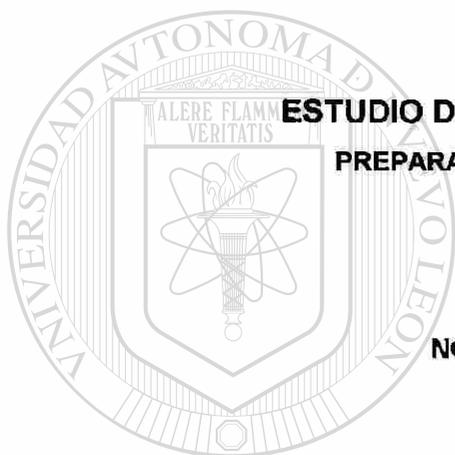


**FONDO TESIS**

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN®  
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

**UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON**

**FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS**



**ESTUDIO DE ACEITES VEGETALES BROMADOS  
PREPARACION, PROPIEDADES Y COMPOSICION**

Por

**NORMA NELLY TREVIÑO FLORES**

UANL

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

**Como requisito parcial para obtener el grado de  
DOCTOR EN CIENCIAS con especialidad en Química**

**SEPTIEMBRE, 1995**

**ESTUDIO DE ACEITES VEGETALES BROMADOS**  
**PREPARACION, PROPIEDADES Y COMPOSICION**

**Aprobación de la Tesis**

**Dr. Armando García Luna**

*Armando García Luna*

Asesor de Tesis

*Mari Juli Utrera Soto*

*Florencia Vázquez*

*Rosa M. Utrera*

**Ing. Everardo Martínez Villarreal**

*Everardo Martínez Villarreal*

Jefe de la División de Estudios de Postgrado

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

## AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento al Dr. Detlef Hagen Sauerbrey y al Dr Armando García Luna Asesores de esta tesis, con su gran apoyo fue posible la realización de este estudio.

Al Dr. José María Viader Salvadó, Dr. Gabriel Gójon Zorrilla, Dra. Julia Verde Star y Dra. Noemi Waksman de Torres miembros del Comité de Tesis y del Jurado Examinador por sus valiosas sugerencias e interés, en la revisión del presente trabajo.

A la empresa Haarmann & Reimer por el apoyo económico para la realización de mis estudios, especialmente a los Gerentes generales Dr. Wolfgang Sturm, Sr. Kurt Hufnagel y Dr. Goetz Blume

Al director de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León M.D.O. Andrés Cerda Onofre y a la subdirectora Gloria Esquivel por su constante apoyo durante la realización de este trabajo de tesis.

A la Facultad de Medicina, Departamento de Farmacología de la Universidad Autónoma de Nuevo León, en especial al Dr Alfredo Piñeiro por las facilidades prestadas para usar su equipo instrumental.

---

Al Instituto de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México, en especial al Dr. Jacobo Gómez Lara por su apoyo en el análisis instrumental de esta tesis.

Al Departamento de Investigación y biblioteca de la empresa Haarmann & Reimer GmbH, Holzminden Alemania, en especial al Dr. Mathias Güntert y a la Sra. Dorothea Garbe.

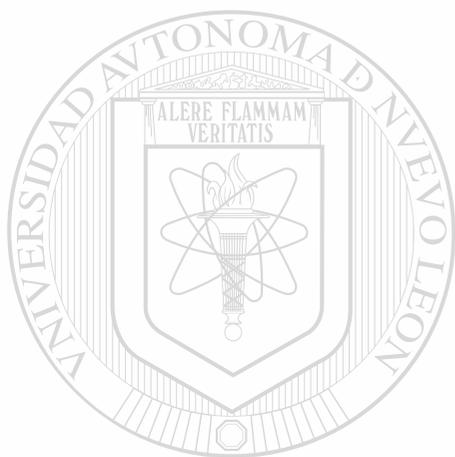
A los químicos Mayela de la Fuente, Magdalena Gómez, Angelina Domínguez y Armando Valenzuela por su apoyo en la parte experimental de esta tesis

Al Gerente de producción de Aromáticos Definidos Ing. Rubén Jaime por sus valiosas contribuciones a esta tesis.

A mis amigas Gabrielle Morfin y Martha Soto por brindarme ánimos en todo momento durante este trabajo.

**Un agradecimiento muy especial a mis amigas las Químicas Maricela Suárez Salas y Sandra Castillón Vela por su contribución en la parte experimental, en la revisión de esta tesis y sobre todo por su valioso apoyo moral que me brindaron desde el inicio hasta el final del trabajo realizado.**

**A todas las personas que contribuyeron de una u otra forma en la realización de este trabajo**



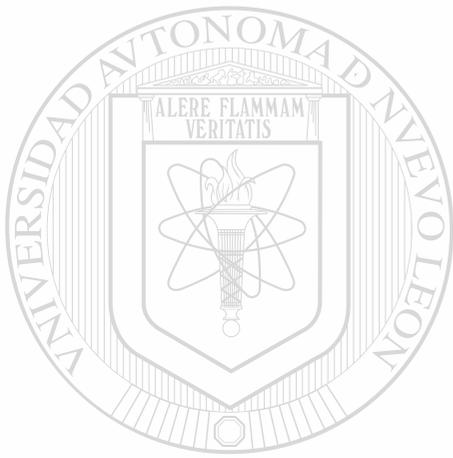
# UANL

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



# UANL

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

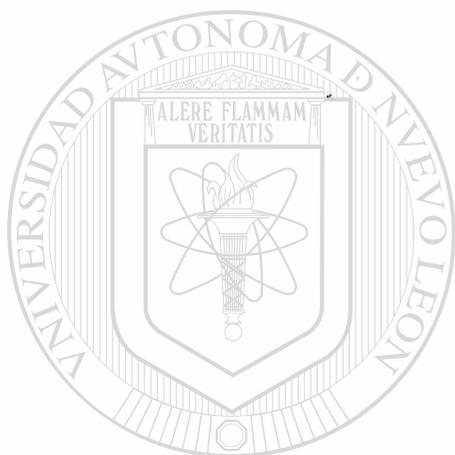
**A la memoria de mi padre Jesús Cristelo Treviño Hinojosa, a mi madre Sra. Felipa Flores de Treviño y a mis hermanos, cuñadas y sobrinos les dedico con todo cariño esta tesis**

## TABLA DE CONTENIDO

	PAGINA
<b>INTRODUCCION</b>	<b>1</b>
<b>CAPITULO I</b>	
<b>METODOS DE ANALISIS DE ACEITES VEGETALES Y ACEITES BROMADOS</b>	<b>4</b>
<b>CAPITULO II</b>	
<b>PREPARACION DE ACEITES BROMADOS A PARTIR DE ACEITES DE ORIGEN VEGETAL</b>	<b>42</b>
<b>CAPITULO III</b>	
<b>OPTIMIZACION DE LA CALIDAD DE LOS ACEITES BROMADOS</b>	<b>80</b>
<b>CAPITULO IV</b>	
<b>ESTUDIO MUTAGENICO DE ACEITES BROMADOS</b>	<b>128</b>
<b>CAPITULO V</b>	
<b>DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS</b>	
<b>ESTUDIO DE ESTABILIZACION DE LOS ACEITES BROMADOS</b>	<b>136</b>
<b>CAPITULO VI</b>	
<b>ANALISIS DE ACEITES BROMADOS MEDIANTE CG-EM, CLAR Y RMN</b>	<b>167</b>
<b>CAPITULO VII</b>	
<b>MECANISMOS PROPUESTOS PARA LA FORMACION Y DEGRADACION DE ACEITES BROMADOS</b>	<b>267</b>

**CAPITULO VIII**

DESARROLLO DE UN NUEVO METODO DE PREPARACION DE ACEITE BROMADO CON APLICACION INDUSTRIAL	304
<b>CONCLUSIONES GENERALES</b>	<b>343</b>
<b>RESUMEN</b>	<b>344</b>
<b>BIBLIOGRAFIA</b>	<b>345</b>



UANL

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

## LISTA DE TABLAS

### CAPITULO I

		PAGINA
TABLA No. 1.1	COORDENADAS DE COLOR	11
TABLA No. 1.2	COMPOSICION DE ESTERES METILICOS DE AVs	18
TABLA No. 1.3	ESPECIFICACIONES DE ABs	19
TABLA No. 1.4	RESULTADOS DE ANALISIS DE AVs	20
TABLA No. 1.5	RESULTADOS DE ANALISIS DE AVs	20
TABLA No. 1.6	DETERMINACION DE AGL EN AVs	21
TABLA No. 1.7	COMPOSICION DE AVs MEDIANTE CROMATOGRAFIA DE GASES	22
TABLA No. 1.8	COMPOSICION DE AVs DE JOJOBA Y AGUACATE MEDIANTE CG-EM	22
TABLA No. 1.9	RESULTADOS OBTENIDOS DE LA DETERMINACION DE HALOGENO ORGANICO	23
TABLA No. 1.10	CORRELACION ENTRE $\mu_x$ y $Br_x$	25
TABLA No. 1.11	VARIACION DE $Br_x$ CON EL TIEMPO	26
TABLA No. 1.12	VALARES OBTENIDOS DE $Br_x$	27
TABLA No. 1.13	COMPARACION DE LOS PORCENTAJES DE BROMO CALCULADOS Y REALES DE MUESTRAS COMERCIALES DE AB	27
TABLA No. 1.14	COMPARACION DE RESULTADOS DE VP	28
TABLA No. 1.15	COLOR DE ACEITES BROMADOS	29

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

## CAPITULO II

		PAGINA
<b>TABLA No. 2.1</b>	CONDICIONES DE REACCION Y RESULTADOS DE LA BROMACION DE DIFERENTES ACEITES VEGETALES	53
<b>TABLA No. 2.2</b>	CONDICIONES DE REACCION Y RESULTADOS DE LA BROMACION DE DIFERENTES ACEITES VEGETALES	54
<b>TABLA No. 2.3</b>	CONDICIONES DE REACCION Y RESULTADOS DE LA BROMACION DE DIFERENTES ACEITES VEGETALES	55
<b>TABLA No. 2.4</b>	VARIACION DEL COLOR DE ABs PREPARADOS EN PRESENCIA DE METANOL	57
<b>TABLA No. 2.5</b>	VARIACION DE COLOR BAJO DIFERENTES CONDICIONES	58
<b>TABLA No. 2.6</b>	RESULTADOS DEL ANALISIS DE EXPERIMENTOS 14 PA Y 41 PA ANTES Y DESPUES DE SER TRATADOS CON PEROXIDO DE HIDROGENO AL 30%	60
<b>TABLA No. 2.7</b>	RESULTADOS DE LA BROMACION DE AV USANDO BROMO EN FASE GASEOSA (15 °C)	61
<b>TABLA No. 2.8</b>	RESULTADOS DE LA BROMACION DE AV USANDO BROMO EN FASE GASEOSA (25 °C)	63
<b>TABLA No. 2.9</b>	RESULTADOS DE LA BROMACION DE AV USANDO BROMO EN FASE GASEOSA (35 °C)	64
<b>TABLA No. 2.10</b>	CORRELACION ENTRE $\mu_x$ Y $Br_x$ (TEMP. 15 °C)	67
<b>TABLA No. 2.11</b>	CORRELACION ENTRE $\mu_x$ Y $Br_x$ (TEMP. 25 °C)	68
<b>TABLA No. 2.12</b>	CORRELACION ENTRE $\mu_x$ Y $Br_x$ (TEMP. 35 °C)	69
<b>TABLA No. 2.13</b>	RESULTADOS DE LOS ANALISIS DE LOS EXPERIMENTOS 1 BG, 2 BG Y 3 BG	71
<b>TABLA No. 2.14</b>	RESULTADOS DE LOS ANALISIS DEL AB PREPARADO A PARTIR DEL EXPERIMENTO 1 BI	72
<b>TABLA No. 2.15</b>	RESULTADOS DE LOS ANALISIS DEL EXPERIMENTO B2	73
<b>TABLA No. 2.16</b>	COMPARACION DE LOS RESULTADOS DE LOS ANALISIS DEL EXPERIMENTO 1 PE TRATADO Y SIN TRATAR CON PEROXIDO DE HIDROGENO	75
<b>TABLA No. 2.17</b>	RESULTADOS ANALITICOS DE LAS MUESTRAS DEL EXPERIMENTO 1 EI	76

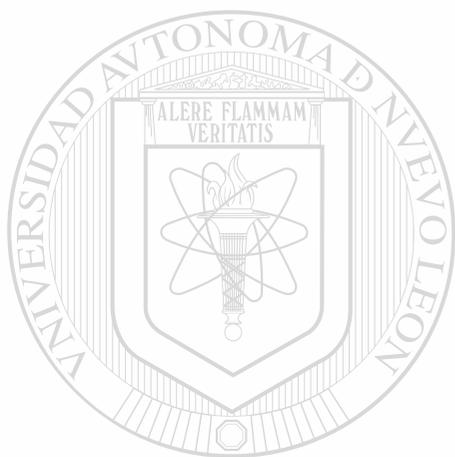
### CAPITULO III

		PAGINA
<b>TABLA No. 3.1</b>	OPTIMACION DE LA BROMACION DEL ACEITE DE MAIZ PRIMER DISEÑO DE EXPERIMENTOS, METODO No. 1	107
<b>TABLA No. 3.2</b>	OPTIMACION DE LA BROMACION DEL ACEITE DE MAIZ SEGUNDO DISEÑO DE EXPERIMENTOS, METODO No. 1	108
<b>TABLA No. 3.3</b>	OPTIMACION DE LA BROMACION DEL ACEITE DE MAIZ TERCER DISEÑO DE EXPERIMENTOS, METODO No. 1	109
<b>TABLA No. 3.4</b>	OPTIMACION DE LA BROMACION DEL ACEITE DE MAIZ CUARTO DISEÑO DE EXPERIMENTOS, METODO No. 1	110
<b>TABLA No. 3.5</b>	OPTIMACION DE LA BROMACION DEL ACEITE DE MAIZ QUINTO Y SEXTO DISEÑO DE EXPERIMENTOS, METODO No. 1	111
<b>TABLA No. 3.6</b>	OPTIMACION DE LA BROMACION DEL ACEITE DE MAIZ SEPTIMO, OCTAVO Y NOVENO DISEÑO DE EXPERIMENTOS, METODO No. 1	113
<b>TABLA No. 3.7</b>	OPTIMACION DE LA BROMACION DEL ACEITE DE MAIZ DECIMO, ONCEAVO, DOCEAVO Y TRECEAVO DISEÑOS DE EXPERIMENTOS, METODO No. 1	115
<b>TABLA No. 3.8</b>	OPTIMACION DE LA BROMACION DEL ACEITE DE MAIZ 14o. DISEÑO DE EXPERIMENTOS, METODO No. 1	116
<b>TABLA No. 3.9</b>	OPTIMACION DE LA BROMACION DEL ACEITE DE MAIZ 15o., 16o., 17o. y 18o. DISEÑOS DE EXPERIMENTOS, METODO No. 1	117
<b>TABLA No. 3.10</b>	OPTIMACION DE LA BROMACION DEL ACEITE DE MAIZ 19o. DISEÑO DE EXPERIMENTOS, METODO No. 1	118
<b>TABLA No. 3.11</b>	OPTIMACION DE LA BROMACION DEL ACEITE DE MAIZ 20o. DISEÑO DE EXPERIMENTOS, METODO No. 1	119
<b>TABLA No. 3.12</b>	OPTIMACION DE LA BROMACION DEL ACEITE DE MAIZ 21o. DISEÑO DE EXPERIMENTOS, METODO No. 1	120
<b>TABLA No. 3.13</b>	OPTIMACION DE LA BROMACION DEL ACEITE DE MAIZ PRIMER DISEÑO DE EXPERIMENTOS, METODO No. 2	121
<b>TABLA No. 3.14</b>	OPTIMACION DE LA BROMACION DEL ACEITE DE MAIZ SEGUNDO Y TERCER DISEÑOS DE EXPERIMENTOS, METODO No. 2	122

<b>TABLA No. 3.15</b>	OPTIMACION DE LA BROMACION DEL ACEITE DE MAIZ CUARTO Y QUINTO DISEÑO DE EXPERIMENTOS, METODO No. 2	123
<b>TABLA No. 3.16</b>	MEJORAMIENTO DE LA CALIDAD DEL ACEITE DE MAIZ BROMADO, DISEÑO DE EXPERIMENTOS TIPO TAGUCHI, METODO No. 1	124
<b>TABLA No. 3.17</b>	MEJORAMIENTO DE LA CALIDAD DEL ACEITE DE ALGODON BROMADO, DISEÑO DE EXPERIMENTOS TIPO TAGUCHI, METODO No. 2	125
<b>TABLA No. 3.18</b>	NIVELES DE LOS FACTORES	99
<b>TABLA No. 3.19</b>	DISEÑO EXPERIMENTAL $L_9(3)^4$	101
<b>TABLA No. 3.20</b>	RESULTADOS OBTENIDOS DEL DISEÑO EXPERIMENTAL $L_9(3)^4$	101
<b>TABLA No. 3.21</b>	COEFICIENTES DE DESEABILIDAD PROMEDIO POR CADA NIVEL DE CADA FACTOR	102
<b>TABLA No. 3.22</b>	RESULTADOS DE LOS EXPERIMENTOS CAMPEON DE PAPEL Y ECONOMICO	102
<b>TABLA No. 3.23</b>	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	103
<b>TABLA No. 3.24</b>	RESULTADOS OBTENIDOS EN LOS EXPERIMENTOS 12 M A 14 M	103
<b>TABLA No. 3.25</b>	TERCER DISEÑO EXPERIMENTAL PARA OPTIMIZAR LA CALIDAD DEL AB DE MAIZ	104
<b>TABLA No. 3.26</b>	RESULTADOS OBTENIDOS DE LOS EXPERIMENTOS 15 M A 23 M	104

## CAPITULO IV

		PAGINA
<b>TABLA No. 4.1</b>	<b>NUMERO DE REVERTANTES PRODUCIDAS POR LA MUESTRA M1</b>	<b>130</b>
<b>TABLA No. 4.2</b>	<b>NUMERO DE REVERTANTES PRODUCIDAS POR LA MUESTRA M2</b>	<b>131</b>
<b>TABLA No. 4.3</b>	<b>NUMERO DE REVERTANTES PRODUCIDAS POR LA MUESTRA M3</b>	<b>132</b>



# UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



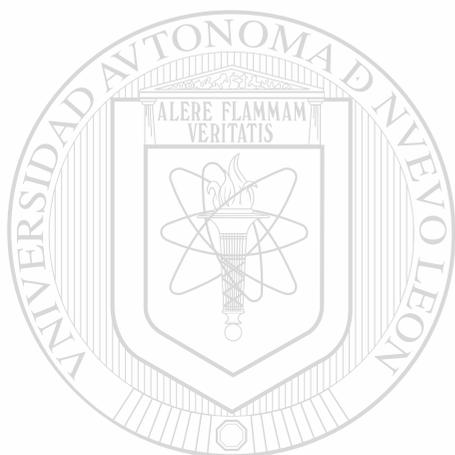
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

## CAPITULO V

		PAGINA
<b>TABLA No. 5.1</b>	<b>CONDICIONES DE REACCION DE LOS EXPERIMENTOS 1 PD Y 2 PD</b>	140
<b>TABLA No. 5.2</b>	<b>RESULTADOS OBTENIDOS DE LA MUESTRA 1 A - 0.02 ALMACENADA A UNA TEMPERATURA ALREDEDOR DE 28 °C EN PRESENCIA DE LUZ</b>	142
<b>TABLA No. 5.3</b>	<b>RESULTADOS OBTENIDOS DE LA MUESTRA 1 A - 0.01 ALMACENADA A UNA TEMPERATURA ALREDEDOR DE 28 °C EN PRESENCIA DE LUZ</b>	142
<b>TABLA No. 5.4</b>	<b>RESULTADOS OBTENIDOS DE LA MUESTRA 1 A - 0.005 ALMACENADA A UNA TEMPERATURA ALREDEDOR DE 28 °C EN PRESENCIA DE LUZ</b>	143
<b>TABLA No. 5.5</b>	<b>RESULTADOS OBTENIDOS DE LA MUESTRA 2 A - 0.02 ALMACENADA A UNA TEMPERATURA ALREDEDOR DE 20 °C EN PRESENCIA DE LUZ</b>	143
<b>TABLA No. 5.6</b>	<b>RESULTADOS OBTENIDOS DE LA MUESTRA 2 A - 0.01 ALMACENADA A UNA TEMPERATURA ALREDEDOR DE 20 °C EN PRESENCIA DE LUZ</b>	144
<b>TABLA No. 5.7</b>	<b>RESULTADOS OBTENIDOS DE LA MUESTRA 2 A - 0.005 ALMACENADA A UNA TEMPERATURA ALREDEDOR DE 20 °C EN PRESENCIA DE LUZ</b>	144
<b>TABLA No. 5.8</b>	<b>RESULTADOS OBTENIDOS DE LA MUESTRA 3 A - 0.02(28) ALMACENADA A UNA TEMPERATURA ALREDEDOR DE 28 °C EN AUSENCIA DE LUZ</b>	145
<b>TABLA No. 5.9</b>	<b>RESULTADOS OBTENIDOS DE LA MUESTRA 3 A - 0.01(28) ALMACENADA A UNA TEMPERATURA ALREDEDOR DE 28 °C EN AUSENCIA DE LUZ</b>	145
<b>TABLA No. 5.10</b>	<b>RESULTADOS OBTENIDOS DE LA MUESTRA 3 A - 0.005(28) ALMACENADA A UNA TEMPERATURA ALREDEDOR DE 28 °C EN AUSENCIA DE LUZ</b>	146
<b>TABLA No. 5.11</b>	<b>RESULTADOS OBTENIDOS DE LA MUESTRA 3 A - 0.02(20) ALMACENADA A UNA TEMPERATURA ALREDEDOR DE 20 °C EN</b>	146

<b>TABLA No. 5.12</b>	<b>RESULTADOS OBTENIDOS DE LA MUESTRA 3 A - 0.01(20) ALMACENADA A UNA TEMPERATURA ALREDEDOR DE 20 °C EN AUSENCIA DE LUZ</b>	<b>147</b>
<b>TABLA No. 5.13</b>	<b>RESULTADOS OBTENIDOS DE LA MUESTRA 3 A - 0.005(20) ALMACENADA A UNA TEMPERATURA ALREDEDOR DE 20 °C EN AUSENCIA DE LUZ</b>	<b>147</b>
<b>TABLA No. 5.14</b>	<b>VARIACION DE ALGUNAS PROPIEDADES DE ABs CON EL TIEMPO (VARIOS EXPERIMENTOS)</b>	<b>150</b>
<b>TABLA No. 5.15</b>	<b>VARIACION DE VP, COLOR, HUMEDAD Y ASPECTO DE AB POR EL CALENTAMIENTO CON VACIO (EXPERIMENTO 1 VP)</b>	<b>151</b>
<b>TABLA No. 5.16</b>	<b>RESULTADOS DE LOS ANALISIS DE LOS EXPERIMENTOS 1 PD Y 2 PD</b>	<b>152</b>
<b>TABLA No. 5.17</b>	<b>VARIACION DE COLOR DE VARIAS MUESTRAS ESTABILIZADAS CON DIFERENTES CANTIDADES DE ACEITE EPOXIDADO DE SOYA</b>	<b>153</b>
<b>TABLA No. 5.18</b>	<b>RESULTADOS DEL ANALISIS DE ABs CONTENIENDO DIFERENTES CANTIDADES DE ACEITE EPOXIDADO DE SOYA</b>	<b>155</b>
<b>TABLA No. 5.19</b>	<b>CONDICIONES DE REACCION Y RESULTADOS DE LOS ANALISIS DE LOS ABs QUE SE PREPARARON PARA EL ESTUDIO CON LUZ UV</b>	<b>156</b>
<b>TABLA No. 5.20</b>	<b>VARIACION DE COLOR DE AB (EXPERIMENTO 1 I) POR EFECTO DE LA IRRADIACION DE LUZ UV</b>	<b>157</b>
<b>TABLA No. 5.21</b>	<b>VARIACION DE COLOR DE AB (EXPERIMENTO 1 I) (SIN IRRADIAR)</b>	<b>157</b>
<b>TABLA No. 5.22</b>	<b>VARIACION DE COLOR DE AB (EXPERIMENTO 1 I) POR EFECTO DE LA IRRADIACION CON LUZ UV</b>	<b>158</b>
<b>TABLA No. 5.23</b>	<b>VARIACION DE COLOR DE AB (EXPERIMENTO 2 I) POR EFECTO DE LA IRRADIACION CON LUZ UV</b>	<b>159</b>
<b>TABLA No. 5.24</b>	<b>VARIACION DE COLOR DE AB (EXPERIMENTOS 3 I Y 4 I) POR EFECTO DE LA IRRADIACION CON LUZ UV</b>	<b>160</b>
<b>TABLA No. 5.25</b>	<b>EVALUACION DE ALGUNAS PROPIEDADES DE MUESTRAS IRRADIADAS</b>	<b>161</b>
<b>TABLA No. 5.26</b>	<b>VARIACION DE COLOR DE AB (EXPERIMENTOS 1 M Y 6 M) POR EFECTO DE LA IRRADIACION CON LUZ UV (TIEMPO DE IRRADIACION 14 DIAS)</b>	<b>162</b>

<b>TABLA No. 5.27</b>	<b>VARIACION DE ALGUNAS PROPIEDADES DE ABS POR EFECTO DE LA IRRADIACION CON LUZ UV (TIEMPO DE IRRADIACION 72 HORAS)</b>	<b>162</b>
<b>TABLA No. 5.28</b>	<b>VARIACION DEL COLOR DE MUESTRAS IRRADIADAS DE UN LOTE DE PRODUCCION (3 LI)</b>	<b>163</b>
<b>TABLA No. 5.29</b>	<b>RESULTADOS DE LA DETERMINACION DE COLOR DE MUESTRAS IRRADIADAS COMPARANDOLAS CON LAS MISMAS SIN IRRADIAR</b>	<b>163</b>



# UANL

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

## CAPITULO VI

		PAGINA
<b>TABLA No. 6.1</b>	RESULTADOS DE CG-EM DEL COMPUESTO I	186
<b>TABLA No. 6.2</b>	RESULTADOS DE CG-EM DEL COMPUESTO II	187
<b>TABLA No. 6.3</b>	RESULTADOS DE CG-EM DEL COMPUESTO III	188
<b>TABLA No. 6.4</b>	RESULTADOS DE CG-EM DEL COMPUESTO IV	189
<b>TABLA No. 6.5</b>	RESULTADOS DE CG-EM DEL COMPUESTO V	190
<b>TABLA No. 6.6</b>	RESULTADOS DE CG-EM DEL COMPUESTO VI	191
<b>TABLA No. 6.7</b>	RESULTADOS DE CG-EM DEL COMPUESTO VII	192
<b>TABLA No. 6.8</b>	RESULTADOS DE CG-EM DE LOS COMPUESTO VIII Y IX	193
<b>TABLA No. 6.9</b>	RESULTADOS DE CG-EM DEL COMPUESTO X	194
<b>TABLA No. 6.10</b>	RESULTADOS DE CG-EM DEL COMPUESTO XI	195
<b>TABLA No. 6.11</b>	RESULTADOS DE CG-EM DE LOS COMPUESTO XII Y XIII	196
<b>TABLA No. 6.12</b>	RESULTADOS DE CG-EM DEL COMPUESTO XIV	197
<b>TABLA No. 6.13</b>	RESULTADOS DE CG-EM DEL COMPUESTO XV	198
<b>TABLA No. 6.14</b>	TIEMPOS DE RETENCION DE LOS COMPONENTES DETECTADOS EN MUESTRAS INYECTADAS EN EL CLAR BECKMAN	175
<b>TABLA No. 6.15</b>	TIEMPOS DE RETENCION DE LOS COMPONENTES DE LAS MUESTRAS ANALIZADAS EN EL CLAR VARIAN	176
<b>TABLA No. 6.16</b>	SEÑALES DEL ESPECTRO DE RMN <sup>13</sup> C DEL LMB	176
<b>TABLA No. 6.17</b>	RESULTADOS DE LA DETERMINACION DEL INDICE DE YODO	177
<b>TABLA No. 6.18</b>	CORRELACION DE NUMERO DE ATOMOS DE BROMO Y DOBLES ENLACES C - C CON IONES ENTRE 291 A 295	179

## CAPITULO VIII

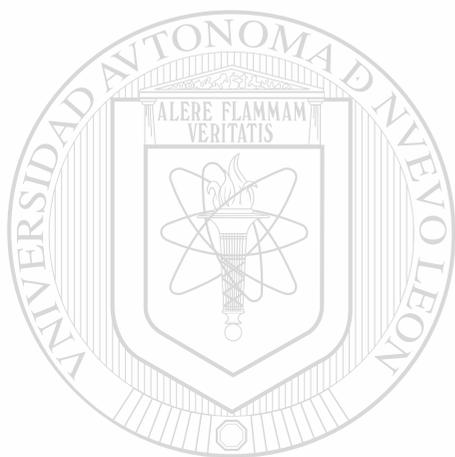
		PAGINA
<b>TABLA No. 8.1</b>	<b>NIVELES DE LOS FACTORES</b>	<b>306</b>
<b>TABLA No. 8.2</b>	<b>NIVELES MAS Y MENOS DESEABLES DE LOS PARAMETROS SELECCIONADOS COMO RESPUESTA PARA LA MEJORA DE LA CALIDAD DEL AB DE ALGODON</b>	<b>307</b>
<b>TABLA No. 8.3</b>	<b>DISEÑO EXPERIMENTAL <math>L_9(3)^4</math></b>	<b>307</b>
<b>TABLA No. 8.4</b>	<b>RESULTADOS OBTENIDOS DEL DISEÑO EXPERIMENTAL <math>L_9(3)^4</math></b>	<b>308</b>
<b>TABLA No. 8.5</b>	<b>COEFICIENTES DE DESEABILIDAD PROMEDIO POR CADA NIVEL DE CADA FACTOR</b>	<b>308</b>
<b>TABLA No. 8.6</b>	<b>RESULTADOS DE LOS EXPERIMENTOS CAMPEON DE PAPEL Y ECONOMICO</b>	<b>309</b>
<b>TABLA No. 8.7</b>	<b>VARIACION DE VP Y COLOR</b>	<b>310</b>
<b>TABLA No. 8.8</b>	<b>VARIACION DEL VP DE MUESTRAS DE REACCIONES 17 Y 18 A 50 °C</b>	<b>312</b>
<b>TABLA No. 8.9</b>	<b>VARIACION DEL VP DE MUESTRAS DE REACCIONES 17 Y 18 A 30 °C</b>	<b>313</b>
<b>TABLA No. 8.10</b>	<b>VARIACION DEL COLOR DE LAS MUESTRAS DE LA REACCION No. 17 A 15 °C Y 30 °C</b>	<b>315</b>
<b>TABLA No. 8.11</b>	<b>VARIACION DE COLOR Y VP DE LA REACCION No. 18 A 50 °C CON Y SIN VACIO</b>	<b>316</b>
<b>TABLA No. 8.12</b>	<b>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)</b>	<b>319</b>
<b>TABLA No. 8.13</b>	<b>RESULTADOS DE PARAMETROS ESTADISTICOS DE 10 REACCIONES LLEVADAS A CABO BAJO LAS MISMAS CONDICIONES</b>	<b>324</b>
<b>TABLA No. 8.14</b>	<b>EVALUACION ESTADISTICA DE ULTIMA CAMPAÑA DE FABRICACION DE AB</b>	<b>326</b>

## LISTA DE FIGURAS

### CAPITULO I

		PAGINA
<b>FIGURA No. 1.1</b>	PRINCIPIO DEL FUNCIONAMIENTO DEL COLORIMETRO	12
<b>FIGURA No. 1.2</b>	EQUIPO USADO PARA LA BROMACION EN FASE GASEOSA DEL ACEITE DE ALGODON	17
<b>FIGURA No. 1.3</b>	CROMATOGRAMA DE GASES, ESTERES METILICOS DEL ACEITE DE MAIZ, DETECTOR: IONIZACION DE FLAMA	32
<b>FIGURA No. 1.4</b>	CROMATOGRAMA DE GASES, ESTERES METILICOS DEL ACEITE DE ALGODON, DETECTOR: IONIZACION DE FLAMA	33
<b>FIGURA No. 1.5</b>	CROMATOGRAMA DE GASES, ESTERES METILICOS DEL ACEITE DE AJONJOLI, DETECTOR: IONIZACION DE FLAMA	34
<b>FIGURA No. 1.6</b>	CROMATOGRAMA DE GASES, ESTERES METILICOS DEL ACEITE DE CANOLA, DETECTOR: IONIZACION DE FLAMA	35
<b>FIGURA No. 1.7</b>	CROMATOGRAMA DE GASES, ESTERES METILICOS DEL ACEITE DE MAIZ AMERICANO, DETECTOR: IONIZACION DE FLAMA	36
<b>FIGURA No. 1.8</b>	CROMATOGRAMA DE GASES, ESTERES METILICOS DEL ACEITE DE AGUACATE, DETECTOR: IONIZACION DE FLAMA	37
<b>FIGURA No. 1.9</b>	CROMATOGRAMA DE GASES, ESTERES METILICOS DEL ACEITE DE JOJOBA, DETECTOR: IONIZACION DE FLAMA	38
<b>FIGURA No. 1.10</b>	ESPECTROS DE MASAS DE COMPONENTES DE LOS ESTERES METILICOS DEL ACEITE DE JOJOBA (A) 11-EICOSENOATO DE METILO, (B) EM REPORTADO, (C) 13-DOCOSENOATO DE METILO Y (D) EM REPORTADO	39
<b>FIGURA No. 1.11</b>	ESPECTRO DE MASAS DE COMPONENTES DE LA TRANSESTERIFICACION METILICA DEL ACEITE DE JOJOBA, (A) EICOSENOL, (B) DOCOSENOL	40

<b>FIGURA No. 1.12</b>	<b>ESPECTRO DE MASAS DEL TETRACOLENOL, COMPONENTE DE LA TRANSESTERIFICACION METILICA DEL ACEITE DE JOJOBA</b>	<b>41</b>
<b>FIGURA No. 1.13</b>	<b>CORRELACION ENTRE <math>\mu_x</math> y <math>Br_x</math></b>	<b>25</b>
<b>FIGURA No. 1.14</b>	<b><math>Br_x</math> CONTRA TIEMPO DE REACCION</b>	<b>26</b>



# UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



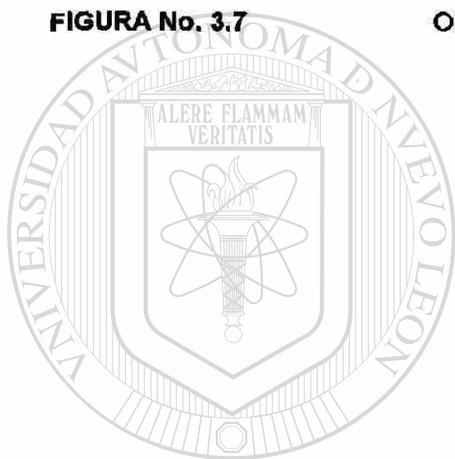
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

## CAPITULO II

		PAGINA
<b>FIGURA No. 2.1</b>	EQUIPO PARA BROMACION DE AV EMPLEANDO BROMO EN FASE GASEOSA	48
<b>FIGURA No. 2.2</b>	VARIACION DEL COLOR DE MUESTRAS DE AB	58
<b>FIGURA No. 2.3</b>	CORRELACION ENTRE TIEMPO DE REACCION Y MOLES DE BROMURO DE HIDROGENO GENERADOS (15 °C)	62
<b>FIGURA No. 2.4</b>	CORRELACION ENTRE TIEMPO DE REACCION Y MOLES DE BROMO CONSUMIDOS (15 °C)	62
<b>FIGURA No. 2.5</b>	CORRELACION ENTRE TIEMPO DE REACCION Y MOLES DE BROMURO DE HIDROGENO GENERADOS (25 °C)	63
<b>FIGURA No. 2.6</b>	CORRELACION ENTRE TIEMPO DE REACCION Y MOLES DE BROMO CONSUMIDOS (25 °C)	64
<b>FIGURA No. 2.7</b>	CORRELACION ENTRE TIEMPO DE REACCION Y MOLES DE BROMURO DE HIDROGENO GENERADOS (35 °C)	65
<b>FIGURA No. 2.8</b>	CORRELACION ENTRE TIEMPO DE REACCION Y MOLES DE BROMO CONSUMIDOS (35 °C)	65
<b>FIGURA No. 2.9</b>	CORRELACION ENTRE MOLES DE BROMURO DE HIDROGENO GENERADOS Y MOLES DE BROMO CONSUMIDO (15 °C)	66
<b>FIGURA No. 2.10</b>	CORRELACION ENTRE MOLES DE BROMURO DE HIDROGENO GENERADOS Y MOLES DE BROMO CONSUMIDO (25 °C)	66
<b>FIGURA No. 2.11</b>	CORRELACION ENTRE MOLES DE BROMURO DE HIDROGENO GENERADOS Y MOLES DE BROMO CONSUMIDO (35 °C)	67
<b>FIGURA No. 2.12</b>	CORRELACION ENTRE $\mu_x$ Y $Br_x$ (15 °C)	68
<b>FIGURA No. 2.13</b>	CORRELACION ENTRE $\mu_x$ Y $Br_x$ (25 °C)	69
<b>FIGURA No. 2.14</b>	CORRELACION ENTRE $\mu_x$ Y $Br_x$ (35 °C)	70
<b>FIGURA No. 2.15</b>	CORRELACION ENTRE $\mu_x$ Y AUMENTO DE PESO EN TRAMPA DE AV (35 °C)	70

### CAPITULO III

		PAGINA
<b>FIGURA No. 3.1</b>	<b>METODO SIMPLEX MODIFICADO</b>	<b>83</b>
<b>FIGURA No. 3.2</b>	<b>OPCION A DEL MSM</b>	<b>84</b>
<b>FIGURA No. 3.3</b>	<b>OPCION B DEL MSM</b>	<b>86</b>
<b>FIGURA No. 3.4</b>	<b>OPCION C DEL MSM</b>	<b>87</b>
<b>FIGURA No. 3.5</b>	<b>OPCION C 1, C 2, C 3 Y CONTRACCION MASIVA-R</b>	<b>88</b>
<b>FIGURA No. 3.6</b>	<b>OPCION D DEL MSM</b>	<b>89</b>
<b>FIGURA No. 3.7</b>	<b>OPCION D 1, D 2, D 3 Y CONTRACCION MASIVA-P</b>	<b>90</b>



# UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

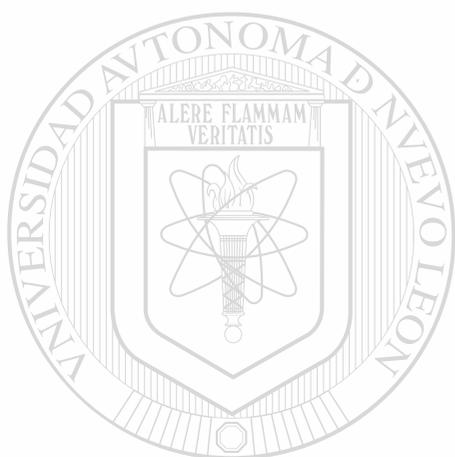


## CAPITULO V

**FIGURA No. 5.1**

**VARIACION DE COLOR DE VARIAS MUESTRAS CON  
DIFERENTES CANTIDADES DE ACEITE EPOXIDADO DE SOYA**

154



# UANL

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

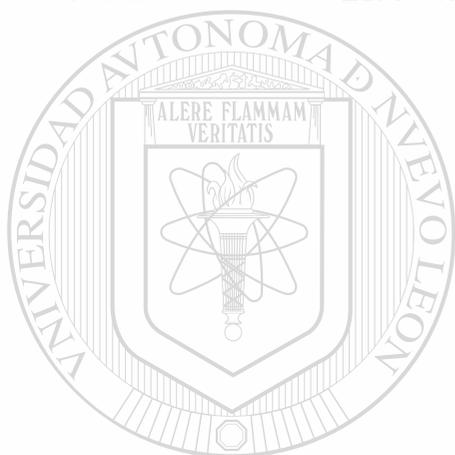
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

## CAPITULO VI

		PAGINA
<b>FIGURA No. 6.1</b>	CG DEL OMB, (DETECTOR EM)	212
<b>FIGURA No. 6.2</b>	CG DEL LMB, (DETECTOR EM)	213
<b>FIGURA No. 6.3</b>	CG DEL OMB, SOMETIDO A DESHIDROBROMACION (DETECTOR EM)	214
<b>FIGURA No. 6.4</b>	CG DEL LMB, SOMETIDO A DESHIDROBROMACION (DETECTOR EM)	215
<b>FIGURA No. 6.5</b>	CG DE ESTERES METILICOS DEL ABM (DETECTOR EM)	216
<b>FIGURA No. 6.6</b>	CG DE ESTERES METILICOS DEL ABS (DETECTOR EM)	217
<b>FIGURA No. 6.7</b>	CG DE ESTERES METILICOS DEL ABA (DETECTOR EM)	220
<b>FIGURA No. 6.8</b>	EM DEL COMPUESTO I (ABM)	221
<b>FIGURA No. 6.9</b>	EM DEL COMPUESTO II (ABA)	222
<b>FIGURA No. 6.10</b>	EM DEL COMPUESTO III (ABS)	223
<b>FIGURA No. 6.11</b>	EM DEL COMPUESTO IV (ABS)	224
<b>FIGURA No. 6.12</b>	EM DEL COMPUESTO V (ABM)	225
<b>FIGURA No. 6.13</b>	EM DEL COMPUESTO VI (ABA)	226
<b>FIGURA No. 6.14</b>	EM DEL COMPUESTO VII (LMB)	227
<b>FIGURA No. 6.15</b>	EM DEL COMPUESTO VIII (ABM)	228
<b>FIGURA No. 6.16</b>	EM DEL COMPUESTO IX (ABM)	229
<b>FIGURA No. 6.17</b>	EM DEL COMPUESTO X 9,10-DIBROMOOCTADECANOATO DE METILO (ABS)	230
<b>FIGURA No. 6.18</b>	EM DEL COMPUESTO XI (LMB)	231
<b>FIGURA No. 6.19</b>	EM DEL COMPUESTO XII (ABM)	232
<b>FIGURA No. 6.20</b>	EM DEL COMPUESTO XIII (ABS)	233
<b>FIGURA No. 6.21</b>	EM DEL COMPUESTO XIV (ABS)	234
<b>FIGURA No. 6.22</b>	EM DEL COMPUESTO XV (ABS)	235
<b>FIGURA No. 6.23</b>	EM DEL COMPONENTE PRINCIPAL DEL OMB SOMETIDO A DESHIDROBROMACION 9(10)-BROMO-9-OCTADECENOATO DE METILO	236

<b>FIGURA No. 6.24</b>	<b>EMs DE COMPONENTES BROMADOS DEL LMB SOMETIDO A DESHIDROBROMACION</b>	<b>237</b>
<b>FIGURA No. 6.25</b>	<b>CROMATOGRAMA DEL OMB (CLAR VARIAN)</b>	<b>238</b>
<b>FIGURA No. 6.26</b>	<b>CROMATOGRAMA DEL LMB (CLAR VARIAN)</b>	<b>239</b>
<b>FIGURA No. 6.27</b>	<b>CROMATOGRAMA DEL ABM (CLAR VARIAN)</b>	<b>240</b>
<b>FIGURA No. 6.28</b>	<b>ESPECTROS UV DEL OMB (EN TRES PUNTOS) (CLAR VARIAN)</b>	<b>241</b>
<b>FIGURA No. 6.29</b>	<b>ESPECTROS UV DEL LMB (EN TRES PUNTOS) (CLAR VARIAN)</b>	<b>242</b>
<b>FIGURA No. 6.30</b>	<b>ESPECTROS UV (EN TRES PUNTOS) DEL PICO DE LOS ESTERES METILICOS DEL ABM CON SIMILAR TIEMPO DE RETENCION AL PICO PRINCIPAL DEL OMB (CLAR VARIAN)</b>	<b>243</b>
<b>FIGURA No. 6.31</b>	<b>ESPECTROS UV (EN TRES PUNTOS) DEL PICO DE LOS ESTERES METILICOS DEL ABM CON SIMILAR TIEMPO DE RETENCION AL PICO PRINCIPAL DEL LMB (CLAR VARIAN)</b>	<b>244</b>
<b>FIGURA No. 6.32</b>	<b>CROMATOGRAMA DEL OM (CLAR BECKMAN)</b>	<b>245</b>
<b>FIGURA No. 6.33</b>	<b>CROMATOGRAMA DEL LM (CLAR BECKMAN)</b>	<b>246</b>
<b>FIGURA No. 6.34</b>	<b>CROMATOGRAMA DEL OMB (CLAR BECKMAN)</b>	<b>247</b>
<b>FIGURA No. 6.35</b>	<b>CROMATOGRAMA DEL LMB (CLAR BECKMAN)</b>	<b>248</b>
<b>FIGURA No. 6.36</b>	<b>CROMATOGRAMA DEL LNMB (CLAR BECKMAN)</b>	<b>249</b>
<b>FIGURA No. 6.37</b>	<b>ESPECTROS UV DEL OMB (EN TRES PUNTOS DEL PICO CON <math>t_r</math> -3.48 min) (CLAR BECKMAN)</b>	<b>250</b>
<b>FIGURA No. 6.38</b>	<b>ESPECTROS UV DE DOS COMPONENTES DEL OMB (CLAR BECKMAN)</b>	<b>251</b>
<b>FIGURA No. 6.39</b>	<b>ESPECTROS UV DE LOS COMPONENTES PRINCIPALES DEL OMB, LMB Y LNMB (CLAR BECKMAN)</b>	<b>252</b>
<b>FIGURA No. 6.40</b>	<b>ESPECTROS UV DEL COMPONENTE CON <math>t_r</math> -3.95 min DEL OMB, LMB Y LNMB (CLAR BECKMAN)</b>	<b>253</b>
<b>FIGURA No. 6.41</b>	<b>ESPECTROS UV DE DOS COMPONENTES DEL OMB Y DE LOS COMPONENTES PRINCIPALES DEL OM Y LM (CLAR BECKMAN)</b>	<b>254</b>
<b>FIGURA No. 6.42</b>	<b>ESPECTRO RMN <math>^{13}\text{C}</math> DEL LMB</b>	<b>255</b>

<b>FIGURA No. 6.43</b>	<b>ESPECTRO RMN <sup>1</sup>H DEL LMB</b>	<b>256</b>
<b>FIGURA No. 6.44</b>	<b>ESPECTRO RMN <sup>13</sup>C DE LA MUESTRA 1 RM</b>	<b>257</b>
<b>FIGURA No. 6.45</b>	<b>ESPECTRO RMN <sup>1</sup>H DE LA MUESTRA 1 RM</b>	<b>258</b>
<b>FIGURA No. 6.46</b>	<b>ESPECTRO RMN <sup>13</sup>C DE LA MUESTRA 2 RM</b>	<b>259</b>
<b>FIGURA No. 6.47</b>	<b>ESPECTRO RMN <sup>1</sup>H DE LA MUESTRA 2 RM</b>	<b>260</b>
<b>FIGURA No. 6.48</b>	<b>ESPECTRO RMN <sup>13</sup>C DE LA MUESTRA 3 RM</b>	<b>261</b>
<b>FIGURA No. 6.49</b>	<b>ESPECTRO RMN <sup>1</sup>H DE LA MUESTRA 3 RM</b>	<b>262</b>
<b>FIGURA No. 6.50</b>	<b>ESPECTRO RMN <sup>13</sup>C DE LA MUESTRA 4 RM</b>	<b>263</b>
<b>FIGURA No. 6.51</b>	<b>ESPECTRO RMN <sup>1</sup>H DE LA MUESTRA 4 RM</b>	<b>264</b>
<b>FIGURA No. 6.52</b>	<b>ESPECTRO RMN <sup>13</sup>C DE LA MUESTRA 5 RM</b>	<b>265</b>
<b>FIGURA No. 6.53</b>	<b>ESPECTRO RMN <sup>1</sup>H DE LA MUESTRA 5 RM</b>	<b>266</b>



# UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

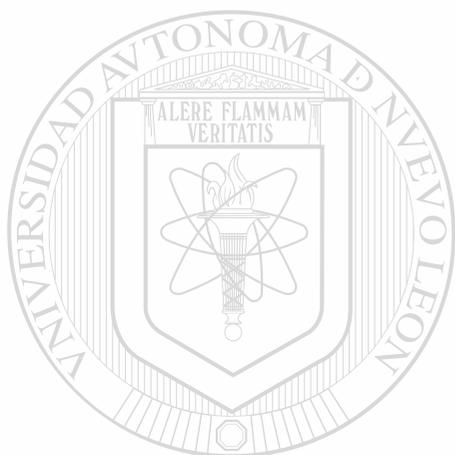
## CAPITULO VIII

	PAGINA	
<b>FIGURA No. 8.1</b>	VARIACION DE COLOR CON RESPECTO AL TIEMPO (PRODUCTO DE LA REACCION No. 18)	311
<b>FIGURA No. 8.2</b>	VARIACION DEL VP CON EL TIEMPO DE CALENTAMIENTO	312
<b>FIGURA No. 8.3</b>	VARIACION DEL VP DE UNA MUESTRA DE LA REACCION No. 17 A DOS DIFERENTES TEMPERATURAS	314
<b>FIGURA No. 8.4</b>	VARIACION DEL VP DE UNA MUESTRA DE LA REACCION No. 18 A DOS DIFERENTES TEMPERATURAS	314
<b>FIGURA No. 8.5</b>	VARIACION DEL COLOR DE LAS MUESTRAS DE LA REACCION No. 18 A 15 °C Y 30 °C	316
<b>FIGURA No. 8.6</b>	VARIACION DE COLOR DE UNA MUESTRA DE LA REACCION No. 18 CON EL TIEMPO, EN FUNCION DEL VP INICIAL (TEMPERATURA 50 °C)	317
<b>FIGURA No. 8.7</b>	VARIACION DEL VALOR PEROXIDO (SEGUNDA CAMPAÑA DE PRODUCCION DE AB, EMPLEANDO TECNICA NUEVA)	331
<b>FIGURA No. 8.8</b>	VARIACION DE DENSIDAD (SEGUNDA CAMPAÑA DE PRODUCCION DE AB, EMPLEANDO TECNICA NUEVA)	331
<b>FIGURA No. 8.9</b>	VARIACION DEL PORCENTAJE DE ACIDOS GRASOS LIBRES (SEGUNDA CAMPAÑA DE PRODUCCION DE AB, EMPLEANDO TECNICA NUEVA)	332
<b>FIGURA No. 8.10</b>	VARIACION DE PORCENTAJE DE HUMEDAD (SEGUNDA CAMPAÑA DE PRODUCCION DE AB, EMPLEANDO TECNICA NUEVA)	332
<b>FIGURA No. 8.11</b>	VARIACION DEL INDICE DE YODO (SEGUNDA CAMPAÑA DE PRODUCCION DE AB, EMPLEANDO TECNICA NUEVA)	333
<b>FIGURA No. 8.12</b>	VARIACION DEL COLOR (SEGUNDA CAMPAÑA DE PRODUCCION DE AB, EMPLEANDO TECNICA NUEVA)	333
<b>FIGURA No. 8.13</b>	CORRELACION DEL VP Y COLOR CON EL TIEMPO TRANSCURRIDO (REACCION No. 2, SEGUNDA CAMPAÑA DE PRODUCCION DE AB)	334

<b>FIGURA No. 8.14</b>	<b>CORRELACION DEL VP Y COLOR CON EL TIEMPO TRANSCURRIDO (REACCION No. 3, SEGUNDA CAMPAÑA DE PRODUCCION DE AB)</b>	<b>334</b>
<b>FIGURA No. 8.15</b>	<b>CORRELACION DEL VP Y COLOR CON EL TIEMPO TRANSCURRIDO (REACCION No. 4, SEGUNDA CAMPAÑA DE PRODUCCION DE AB)</b>	<b>335</b>
<b>FIGURA No. 8.16</b>	<b>CORRELACION DEL VP Y COLOR CON EL TIEMPO TRANSCURRIDO (REACCION No. 5, SEGUNDA CAMPAÑA DE PRODUCCION DE AB)</b>	<b>335</b>
<b>FIGURA No. 8.17</b>	<b>CORRELACION DEL VP Y COLOR CON EL TIEMPO TRANSCURRIDO (REACCION No. 6, SEGUNDA CAMPAÑA DE PRODUCCION DE AB)</b>	<b>336</b>
<b>FIGURA No. 8.18</b>	<b>CORRELACION DEL VP Y COLOR CON EL TIEMPO TRANSCURRIDO (REACCION No. 7, SEGUNDA CAMPAÑA DE PRODUCCION DE AB)</b>	<b>336</b>
<b>FIGURA No. 8.19</b>	<b>CORRELACION DEL VP Y COLOR CON EL TIEMPO TRANSCURRIDO (REACCION No. 8, SEGUNDA CAMPAÑA DE PRODUCCION DE AB)</b>	<b>337</b>
<b>FIGURA No. 8.20</b>	<b>CORRELACION DEL VP Y COLOR CON EL TIEMPO TRANSCURRIDO (REACCION No. 9, SEGUNDA CAMPAÑA DE PRODUCCION DE AB)</b>	<b>337</b>
<b>FIGURA No. 8.21</b>	<b>CORRELACION DEL VP Y COLOR CON EL TIEMPO TRANSCURRIDO (REACCION No. 10, SEGUNDA CAMPAÑA DE PRODUCCION DE AB)</b>	<b>338</b>
<b>FIGURA No. 8.22</b>	<b>CORRELACION DEL VP Y COLOR CON EL TIEMPO TRANSCURRIDO (REACCION No. 11, SEGUNDA CAMPAÑA DE PRODUCCION DE AB)</b>	<b>338</b>
<b>FIGURA No. 8.23</b>	<b>CORRELACION DEL VP Y COLOR CON EL TIEMPO TRANSCURRIDO (REACCION No. 12, SEGUNDA CAMPAÑA DE PRODUCCION DE AB)</b>	<b>339</b>
<b>FIGURA No. 8.24</b>	<b>CORRELACION DEL VP Y COLOR CON EL TIEMPO TRANSCURRIDO (REACCION No. 13, SEGUNDA CAMPAÑA DE PRODUCCION DE AB)</b>	<b>339</b>
<b>FIGURA No. 8.25</b>	<b>CORRELACION DEL VP Y COLOR CON EL TIEMPO TRANSCURRIDO (REACCION No. 14, SEGUNDA CAMPAÑA DE PRODUCCION DE AB)</b>	<b>340</b>

<b>FIGURA No. 8.26</b>	CORRELACION DEL VP Y COLOR CON EL TIEMPO TRANSCURRIDO (REACCION No. 15, SEGUNDA CAMPAÑA DE PRODUCCION DE AB)	340
<b>FIGURA No. 8.27</b>	CORRELACION DEL VP Y COLOR CON EL TIEMPO TRANSCURRIDO (REACCION No. 16, SEGUNDA CAMPAÑA DE PRODUCCION DE AB)	341
<b>FIGURA No. 8.28</b>	CORRELACION DEL VP Y COLOR CON EL TIEMPO TRANSCURRIDO (REACCION No. 17, SEGUNDA CAMPAÑA DE PRODUCCION DE AB)	341
<b>FIGURA No. 8.29</b>	CORRELACION DEL VP Y COLOR CON EL TIEMPO TRANSCURRIDO (REACCION No. 18, SEGUNDA CAMPAÑA DE PRODUCCION DE AB)	342
<b>FIGURA No. 8.30</b>	CORRELACION DEL VP Y COLOR CON EL TIEMPO TRANSCURRIDO (VP INICIAL = 34) (REACCION No. 3, SEGUNDA CAMPAÑA DE PRODUCCION DE AB)	320
<b>FIGURA No. 8.31</b>	CORRELACION DEL VP Y COLOR CON EL TIEMPO TRANSCURRIDO (VP INICIAL = 18) (REACCION No. 8, SEGUNDA CAMPAÑA DE PRODUCCION DE AB)	320
<b>FIGURA No. 8.32</b>	CORRELACION DEL VP Y COLOR CON EL TIEMPO TRANSCURRIDO (VP INICIAL = 9) (REACCION No. 9, SEGUNDA CAMPAÑA DE PRODUCCION DE AB)	321
<b>FIGURA No. 8.33</b>	CORRELACION ENTRE VP Y COLOR (VP INICIAL = 34) (REACCION No. 3, SEGUNDA CAMPAÑA DE PRODUCCION DE AB)	321
<b>FIGURA No. 8.34</b>	CORRELACION ENTRE VP Y COLOR (VP INICIAL = 18) (REACCION No. 8, SEGUNDA CAMPAÑA DE PRODUCCION DE AB)	322
<b>FIGURA No. 8.35</b>	CORRELACION ENTRE VP Y COLOR (VP INICIAL = 9) (REACCION No. 9, SEGUNDA CAMPAÑA DE PRODUCCION DE AB)	322
<b>FIGURA No. 8.36</b>	VARIACION DEL COLOR DE ABs DE 11 LOTES DE PRODUCCION RECIENTES	327

<b>FIGURA No. 8.37</b>	<b>VARIACION DEL PORCENTAJE DE AGL DE ABs DE 11 LOTES DE PRODUCCION RECIENTES</b>	<b>327</b>
<b>FIGURA No. 8.38</b>	<b>VARIACION DEL INDICE DE YODO DE ABs DE 11 LOTES DE PRODUCCION RECIENTES</b>	<b>328</b>
<b>FIGURA No. 8.39</b>	<b>VARIACION DEL VP DE ABs DE 11 LOTES DE PRODUCCION RECIENTES</b>	<b>328</b>
<b>FIGURA No. 8.40</b>	<b>VARIACION DE LA DENSIDAD DE ABs DE 11 LOTES DE PRODUCCION RECIENTES</b>	<b>329</b>



# UANL

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

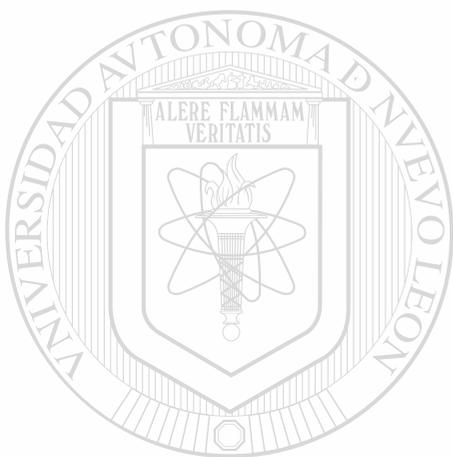


DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

## LISTA DE ESQUEMAS

### CAPITULO III

		PAGINA
ESQUEMA 3.1	DIAGRAMA DEL MSM	92



# UANL

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



## CAPITULO VI

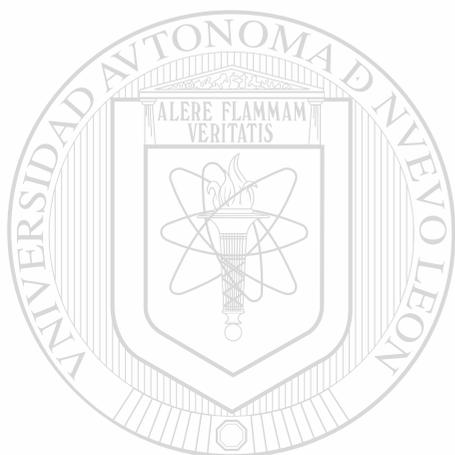
		PAGINA
<b>ESQUEMA 6.1</b>	<b>MECANISMO DE FRAGMENTACION PROPUESTO PARA EL COMPUESTO I</b>	<b>199</b>
<b>ESQUEMA 6.2</b>	<b>MECANISMO DE FRAGMENTACION PROPUESTO PARA EL COMPUESTO II</b>	<b>200</b>
<b>ESQUEMA 6.3</b>	<b>MECANISMO DE FRAGMENTACION PROPUESTO PARA EL COMPUESTO III</b>	<b>201</b>
<b>ESQUEMA 6.4</b>	<b>MECANISMO DE FRAGMENTACION PROPUESTO PARA EL COMPUESTO IV</b>	<b>202</b>
<b>ESQUEMA 6.5</b>	<b>MECANISMO DE FRAGMENTACION PROPUESTO PARA EL COMPUESTO V</b>	<b>203</b>
<b>ESQUEMA 6.6</b>	<b>MECANISMO DE FRAGMENTACION PROPUESTO PARA EL COMPUESTO VI</b>	<b>204</b>
<b>ESQUEMA 6.7</b>	<b>MECANISMO DE FRAGMENTACION PROPUESTO PARA EL COMPUESTO VII</b>	<b>205</b>
<b>ESQUEMA 6.8</b>	<b>MECANISMO DE FRAGMENTACION PROPUESTO PARA LOS COMPUESTO VIII Y IX</b>	<b>206</b>
<b>ESQUEMA 6.9</b>	<b>MECANISMO DE FRAGMENTACION PROPUESTO DEL COMPUESTO X</b>	<b>207</b>
<b>ESQUEMA 6.10</b>	<b>MECANISMO DE FORMACION PROPUESTO DEL COMPUESTO XI</b>	<b>208</b>
<b>ESQUEMA 6.11</b>	<b>MECANISMO DE FRAGMENTACION PROPUESTO PARA LOS COMPUESTO XII Y XIII</b>	<b>209</b>
<b>ESQUEMA 6.12</b>	<b>MECANISMO DE FRAGMENTACION PROPUESTO PARA EL COMPUESTO XIV</b>	<b>210</b>
<b>ESQUEMA 6.13</b>	<b>MECANISMO DE FRAGMENTACION PROPUESTO PARA EL COMPUESTO XV</b>	<b>211</b>

## CAPITULO VII

		PAGINA
<b>ESQUEMA 7.1</b>	<b>MECANISMO GENERAL DE ADICION ELECTROFILA DE BROMO A DOBLES ENLACES OLEFINICOS</b>	<b>268</b>
<b>ESQUEMA 7.2</b>	<b>MECANISMOS DE BROMACION DE OLEFINAS BAJO DIFERENTES CONDICIONES DE REACCION</b>	<b>269</b>
<b>ESQUEMA 7.3</b>	<b>MECANISMOS DE BROMACION PROPUESTOS PARA LA BROMACION DE TRIGLICERIDOS EN PRESENCIA DE SOLVENTES</b>	<b>273</b>
<b>ESQUEMA 7.4</b>	<b>MECANISMO DE BROMACION PROPUESTO PARA LA BROMACION DE TRIGLICERIDOS EN AUSENCIA DE SOLVENTE</b>	<b>274</b>
<b>ESQUEMA 7.5</b>	<b>MECANISMO DE ELIMINACION UNIMOLECULAR (E1)</b>	<b>275</b>
<b>ESQUEMA 7.6</b>	<b>MECANISMO DE BROMACION PROPUESTO PARA LA BROMACION DE LAS CADENAS DERIVADAS DEL ACIDO LINOLEICO DE LOS TRIGLICERIDOS EN AUSENCIA DE SOLVENTE</b>	<b>276</b>
<b>ESQUEMA 7.7</b>	<b>MECANISMO DE DESHIDROBROMACION PROPUESTO PARA CADENAS DERIVADAS DEL ACIDO LINOLEICO PARCIALMENTE BROMADAS DE LOS TRIGLICERIDOS</b>	<b>277</b>
<b>ESQUEMA 7.8</b>	<b>MECANISMO DE DESHIDROBROMACION PROPUESTO PARA CADENAS DERIVADAS DEL ACIDO LINOLEICO DE LOS TRIGLICERIDOS</b>	<b>278</b>
<b>ESQUEMA 7.9</b>	<b>MECANISMO DE FORMACION PROPUESTO DEL COMPUESTO I</b>	<b>280</b>
<b>ESQUEMA 7.10</b>	<b>MECANISMO DE FORMACION PROPUESTO DEL COMPUESTO II</b>	<b>280</b>
<b>ESQUEMA 7.11</b>	<b>MECANISMO DE FORMACION PROPUESTO DEL COMPUESTO III</b>	<b>281</b>
<b>ESQUEMA 7.12</b>	<b>MECANISMO DE FORMACION PROPUESTO DEL COMPUESTO IV</b>	<b>282</b>
<b>ESQUEMA 7.13</b>	<b>MECANISMO DE FORMACION PROPUESTO DE LOS COMPUESTOS V, XII Y XIII</b>	<b>283</b>
<b>ESQUEMA 7.14</b>	<b>MECANISMO DE FORMACION PROPUESTO DEL COMPUESTO XI</b>	<b>284</b>

<b>ESQUEMA 7.15</b>	MECANISMO DE FORMACION PROPUESTO DEL COMPUESTO XV	284
<b>ESQUEMA 7.16</b>	MECANISMO DE FORMACION PROPUESTO 10-BROMO-9,12-OCTADECADIENOATO DE METILO (I)	286
<b>ESQUEMA 7.17</b>	MECANISMO DE FORMACION PROPUESTO 10-BROMO-9-OCTADECENOATO DE METILO (II)	287
<b>ESQUEMA 7.18</b>	MECANISMO DE FORMACION PROPUESTO 9,13-DIBROMO-10,12-OCTADECADIENOATO DE METILO (III)	288
<b>ESQUEMA 7.19</b>	MECANISMO DE FORMACION PROPUESTO 12,13-DIBROMO-8,10-OCTADECADIENOATO DE METILO (IV)	289
<b>ESQUEMA 7.20</b>	MECANISMO DE FORMACION PROPUESTO 9,10-DEBROMO-11,13-OCTADECADIENOATO DE METILO (V)	290
<b>ESQUEMA 7.21</b>	MECANISMO DE FORMACION PROPUESTO 12,13-DIBROMO-9-OCTADECENOATO DE METILO (VI)	291
<b>ESQUEMA 7.22</b>	MECANISMO DE FORMACION PROPUESTO 9,10-DIBROMO-11-OCTADECENOATO DE METILO (VII)	292
<b>ESQUEMA 7.23</b>	MECANISMO DE FORMACION PROPUESTO TRANS-9,10-DIBROMO-12-OCTADECENOATO DE METILO (VIII)	293
<b>ESQUEMA 7.24</b>	MECANISMO DE FORMACION PROPUESTO CIS-9,10-DIBROMO-12-OCTADECENOATO DE METILO (IX)	294
<b>ESQUEMA 7.25</b>	MECANISMO DE FORMACION PROPUESTO 9,10,12-TRIBROMO-12-OCTADECENOATO DE METILO (XI)	295
<b>ESQUEMA 7.26</b>	MECANISMO DE FORMACION PROPUESTO TRANS-9,10,12-TRIBROMO-13-OCTADECENOATO DE METILO (XII)	296
<b>ESQUEMA 7.27</b>	MECANISMO DE FORMACION PROPUESTO CIS-9,10,12-TRIBROMO-13-OCTADECENOATO DE METILO (XIII)	297
<b>ESQUEMA 7.28</b>	MECANISMO DE FORMACION PROPUESTO 10-BROMO-8,12-OCTADECADIENOATO DE METILO (XV)	298

<b>ESQUEMA 7.29</b>	<b>MECANISMO DE SUSTITUCION NUCLEOFILA REACCION ENTRE EL ACEITE EPOXIDADO DE SOYA Y BROMURO DE HIDROGENO</b>	<b>299</b>
<b>ESQUEMA 7.30</b>	<b>MECANISMO DE SUSTITUCION NUCLEOFILA REACCION ENTRE EL ACEITE EPOXIDADO DE SOYA Y DERIVADOS CONTENIENDO BROMOS VINILICOS</b>	<b>300</b>
<b>ESQUEMA 7.31</b>	<b>REACCION ENTRE ALCOHOL Y UN DERIVADO CONTENIENDO BROMO VINILICO</b>	<b>301</b>
<b>ESQUEMA 7.32</b>	<b>ACCION CATALITICA DEL BROMURO DE HIDROGENO SOBRE LA REACCION DE DESHIDROBROMACION</b>	<b>302</b>



# UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

## LISTA DE CUADROS

### CAPITULO III

	PAGINA	
<b>CUADRO No. 3.1</b>	<b>NIVELES DE LAS RESPUESTAS, METODOS No. 1 Y 2</b>	<b>106</b>
<b>CUADRO No. 3.2</b>	<b>COEFICIENTES DE DESEABILIDAD HASTA EL SEXTO DISEÑO DE EXPERIMENTOS (SE CONSIDERA LA DENSIDAD COMO RESPUESTA)</b>	<b>112</b>
<b>CUADRO No. 3.3</b>	<b>COEFICIENTES DE DESEABILIDAD HASTA EL SEXTO DISEÑO DE EXPERIMENTOS (NO SE CONSIDERA LA DENSIDAD COMO RESPUESTA)</b>	<b>112</b>
<b>CUADRO No. 3.4</b>	<b>COEFICIENTES DE DESEABILIDAD HASTA EL NOVENO DISEÑO DE EXPERIMENTOS (SE CONSIDERA LA DENSIDAD COMO RESPUESTA)</b>	<b>114</b>
<b>CUADRO No. 3.5</b>	<b>COEFICIENTES DE DESEABILIDAD HASTA EL NOVENO DISEÑO DE EXPERIMENTOS (NO SE CONSIDERA LA DENSIDAD COMO RESPUESTA)</b>	<b>114</b>
<b>CUADRO No. 3.6</b>	<b>METODO TAGUCHI, METODO No. 1 VALORES PROMEDIO DEL COEFICIENTE DE DESEABILIDAD POR NIVEL PARA CADA FACTOR</b>	<b>126</b>
<b>CUADRO No. 3.7</b>	<b>METODO TAGUCHI, METODO No. 2 VALORES PROMEDIO DEL COEFICIENTE DE DESEABILIDAD POR NIVEL PARA CADA FACTOR</b>	<b>126</b>
<b>CUADRO No. 3.8</b>	<b>METODO TAGUCHI, METODO No. 1 CONDICIONES DE LOS EXPERIMENTOS CAMPEON DE PAPEL Y ECONOMICO</b>	<b>127</b>
<b>CUADRO No. 3.9</b>	<b>METODO TAGUCHI, METODO No. 2 CONDICIONES DE LOS EXPERIMENTOS CAMPEON DE PAPEL Y ECONOMICO</b>	<b>127</b>
<b>CUADRO No. 3.10</b>	<b>LIMITES MAS Y MENOS DESEABLES DE LOS PARAMETROS SELECCIONADOS COMO RESPUESTA PARA LA MEJORA DE LA CALIDAD DEL AB DE MAIZ</b>	<b>100</b>

## NOMENCLATURA

<b>A</b>	<b>Aldrich</b>
<b>AB</b>	<b>aceite bromado</b>
<b>ABA</b>	<b>ésteres metílicos del aceite bromado de algodón</b>
<b>ABM</b>	<b>ésteres metílicos del aceite bromado de maíz</b>
<b>ABs</b>	<b>aceites bromados</b>
<b>ABS</b>	<b>ésteres metílicos del aceite bromado de soya</b>
<b>ADBE</b>	<b>ácido dibromoesteárico</b>
<b>AGL</b>	<b>ácidos grasos libres</b>
<b>AHBE</b>	<b>ácido hexabromoesteárico</b>
<b>ATBE</b>	<b>ácido tetrabromoesteárico</b>
<b>AL</b>	<b>ácido linoleico</b>
<b>ALB</b>	<b>ácido linoleico bromado</b>
<b>ALN</b>	<b>ácido linolénico</b>
<b>AO</b>	<b>ácido oleico</b>
<b>AOAC</b>	<b>Association of Official Analytical Chemist</b>
<b>AOB</b>	<b>ácido oleico bromado</b>
<b>AV</b>	<b>aceite vegetal</b>
<b>AVs</b>	<b>aceites vegetales</b>
<b>B</b>	<b>J.T.Baker</b>
<b>Br<sub>x</sub></b>	<b>cantidad de bromo consumida por 100 g de AV</b>
<b>CD</b>	<b>coeficiente de deseabilidad</b>
<b>CG</b>	<b>cromatograma, cromatografía o cromatógrafo de gases</b>
<b>Cp</b>	<b>capacidad potencial</b>
<b>Cpk</b>	<b>capacidad real</b>
<b>CV</b>	<b>coeficiente de variación</b>
<b>DBEM</b>	<b>dibromoestearato de metilo</b>
<b>DMF</b>	<b>dimetilformamida</b>
<b>EM</b>	<b>espectro de masas o espectrometría de masas</b>
<b>ESM</b>	<b>estearato de metilo</b>
<b>FCC</b>	<b>Food Chemical Codex</b>
<b>g</b>	<b>gramos</b>
<b>G</b>	<b>Great Lakes</b>
<b>HBEM</b>	<b>hexabromoestearato de metilo</b>
<b>h</b>	<b>horas</b>

**L**

**LM**

**LMB**

**LNM**

**LNMB**

**K**

**M**

**mL**

$\mu_0$

$\mu_x$

**MSM**

**MSMD**

**MSMR**

**MSSB**

**NBS**

**OM**

**OMB**

**P**

**PAM**

**RMN**

**s**

**TBEM**

**VA**

**VP**

**litros**

**linoleato de metilo**

**linoleato de metilo bromado**

**linolenato de metilo**

**linolenato de metilo bromado**

**kilogramos**

**Merck**

**mililitros**

**índice de refracción de AV a 40 °C**

**índice de refracción de AB a 40 °C**

**método simplex modificado**

**método simplex de múltiple descarte**

**método simplex de múltiples respuestas**

**método simplex secuencial básico**

**N-bromo succinimida**

**oleato de metilo**

**oleato de metilo bromado**

**Productos Químicos Monterrey**

**palmitato de metilo**

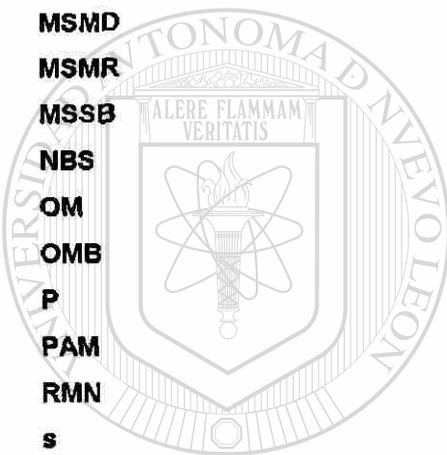
**resonancia magnética nuclear**

**desviación estándar**

**tetrabromoestearato de metilo**

**valor ácido**

**valor peróxido**



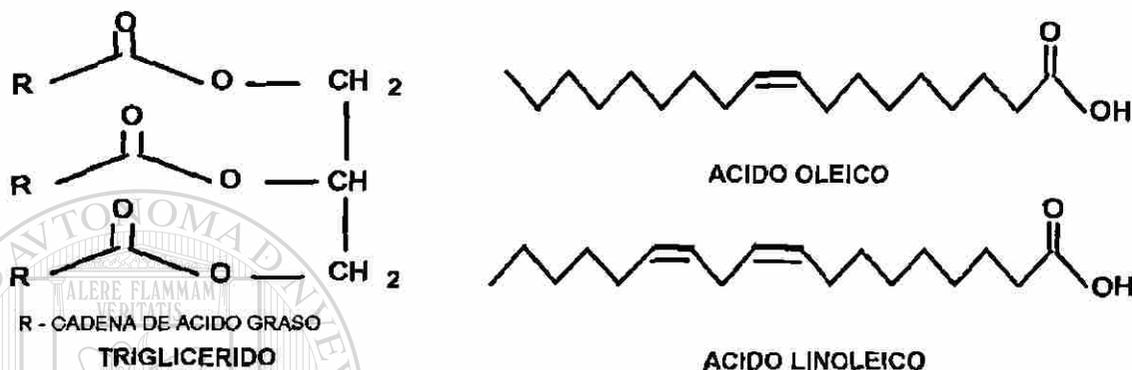
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



## INTRODUCCION

Los aceites bromados se obtienen a partir de la reacción entre el bromo y diversos tipos de aceites vegetales, principalmente aceite de maíz, aceite de algodón y aceite de soya. Estos aceites vegetales son triglicéridos constituidos principalmente por cadenas derivadas de ácidos linoleico y oleico.



Los aceites bromados de alta densidad tienen gran aplicación como aditivos en bebidas cítricas pues no ofrecen interferencia con el olor y sabor característicos; además, proveen una turbidez muy estable en las bebidas a las que son incorporados pues aumentan la estabilidad de la emulsión aceite - agua. En menor escala tienen aplicación como intermediarios en: adhesivos a prueba de fuego<sup>1</sup>, modificación de resinas fenol formaldehído<sup>1</sup> y manufactura de laminados eléctricos aislantes<sup>2</sup>.

En la primera parte de este trabajo se estudió la obtención de aceites bromados a partir de los siguientes aceites vegetales: maíz, algodón, soya, ajonjolí, girasol, canola, aguacate y jojoba. Posteriormente, se optimizó la obtención y calidad de los aceites de maíz y algodón mediante métodos sistemáticos de optimación. Se estudiaron también, métodos alternativos de obtención de aceite bromado que disminuyen el riesgo industrial ocasionado por el almacenaje y manejo directo del bromo líquido.

En la preparación de aceites bromados se observó que la degradación de éstos con el tiempo provoca oscurecimiento del producto. Se investigó su estabilización mediante diferentes tratamientos con: aceites epoxidados, peróxido de hidrógeno, hipoclorito de sodio y de calcio, irradiación con luz ultravioleta, antioxidantes y carbón activado. Se propuso un mecanismo que explica la acción de estabilización.

Se analizaron los aceites bromados mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (CG-EM), cromatografía de líquidos de alta resolución (CLAR) y resonancia magnética nuclear (RMN)  $^{13}\text{C}$  y  $^1\text{H}$ . Una parte importante de este estudio fué la identificación de los componentes del aceite bromado por CG-EM. Como apoyo en la identificación de las estructuras de los componentes de los aceites bromados se prepararon los siguientes compuestos: 9,10-dibromooctadecanoato de metilo, 9,10,12,13-tetrabromooctadecanoato de metilo, 9,10,12,13,15,16-hexabromooctadecanoato de metilo y 9(10)-bromo-9-octadecenoato de metilo, los cuales fueron caracterizados por algunas de estas técnicas: CG-EM, CLAR y RMN  $^{13}\text{C}$  y  $^1\text{H}$ . Con los resultados obtenidos en base a los estudios realizados, se propuso un mecanismo que explica la formación de cada uno de los componentes detectados en los aceites bromados.

En base a los resultados obtenidos en el estudio de preparación y estabilización de aceites bromados en el laboratorio, se aplicó un nuevo método de fabricación a nivel industrial. Se realizó un estudio estadístico a nivel laboratorio para determinar la variabilidad que presentan las propiedades determinantes del aceite bromado: valor peróxido, color, densidad y contenido de ácidos grasos libres.

Los objetivos que se establecieron en el presente estudio se describen a continuación:

### **I. Objetivo General.**

Desarrollar tecnología tanto a nivel laboratorio como industrial para la producción de aceites bromados, optimizando la calidad del producto y los costos del proceso.

### **II. Objetivos Específicos.**

#### **II. 1. Estudiar la reacción de obtención de aceites bromados.**

**II. 1. 1. Preparar aceites bromados bajo diferentes condiciones de reacción.**

**II. 1. 2. Analizar las propiedades fisicoquímicas de los aceites bromados.**

#### **II. 2. Optimizar la calidad y eficientar los costos en la preparación de aceite bromado.**

**II. 2. 1. Minimizar el número y tiempo de operaciones en la preparación del aceite bromado.**

**II. 2. 2. Obtener un producto que cumpla con las especificaciones establecidas.**

#### **II. 3. Evitar la degradación de los aceites bromados para impedir el oscurecimiento de los mismos.**

#### **II. 4. Estudiar las reacciones y productos de degradación de los aceites bromados.**

**II. 4. 1. Determinar la composición de los aceites bromados mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (CG-EM), cromatografía de líquidos de alta resolución (CLAR) y resonancia magnética nuclear (RMN)  $^{13}\text{C}$  y  $^1\text{H}$ .**

**II. 5. Proponer un mecanismo de reacción que explique los resultados obtenidos en este estudio.**

**II. 6. Efectuar un estudio estadístico de la variabilidad del proceso de fabricación de aceite bromado en el laboratorio y en la planta de producción.**

**II. 7. Aplicar a nivel industrial la tecnología desarrollada en el laboratorio de preparación y estabilización de aceites bromados.**



# UANL

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



## 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 aceites<sup>1</sup>.

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.

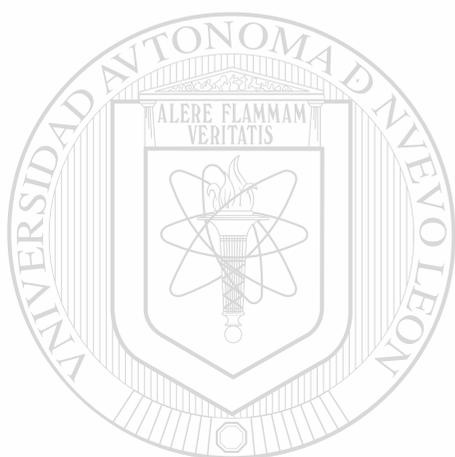
Se ha confirmado<sup>1</sup> que durante el proceso de enranciamiento de los distintos aceites se pueden formar los siguientes productos:

- 1) Ácidos libres: fórmico, acético, propanoico, butanoico, pentanoico, hexanoico, heptanoico, octanoico, nonanoico, decanoico, azelánico (nonanodioico), subérico (octanodioico), sebácico (decanodioico), oxisteárico, 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 interesante<sup>2</sup> 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.



# UANL

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

## 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  $\Phi$  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  $\mu$ 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 Cosmopolita 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), cloroforno (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 conjugados<sup>3</sup>.

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 FCC<sup>4</sup>: 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.

## DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

El procedimiento seguido para esta determinación fue el reportado en el FCC<sup>5</sup>: 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 FCC<sup>6</sup>: 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 Fisher<sup>7</sup>, 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 fué el siguiente<sup>8</sup>: 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 siguiente<sup>9</sup>: 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  $120^\circ\text{C}$ , 4 horas), siguiendo el método reportado en el FCC<sup>10</sup>. 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.

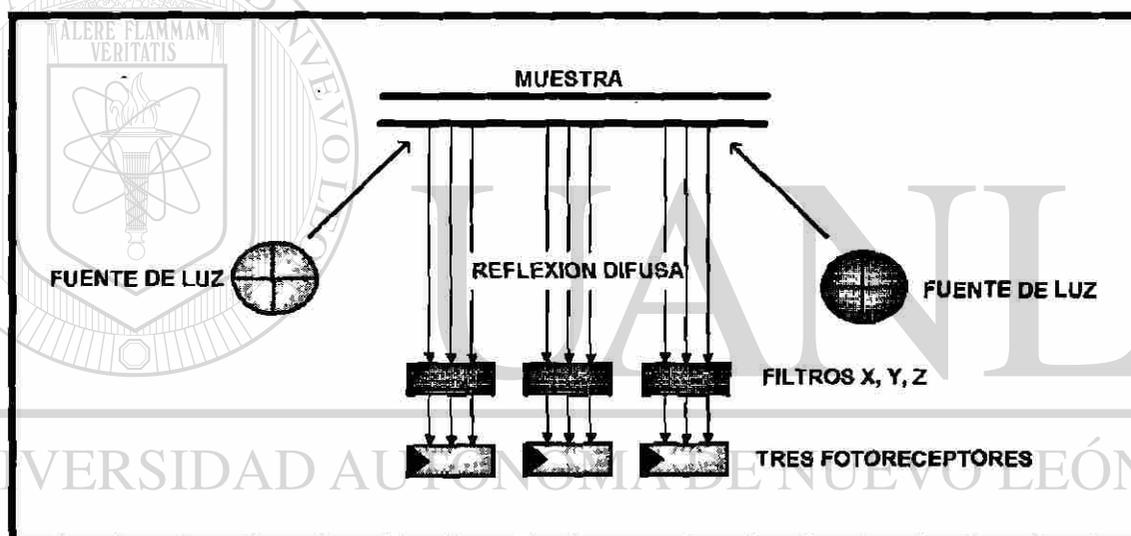
El colorímetro empleado para esta determinación, designa como coordenadas de color:  $a^*$  y  $b^*$  con valores positivos o negativos de acuerdo al contenido de color (ver tabla No. 1.1).

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS  
**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  $45^\circ$ . La luz reflejada es enviada a 3 filtros X, Y y Z colocados en un ángulo de  $0^\circ$  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.



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS  
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 fué el siguiente<sup>11</sup>: 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 AOAC<sup>12</sup>, sólo que en lugar de usar trifluoruro de boro ( $\text{BF}_3$ ) en metanol se usó  $\text{BF}_3$  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  $\text{BF}_3$  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  $\mu\text{m}$ ), 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  $\mu\text{L}$ ; 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  $\mu\text{m}$ ; 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  $\mu\text{L}$ .

## 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 AOAC<sup>13</sup>:

**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 colaboradores<sup>14</sup> 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 procedimiento<sup>16</sup>: 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 Kulkarni<sup>2</sup> 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:

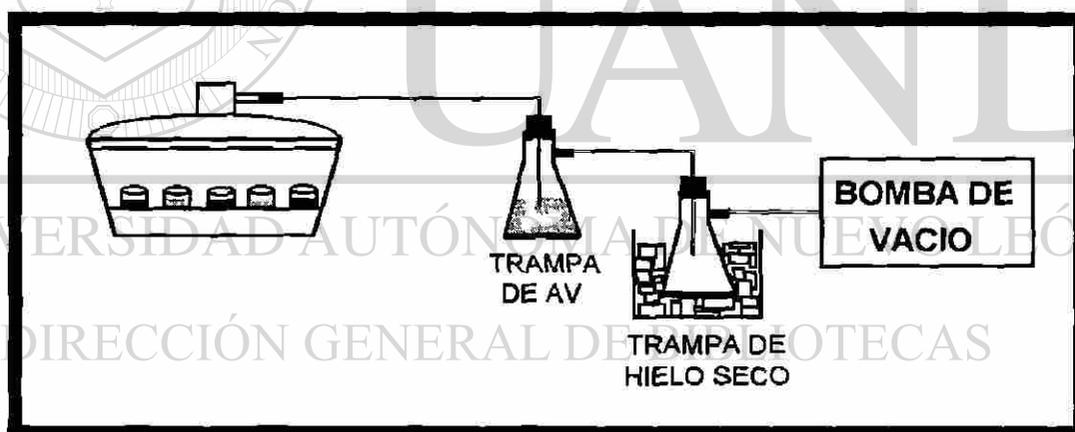
$$\text{Br}_x = k (\mu_x - \mu_0) \text{ Índice de yodo}_{\text{AV}} \quad (1)$$

Donde:  $\text{Br}_x$  - Cantidad de bromo requerida para saturar 100 g de muestra

- $\mu_x$  - Índice de refracción de la muestra a 40 °C
- $\mu_0$  - 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  $\mu_x$ .



EQUIPO USADO PARA LA BROMACION EN FASE GASEOSA DEL ACEITE DE ALGODON

FIGURA No. 1.2

Se determinó el valor de  $\mu_x$  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 reportada<sup>16</sup> 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

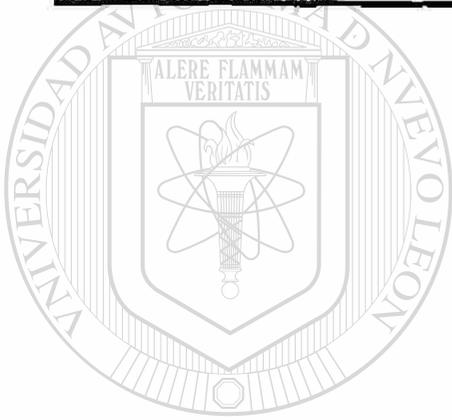
ESTER METILICO	MAIZ	SOYA	ALGODON	AGUACATE	GIRASOL	AJONJOLI
HEXADECANOATO	8 - 19	7 - 14	17 - 31	4 - 16	3 - 10	7.0 - 12
PALMITOLEATO	0 - 0.5	0.5	0.5 - 2	0.5 - 7.0	0 - 1	0.5
ESTEARATO (ESM)	0.5 - 4	1.4 - 5.5	1 - 4	0 - 8	1 - 10	3.5 - 6
OLEATO (OM)	19 - 50	19 - 30	13 - 44	64 - 93	14 - 65	35 - 50
LINOLEATO (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 está 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 triglicéridos<sup>17</sup>.

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 FCC<sup>9</sup>. 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	Líqu. 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)
COLOR	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



# UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

## IV.- RESULTADOS Y DISCUSION

### 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	66	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
TETRACOLENOL	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:

$$\bar{x} = \frac{\sum x}{N}$$

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

$$CV = \frac{s}{\bar{x}} (100)$$

$\bar{x}$  = promedio de los datos

N = número de datos

s = desviación estándar

CV = coeficiente de variación

#### IV. 5. INDICE DE REFRACCION

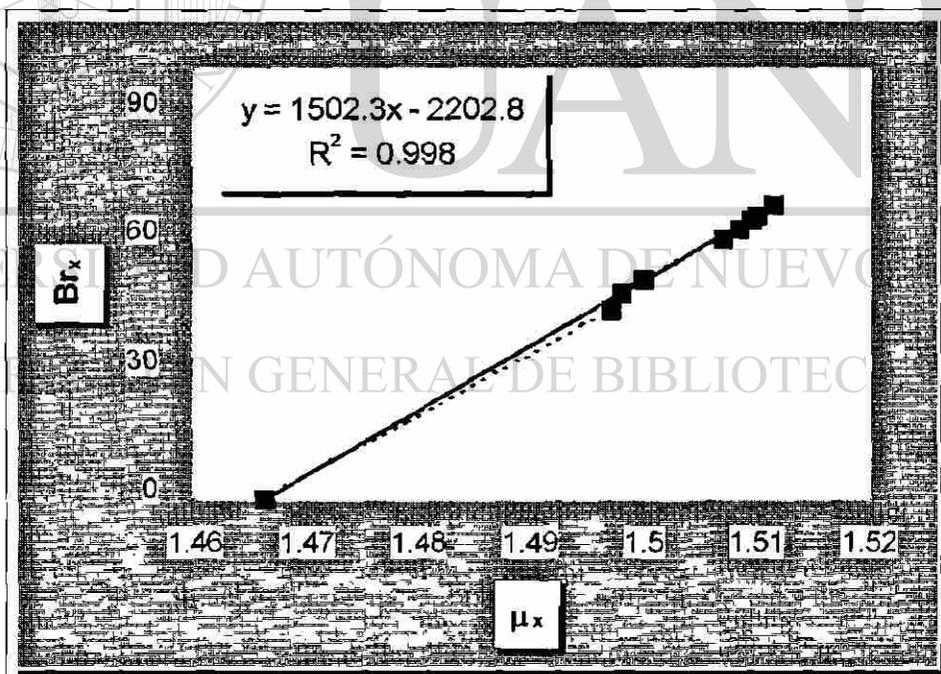
Los resultados obtenidos en el estudio de la bromación del AV de algodón con bromo en fase gaseosa mostraron que existe una correlación lineal entre  $\mu_x$  y  $Br_x$ ; el índice de correlación fue 0.9990 por lo que el coeficiente de determinación ( $r^2$ ) resultó ser 0.9982. El coeficiente de determinación 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  $\mu_x$ .

Sustituyendo los datos de  $\mu_o$  (1.466), índice de yodo del AV (109) y  $\mu_x$  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  $\mu_x$  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  $\mu_x$  Y  $Br_x$

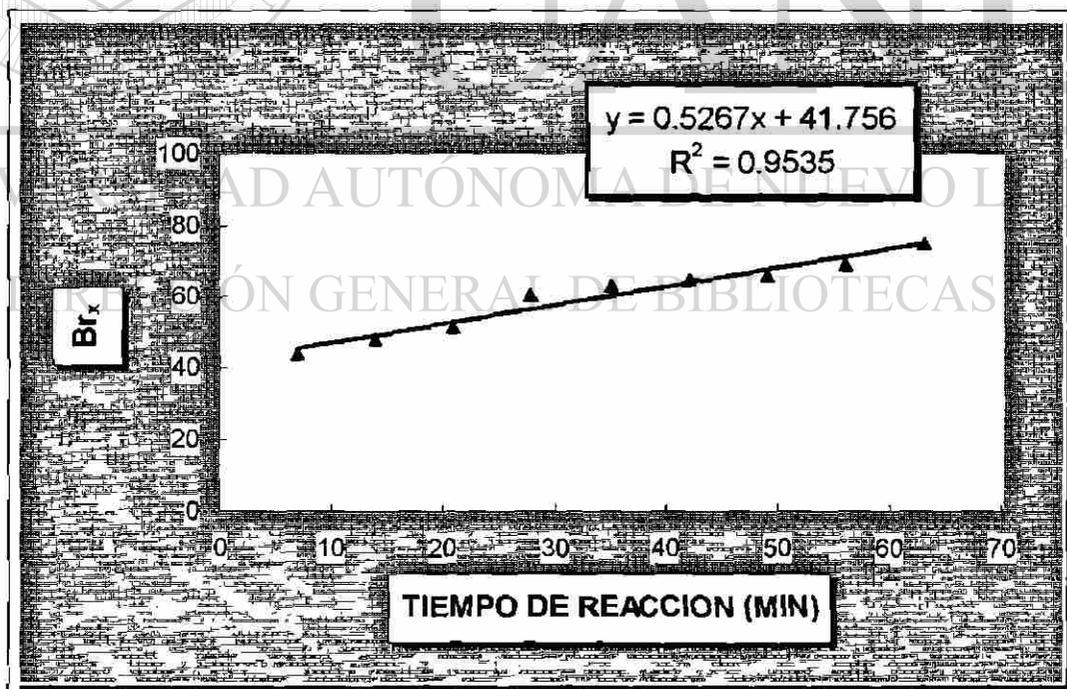
NDICE DE REFRACCION	$Br_x$
1.466	0
1.497	44
1.498	48
1.4998	51.1
1.507	60.6
1.5085	63
1.5095	65
1.51	66
1.5115	69



CORRELACION ENTRE  $\mu_x$  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  $Br_x$

<b>Br<sub>x</sub></b> <b>EXPERIMENTAL</b> (g/100 g de AV)	<b>Br<sub>x</sub></b> <b>CALCULADO</b> <b>USANDO FORMULA (1)</b>	<b>Br<sub>x</sub></b> <b>CALCULADO USANDO ECUACION</b> <b>DE LA RECTA (FIGURA No. 1.13)</b>
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

<b>MUESTRA</b> <b>COMERCIAL</b> <b>DE AB</b>	<b>INDICE</b> <b>DE REFRACCION</b> <b>A 40 °C</b>	<b>Br<sub>x</sub> CALCULADO</b> <b>A PARTIR DE LA EC'N</b> <b>E LA RECTA (FIGURA No. 1.13)</b>	<b>Br</b> <b>PORCENTAJE</b> <b>CALCULADO</b>	<b>BROMO</b> <b>ORGANICO</b> <b>VER SECCION IV. 4.</b>
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 altera, 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 está 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.

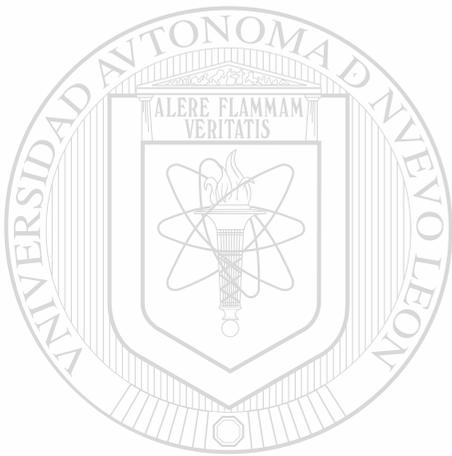
Se adecuó y se validó el método de la determinación de halógeno orgánico en el análisis de AB. Se usó como muestra de control el 2,2-dicloro-1-metilciclopropilbenceno; los resultados obtenidos fueron reproducibles y exactos.

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  $\mu_x$  (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.



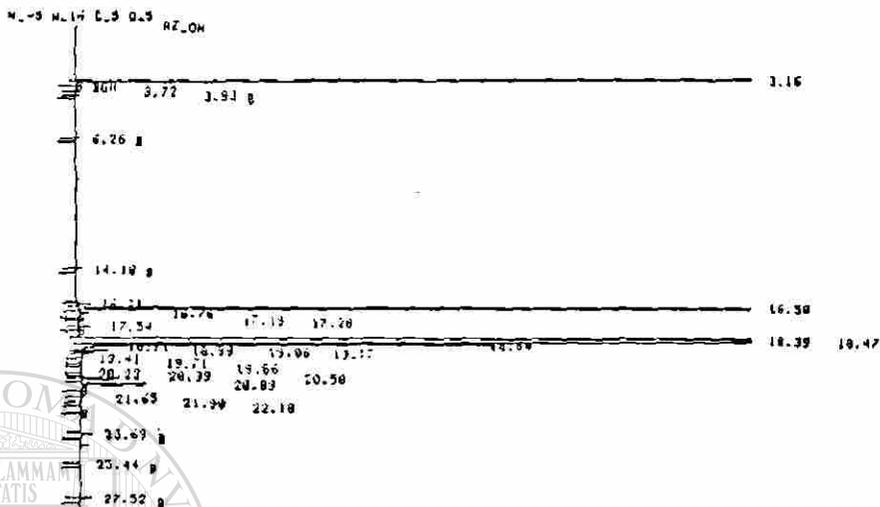
# UANL

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



FILE IS: NUM 5 STARTED 12/27/1 92-01/02 H/P  
 M METHOD 1 CAPFILM 30 M LAST EDITED 06/07/4 59-00-02

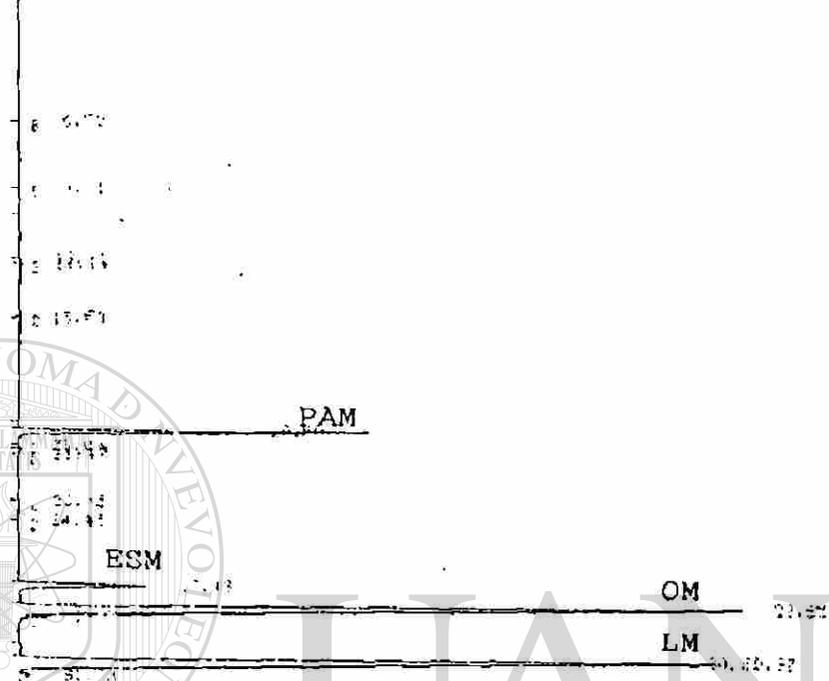
RT	AREA	BC	RT*10	RF	AREA PERCENT	NAME
3.72	2227	F	37.2	1.000000E+04	0.0130	Unknown
4.26	1822	F	42.6	1.000000E+00	0.0140	Unknown
6.26	1869	F	62.6	1.000000E+00	0.0124	Unknown
14.18	3178	F	141.8	1.000000E+00	0.0129	Unknown
16.39	12861	U	163.9	1.000000E+00	0.1330	Unknown
17.34	1833578	F	1734	1.000000E+00	18.7541	Unknown - PALMITATO DE METILO
17.13	12787	S	171.3	1.000000E+00	0.1788	Unknown
17.28	2944	F	172.8	1.000000E+00	0.0305	Unknown
17.28	4727	U	172.8	1.000000E+06	0.0469	Unknown
17.34	5729	F	1734	1.000000E+00	0.0533	Unknown
18.39	5618759	F	1839	1.000000E+00	54.1453	Unknown - LINOLEATO DE METILO
18.47	2700722	F	1847	1.000000E+00	23.3625	Unknown - OLEATO DE METILO
18.64	258988	F	1864	1.000000E+00	2.2784	Unknown - ESTEARATO DE METILO
18.71	4813	TS	187.1	1.000000E+06	0.0312	Unknown
18.99	20039	F	1899	1.000000E+00	0.2073	Unknown
19.06	10631	F	1906	1.000000E+00	0.1040	Unknown
19.17	8198	F	1917	1.000000E+00	0.0847	Unknown
19.41	10743	F	1941	1.000000E+00	0.1111	Unknown
19.71	4821	F	1971	1.000000E+00	0.0508	Unknown
19.86	8538	F	1986	1.000000E+00	0.0876	Unknown
20.39	5447	F	2039	1.000000E+00	0.0524	Unknown
20.58	4198	F	2058	1.000000E+00	0.0413	Unknown
20.58	29484	F	2058	1.000000E+00	0.2842	Unknown
20.89	48753	F	2089	1.000000E+00	0.4644	Unknown
21.65	5166	U	2165	1.000000E+00	0.0504	Unknown
21.78	2720	U	2178	1.000000E+00	0.0261	Unknown
22.18	2766	F	2218	1.000000E+00	0.0268	Unknown
23.69	13488	F	2369	1.000000E+00	0.1295	Unknown
25.44	1434	F	2544	1.000000E+00	0.0146	Unknown
27.52	12973	F	2752	1.000000E+00	0.1242	Unknown

30 UNKNOWN PEAKS / UNDET PK 366.88% OF TOTAL AREA  
 30 PEAKS / AREA REJECT 9466994 TOTAL AREA

CROMATOGRAMA DE GASES  
 ESTERES METILICOS DEL ACIDO...  
 DETECTOR IONIZACION DE FLAMA  
**FIGURA No. 1.3**



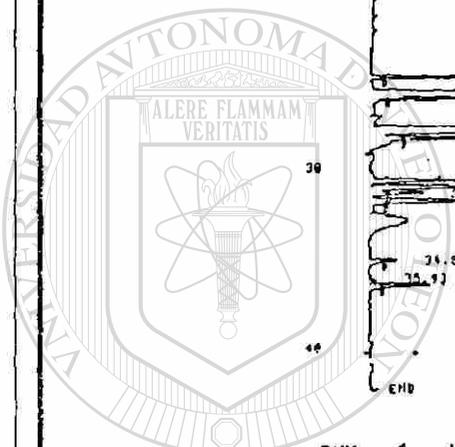
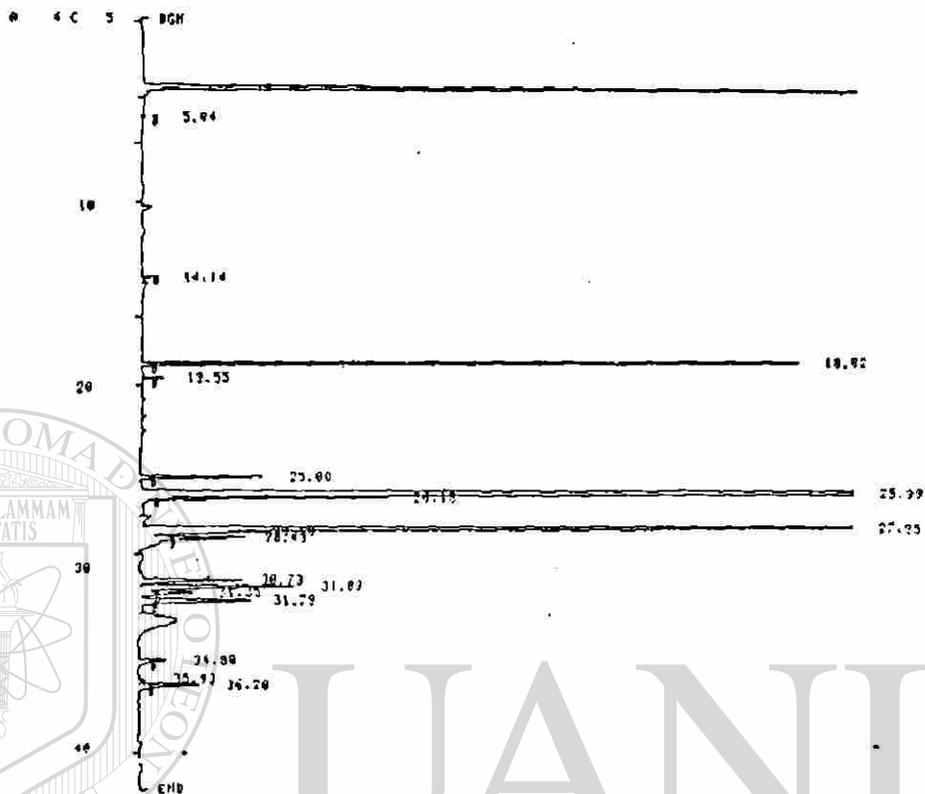
CURVE 12 INT 1 15% 92/86/04  
 METHOD 7 SET 1  
 W 20.0 5.000



CURVE 12 INT 1 15% 92/86/04  
 METHOD 7 SET 1  
 W 20.0 5.000

RT	AREA	PER	RT	PER	AREA	NAME
10.00	10000	0.001	10.00	0.001	10000	
11.00	10000	0.001	11.00	0.001	10000	
12.00	10000	0.001	12.00	0.001	10000	
13.00	10000	0.001	13.00	0.001	10000	
14.00	10000	0.001	14.00	0.001	10000	
15.50	10000	0.001	15.50	0.001	10000	PAM
16.00	10000	0.001	16.00	0.001	10000	
17.00	10000	0.001	17.00	0.001	10000	
18.00	10000	0.001	18.00	0.001	10000	
19.00	10000	0.001	19.00	0.001	10000	
20.00	10000	0.001	20.00	0.001	10000	
21.00	10000	0.001	21.00	0.001	10000	
22.00	10000	0.001	22.00	0.001	10000	
23.00	10000	0.001	23.00	0.001	10000	
24.50	10000	0.001	24.50	0.001	10000	ESM
25.00	10000	0.001	25.00	0.001	10000	
26.00	10000	0.001	26.00	0.001	10000	
27.00	10000	0.001	27.00	0.001	10000	
28.00	10000	0.001	28.00	0.001	10000	
29.00	10000	0.001	29.00	0.001	10000	
30.50	10000	0.001	30.50	0.001	10000	OM
31.00	10000	0.001	31.00	0.001	10000	
32.00	10000	0.001	32.00	0.001	10000	
33.00	10000	0.001	33.00	0.001	10000	
34.50	10000	0.001	34.50	0.001	10000	LM
35.00	10000	0.001	35.00	0.001	10000	
36.00	10000	0.001	36.00	0.001	10000	
37.00	10000	0.001	37.00	0.001	10000	
38.00	10000	0.001	38.00	0.001	10000	
39.00	10000	0.001	39.00	0.001	10000	
40.00	10000	0.001	40.00	0.001	10000	

CROMATOGRAMA DE GASES  
 ESTERES MULTICOS DEL ACEITE DE AJONJOLI  
 DETECTOR: IONIZACION DE FLAMA  
**FIGURA No. 1.5**



UANL

RUN 4 14:27 91-06-11

METHOD 7 MODIFIED CALCULATION: NORM

RT	AREA	BC	RFRT	RF	AREA %	NAME	GRP
5.04	0.0036		0.504	1.0000	0.0603		
14.14	0.0425		1.414	1.0000	0.1066		
19.92	3.2245		1.992	1.0000	6.6922	-PALMITATO DE METILO	
19.95	0.1377		1.995	1.0000	0.2626		
25.00	0.0480		2.500	1.0000	1.2000	-ESTEARATO DE METILO	
25.99	25.1370	1	2.599	1.0000	51.0697	-OLEATO DE METILO	
26.19	1.2804		2.619	1.0000	3.4710		
27.95	12.4272	15	2.795	1.0000	25.6539	-LINOLEATO DE METILO	
28.10	0.1710	15	2.810	1.0000	0.3421		
28.73	0.6982		2.873	1.0000	1.4183		
30.71	0.0431	U	3.071	1.0000	1.7129		
31.09	1.3642	7	3.109	1.0000	2.7717		
31.33	0.3638		3.133	1.0000	0.7417		
31.78	1.0229		3.178	1.0000	2.0783		
34.08	0.2602		3.408	1.0000	0.5205		
35.93	0.0438	T	3.593	1.0000	0.8021		
36.20	0.0273		3.620	1.0000	1.2749		

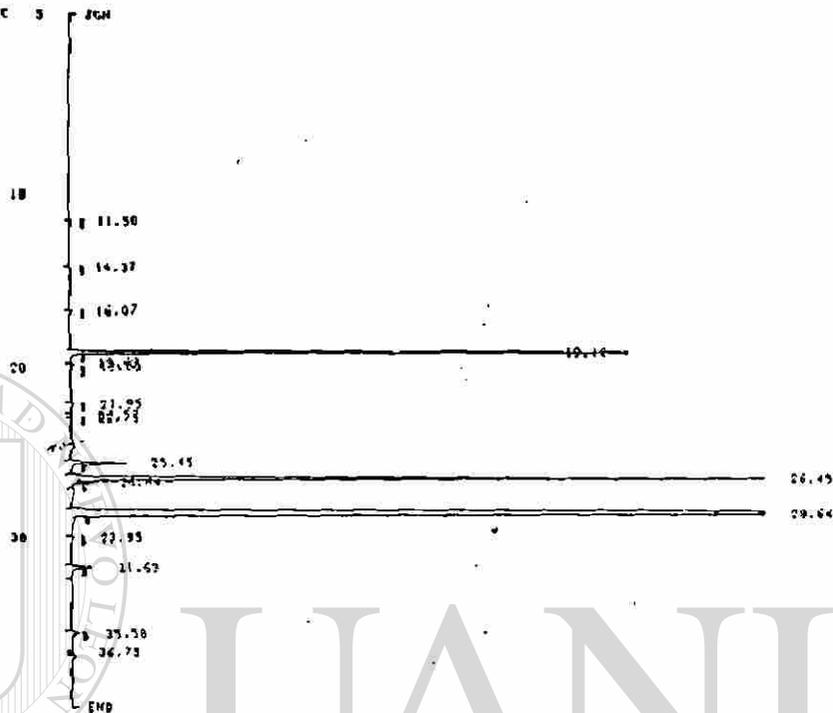
0 MATCHED COMPONENTS 0.00% OF TOTAL AREA  
 17 UNKNOWN >> UNPEAKED PEAK TIME 100.00% OF TOTAL AREA  
 20 PEAKS >> AREA% NOT PEAK

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

VIAL 10 10107 91/06/22

METHOD 7 MODIFIED

# 16 C 5



VIAL 10 10107 91/06/22

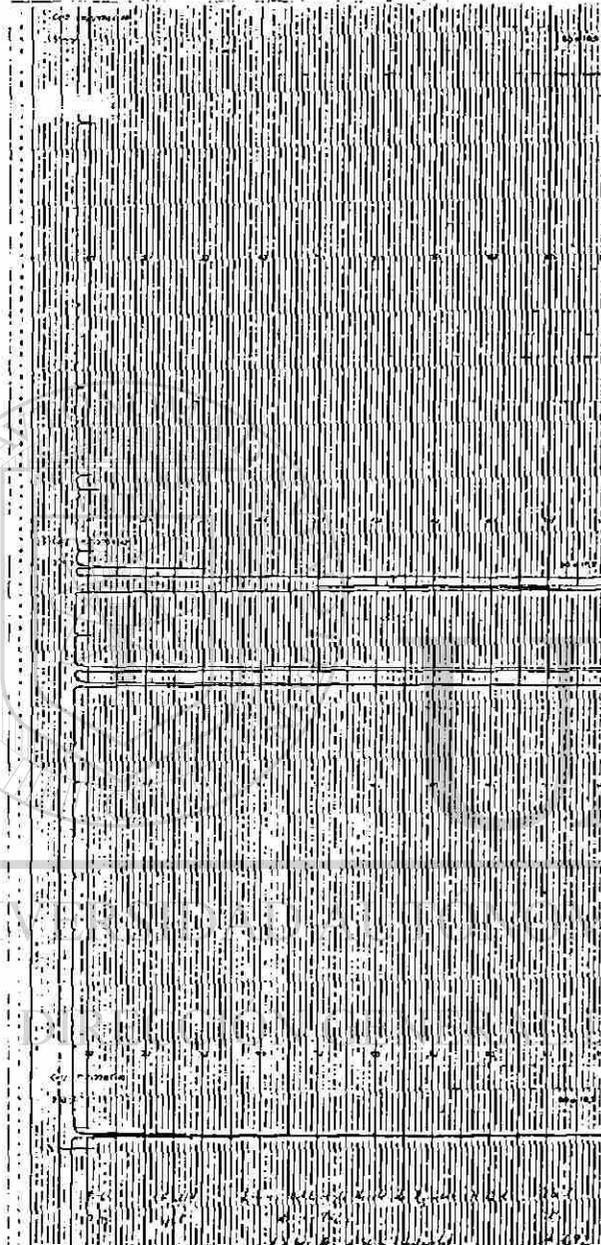
METHOD 7 MODIFIED

CALCULATION: NORM

RT	AREA	BC	RAT	RF	AREA %	NAME	GRP
11.50	0.9310		1.150	1.0000	0.9270		
14.37	0.4206		1.437	1.0000	0.4166		
16.07	0.9547		1.607	1.0000	0.9502		
19.14	12.5000	T	1.914	1.0000	12.2477	-PALMITATO DE METILO	
19.85	0.8449		1.985	1.0000	0.8404		
21.95	0.1803		2.195	1.0000	0.1782		
22.73	0.4251		2.273	1.0000	0.4226		
25.45	2.0047		2.545	1.0000	1.9925	-ESTEARATO DE METILO	
26.44	27.8716	T	2.644	1.0000	27.6669	-OLEATO DE METILO	
26.64	0.3490	S	2.664	1.0000	0.3435		
29.95	66.6536		2.995	1.0000	65.9461	-LINOLEATO DE METILO	
31.69	0.1103		3.169	1.0000	0.1082		
35.50	0.3789		3.550	1.0000	0.3745		
36.75	0.3511	V	3.675	1.0000	0.3458		

0 MATCHED COMPONENTS  
 17 UNKNOWN - UNPEAKED TIME

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



UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

ANALISIS DE MUESTRAS DE LA UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

DEPARTAMENTO DE QUIMICA ANALITICA

LABORATORIO DE QUIMICA ANALITICA

ANALISIS DE ESTEROS METILICOS DEL ACEITE DE HUESO DE AGUACATE

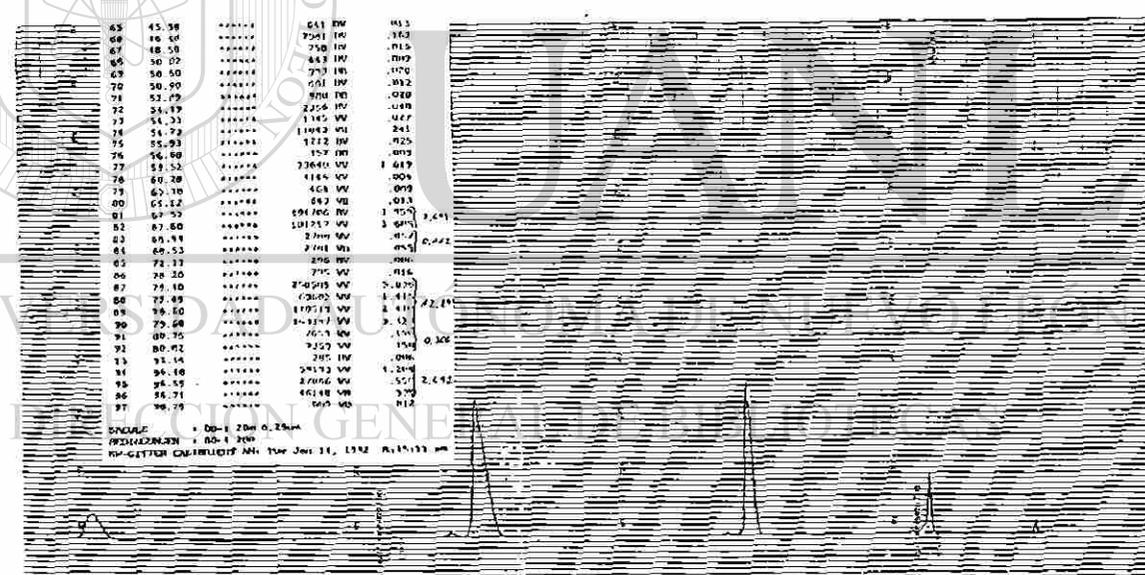
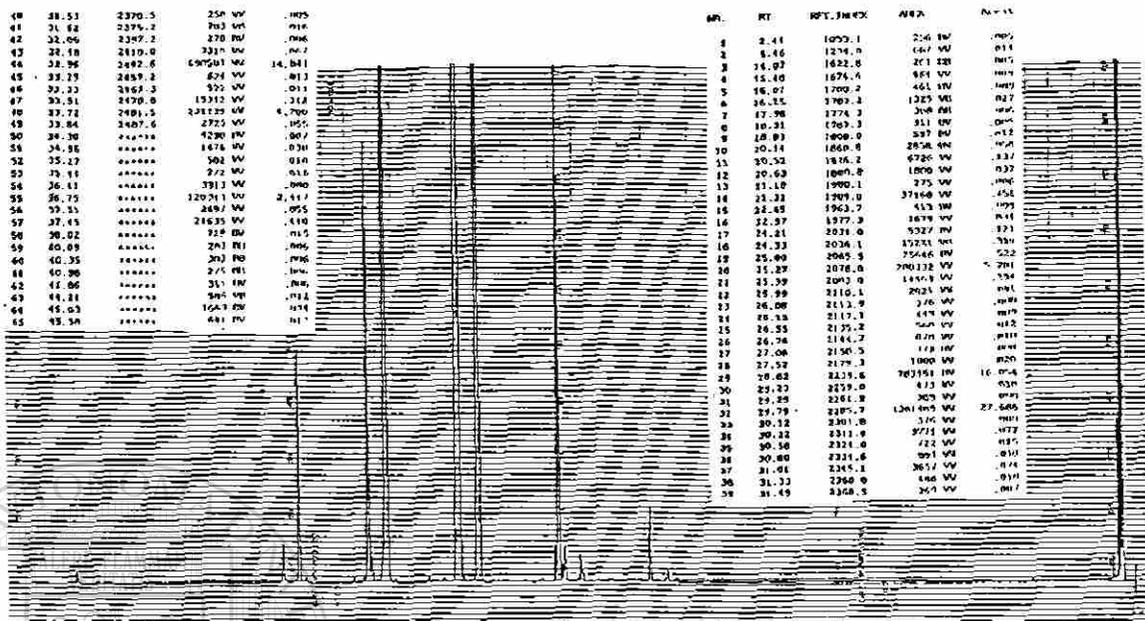
CONDICIONES DE ANALISIS: TEMPERATURA 170°C, TIEMPO DE RETENCION 10 MIN, VELOCIDAD DEL GAS 1.5 ml/min

RESULTADOS:

NO.	RT	AREA	AREA	AREA	AREA
1	1.58	112.2	177	0.00	0.00
2	1.70	66.7	100	0.00	0.00
3	2.00	1000.0	1500	0.00	0.00
4	2.14	1000.0	1500	0.00	0.00
5	2.45	1000.0	1500	0.00	0.00
6	2.96	1000.0	1500	0.00	0.00
7	3.47	1000.0	1500	0.00	0.00
8	3.98	1000.0	1500	0.00	0.00
9	4.49	1000.0	1500	0.00	0.00
10	5.00	1000.0	1500	0.00	0.00
11	5.51	1000.0	1500	0.00	0.00
12	6.02	1000.0	1500	0.00	0.00
13	6.53	1000.0	1500	0.00	0.00
14	7.04	1000.0	1500	0.00	0.00
15	7.55	1000.0	1500	0.00	0.00
16	8.06	1000.0	1500	0.00	0.00
17	8.57	1000.0	1500	0.00	0.00
18	9.08	1000.0	1500	0.00	0.00
19	9.59	1000.0	1500	0.00	0.00
20	10.10	1000.0	1500	0.00	0.00
21	10.61	1000.0	1500	0.00	0.00
22	11.12	1000.0	1500	0.00	0.00
23	11.63	1000.0	1500	0.00	0.00
24	12.14	1000.0	1500	0.00	0.00
25	12.65	1000.0	1500	0.00	0.00
26	13.16	1000.0	1500	0.00	0.00
27	13.67	1000.0	1500	0.00	0.00
28	14.18	1000.0	1500	0.00	0.00
29	14.69	1000.0	1500	0.00	0.00
30	15.20	1000.0	1500	0.00	0.00
31	15.71	1000.0	1500	0.00	0.00
32	16.22	1000.0	1500	0.00	0.00
33	16.73	1000.0	1500	0.00	0.00
34	17.24	1000.0	1500	0.00	0.00
35	17.75	1000.0	1500	0.00	0.00
36	18.26	1000.0	1500	0.00	0.00
37	18.77	1000.0	1500	0.00	0.00
38	19.28	1000.0	1500	0.00	0.00
39	19.79	1000.0	1500	0.00	0.00
40	20.30	1000.0	1500	0.00	0.00
41	20.81	1000.0	1500	0.00	0.00
42	21.32	1000.0	1500	0.00	0.00
43	21.83	1000.0	1500	0.00	0.00
44	22.34	1000.0	1500	0.00	0.00
45	22.85	1000.0	1500	0.00	0.00
46	23.36	1000.0	1500	0.00	0.00
47	23.87	1000.0	1500	0.00	0.00
48	24.38	1000.0	1500	0.00	0.00
49	24.89	1000.0	1500	0.00	0.00
50	25.40	1000.0	1500	0.00	0.00
51	25.91	1000.0	1500	0.00	0.00
52	26.42	1000.0	1500	0.00	0.00
53	26.93	1000.0	1500	0.00	0.00
54	27.44	1000.0	1500	0.00	0.00
55	27.95	1000.0	1500	0.00	0.00
56	28.46	1000.0	1500	0.00	0.00
57	28.97	1000.0	1500	0.00	0.00
58	29.48	1000.0	1500	0.00	0.00
59	29.99	1000.0	1500	0.00	0.00
60	30.50	1000.0	1500	0.00	0.00
61	31.01	1000.0	1500	0.00	0.00
62	31.52	1000.0	1500	0.00	0.00
63	32.03	1000.0	1500	0.00	0.00
64	32.54	1000.0	1500	0.00	0.00
65	33.05	1000.0	1500	0.00	0.00
66	33.56	1000.0	1500	0.00	0.00
67	34.07	1000.0	1500	0.00	0.00
68	34.58	1000.0	1500	0.00	0.00
69	35.09	1000.0	1500	0.00	0.00
70	35.60	1000.0	1500	0.00	0.00
71	36.11	1000.0	1500	0.00	0.00
72	36.62	1000.0	1500	0.00	0.00
73	37.13	1000.0	1500	0.00	0.00
74	37.64	1000.0	1500	0.00	0.00
75	38.15	1000.0	1500	0.00	0.00
76	38.66	1000.0	1500	0.00	0.00
77	39.17	1000.0	1500	0.00	0.00
78	39.68	1000.0	1500	0.00	0.00
79	40.19	1000.0	1500	0.00	0.00
80	40.70	1000.0	1500	0.00	0.00
81	41.21	1000.0	1500	0.00	0.00
82	41.72	1000.0	1500	0.00	0.00
83	42.23	1000.0	1500	0.00	0.00
84	42.74	1000.0	1500	0.00	0.00
85	43.25	1000.0	1500	0.00	0.00
86	43.76	1000.0	1500	0.00	0.00
87	44.27	1000.0	1500	0.00	0.00
88	44.78	1000.0	1500	0.00	0.00
89	45.29	1000.0	1500	0.00	0.00
90	45.80	1000.0	1500	0.00	0.00
91	46.31	1000.0	1500	0.00	0.00
92	46.82	1000.0	1500	0.00	0.00
93	47.33	1000.0	1500	0.00	0.00
94	47.84	1000.0	1500	0.00	0.00
95	48.35	1000.0	1500	0.00	0.00
96	48.86	1000.0	1500	0.00	0.00
97	49.37	1000.0	1500	0.00	0.00
98	49.88	1000.0	1500	0.00	0.00
99	50.39	1000.0	1500	0.00	0.00
100	50.90	1000.0	1500	0.00	0.00

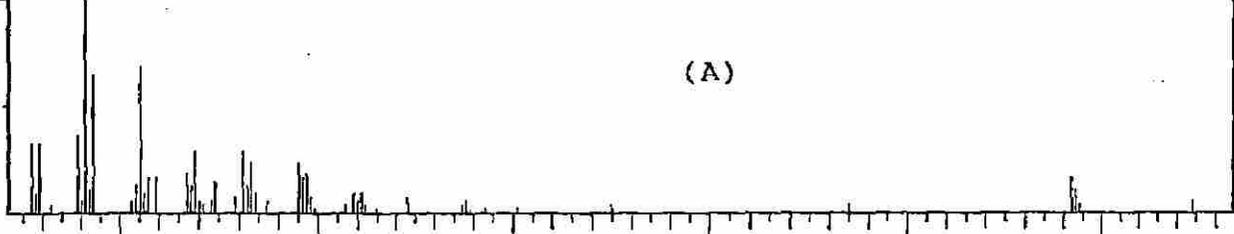
CONDICIONES DE ANALISIS: TEMPERATURA 170°C, TIEMPO DE RETENCION 10 MIN, VELOCIDAD DEL GAS 1.5 ml/min

CROMATOGRAMA DE GASES  
 ESTEROS METILICOS DEL ACEITE DE HUESO DE AGUACATE  
 DETECTOR IONIZACION DE FLAMA  
 FIGURA No. 1.8

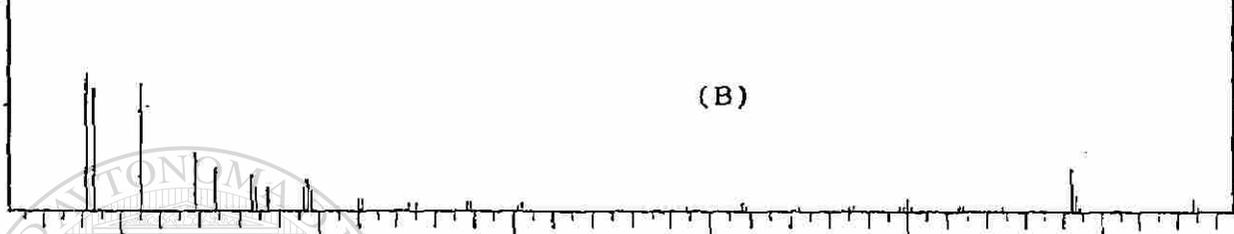


**CROMATOGRAMA DE GASES**  
**ESTERES METILICOS DEL ACEITE DE JOJOBA**  
**DETECTOR: IONIZACION DE FLAMA**  
**FIGURA No. 1.9**

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

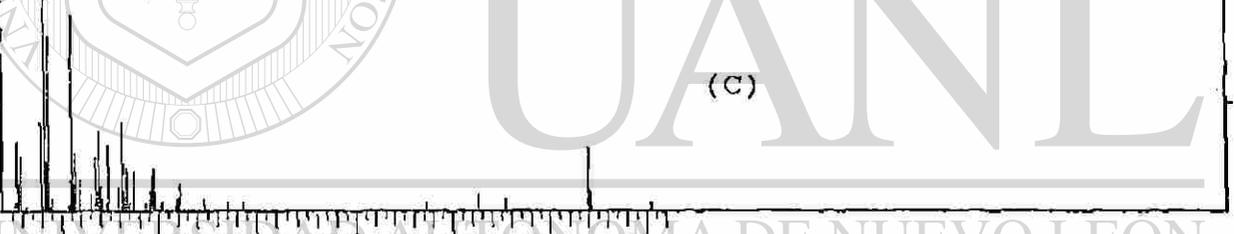


100% 11-EICOSENOIC ACID, METHYL ESTER

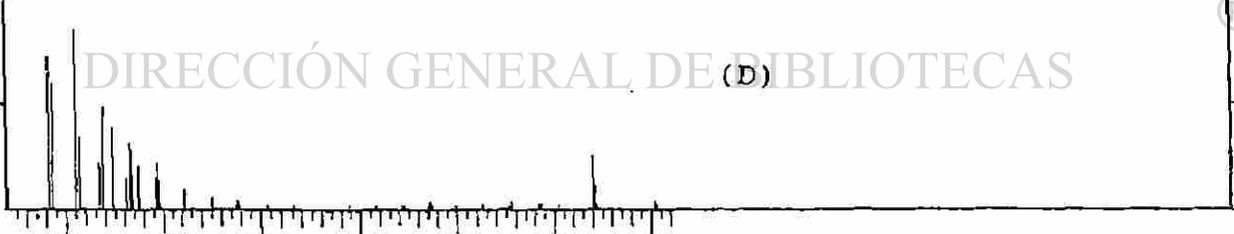


Formula: C<sub>21</sub>H<sub>40</sub>O<sub>2</sub> Rank 1 Index 31423  
 Molecular weight 324 Purity 99% Fit 99% Rfit 99% Cas# 3946-00-5  
 LIBR(NB) (Reverse fit, mass range 22 - 329, weight range 200 - 400)

Comment: JOJOBA M 13-CE 20M DB-1(0.32mm,0.25um)80-4-250 2.0ul  
 100% Sample Base Peak 41 Intensity 3682 Scan number 2094



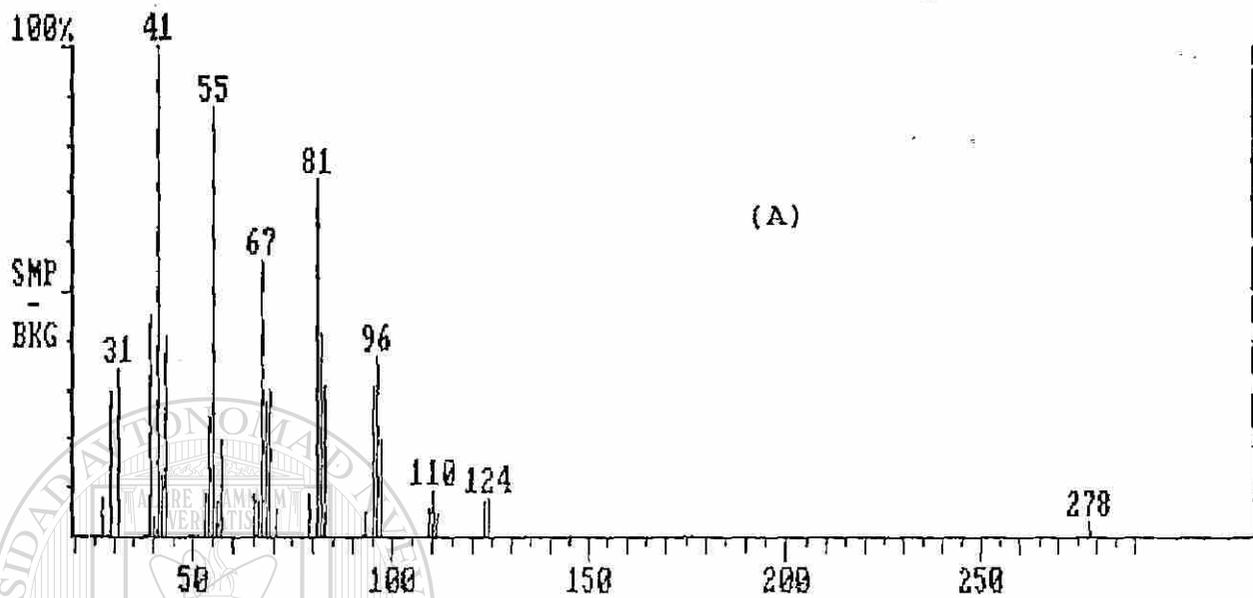
100% 13-DOCOSENOIC ACID, METHYL ESTER, (Z)-



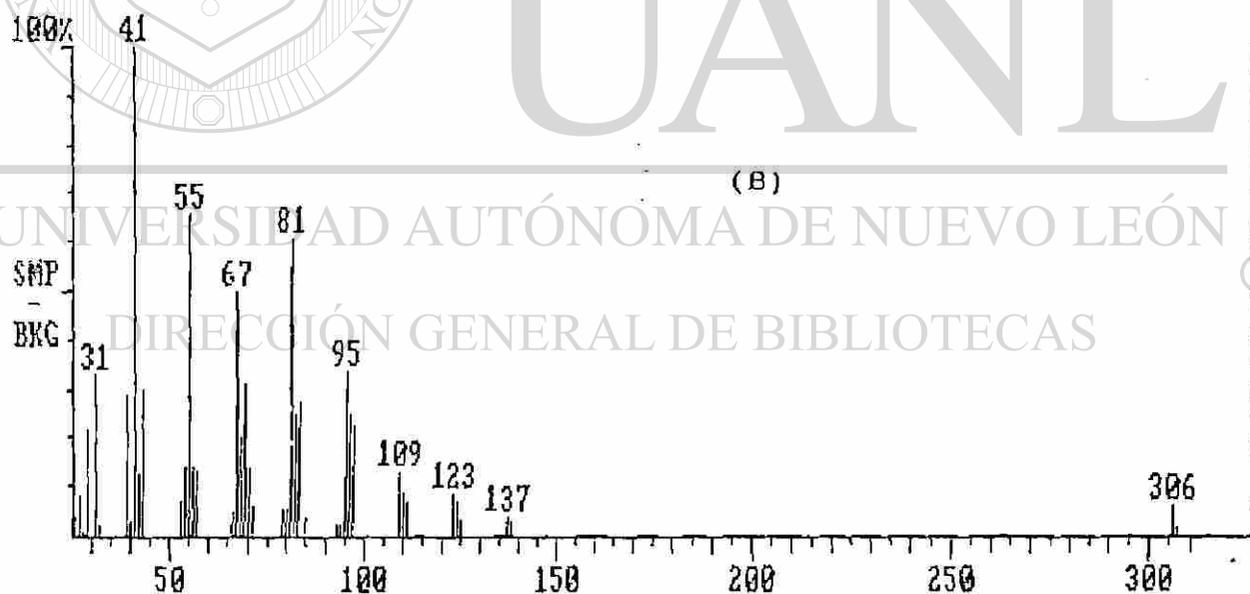
Formula: C<sub>23</sub>H<sub>44</sub>O<sub>2</sub> Rank 1 Index 33530  
 Molecular weight 352 Purity 99% Fit 99% Rfit 99% Cas# 1120-34-9  
 LIBR(NB) (Reverse fit, mass range 21 - 357, weight range 200 - 400)

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

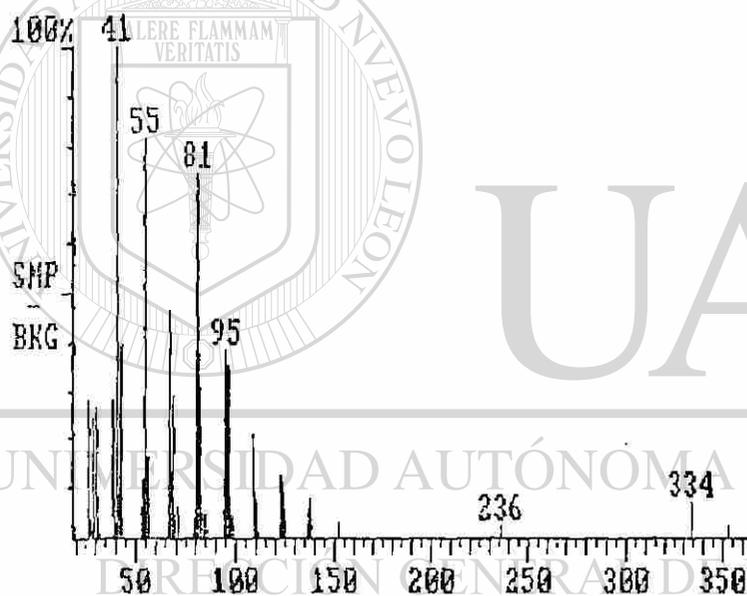


ESPECTROS DE MASAS DE COMPONENTES DE  
 LA TRANSESTERIFICACION METILICA DEL ACEITE DE JOJOBA

(A) EICOSENOLO (B) DOCOSENOLO

FIGURA No. 1.11

Comment: JOJOBA M 13-CE 20µm DB-1(0.32mm,0.25µm)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 petróleo<sup>1</sup>.

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<sup>1,2,3,4</sup> o en tetracloruro de carbono<sup>5</sup> a bajas temperaturas. Se ha trabajado con bromo en fase gaseosa para bromar aceite de cártamo<sup>6</sup>. 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<sup>7,8</sup>.

La característica de los trabajos<sup>7,8</sup> 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.

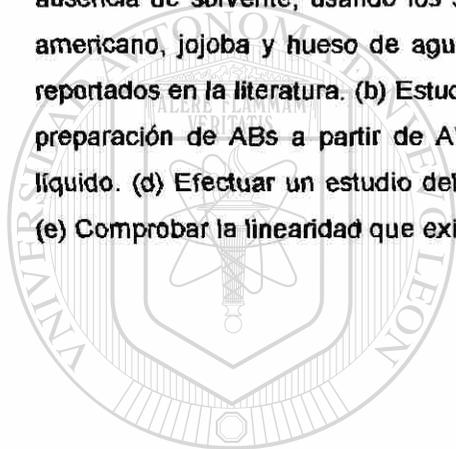
Con respecto a caminos para introducir bromo a los derivados de ácidos grasos, Naudet y colaboradores<sup>9</sup> han reportado la bromación con N-bromosuccinimida (NBS) de diversos derivados del ácido oleico, pero no se extendieron a los AVs, encontraron que el grupo funcional y el tipo de solvente usado en estas reacciones influyó 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  $\mu_x$  y  $Br_x$ .



# UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

## 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  $\Phi$  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.

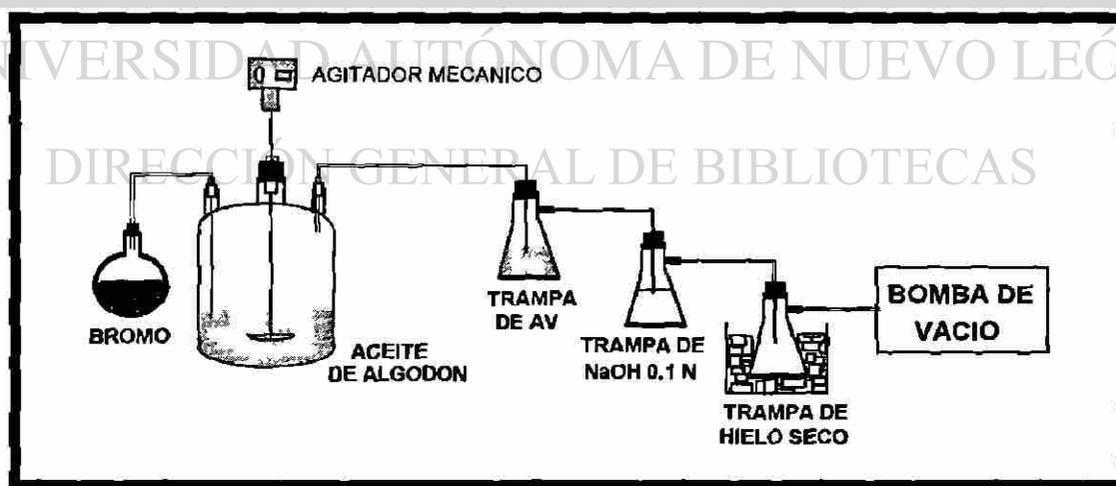
El producto del experimento 41 PA tratado con peróxido de hidrógeno se analizó para comparar los resultados con aquellos obtenidos antes del tratamiento.

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  $\mu_x$  del AB, (d)  $\mu_x$  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.



# UANL

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

### 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 agua<sup>10</sup>, 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.

**TABLA No. 2.1**  
**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	505	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	45	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 PETROLSO, 115	22	4:00	0.43	1	1.328	71	AMARILLO
8 PA	ALGODON	520	380	ETER, 116	24	3:10	0.26	1	1.338	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	9:00	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	900	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
18 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	0.45	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 (m)	AGL (%)	INDICE DE YODO	DENSIDAD	COLOR (° - a' - b')	COLOR DESCRIPCION
24 PA	ALGODON	500	306	...	26	1:33	0.42	14	1.271	.15	AMBAR OSCURO
25 PA	ALGODON	500	306	...	27	0:22	0.36	12	1.299	.14	AMBAR OSCURO
26 PA	ALGODON	500	306	...	27	2:46	0.26	7	1.323	.5	AMBAR ROJIZO
27 PA	CANOLA	500	306	...	28	2:40	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, 153.3	35	2:25	0.06	6	1.325	31	AMBAR
32 PA	SOYA	520	380	ETER, 82.4	28	3:10	0.18	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	167	153	...	19	2:35	0.11	1	1.463	.53	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, 113.7	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 (°C)	TIEMPO DE REACCION (h)	AGL (%)	INDICE DE YODO	DENSIDAD	COLOR t. a. b.	COLOR 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	0.25	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	286	MeOH, 158.9	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	5	1.381	.5	AMBAR OSCURO
49 PA	ALGODON	500	306	...	10	5:05	0.31	7	1.321	.40	OSCURO
50 PA	MAIZ	400	286	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"<sup>11</sup> (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).

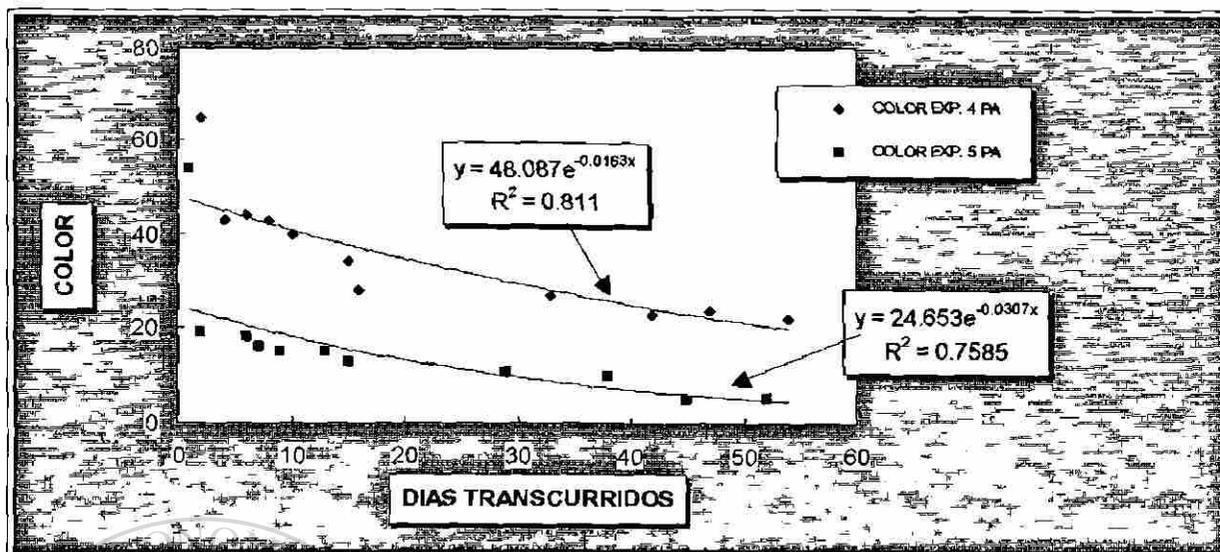
Aunque en el capítulo V se hará una descripción más profunda de tópicos relacionados con estabilidad de ABs, como una introducción se presenta en la **tabla No. 2.5** como cambia el color de un AB bajo diferentes condiciones de almacenamiento. Se encontró que durante 40 días el producto del

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<sup>7,8</sup> 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 transcurra 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.

## DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

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, si 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  $\mu_x$  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.

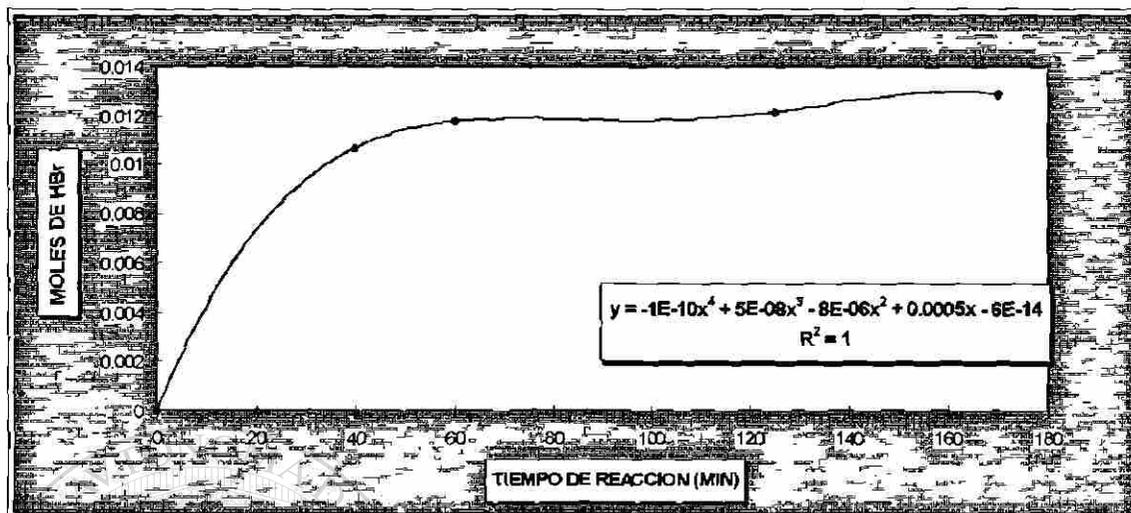
Se comprobó de acuerdo a lo mostrado en las figuras No. 2.12, 2.13 y 2.14 que existe una correlación lineal entre el  $\mu_x$  y el  $Br_x$ . En la figura No. 2.15 se graficó los valores de  $\mu_x$  de la trampa de AV contra el aumento en peso de dicha trampa para observar si solo el bromo era atrapado 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**

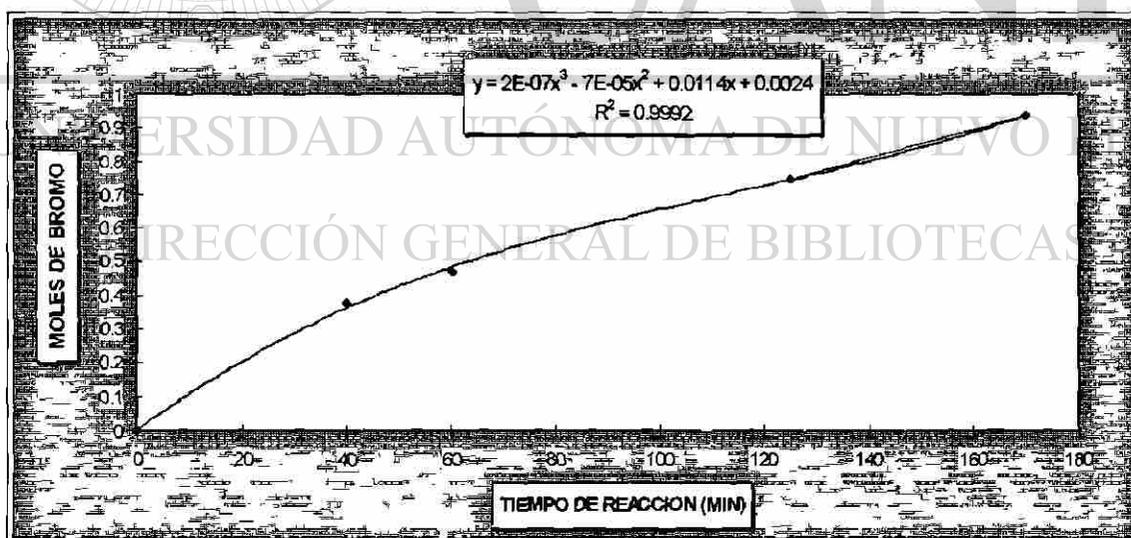
**RESULTADOS DE LA BROMACION DE AV USANDO BROMO EN FASE GASEOSA (15 °C)**

TIEMPO DE REACCION (MIN)	CANTIDAD DE BROMO CONSUMIDO (g)	DIFERENCIA EN PESO TRAMPA DE AV (g)	$\mu$ (AB) DEL MATRAZ DE REACCION	$\rho$ 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	0.9376



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

FIGURA No. 2.3

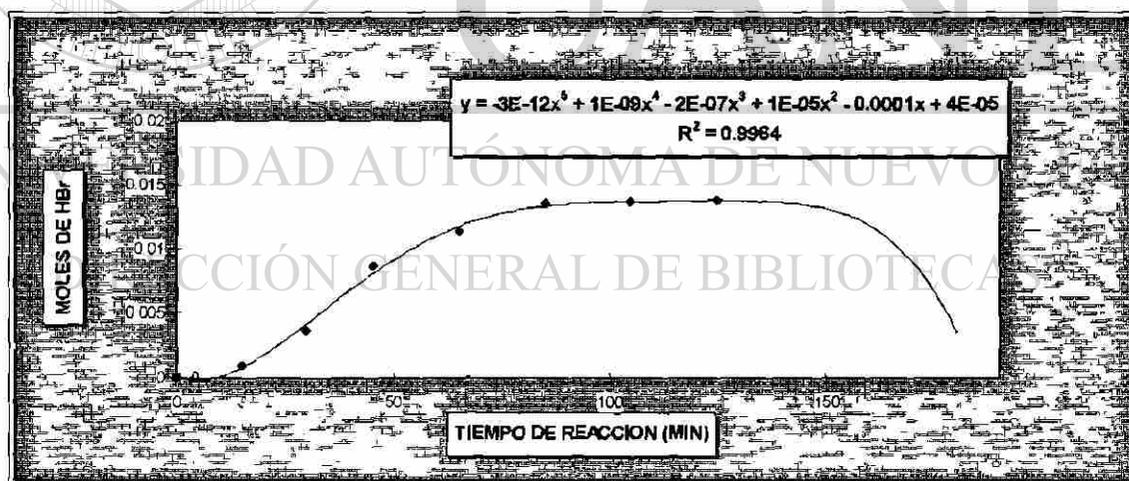


CORRELACION ENTRE TIEMPO DE REACCION Y MOLES DE BROMO CONSUMIDOS (15 °C)

FIGURA No. 2.4

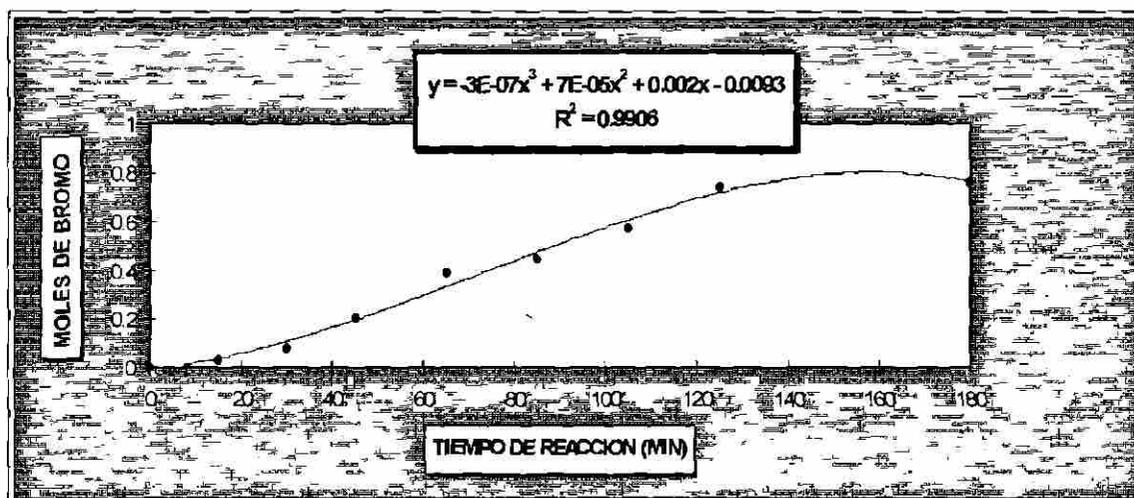
**TABLA No. 2.8**  
**RESULTADOS DE LA BROMACION DE AV USANDO BROMO EN FASE GASEOSA (25 °C)**

TIEMPO DE REACCION (MIN)	CANTIDAD DE BROMO CONSUMIDO (g)	DIFERENCIA EN PESO TRAMPA DE AV (g)	$\mu$ (AB) DEL MATRAZ DE REACCION	$\mu$ 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	6.2	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**



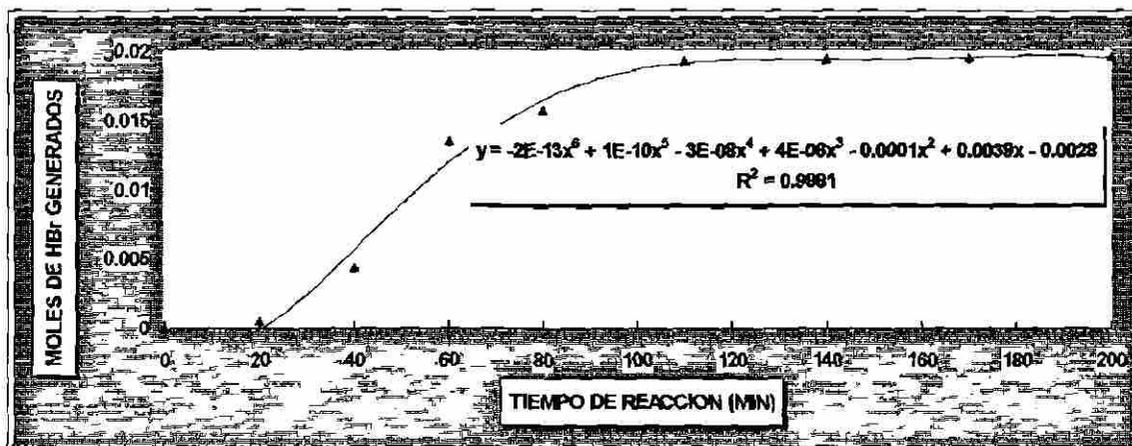
CORRELACION ENTRE TIEMPO DE REACCION Y MOLES DE BROMO CONSUMIDOS (25 °C)

FIGURA No. 2.6

TABLA No. 2.9

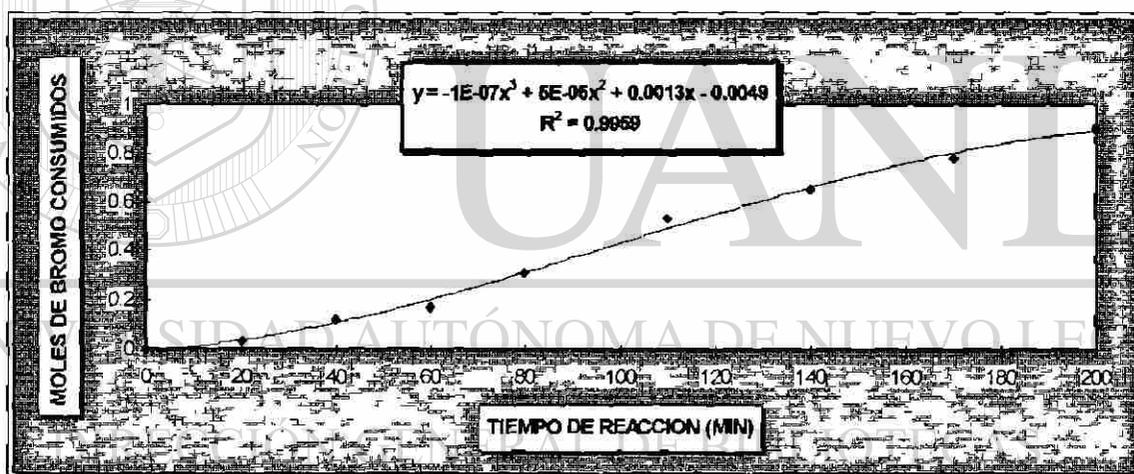
RESULTADOS DE LA BROMACION DE AV USANDO BROMO EN FASE GASEOSA (35 °C)

TIEMPO DE REACCION (MIN)	CANTIDAD DE BROMO CONSUMIDO (g)	DIFERENCIA EN PESO RANCA DE AV (g)	$\mu$ (AB) DEL MATRAZ DE REACCION	$\mu$ 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



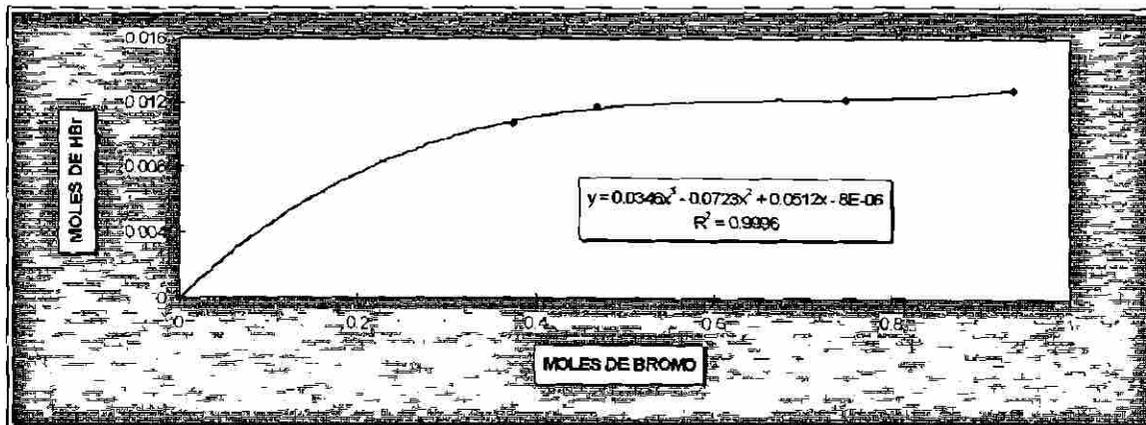
CORRELACION ENTRE TIEMPO DE REACCION Y MOLES DE BROMURO DE HIDROGENO GENERADOS (35 °C)

FIGURA No. 2.7



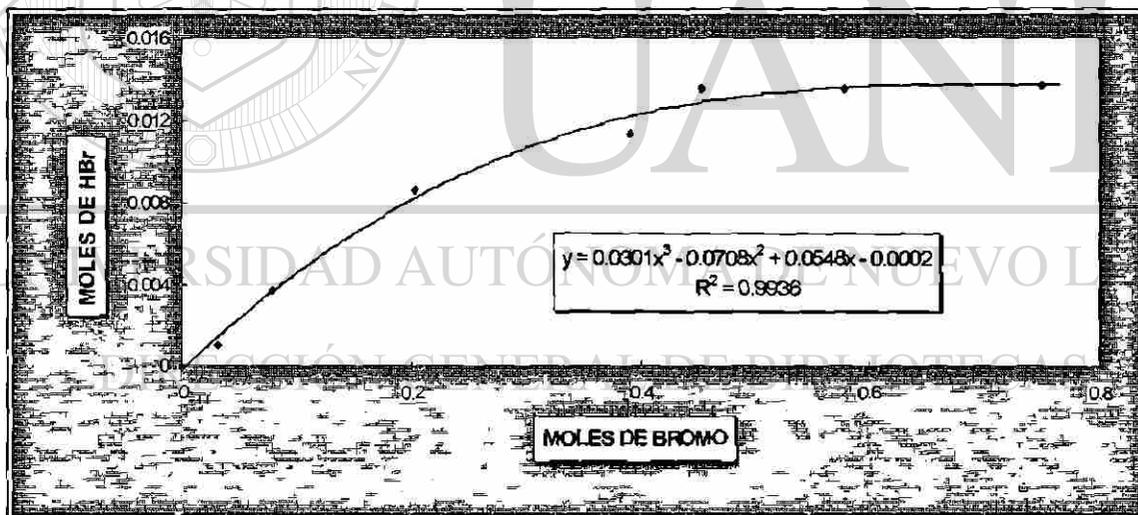
CORRELACION ENTRE TIEMPO DE REACCION Y MOLES DE BROMO CONSUMIDOS (35°C)

FIGURA No. 2.8



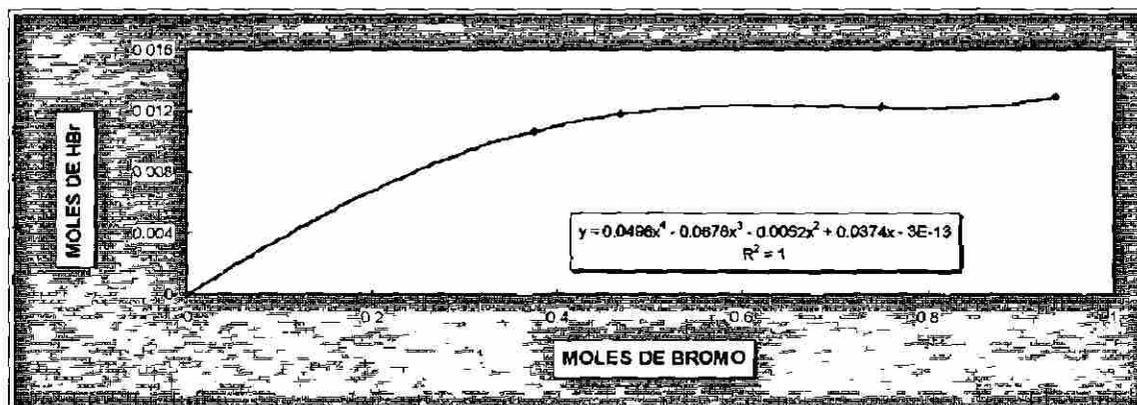
CORRELACION ENTRE MOLES DE  
BROMURO DE HIDROGENO GENERADOS Y MOLES DE BROMO CONSUMIDOS (15 °C)

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)

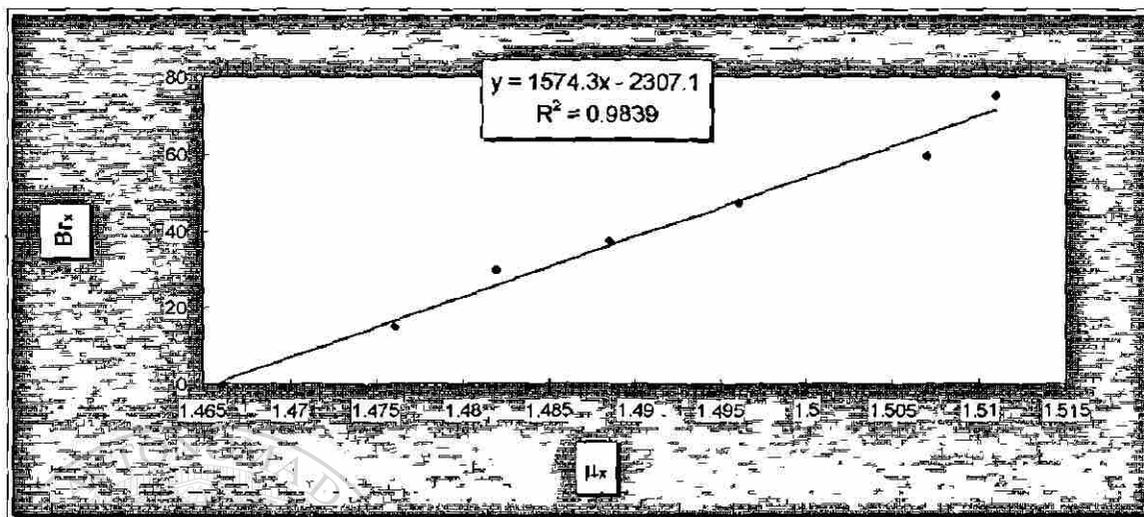
FIGURA No. 2.11



TABLA No. 2.10

CORRELACION ENTRE  $\mu_x$  y  $Br_x$  (15 °C)

INDICE DE REFRACCION	Br <sub>x</sub>
AB	
1.4661	0
1.4761	15
1.482	30
1.4886	37.5
1.496	47.5
1.507	60
1.511	75.5



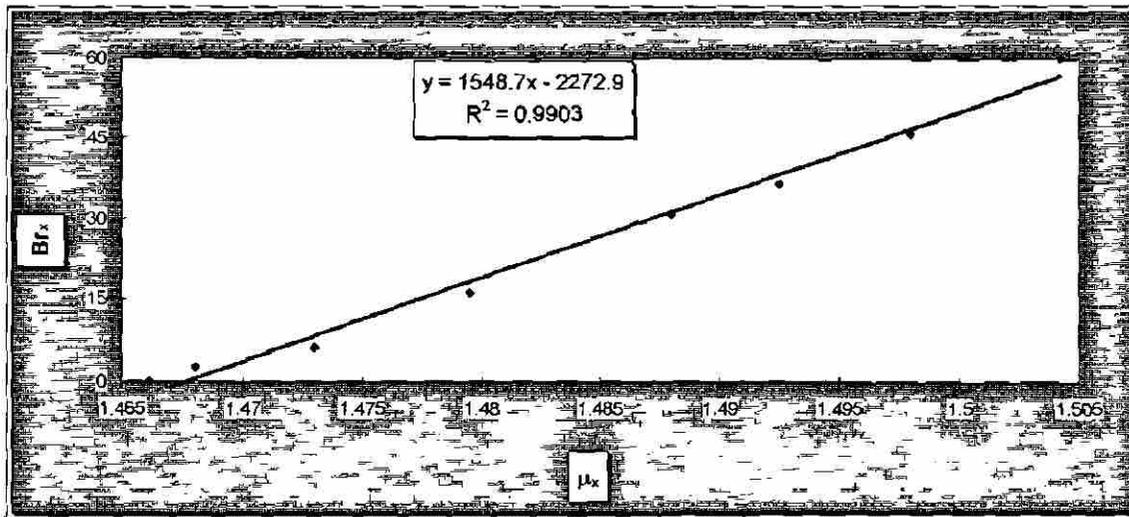
CORRELACION ENTRE  $\mu_x$  y  $Br_x$  (15 °C)

FIGURA No. 2.12

TABLA No. 2.11

CORRELACION ENTRE  $\mu_x$  y  $Br_x$  (25 °C)

INDICE DE REFRACCION	$Br_x$
AB	
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



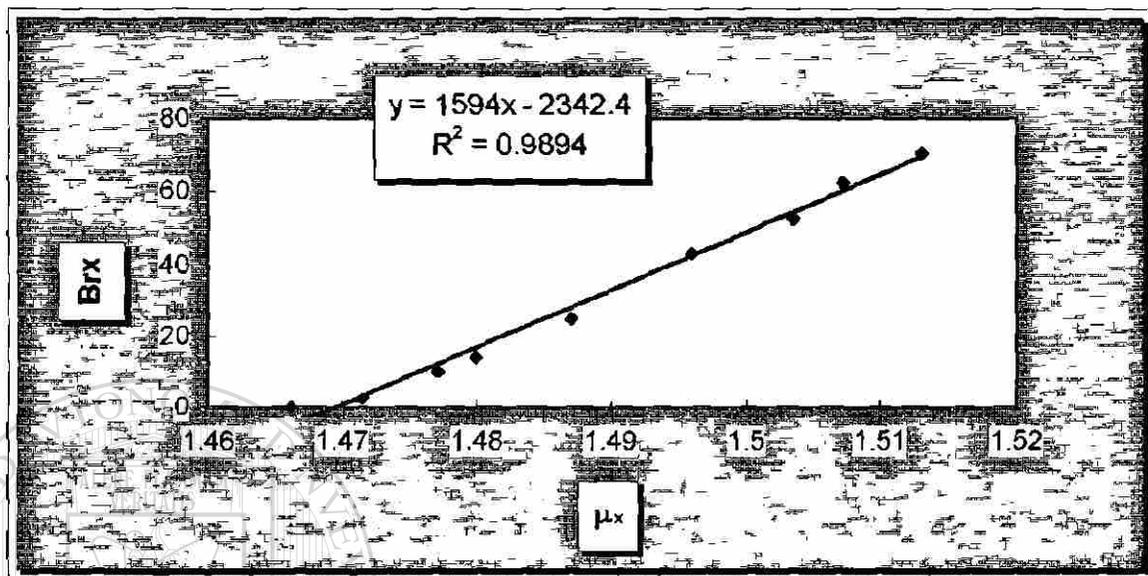
CORRELACION ENTRE  $\mu_x$  y  $Br_x$  (25 °C)

FIGURA No. 2.13

TABLA No. 2.12

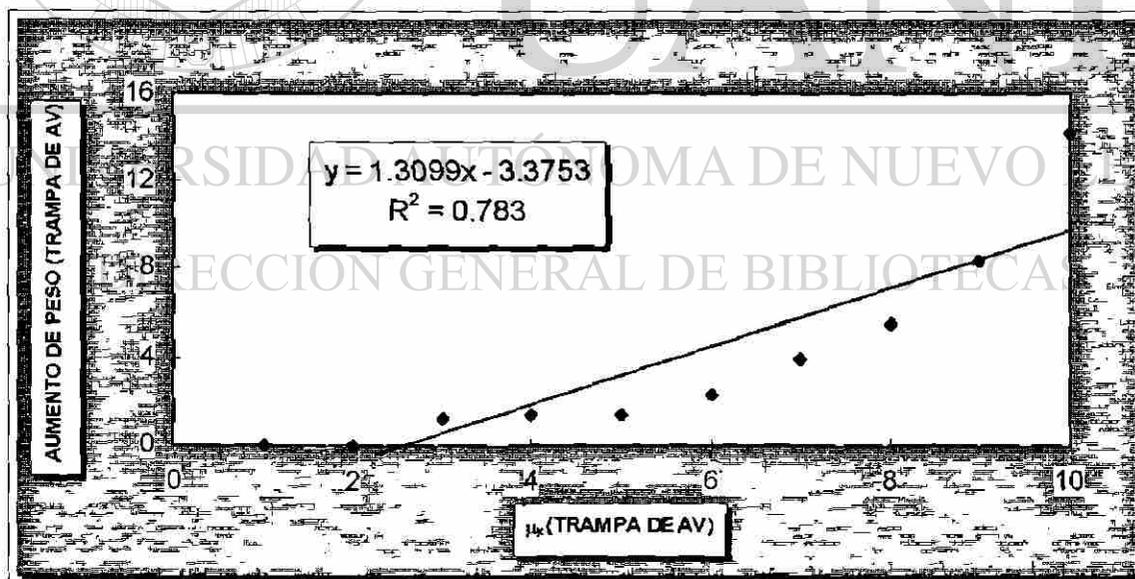
CORRELACION ENTRE  $\mu_x$  y  $Br_x$  (35 °C)

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	1.4726	8.3
1.513	70.8	1.4735	14.2



CORRELACION ENTRE  $\mu_x$  y  $Br_x$  (35 °C)

FIGURA No. 2.14



CORRELACION ENTRE  $\mu_x$  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 <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
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 <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
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.

## DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

### 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 Elb	1 Elc	1 Eld
DENSIDAD	1.2917	1.2916	1.2938	1.293
AGL (%)	0.28	0.28	0.28	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 Elc**, 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 Elb** 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 Elc**.

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.

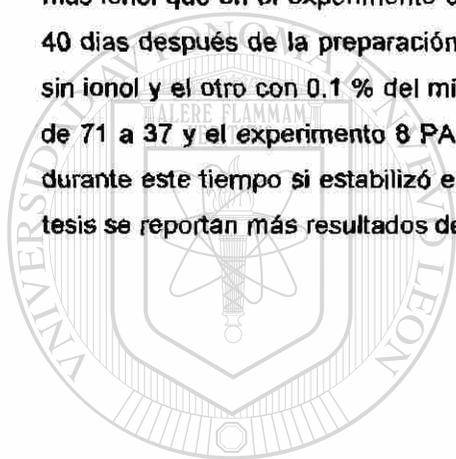
La ventaja de este método de preparación con respecto a aquel, cuando se usa alcohol es, que no es factible que se genere el bromuro de alquilo correspondiente, como producto de la reacción entre el bromuro de hidrógeno y el alcohol, en las condiciones de reacción empleadas el éter isopropílico requiere 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.



# UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

#### 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 periodos 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.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

## 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) <sup>1,2,3,4,5</sup>; además se aplicó el método Taguchi<sup>6,7</sup> 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.- DESCRIPCIÓN 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**<sup>2</sup> 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, Plackett 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.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

#### 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

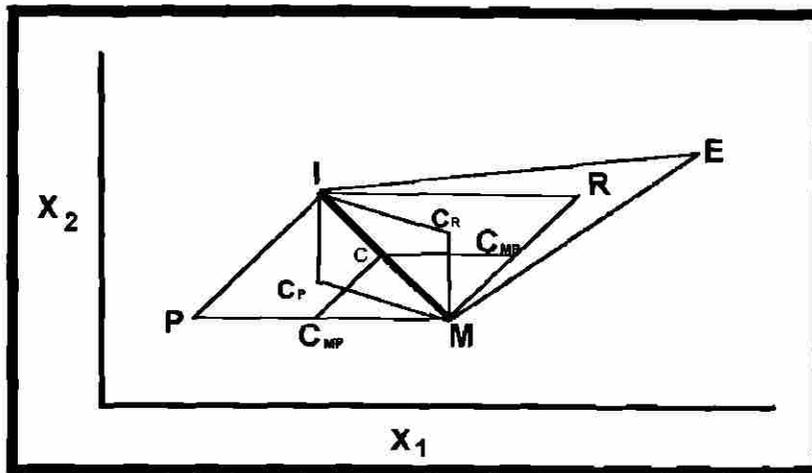
(primero de la lista) y el promedio de los restantes. Esta misma metodología se continúa aplicando solo que en el siguiente paso se consideran como peores experimentos los primeros dos de la lista, se obtiene el promedio de sus respuestas y se le resta el promedio de los demás experimentos, en el siguiente 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**.

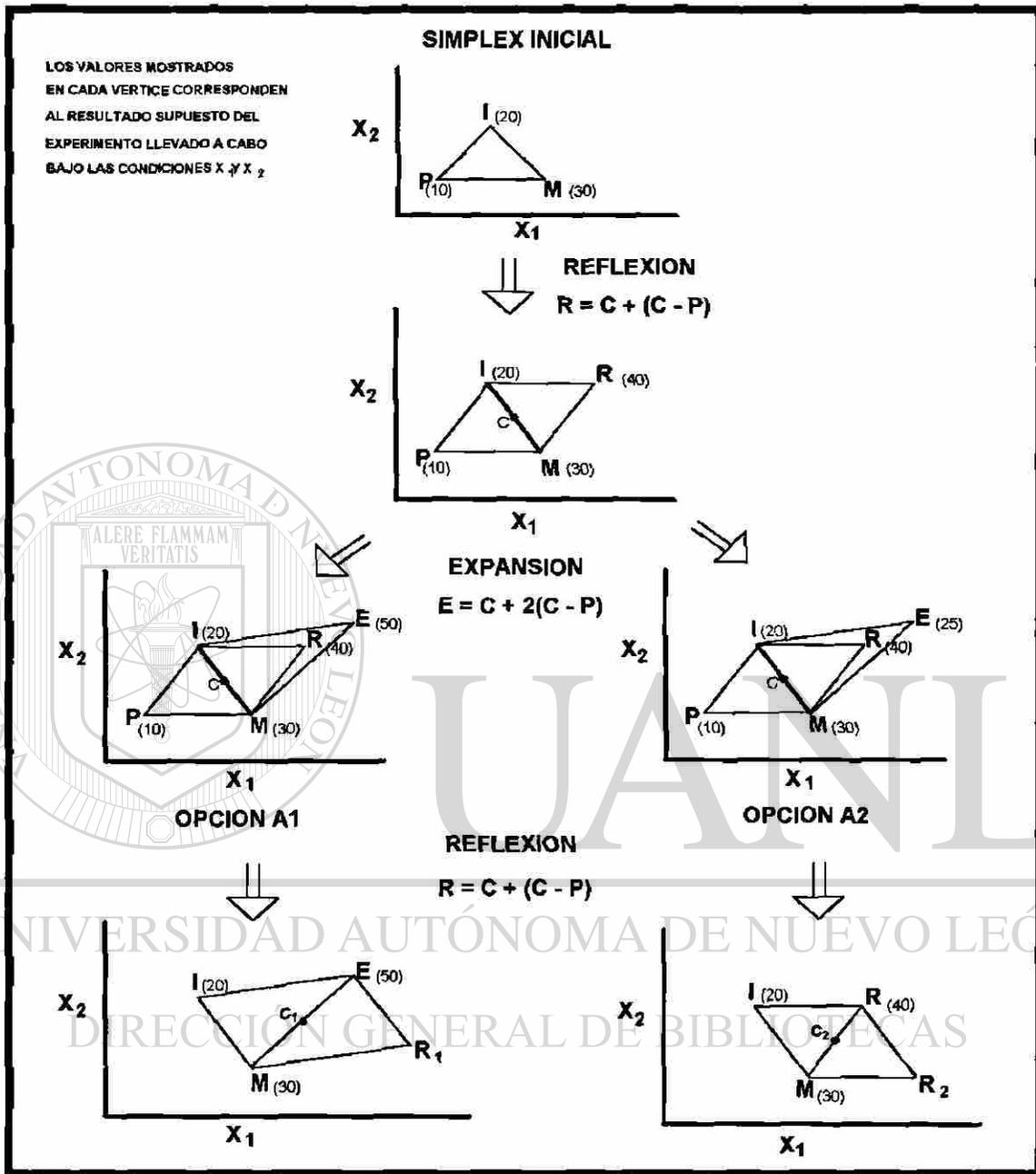


### METODO SIMPLEX MODIFICADO

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 **C<sub>1</sub>** que conecta a los mejores puntos hasta ese momento **E** y **M** para obtener el punto **R<sub>1</sub>**.



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 **C<sub>2</sub>** que conecta los mejores puntos **R** y **M** para obtener el punto **R<sub>2</sub>**.

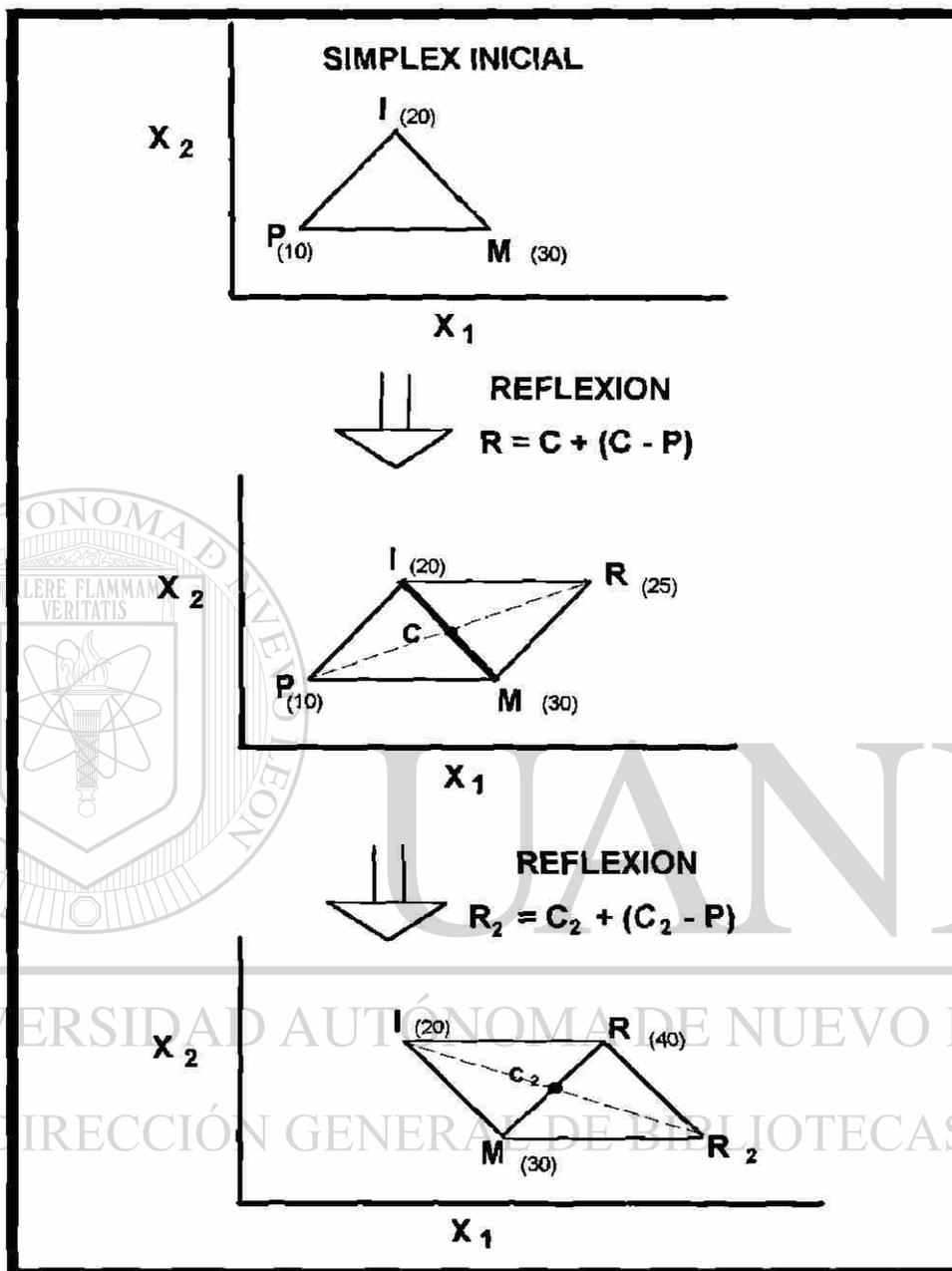
En la figura No. 3.3 se presenta la opción **B**. En esta opción se presenta el caso de que el valor obtenido de la respuesta en el punto **R** sea peor que el del punto **M** pero mejor que aquellos de los puntos **I** y **P**, por lo que se efectúa una segunda operación de reflexión a través de los puntos **R** y **M** para obtener el punto **R<sub>2</sub>**. 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<sub>R</sub>**, 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<sub>R</sub>** 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

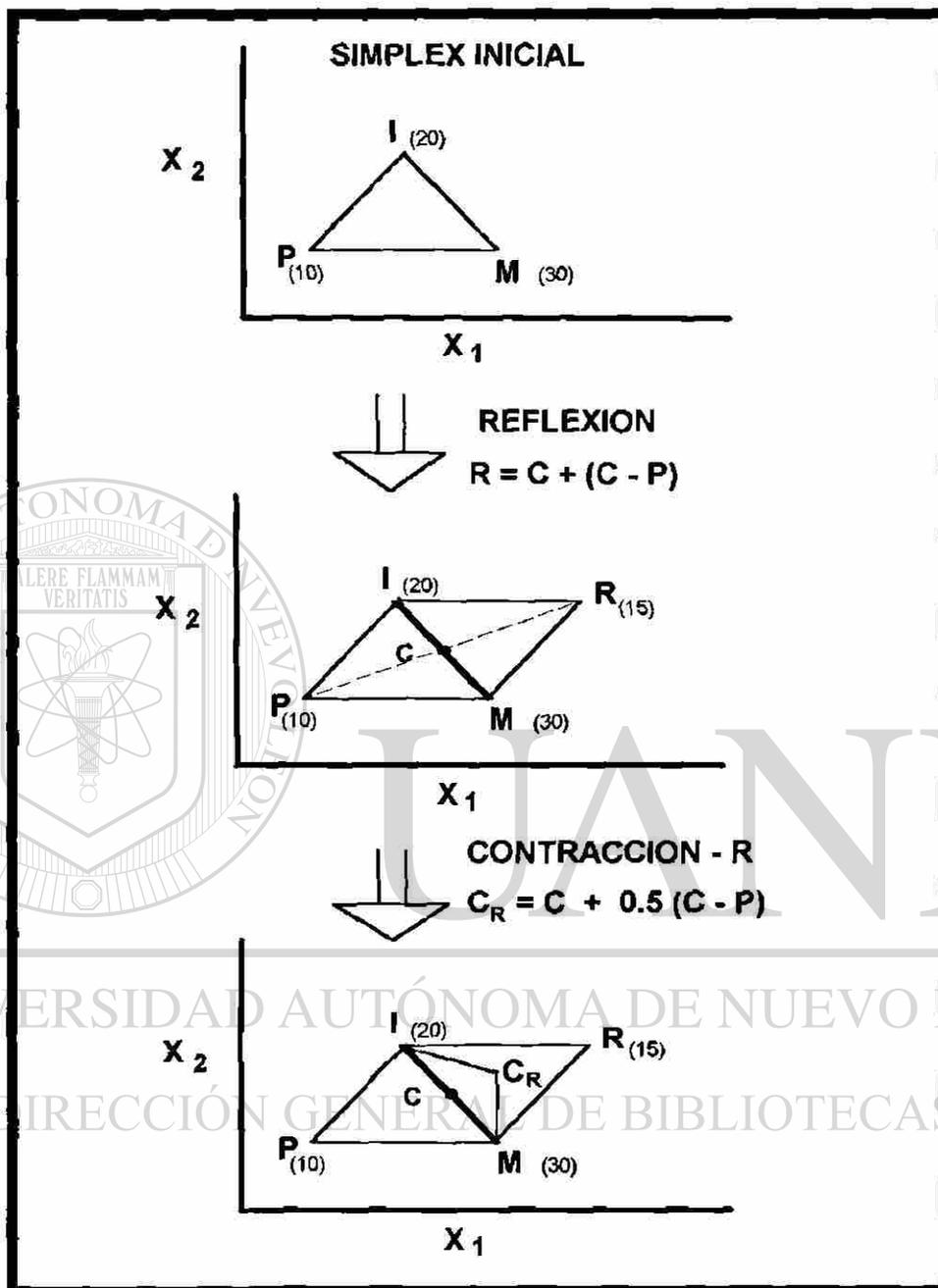
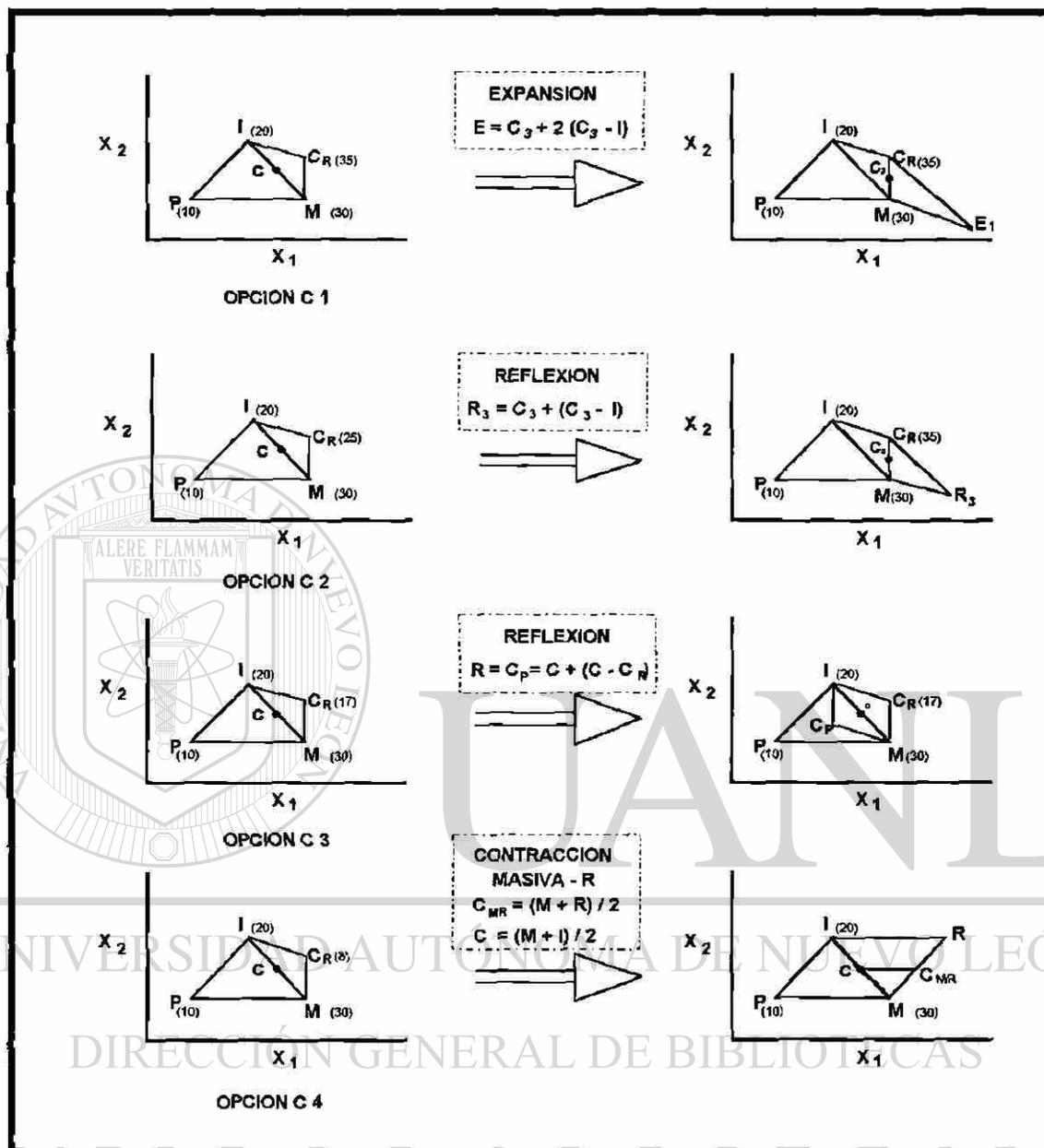


FIGURA No. 3.4



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

FIGURA No. 3.5

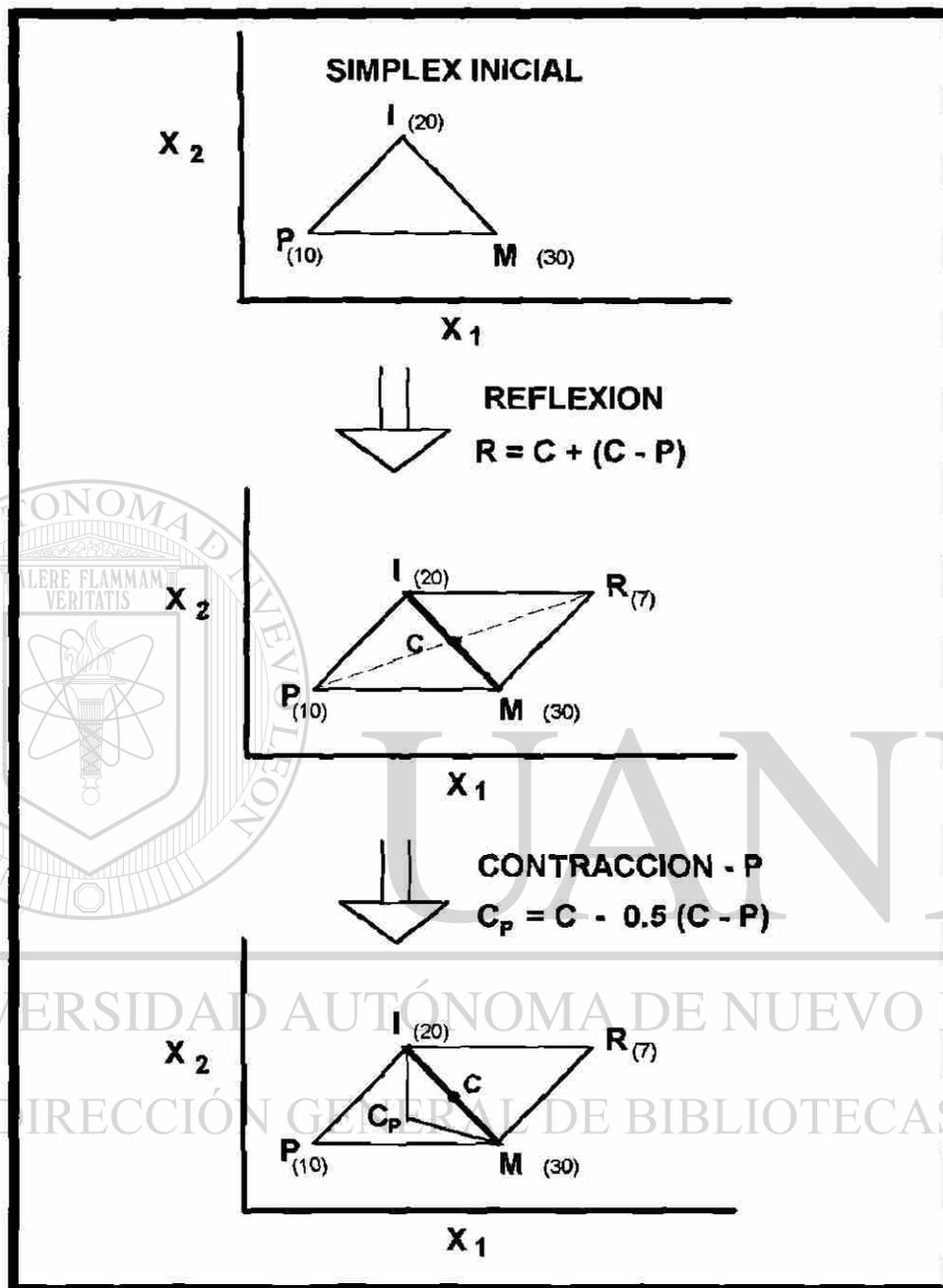
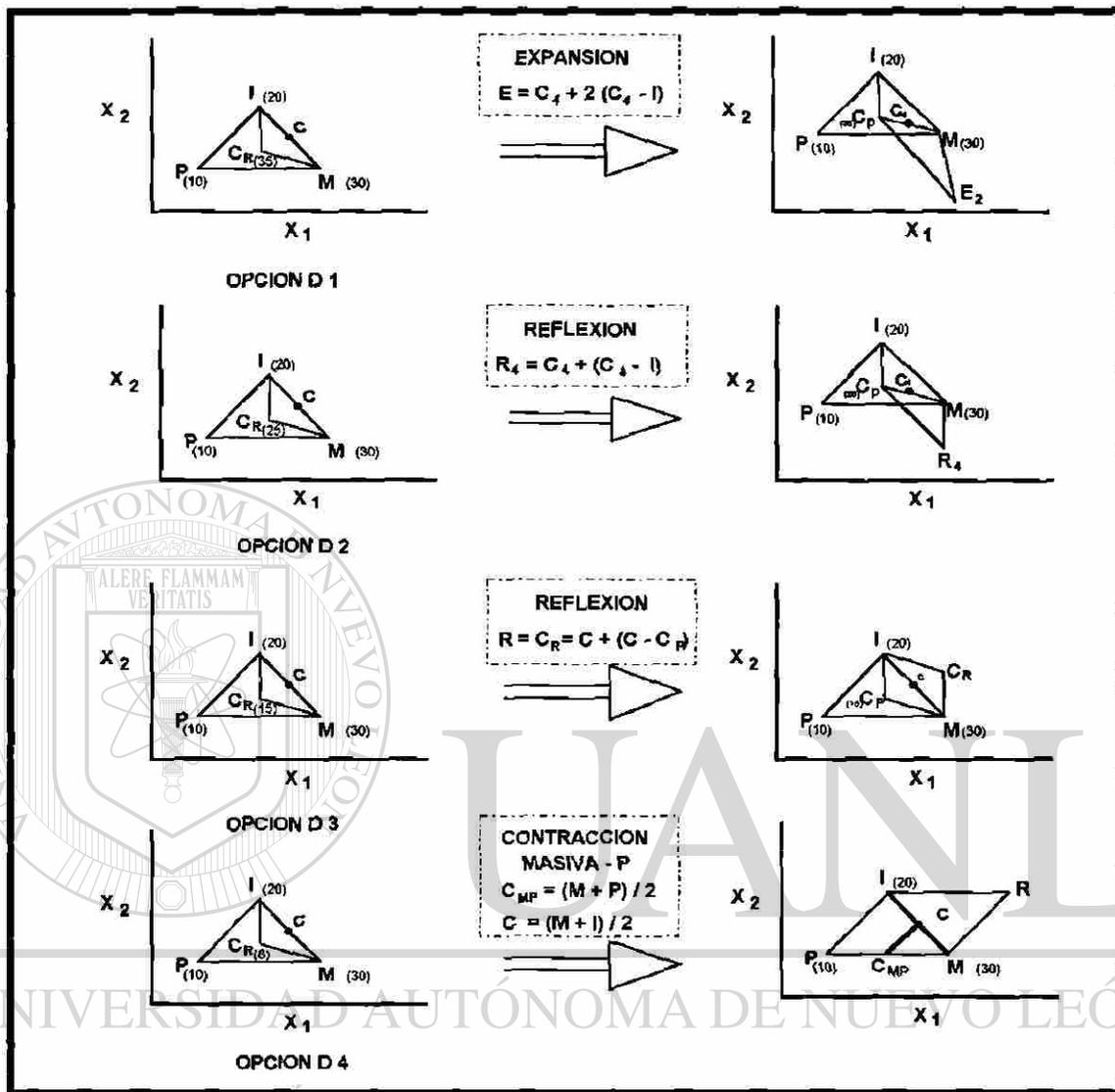


FIGURA No. 3.6



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.

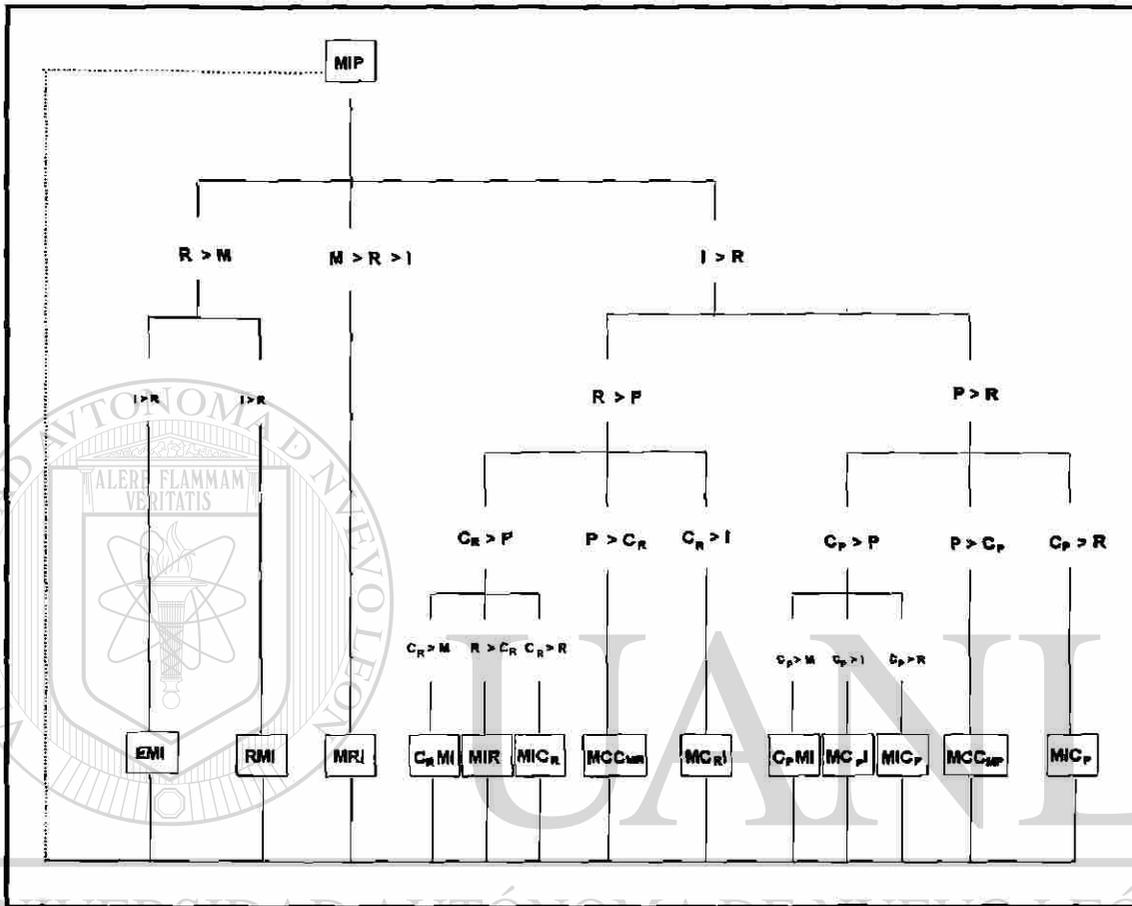


DIAGRAMA DEL MSM

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 **MSM<sup>1</sup>** 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 fue 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.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

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 <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (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

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

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

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

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	65.7	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

COEFICIENTE DE DESEABILIDAD PROMEDIO				
NIVELES	TEMP. DE REACCION	TEMP. DE TRATAMIENTO	TIEMPO DE VACIO	CANTIDAD DE H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (60%)
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 <sub>2</sub> 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	0.97	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<sub>9</sub>(3)<sup>4</sup>. 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. No.	TEMP. DE REACCION (°C)	TEMP. DE TRATAMIENTO (°C)	TIEMPO DE VACIO (h)	CANTIDAD DE H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (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	65.7	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**

EXPERIMENTO	TEMP. DE REACCION (°C)	TEMP. DE TRATAMIENTO (°C)	TIEMPO DE VACIO (h)	CANTIDAD DE H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (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**

EXPERIMENTO	DENSIDAD (g/mL)	No. YODO	AC. GRASOS LIBRES (%)	H <sub>2</sub> 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	8.8	66.9	14.3	0.78	0.63	0.62
15 M	1.323	3.8	0.28	0.01	4.6	6.8	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	0.26
19 M	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0
20 M	1.339	8.4	0.06	0.008	3.5	58.3	5.4	0.84	0.80	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	0.91	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 <sub>2</sub>	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 <sub>2</sub> (H)	1	3	1	3	1	3	1	3
TEMPERATURA TRATAMIENTO H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (oC)	40	50	50	40	50	40	40	50
NaHCO <sub>3</sub> (g)	24	24	14	14	14	14	24	24
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (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 <sub>2</sub> (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)	0.66	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 <sub>2</sub>	1.73	1.73	1.53	1.53	1.53
TEMPERATURA DE REACCION (oC)	27	18	27	18	18
TIEMPO ADICION Br <sub>2</sub> (H)	1.7	3.7	3.7	3.7	1.7
TEMPERATURA TRATAMIENTO H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (oC)	30	30	30	40	30
NaHCO <sub>3</sub> (g)	10.7	20.7	20.7	10.7	10.7
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (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 <sub>2</sub> (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 <sub>2</sub>	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 <sub>2</sub> (H)	1	3	1	3	1	3	1	3
TEMPERATURA TRATAMIENTO H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (°C)	40	50	50	40	50	40	40	50
NaHCO <sub>3</sub> (g)	24	24	14	14	14	14	24	24
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (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 <sub>2</sub> (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	0.58	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 <sub>2</sub>	1.73	1.73	1.53	1.53	1.53
TEMPERATURA DE REACCION (oC)	27	18	27	18	18
TIEMPO ADICION Br <sub>2</sub> (H)	1.7	3.7	3.7	3.7	1.7
TEMPERATURA TRATAMIENTO H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (oC)	30	30	30	40	30
NaHCO <sub>3</sub> (g)	10.7	20.7	20.7	10.7	10.7
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (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	0.5	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 <sub>2</sub> (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 <sub>2</sub>	1.49	1.49	1.69	1.53	1.73
TEMP. REACC. (°C)	19	28	28	29	29
TIEMPO ADICION Br <sub>2</sub> (H)	2.46	0.46	0.46	0.33	0.33
TEMP. TRAT. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (°C)	46	46	36	43	33
NaHCO <sub>3</sub> (g)	22.7	12.7	22.7	16.7	20.7
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (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 <sub>2</sub> (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**

<b>EXPERIMENTO</b>	<b>COEFICIENTE DE DESEABILIDAD</b>
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**

<b>EXPERIMENTO</b>	<b>COEFICIENTE DE DESEABILIDAD</b>
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 <sub>2</sub>	1.76	1.75	1.75	1.57
TEMP. REACC. (°C)	20	29	20	20
TIEMPO ADICION Br <sub>2</sub> (H)	3.2	2.2	4.2	2.3
TEMP. TRATAMIENTO H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (°C)	29	29	29	42
NaHCO <sub>3</sub> (g)	22.1	12.7	22.7	25
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (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 <sub>2</sub> (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**

<b>EXPERIMENTO</b>	<b>COEFICIENTE DE DESEABILIDAD</b>
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**

<b>EXPERIMENTO</b>	<b>COEFICIENTE DE DESEABILIDAD</b>
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/Br2	1.54	1.58	1.65	1.64	1.63	1.64
TEMPERATURA REACCION (oC)	18	25	23	23	24	25
TIEMPO ADICION Br2 (H)	2.1	1.8	2.0	2.2	1.8	1.9
TEMPERATURA TRATAMIENTO H2O2 (oC)	44	34	38	37	36	37
NaHCO3 (g)	30.0	13.7	16.6	18.4	16.1	17.0
H2O2 (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 Br2 (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 <sub>2</sub>	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 <sub>2</sub> (H)	1	3	1	3	1	3	1	3
TEMPERATURA TRATAMIENTO H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (°C)	40	50	50	40	50	40	40	50
NaHCO <sub>3</sub> (g)	24	24	14	14	14	14	24	24
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (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 <sub>2</sub> (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 <sub>2</sub>	1.76	1.56	1.56	1.514	1.41	1.58
TEMP REACCION (oC)	32	22	32	26	20	27.5
TIEMPO ADICION Br <sub>2</sub> (H)	1.4	3.4	3.4	3.7	2.3	2.8
TEMP TRATAMIENTO H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (oC)	38	38	48	49	37.3	46.8
NaHCO <sub>3</sub> (g)	12	22	12	23.4	11.3	20.8
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (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 <sub>2</sub> (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 <sub>2</sub>	1.63	1.63	1.59	1.59
TEMP. REACCION (oC)	26	16	18	18
TIEMPO ADICION Br <sub>2</sub> (H)	0.4	0.4	2.8	0.8
TEMP. TRATAMIENTO H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (oC)	39	49	37	47
NaHCO <sub>3</sub> (g)	32.8	22.8	30.8	30.8
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (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 <sub>2</sub> (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 <sub>2</sub>	1.61	1.61	1.63	1.73	1.58
TEMP. REACCION (oC)	28	33	32	27	27
TIEMPO ADICION Br <sub>2</sub> (H)	3.4	3.4	3.2	3.2	3.5
TEMP. TRATAMIENTO H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (oC)	56	51	52	52	56
NaHCO <sub>3</sub> (g)	25.7	30.7	26.7	26.7	31.4
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (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 <sub>2</sub> (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 <sub>2</sub>	1.5	1.58	1.6	1.7	1.56	1.59
TEMPERATURA DE REACCION (°C)	22	26	25	20	20	19
TIEMPO ADICION Br <sub>2</sub> (H)	2.2	2.2	2.0	2.0	2.4	1.6
TEMPERATURA TRATAMIENTO H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (°C)	41	39	40	40	22	34
NaHCO <sub>3</sub> (g)	25.2	23.0	19.0	19.0	23.7	25.0
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (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	0.8	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 <sub>2</sub> (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 <sub>2</sub>	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 <sub>2</sub> (H)	2	2	1	1	1	1	2	2
CANTIDAD DE H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (g)	15	10	10	15	15	10	10	15
TEMPERATURA TRATAMIENTO H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (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 <sub>2</sub> (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 <sub>2</sub>	1.5	1.5	1.4	1.2	1.4	1.2	1.4	1.3
TEMPERATURA DE REACCION (°C)	40	30	30	20	20	30	20	20
ETANOL (mL)	116.7	116.7	350	350	350	350	250	383
ANTOXIDANTE (g) (°C)	1.0	0.5	1.5	1.5	1.0	1.0	1.5	1.0
TIEMPO DE ADICION Br <sub>2</sub> (H)	2	1	2	2	3	3	3	2
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (g)	15	10	5	10	10	5	50	5
TEMPERATURA TRATAMIENTO H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (°C)	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 <sub>2</sub> (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 <sub>2</sub>	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 <sub>2</sub> (H)	3	2	2	1.5	1.5	2	3.2	11	3.2
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (g)	10	12.5	10	5	12.5	12.5	60	48	11
TEMPERATURA TRATAMIENTO H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (°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	0.8	0.4	0.5	0.5	0.5	0.5	0.8	0.4
TIEMPO ADICION Br <sub>2</sub> (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	0.034	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
MEZCLA (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	1.322	1.323	1.317	1.318	1.325	1.319	1.312	1.326	1.310	1.326	1.323
COLOUR 1	75.2	73.4	79.8	89.0	78.2	75.8	75.5	78.8	76.9	73.4	89.0
COLOUR 2	8.45	2.66	1.59	11.36	1.95	0.31	5.25	5.05	6.38	2.1	3.66
COLOUR 3	11.8	41.8	82.6	62.5	22.4	36.3	8.41	13.3	10.65	11.7	22.4
VALOR PEROXIDO	8	3	6	6	4	12	3	13	6	8	4
VOICES DE FODD	7	8	9	9	9	9	16	15	14	9	8
OPONG. 3.9E	NEG	NEG									
COLOUR 1 (INDICE)	0.88	0.84	0.89	0.92	0.86	0.86	0.92	0.92	0.92	0.84	0.92
COLOUR 2 (INDICE)	0.81	1	1	0.75	1	1	0.93	0.94	0.9	1	1
COLOUR 3 (INDICE)	0.98	0.56	0.41	0.27	0.83	0.16	1	0.96	0.99	0.88	0.83
DENSIDAD (INDICE)	0.68	0.46	0.94	0.95	0.46	0.98	0.24	0.52	0.20	0.92	0.46
SAZOP (INDICE)	0.6	1	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	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
TEMPO ADICION H2O (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
PRODUCTION VOICES	0	0.087	0.089	0.087	0.114	0	0.083	0	0.08	0.115	0.086
COEFICIENTE DE BESEASIDAD	0	0.75	0.84	0.84	0.76	0	0.77	0	0.67	0.76	0.76

**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 <sub>2</sub>	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 <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (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	77.28	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	0.96	0.95	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	0.58	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 <sub>2</sub> (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	0.67	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 <sub>3</sub> (g)	0.810	0.653	0.710
CANTIDAD DE H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (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

**CUADRO No. 3.8**  
METODO TAGUCHI, METODO No. 1

CONDICIONES DE LOS EXPERIMENTOS  
CAMPEON DE PAPEL Y ECONOMICO

FACTOR	CAMPEON DE PAPEL	ECONOMICO
TEMPERATURA DE REACCION (oC)	25	25
TEMPERATURA DE TRATAMIENTO (oC)	30	25
CANTIDAD DE NaHCO <sub>3</sub> (g)	10	10
CANTIDAD DE H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (g)	7.2	4.8

**CUADRO No. 3.9**  
METODO TAGUCHI, METODO No. 2

CONDICIONES DE LOS EXPERIMENTOS  
CAMPEON DE PAPEL Y ECONOMICO

FACTOR	CAMPEON DE PAPEL	ECONOMICO
RELACION EN PESO ACEITE/BROMO	1.4	1.5
TEMPERATURA DE REACCION (oC)	35	25
ETANOL (mL)	200	200
PEROXIDO DE HIDROGENO (g)	6	3

## CAPITULO IV

### ESTUDIO MUTAGENICO DE ACEITES BROMADOS

#### I.- INTRODUCCION Y ANTECEDENTES

La aplicación en el área de alimentos de los ABs condujo a incluir en este trabajo el estudio de aspectos toxicológicos de éstos, por lo que se seleccionó la prueba "Ames" para llevar a cabo tal objetivo. La metodología de este ensayo fue descrita por Ames y asociados<sup>1</sup>.

Han sido publicados una extensa serie de estudios toxicológicos de ABs<sup>2,3,4,5,6</sup> realizados con animales, los resultados no han sido muy concluyentes y existen dudas acerca del grado de toxicidad de este producto. Por otra parte, se ha reportado<sup>7</sup> que la influencia que pueda tener un producto en un animal no necesariamente se puede transferir a un ser humano, por esa razón se seleccionó la prueba "Ames", cuyas bases son distintas a los estudios toxicológicos tradicionales. Esta prueba no ha sido aplicada en ningún estudio previo de ABs.

Las bacterias constituyen uno de los mejores sistemas para probar nuevos compuestos por su simplicidad, sensibilidad, economía y por la gran variedad de compuestos en los que se puede detectar su mutagenicidad.

Las bacterias son particularmente útiles para probar el potencial mutágeno de las sustancias químicas, debido a que las células crecen rápidamente, las poblaciones de las células tratadas son muy grandes y los datos positivos indican los valores de concentración máximos permitidos, además el ensayo es técnicamente muy simple.

En las pruebas normales con drogas no se pueden extrapolar los resultados obtenidos de bacterias a humanos, pero en las pruebas con mutágenos si es posible debido a su reacción con el ADN de ambos organismos. Las sustancias mutágenas son aquellas que alteran el ácido desoxiribonucleico (ADN) tanto de organismos superiores como de microorganismos.

Una gran proporción de los mutágenos conocidos son carcinógenos y una alta proporción de los carcinógenos conocidos son mutágenos, aunque esta correlación no es absoluta, es muy probable que una sustancia que causa mutaciones en bacterias pueda ser carcinógena para humanos.

En las últimas décadas varios sistemas han sido desarrollados. En particular, la metodología descrita por Ames y asociados ha recibido un amplio reconocimiento para evaluar sustancias que se sospecha

pueden causar daños genéticos. Esta prueba usa bacterias *Salmonella typhimurium* mutantes que requieren histidina y mide la reversión inducida por sustancias químicas a mutantes que no la requieren.

Las bacterias crecen en un medio con trazas de histidina y se dividen hasta que esta se consume. En ausencia de mutágenos siempre ocurren mutaciones espontáneas durante la división de estas pocas células produciendo las llamadas revertantes. Cuando las bacterias se exponen a la acción de mutágenos hay un aumento de revertantes con respecto a las espontáneas.

## II.- PARTE EXPERIMENTAL

Las pruebas de mutagenicidad de tres muestras de ABs se efectuaron en los laboratorios King & Hamasch GmbH. Las tres muestras de ABs provienen de los experimentos M1, M2 y M3. El experimento M1 se llevó a cabo en presencia de solvente (éter etílico). Los experimentos M2 y M3 se llevaron a cabo con aceite de algodón y maíz respectivamente, en ambos casos se usó el método sin solvente para prepararlos, los productos se trataron con peróxido de hidrógeno. Para las pruebas, las muestras se aplicaron en concentraciones de 50 a 5000 µg/placa, se disolvieron en acetona; la concentración del solvente en la muestra M1 fue 50 µL/placa y las muestras M2 y M3 100 µL/placa.

La mutagenicidad de los ABs se estudió con 5 cepas mutantes de la bacteria *Salmonella typhimurium* (TA1535, TA1537, TA1538, TA98 y TA100) y se usaron como sustancias de control los siguientes compuestos: azida sódica (Sigma), 2-nitrofluoreno (Aldrich), 9-aminoacridina (Merck) y 2-aminoantraceno (Aldrich), estas sustancias son controles positivos para confirmar las propiedades de reversión y la especificidad de las especies de bacterias así como la eficiencia del sistema metabolizante. Las muestras fueron estudiadas con y sin sistema metabolizante el cual fué un homogenizado de hígado de rata.

### III.- RESULTADOS

En las tablas No. 4.1, 4.2 y 4.3 se presentan los datos del número de colonias revertantes producidas por las muestras de AB de los experimentos M1, M2 y M3 respectivamente. Las tablas muestran el número promedio de revertantes, el cual se obtuvo a partir del conteo de 3 placas individuales en cada uno de 2 experimentos independientes. El número de revertantes espontáneas coincide con el reportado<sup>8</sup>.

**TABLA No. 4.1**

**NUMERO DE REVERTANTES PRODUCIDAS POR LA MUESTRA M1**

MUESTRA		NUMERO DE REVERTANTES PROMEDIO/PLACA									
TIPO	CONC. µg/placa	TA1535		TA1537		TA1538		TA98		TA100	
		(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)
CONTROL	0	5	6	2	7	6	13	23	33	129	168
SOLVENTE CONTROL	0	7	6	3	4	3	8	16	23	129	156
M1	50	7	8	6	4	6	12	14	20	115	157
M1	150	7	8	4	6	10	9	17	26	129	160
M1	500	5	8	4	5	7	15	18	23	111	162
M1	1500 <sup>(c)</sup>	6	9	4	5	7	11	15	24	120	175
M1	5000 <sup>(c)</sup>	5	8	5	8	7	13	10	19	113	146
NaN <sub>3</sub>	0.5	162	—	—	—	—	—	—	—	357	—
2-NF	2.5	—	—	—	—	420	—	333	—	—	—
9-AA	50	—	—	308	—	—	—	—	—	—	—
2-AA	1.0	—	—	—	—	—	141	—	246	—	2587
2-AA	2.0	—	432	—	117	—	—	—	—	—	—

(a) EN AUSENCIA DE UN SISTEMA METABOLIZANTE, (b) EN PRESENCIA DEL SISTEMA METABOLIZANTE

(c) LA MUESTRA M1 PRECIPITO

TABLA No. 4.2

NUMERO DE REVERTANTES PRODUCIDAS POR LA MUESTRA M2

MUESTRA		NUMERO DE REVERTANTES PROMEDIO/PLACA									
TIPO	CONC. $\mu\text{g/placa}$	TA1535		TA1537		TA1538		TA98		TA100	
		(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)
CONTROL	0	6	5	10	13	7	18	8	19	65	82
SOLVENTE CONTROL	0	5	8	11	10	11	17	13	21	70	81
M2	50	9	8	6	8	11	18	10	22	68	76
M2	150	8	7	5	10	13	19	13	22	70	91
M2	500 <sup>(e)</sup>	16	16	7	11	11	15	11	21	80	79
M2	1500 <sup>(e)</sup>	17	9	9	9	9	16	9	18	102	89
M2	5000 <sup>(e)</sup>	36 <sup>(c)</sup>	21	8	14	25	12	23	20	147 <sup>(c)</sup>	92
NaN <sub>3</sub>	1.0	811	—	—	—	—	—	—	—	150 <sup>(d)</sup>	—
2-NF	2.5	—	—	—	—	514	—	545	—	—	—
9-AA	50	—	—	393	—	—	—	—	—	—	—
2-AA	3.0	—	834	—	524	—	—	—	—	—	—
2-AA	1.0	—	—	—	—	—	446	—	877	—	665

(a) EN AUSENCIA DE UN SISTEMA METABOLIZANTE, (b) EN PRESENCIA DEL SISTEMA METABOLIZANTE

(c) SIGNIFICATIVAMENTE DIFERENTE AL CONTROL (d) CONCENTRACION DE NaN<sub>3</sub> 0.5  $\mu\text{g/placa}$ 

(e) LA MUESTRA M2 PRECIPITO

TABLA No. 4.3

## NUMERO DE REVERTANTES PRODUCIDAS POR LA MUESTRA M3

MUESTRA		NUMERO DE REVERTANTES PROMEDIO/PLACA									
TIPO	CONC. µg/placa	TA1535		TA1537		TA1538		TA98		TA100	
		(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)
CONTROL	0	6	10	10	12	10	15	14	19	159	164
SOLVENTE CONTROL	0	4	7	11	9	7	16	8	21	167	166
M3	50	8	10	6	10	9	15	15	23	170	181
M3	150	13	9	5	11	5	12	11	17	204	198
M3	500 <sup>(e)</sup>	16	19	7	12	5	9	13	13	216	186
M3	1500 <sup>(e)</sup>	43 <sup>(c)</sup>	11	9	12	8	12	21	18	298 <sup>(c)</sup>	185
M3	5000 <sup>(e)</sup>	122 <sup>(c)</sup>	29 <sup>(c)</sup>	8	14	9	16	27 <sup>(c)</sup>	21	571 <sup>(c)</sup>	213
NaN <sub>3</sub>	0.5	191	—	—	—	—	—	—	—	701 <sup>(d)</sup>	—
2-NF	2.5	—	—	—	—	651	—	561	—	—	—
9-AA	50	—	—	535	—	—	—	—	—	—	—
2-AA	3.0	—	318	—	161	—	—	—	—	—	—
2-AA	1.0	—	—	—	—	—	943	—	1637	—	1472

(a) EN AUSENCIA DE UN SISTEMA METABOLIZANTE, (b) EN PRESENCIA DEL SISTEMA METABOLIZANTE

(c) SIGNIFICATIVAMENTE DIFERENTE AL CONTROL (d) CONCENTRACION DE NaN<sub>3</sub> 1.0 µg/placa

(e) LA MUESTRA M3 PRECIPITO

#### IV.- DISCUSION DE RESULTADOS

La muestra M1 produjo un ligero aumento de la frecuencia de la mutación espontánea en algunas de las cepas probadas y en algunas dosis usadas, sin embargo, la estimación de la significancia estadística de la diferencia entre el número promedio de revertantes en los controles negativos y las placas de cada nivel de dosis, usando la prueba- $\chi^2$ , reveló una diferencia significativa en solo un punto de un solo experimento.

Para determinar si la diferencia es significativa entre 2 resultados se calcula  $\chi^2$  experimental de acuerdo a la siguiente fórmula:

$$\chi^2 = (\text{No. R. de la muestra} - \text{No. R. del control})^2 / \text{No. R. control}$$

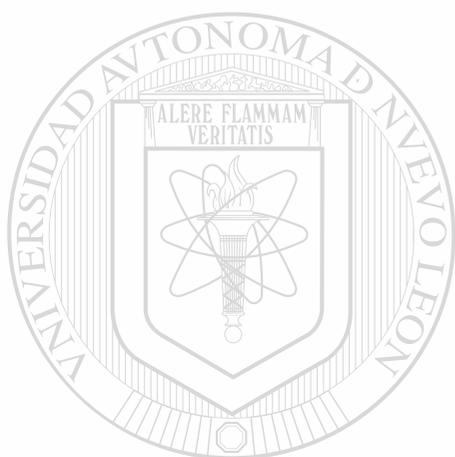
Donde: R - revertantes promedio

Posteriormente a esto se compara este valor con el reportado en tablas para  $\chi^2$  con N - 1 grados de libertad, que en los experimentos llevados a cabo es 5, ya que los valores de R son el promedio de 6 valores. Así, para 5 grados de libertad la  $\chi^2$  es 23.2. Si  $\chi^2$  experimental es mayor que  $\chi^2$  crítica entonces la diferencia entre el número de revertantes de las muestras y el control es significativa y por lo tanto la prueba de mutagenicidad en ese punto es positiva.

La muestra M2 aumentó la frecuencia de la mutación espontánea en las cepas TA1535 y TA100 en ausencia del sistema de activación metabólico, la prueba- $\chi^2$  reveló diferencias significativas en algunos de los puntos de prueba. Los valores de  $\chi^2$  de la muestra M2 (conc.. 5000 mg/placa) para la cepas TA1535 y TA100 fueron 150.0 y 103.4 respectivamente, los cuales son mayores que la  $\chi^2$  crítica, lo que representa una diferencia significativa. El sistema de activación metabólica reduce fuertemente el efecto mutágeno de la muestra M2.

Como se muestra en la tabla No. 4.3 la muestra M3, dependiendo de su concentración, provoca un aumento del número de revertantes en las cepas TA1535, TA1537, TA98 y TA100 en presencia y ausencia del sistema de activación metabólico. La prueba- $\chi^2$  reveló un efecto significativo en presencia y ausencia del sistema metabolizante en la especie TA1535 y en ausencia del sistema metabolizante en las especies TA1537, TA98 y TA100. Los valores de  $\chi^2$  de la muestra M3 (conc.. 1500 y 5000 mg/placa) para la cepa TA1535 fueron 228.0, 2242.7 y para la cepa TA100 y 121.5 y 1067.6, para la cepa TA98 (conc. 5000 mg/placa) el valor de  $\chi^2$  fue 36.1 todos estos valores son mayores que la  $\chi^2$  crítica, lo que representa una diferencia significativa. Sin embargo, un efecto importante en las cepas

TA1537 y TA98 fue observado únicamente en uno de los puntos de prueba y solo en un experimento. El sistema metabolizante obviamente reduce el efecto mutágeno de la muestra M3.



# UANL

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

## V.- CONCLUSIONES

En el intervalo de concentraciones investigado, la muestra proveniente del experimento M1 no mostró actividad mutágena con o sin un sistema de activación metabólica. En cambio la muestra M2 bajo las condiciones experimentales descritas, fue mutágena a la *Salmonella typhimurium* cepas TA1535 y TA100 en ausencia del sistema metabolizante. Finalmente, los resultados del estudio Ames de la M3 indican que presenta actividad mutágena con la *Salmonella typhimurium* cepa TA1535 en presencia y ausencia del sistema metabolizante y con la TA100 en ausencia del sistema metabolizante.

El resultado negativo de esta prueba "Ames" en una de las muestras analizadas indica que controlando ciertas características en el AB, éste no será mutágeno. Por otra parte los resultados positivos de las otras dos muestras revelan que ciertas impurezas o subproductos del AB pudieran ser los que provocan la actividad mutágena.



# UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

## CAPITULO V

### ESTUDIO DE ESTABILIZACION DE LOS ACEITES BROMADOS

#### I.- INTRODUCCION Y ANTECEDENTES

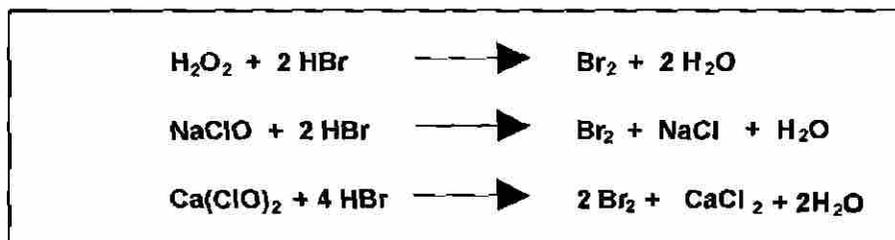
En este capítulo se tratarán aspectos relacionados con la estabilidad de algunas de las propiedades características de los ABs y se describirán los métodos propuestos para que los ABs tengan una estabilidad adecuada en todas sus propiedades.

Para productos que tienen aplicación en el área de alimentos, es importante tener un control estricto no solamente de las propiedades iniciales de estos, sino de la estabilidad de dichas propiedades con el tiempo, por esta razón se efectuó un estudio en el cual se analizaron las propiedades características de los ABs como: color, VP, AGL, índice de yodo y humedad después de diferentes períodos de tiempo. Para determinar el efecto de diversas condiciones de almacenamiento de los ABs sobre estas propiedades se aplicó una metodología similar a la reportada<sup>1</sup> en un estudio de estabilidad de ésteres de ácidos grasos metílicos y etílicos. En dicho estudio, almacenando los ésteres grasos en recipientes de acero (libres de óxidos), bien sellados (ausencia de aire), a temperaturas menores de 30 °C y usando pequeñas cantidades de terbutilhidroquinona (TBHQ) se logra una buena estabilidad ante la oxidación.

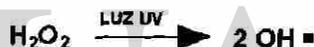
Una de las propiedades determinantes en el AB es el color y como se ha demostrado en otros capítulos de esta tesis, esta propiedad tiene una variación muy drástica con el tiempo, hasta antes que se oscurece. Se investigaron métodos para estabilizar el color claro del AB, el mayor tiempo posible; se ha reportado<sup>2</sup> que incorporando derivados grasos conteniendo uno o más grupos oxiranos se logra retardar el oscurecimiento de los ABs y además permite que el sabor, olor y color de los mismos pueda mejorarse a través de los procedimientos normales que generalmente involucran calentamiento, sin provocar alteración en las propiedades características del AB. Los derivados epoxidados que han sido usados provienen de los siguientes aceites: soya, algodón, linaza, cerdo, cártamo, cacahuete, colza y sábalo. También se han usado ésteres epoxidados tales como: estearato de metilo y etilo y estearina.

Con base a los buenos resultados obtenidos con el uso del peróxido de hidrógeno (ver capítulos II y III) se estudió el efecto de otros agentes oxidantes como hipoclorito de sodio y calcio para decolorar ABs. No existen referencias sobre trabajos de decoloración de ABs donde se mencione el uso de estas sustancias, se seleccionaron debido a que son agentes oxidantes que pueden ser usados en alimentos y que además son agentes blanqueadores<sup>3</sup>; otra razón para usarlos es que reaccionan con bromuro de hidrógeno, que es un subproducto de la reacción de bromación y que se requiere eliminar al final de la

misma. El inconveniente con el uso de hipoclorito de calcio y sodio es que generan cloruro de calcio y sodio los cuales hacen necesario filtrar el AB al final del tratamiento, esa es la ventaja del uso del peróxido de hidrógeno que no genera sustancias sólidas. Por lo que se llevó a cabo un estudio comparativo con el peróxido de hidrógeno, en cuanto a la acción de decoloración del AB, para así evaluar el paso extra de la filtración.



Al efectuar pruebas de envejecimiento para provocar el oscurecimiento de muestras de AB usando radiación UV, se observó una variación notable del color de algunas de las muestras irradiadas. Investigando en la literatura se encontró que es un hecho demostrado que la combinación de peróxido de hidrógeno-luz UV genera radicales hidroxilo<sup>4</sup>, los cuales tienen un potencial de oxidación alto. Los radicales hidroxilo son altamente reactivos y por lo mismo poco selectivos.



Los radicales hidroxilo pueden participar en una gran variedad de reacciones, las cuales provocan que los compuestos orgánicos se conviertan (mineralización) en dióxido de carbono, agua, nitratos (si los compuestos contienen nitrógeno) y halenuros (si los compuestos contienen halógenos). Ha sido demostrado que una gran variedad de compuestos orgánicos pueden ser mineralizados<sup>5,6,7</sup>, bajo irradiación con luz UV de 254 nm y temperaturas alrededor de 25 a 35 °C.

La variación del color oscuro a amarillo de los ABs se podría explicar entonces, si aquellos compuestos orgánicos, que deben encontrarse en baja concentración y que provocan el color oscuro de los AB, se mineralizan por la acción luz UV-peróxido de hidrógeno. Las reacciones de los radicales hidroxilo con sustancias orgánicas dependen de la concentración del peróxido de hidrógeno y de la frecuencia e intensidad de la radiación UV.

Los objetivos de esta etapa de trabajo fueron: (a) determinar la influencia de la luz, temperatura y concentración de ionol (2,5-diterbutil-4-metilfenol) sobre las propiedades características de los ABs, (b) estudiar el efecto sobre los ABs de la adición de diversas sustancias estabilizantes como: hipoclorito de sodio, hipoclorito de calcio y aceite epoxidado de soya y (c) estudiar la acción de la irradiación UV en ABs.

## II.- PARTE EXPERIMENTAL

### II. 1. ESTUDIO DE PROPIEDADES DE ABs DURANTE SU ALMACENAMIENTO

Se llevaron a cabo 3 experimentos (1 A, 2 A y 3 A) de preparación de AB, usando las condiciones del experimento 92 OP (ver capítulo III, tabla No. 3.17). Los factores considerados para esta parte del estudio fueron: presencia y ausencia de luz, temperatura de almacenamiento 15 y 28 °C y cantidad de antioxidante (2,6-diterbutil-4-metilfenol). Las propiedades que se evaluaron durante el transcurso del tiempo fueron: VP, color, índice de yodo y AGL.

El procedimiento para la preparación de los ABs se describe a continuación: En un matraz bola de 3 bocas, acoplado a una unión Claisen, un termómetro, un condensador, un agitador mecánico y un embudo de adición, se le agregan, 400 g de AV de algodón y 300 mL de etanol, la mezcla se enfría a una temperatura menor de 20 °C y se agita vigorosamente (450 RPM) para formar una dispersión de AV y etanol, se añaden lentamente 286 g de bromo a través del embudo de adición, la temperatura es mantenida constante a 45 °C, después de adicionar el bromo se continúa agitando por espacio de 30 min. La mezcla se transfiere 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 6 g de peróxido de hidrógeno al 30 % (1.5 % en peso base AV) y se agita durante 30 minutos. Finalmente, se somete la mezcla a calentamiento (50 °C) con vacío (10 mbars) hasta eliminar la turbidez del producto.

Cada producto obtenido a partir de los experimentos 1 A y 2 A se separó en 3 partes y el del experimento 3 A en 6 partes iguales. A las 3 muestras provenientes de los experimentos 1A y 2 A se les agregó 0.005, 0.01 y 0.02 % de ionol (4-metil-2,6-diterbutil fenol) respectivamente, a dichas muestras se les identificó como: 1 A - 0.005, 1 A - 0.01, 1 A - 0.02, 2 A - 0.005, 2 A - 0.01 y 2A - 0.02, a dos muestras del experimento 3 A se les agregó 0.005 % de ionol, a otras dos muestras 0.01% y a las últimas dos, 0.02 %; dichas muestras se identificaron como: 3 A - 0.005(20), 3 A - 0.01(20), 3 A - 0.02(20), 3 A - 0.005(28), 3 A - 0.01(28) y 3 A - 0.02(28) respectivamente. El valor de 20 y 28 indican las temperaturas a las que se almacenaron las muestras.

Las doce muestras preparadas fueron analizadas inicialmente y después de 5, 15, 30, 45 y 60 días, almacenándose bajo diferentes condiciones de temperatura (20 y 28 °C) y luz (envases claros y en contacto con la luz y envases oscuros, cubiertos con papel aluminio, almacenados en un lugar oscuro).

## II. 2. USO DE SUSTANCIAS DECOLORANTES

### II. 2. 1. TRATAMIENTO DE ABs CON HIPOCLORITO DE SODIO E HIPOCLORITO DE CALCIO

Se eligieron muestras provenientes de los experimentos 22 PA y 49 PA, para efectuar tratamientos con hipoclorito de sodio y calcio.

Los procedimientos seguidos en los experimentos 22 PA y 49 PA están descritos en el capítulo II de esta tesis, en ambos se usó aceite de algodón. El experimento 22 PA se llevó a cabo en presencia de metanol y el experimento 49 PA, en ausencia de solvente.

**Tratamiento con hipoclorito de sodio al 20% (experimento 49 PA).**- El hipoclorito de sodio se encuentra comercialmente en solución acuosa al 20 %. El procedimiento del tratamiento es el siguiente: A 63.87 g de AB se le añadieron lentamente y con agitación 1.61 g (cantidad necesaria para que la muestra adquiriera un color amarillo) de solución de hipoclorito de sodio al 20 %. El color del AB fue cambiando desde el color original, ámbar muy oscuro hasta adquirir un color amarillo, el aspecto del AB fue muy turbio y con olor a cloro.

Luego de filtrar y aplicar 4 horas de vacío y aereación a 40 °C el AB quedó transparente con un color amarillo y ligero olor a cloro.

**Tratamiento con hipoclorito de calcio (experimento 49 PA).**- A 63.87 g de AB se le agregó 1 g de hipoclorito de calcio, se agitó con una varilla de agitación durante 10 minutos, debido a que no hubo decoloración alguna se agregaron 5 mL de agua y se agitó 10 minutos, con esto se obtuvo un AB de color crema amarillento, lechoso con olor intenso a cloro. Luego de filtrar y aplicar 4 horas de vacío y aereación a 40 °C el AB quedó con un color amarillo claro y olor a cloro.

El resultado de la evaluación organoléptica de ambas muestras fue que tenían olor diferente al estándar, con una nota muy grasosa, áspera, picosa y olor a cloro, siendo más intenso el olor a cloro en la muestra tratada con hipoclorito de calcio.

**Tratamiento con hipoclorito de sodio (experimento 22 PA).**- A 67.94 g de AB se le añadieron 1.24 g de hipoclorito de sodio al 20 %, se agitó y se presentó un cambio de color del AB de ámbar rojizo a amarillo. Después de filtrar para separar el cloruro de sodio formado y aplicar 3 horas de vacío a 50 °C, el aspecto del AB fue transparente de color amarillo y con ligero olor a cloro.

**Tratamiento con hipoclorito de calcio (experimento 22 PA).**- A 74.36 g de AB se le agregaron 4.23 g de hipoclorito de calcio al 20%; se agitó durante 20 minutos y el AB cambió de un color ámbar rojizo a amarillo claro.

La evaluación organoléptica de las muestras del experimento 22 PA, al igual que las muestras de AB del experimento 49 PA, fue no conforme a las especificaciones.

**Tratamientos de ABs recientemente preparados.**- Tomando en cuenta las condiciones y resultados preliminares anteriormente descritos, en muestras tratadas con hipoclorito, se diseñaron los experimentos de preparación de AB 1 PD y 2 PD usando condiciones de reacción similares al experimento 13 OP (ver capítulo III), estas se presentan en la tabla No. 5.1. Los productos de estos experimentos fueron analizados en forma completa.

**TABLA No. 5.1**  
CONDICIONES DE REACCION DE LOS EXPERIMENTOS 1 PD Y 2 PD

CONDICIONES EXPERIMENTALES	EXPERIMENTO No.	
	1 PD	2 PD
	NaClO	Ca(ClO) <sub>2</sub>
RELACION EN PESO AV/BROMO	1.53	1.53
TEMPERATURA DE REACCION (°C)	18	18
TIEMPO DE ADICION DE BROMO (h)	1.7	1.7
CANTIDAD DE HIPOCLORITO AL 20 % (g)	11.7	11.7
TEMPERATURA DE TRATAMIENTO (°C)	30	30
TIEMPO DE TRATAMIENTO CON HIPOCLORITO (h)	3	3

## II. 2. 2. TRATAMIENTO DE ABs CON ACEITE EPOXIDADO DE SOYA

Se prepararon 19 muestras de diferentes ABs, se identificaron como 1 AE a 19 AE, a estas muestras se les agregó aceite epoxidado de soya (Wittco S.A.) en tres diferentes concentraciones: 0.5 %, 1.0 % y 5 % a las muestras se les determinó su color en el momento de agregarles el aceite epoxidado y después de diferentes períodos de tiempo.

### II. 3. ESTUDIO DEL EFECTO SOBRE EL VP DE ABs AL APLICAR CALENTAMIENTO Y VACIO.

Con el fin de determinar la variación del VP al someter a calentamiento con vacío una muestra de AB, se llevó a cabo el experimento 1 VP bajo las siguientes condiciones de reacción: relación en peso AV/bromo, 1.66; temperatura de reacción, 30 °C; tiempo de adición de bromo, 2 h; tiempo de agitación después de adición de bromo, 5 min; cantidad de peróxido de hidrógeno añadida, 5.4 g (1.8 % base cantidad de AV); temperatura de vacío, 50 °C, presión, 1 mbar.

### II. 4. IRRADIACION DE ACEITES BROMADOS CON LUZ ULTRAVIOLETA

Se sometieron a irradiación ultravioleta algunas muestras de AB de color amarillo para determinar el tiempo en que se tomaban oscuras. La irradiación con luz UV se efectuó en un equipo utilizado para revelar placas cromatográficas el cual contenía una lámpara que emitía luz UV (200 - 400 nm), no se determinó la intensidad de la luz emitida por la lámpara a ninguna longitud de onda.

Para la realización de las pruebas con luz UV, se llevaron a cabo 4 experimentos (1 I, 2 I, 3 I y 4 I) de preparación de ABs, los correspondientes productos se analizaron y muestras de estos, fueron sometidas a irradiación con luz UV. También se efectuaron estudios de irradiación con luz UV sobre muestras, preparadas en otras etapas de trabajo y provenientes de lotes de producción.

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



### III.- RESULTADOS Y DISCUSION

#### III. 1. ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES DE LOS ABs DURANTE SU ALMACENAMIENTO

Los resultados de este estudio se presentan en las tablas No. 5.2 a 5.13. La muestra control no contiene ionol

**TABLA No. 5.2**

RESULTADOS OBTENIDOS DE LA MUESTRA 1 A - 0.02 ALMACENADA A UNA TEMPERATURA ALREDEDOR DE 28 °C EN PRESENCIA DE LUZ

PARAMETRO	CONTROL	5 DIAS	15 DIAS	30 DIAS	45 DIAS	60 DIAS
VP	23.3	22.2	18.5	16.5	14.8	10
INDICE DE YODO	1.76	1.61	1.27	1.14	1.15	1.17
AGL (%)	0.24	0.15	0.13	0.12	0.12	0.14
COLOR	74.1	73.1	72.6	64.4	62.3	52.8
HUMEDAD (%)	0.04	0.05	0.05	0.05	0.06	0.05

El color del producto del experimento 1A (sin ionol) a los 60 días fue 55.3

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

**TABLA No. 5.3**

RESULTADOS OBTENIDOS DE LA MUESTRA 1 A - 0.01 ALMACENADA A UNA TEMPERATURA

ALREDEDOR DE 28 °C EN PRESENCIA DE LUZ

PARAMETRO	CONTROL	5 DIAS	15 DIAS	30 DIAS	45 DIAS	60 DIAS
VP	23.3	21.5	18.5	16.5	15.2	10.9
INDICE DE YODO	1.76	1.68	1.19	1.11	1.14	1.16
AGL (%)	0.24	0.15	0.13	0.12	0.17	0.16
COLOR	74.1	73.2	73.3	65.8	61.1	58.6
HUMEDAD (%)	0.04	0.06	0.05	0.04	0.05	0.04

TABLA No. 5.4

RESULTADOS OBTENIDOS DE LA MUESTRA 1 A - 0.005 ALMACENADA A UNA TEMPERATURA ALREDEDOR DE 28 °C EN PRESENCIA DE LUZ

PARAMETRO	CONTROL	5 DIAS	15 DIAS	30 DIAS	45 DIAS	60 DIAS
VP	23.3	20.8	18.5	18.1	16.3	12.4
INDICE DE YODO	1.76	1.8	1.23	1.08	1.08	1.09
AGL (%)	0.24	0.2	0.14	0.12	0.23	0.15
COLOR	74.1	73.5	67.1	64.8	63.5	63
HUMEDAD (%)	0.04	0.06	0.05	0.06	0.05	0.05

TABLA No. 5.5

RESULTADOS OBTENIDOS DE LA MUESTRA 2 A - 0.02 ALMACENADA A UNA TEMPERATURA ALREDEDOR DE 20 °C EN PRESENCIA DE LUZ

PARAMETRO	CONTROL	5 DIAS	15 DIAS	30 DIAS	45 DIAS	60 DIAS
VP	20	18.7	14.5	7.26	7.1	5.33
INDICE DE YODO	2.29	2.21	2.34	1.23	1.21	1.89
AGL (%)	0.16	0.11	0.14	0.09	0.23	0.17
COLOR	71.1	69.8	67.3	65.4	59.1	47.9
HUMEDAD (%)	0.04	0.04	0.04	0.04	0.05	0.05

El color del producto del experimento 2 A (sin ionol) a los 60 días fue 48.1

TABLA No. 5.6

RESULTADOS OBTENIDOS DE LA MUESTRA 2 A - 0.01 ALMACENADA A UNA TEMPERATURA  
ALREDEDOR DE 20 °C EN PRESENCIA DE LUZ

PARAMETRO	CONTROL	5 DIAS	15 DIAS	30 DIAS	45 DIAS	60 DIAS
VP	20	17.8	15.3	8.3	7.9	7.7
INDICE DE YODO	2.29	2.1	2.31	1.31	1.3	2.72
AGL (%)	0.16	0.12	0.15	0.09	0.1	0.18
COLOR	71.1	70.8	66.6	66	57.3	53.7
HUMEDAD (%)	0.04	0.05	0.04	0.04	0.05	0.04

TABLA No. 5.7

RESULTADOS OBTENIDOS DE LA MUESTRA 2 A - 0.005 ALMACENADA A UNA TEMPERATURA  
ALREDEDOR DE 20 °C EN PRESENCIA DE LUZ

PARAMETRO	CONTROL	5 DIAS	15 DIAS	30 DIAS	45 DIAS	60 DIAS
VP	20	17.1	15.3	13.3	12	9.5
INDICE DE YODO	2.29	2.87	2.1	1.27	1.25	2.76
AGL (%)	0.16	0.12	0.05	0.09	0.11	0.2
COLOR	71.1	69.3	67.9	62.8	56.8	53.5
HUMEDAD (%)	0.04	0.03	0.03	0.04	0.04	0.04

TABLA No. 5.8

RESULTADOS OBTENIDOS DE LA MUESTRA 3 A - 0.02(28) ALMACENADA A UNA TEMPERATURA ALREDEDOR DE 28 °C EN AUSENCIA DE LUZ

PARAMETRO	CONTROL	5 DIAS	15 DIAS	30 DIAS	45 DIAS	60 DIAS
VP	10.1	10	9.2	8	5	3.3
INDICE DE YODO	3.1	2.06	2.29	2.33	1.92	1.74
AGL (%)	0.09	0.14	0.18	0.21	0.27	0.23
COLOR	60.2	34.9	13.2	1.61	-27.1	-27.3
HUMEDAD (%)	0.05	0.03	0.04	0.04	0.05	0.05

El color del producto del experimento 3 A (sin ionol) a los 60 días fue - 26.2

TABLA No. 5.9

RESULTADOS OBTENIDOS DE LA MUESTRA 3 A - 0.01(28) ALMACENADA A UNA TEMPERATURA ALREDEDOR DE 28 °C EN AUSENCIA DE LUZ

PARAMETRO	CONTROL	5 DIAS	15 DIAS	30 DIAS	45 DIAS	60 DIAS
VP	10.1	9	7.8	5.5	5	3.6
INDICE DE YODO	3.1	2.6	2.19	1.81	1.94	1.81
AGL (%)	0.09	0.14	0.15	0.19	0.22	0.21
COLOR	60.2	34.6	19.14	5.1	-23.4	-24.5
HUMEDAD (%)	0.05	0.03	0.03	0.05	0.05	0.05

TABLA No. 5.10

RESULTADOS OBTENIDOS DE LA MUESTRA 3 A - 0.005(28) ALMACENADA A UNA TEMPERATURA ALREDEDOR DE 28 °C EN AUSENCIA DE LUZ

PARAMETRO	CONTROL	5 DIAS	15 DIAS	30 DIAS	45 DIAS	60 DIAS
VP	10.1	9.7	8.1	6.5	5	2.7
INDICE DE YODO	3.1	2.84	2.2	1.81	1.92	1.77
AGL (%)	0.09	0.14	0.14	0.19	0.22	0.21
COLOR	60.2	32.9	22.5	1.51	-17.8	-22.9
HUMEDAD (%)	0.05	0.04	0.05	0.05	0.04	0.03

TABLA No. 5.11

RESULTADOS OBTENIDOS DE LA MUESTRA 3 A - 0.02(20) ALMACENADA A UNA TEMPERATURA ALREDEDOR DE 20 °C EN AUSENCIA DE LUZ

PARAMETRO	CONTROL	5 DIAS	15 DIAS	30 DIAS	45 DIAS	60 DIAS
VP	10.1	9.3	8.6	8	7	3.8
INDICE DE YODO	3.1	2.23	2.72	2.23	0.88	1.77
AGL (%)	0.09	0.1	0.15	0.16	0.18	0.22
COLOR	60.2	52.1	41.9	16.8	7.1	-11.2
HUMEDAD (%)	0.05	0.03	0.03	0.05	0.05	0.05

TABLA No. 5.12

RESULTADOS OBTENIDOS DE LA MUESTRA 3 A - 0.01(20) ALMACENADA A UNA TEMPERATURA ALREDEDOR DE 20 °C EN AUSENCIA DE LUZ

PARAMETRO	CONTROL	5 DIAS	15 DIAS	30 DIAS	45 DIAS	60 DIAS
VP	10.1	10	8.8	8	7	4.6
INDICE DE YODO	3.1	2.11	2.4	2.44	0.65	1.68
AGL (%)	0.09	0.11	0.14	0.16	0.18	0.2
COLOR	60.2	54	36.6	9.9	4.5	-13.6
HUMEDAD (%)	0.05	0.04	0.04	0.03	0.04	0.04

TABLA No. 5.13

RESULTADOS OBTENIDOS DE LA MUESTRA 3 A - 0.005(20) ALMACENADA A UNA TEMPERATURA ALREDEDOR DE 20 °C EN AUSENCIA DE LUZ

PARAMETRO	CONTROL	5 DIAS	15 DIAS	30 DIAS	45 DIAS	60 DIAS
VP	10.1	10.3	7.6	10	8	4.6
INDICE DE YODO	3.1	2.1	2.32	2.31	1.42	1.71
AGL (%)	0.09	0.12	0.13	0.14	0.14	0.23
COLOR	60.2	54.5	34.5	11.2	-19.5	-17.7
HUMEDAD (%)	0.05	0.03	0.04	0.04	0.05	0.31

Es claro, a partir de los datos presentados en las tablas No. 5.2 a 5.13, que los parámetros que presentan mayor variación con el tiempo son el VP y el color. En todos los casos el valor peróxido de los ABs disminuye con el transcurso del tiempo. El color de los ABs tiene tendencia a oscurecerse con el tiempo, pero en el caso de que el valor inicial de VP sea alto, como en el caso de las muestras

provenientes de los experimentos 1 A y 2 A, la velocidad de oscurecimiento es menor. En todos los casos donde se usaron muestras 1 A ó 2 A, después de 3 meses el color los ABs permaneció amarillo.

Es evidente que la relación entre el valor peróxido y el color del AB es directamente proporcional, es decir, a mayor VP mayor valor numérico del color y en consecuencia más claro es el producto. Esto indica que obteniendo ABs con VP altos (alrededor de 20), lo cual se logra usando mayor concentración de peróxido de hidrógeno en el tratamiento de los mismos, el color del AB se mantendría amarillo por más tiempo, suficiente para que el producto fuese usado por los consumidores. Si el VP es más alto de 20 el producto se debe envasar en recipientes adecuados, ya que se genera oxígeno<sup>8</sup> por la descomposición del peróxido y eso si el envase no posee un sistema de sellado o no es del material adecuado causaría problemas.

La disminución del VP es consecuencia de la disminución de concentración del peróxido de hidrógeno usado en la etapa de tratamiento del AB, existiendo tres posibilidades para esto: (a) descomposición del peróxido de hidrógeno en agua y oxígeno (lo cual requiere calor y esto no se suministró), (b) reacción del peróxido de hidrógeno con el bromuro de hidrógeno desprendido durante el almacenamiento del AB, para formar agua y bromo y (c) reacción del peróxido de hidrógeno con el bromo residual que queda sin reaccionar o eventualmente que se desprende del AB, para formar oxígeno y bromuro de hidrógeno. La segunda opción parece ser la más viable, con base a los resultados del estudio de desprendimiento de bromuro de hidrógeno, mencionado anteriormente y que también fue descrito en el capítulo II de esta tesis. Si el bromo estuviera generándose a partir de la reacción de bromuro de hidrógeno y peróxido y este se adicionaría a los dobles enlaces que quedaron presentes en el AB, esto explicaría la ligera disminución del número de yodo que se observa en la mayoría de las muestras analizadas.

No se encontraron ventajas usando el antioxidante ionol en cuanto a retardar el oscurecimiento del AB.

La explicación del ligero aumento observado en los valores de porcentaje de ácidos grasos puede ser debida a la acumulación de bromuro de hidrógeno en el AB. El método que se aplica para esta determinación es una valoración con hidróxido de sodio de la muestra disuelta en etanol caliente que cuantificaría tanto los AGL como el bromuro de hidrógeno. Se han efectuado determinaciones del contenido de bromuro en ABs, mediante el método argentométrico expuesto en el capítulo I, y siempre se ha detectado bromuro, en cantidades que oscilan entre 0.04 y 0.001 %.

El uso de bajas temperaturas, aunque no en forma muy significativa, solo presentó ventaja durante el almacenamiento en ausencia de luz; para detectar la influencia en presencia de luz; debido a que se partió de muestras con alto VP inicial, era necesario dejar pasar más tiempo para evaluar este efecto.

Desafortunadamente, no fue posible deducir información válida del efecto de la luz durante el almacenamiento, ya que se partió de muestras de ABs con muy diferentes VP inicial. Las muestras almacenadas en presencia de luz (derivadas de los experimentos 1 A y 2 A) presentaban valores de VP inicial de 23.3 y 20.0 respectivamente, en cambio las muestras almacenadas (derivadas del experimento 3 A) en ausencia de luz presentaban un VP de 10.1.

Se observó en la mayoría de las muestras almacenadas una ligera disminución del índice de yodo. La humedad en la mayoría de las muestras presentó una variación muy irregular. La disminución de humedad se podría explicar si ésta reaccionará con alguna especie del medio, como los ésteres los cuales se hidrolizarían mediante catálisis ácida (por el ácido bromhídrico presente en las muestras) para generar mayor contenido de AGL, lo cual también fue observado.

### III. 2. ANALISIS DE LA VARIACION DE LAS PROPIEDADES CARACTERISTICAS DE LOS ABs CONTRA EL TIEMPO.

Al transcurrir más de un año de haber preparado bajo diferentes condiciones de reacción, alrededor de 200 tipos de ABs, se seleccionaron aquellos que todavía conservaban un buen aspecto en cuanto al color y se les determinó de nuevo esta propiedad junto con el índice de yodo y el VP. En la **tabla No. 5.14** se presentan los resultados obtenidos. Las muestras analizadas se colocaron en la primer columna de la **tabla No. 5.14** de acuerdo a su color final, o sea, la muestra 39 PA es la que presentó el valor de color más elevado y la 19 PA el más bajo.

Los experimentos identificados como PA (ver capítulo II) se llevaron a cabo sin tratamiento con peróxido de hidrógeno, por lo tanto, no se les determinó se VP inicial, por esa razón en la **tabla No. 5.3** no aparecen esos datos.

Se conservó una muestra del experimento 46 PA y 7 meses después de las determinaciones mostradas en la **tabla No. 5.14** el color de la muestra fue (565 días después de haber sido preparado) 28.5 y su VP 0.3.

Como ya se ha descrito anteriormente el valor numérico del parámetro color es convencional y significa que cuando el valor es alrededor de 70, el AB correspondiente tiene un color amarillo; conforme disminuye este valor, el AB va adquiriendo una tonalidad más oscura, cuando el valor es alrededor de 10 el color del AB es rojizo.

Las características en común de las reacciones que produjeron los productos mostrados en la **tabla No. 5.14** son las siguientes: (a) todas se efectuaron en presencia de solvente y a baja temperatura (inferior

a 25 °C), excepto en el caso de las reacciones 71 OP, 19 PA y 20 PA que se llevaron a cabo a 35 °C, 40 °C y 41 °C respectivamente; (b) la mayoría se llevaron a cabo en presencia de alcohol (metanol o etanol), excepto las reacciones de los experimentos 28 PA y 40 PA que se realizaron en presencia de éter etílico y (c) todos los productos presentan bajas densidades en comparación a las que se obtendrían si se hubiera usado más bromo en la preparación del AB.

**TABLA No. 5.14**

**VARIACION DE ALGUNAS PROPIEDADES DE ABs CON EL TIEMPO  
(VARIOS EXPERIMENTOS)**

EXPERIMENTO No.	COLOR		INDICE DE YODO		VALOR PEROXIDO		TIEMPO (DIAS) TRANSCURRIDO
	INICIAL	FINAL	INICIAL	FINAL	INICIAL	FINAL	
39 PA	71	74.7	0.13	0.3	—	1	287
40 PA	67	71.3	0.2	0.3	—	1	287
87 OP	68.8	66.3	6.4	6.4	26	16	365
62 OP	56.6	64.7	3.0	3.3	55	10	394
43 PA	72.0	62.3	3.0	0.4	—	4	296
71 OP	59.9	52.2	5.1	5.3	29	8	382
20 PA	62.0	50.4	2.0	2.5	—	1	367
46 PA	42.0	46.9	2.0	1.0	—	1	355
36 PA	45.0	41.2	6.0	6.8	—	1	490
28 PA	36.0	39.8	8.0	13.3	—	3	495
22 PA	30.0	27.5	3.0	3.4	—	3	505
19 PA	19.0	15.9	12.0	12.6	—	2	506

Se observó en la mayoría de las muestras almacenadas un ligero aumento del índice de yodo. Esto se contrapone a lo observado en los datos presentados en las tablas No. 5.2 y 5.13 en donde la tendencia del índice de yodo con el tiempo es a disminuir. Lo más probable es que dependiendo del período de tiempo que se evalúa este parámetro, sea el comportamiento del mismo. Al principio, la disminución es debida a que los compuestos insaturados siguen reaccionando, por adición con el bromo o bromuro de hidrógeno generados en el medio, pero después de períodos largos de tiempo, las reacciones de eliminación pasan a ser las predominantes, con lo cual el número de insaturaciones se incrementa y por lo tanto el correspondiente índice de yodo.

### III. 3. ESTUDIO DEL EFECTO SOBRE EL VP DE ABs AL APLICAR CALENTAMIENTO Y VACIO.

En la tabla No. 5.15 se presentan los resultados del experimento 1 VP. La densidad del AB obtenido fue 1.3321 y el índice de yodo 7.67. La muestra No. 2 permaneció con la misma coloración a los 20

días, el VP bajo a 18.7. El VP disminuyó casi lo mismo en 1 h calentando a 50 °C que a temperatura ambiente en 20 días.

**TABLA No. 5.15**  
**VARIACION DE VP, COLOR, HUMEDAD Y ASPECTO DE AB**  
**POR EL CALENTAMIENTO CON VACIO (EXPERIMENTO 1 VP)**

MTA. No.	TIEMPO (H) DE CALENTAMIENTO Y VACIO	VP	COLOR	AGUA (%)	ASPECTO
1	1	80.7	70.2	0.1	AMARILLO CLARO TURBIO
2	1.5	32.7	67.3	0.05	AMARILLO CLARO TRANSPARENTE
3	2.5	16	62.7	0.02	AMARILLO TRANSPARENTE
4	3.5	13.3	53.8	0.006	AMBAR MUY CLARO TRANSPARENTE

Los resultados presentados en la **tabla No. 5.15** muestran que valores altos de VP en una muestra de AB pueden disminuir fácilmente, mediante calentamiento (en el capítulo VIII se mostrará que el vacío no contribuye a la disminución del VP ni a mantener el color del mismo). En este experimento se confirma que valores de porcentaje de humedad mayores de 0.5 confieren al AB turbidez.

### III. 4. USO DE SUSTANCIAS DECOLORANTES

#### III. 4. 1. TRATAMIENTO DE ABs CON HIPOCLORITO DE SODIO E HIPOCLORITO DE CALCIO

Los resultados de los resultados 1 PD y 2 PD se presentan en la **tabla No. 5.16**.

Los resultados obtenidos de los análisis efectuados en los ABs tratados con hipoclorito de calcio y sodio fueron similares a los del AB proveniente del experimento 13 OP como se muestra en la **tabla No. 5.16**. El valor arbitrario del color de los tres ABs tratados corresponde a un color ámbar claro en los 3 casos. Cabe mencionar que en el experimento 2 PD la filtración del producto fue muy lenta requiriéndose 8 h para filtrar a 45 °C 50 mL de AB. La desventaja de usar estas dos sustancias con respecto al peróxido de hidrógeno, es la necesidad de la filtración para eliminar el cloruro de sodio o de calcio que se generan por la acción del hipoclorito con el bromuro de hidrógeno.

TABLA No. 5.16

RESULTADOS DE LOS ANALISIS DE LOS EXPERIMENTOS 1 PD Y 2 PD

TIPO DE ANALISIS	EXPERIMENTO No.		
	1 PD	2 PD	13 OP
	NaClO	Ca(ClO) <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
DENSIDAD (25/25)	1.337	1.332	1.330
VALOR PEROXIDO	9	8	4
HUMEDAD (%)	0.05	0.004	0.04
COLOR ( L* - a* - b* )	33.1	20.4	40.5
TURBIDEZ	PASA PRUEBA	PASA PRUEBA	PASA PRUEBA
EVALUACION ORGANOLEPTICA	6	6	4
ACIDOS GRASOS LIBRES (%)	0.12	0.07	0.08

### III. 4. 2. TRATAMIENTO DE ABs CON ACEITE EPOXIDADO DE SOYA

Los resultados de color de varias muestras preparadas de AB, al adicionarles diferentes concentraciones de aceite epoxidado de soya se muestra en la **tabla No. 5.17**. El color fue medido en diferentes períodos de tiempo.

Las muestras 4 AE y 5 AE provienen del mismo experimento, solo que a la segunda se le agregó peróxido de hidrógeno (0.8 % base peso de AV), la muestra 4 AE no contiene peróxido, esa misma diferencia existe con las muestras 11 AE y 12 AE, a la primera no se le agregó peróxido de hidrógeno y a la 12 AE sí se le agregó. Los resultados mostrados en la **tabla No. 5.17** indican que la diferencia de color no es muy significativa, sin embargo, el color del AB es ligeramente mejor en el caso de muestras tratadas con ambas sustancias, aceite epoxidado y peróxido de hidrógeno, que cuando se estabilizan solamente con aceite epoxidado.

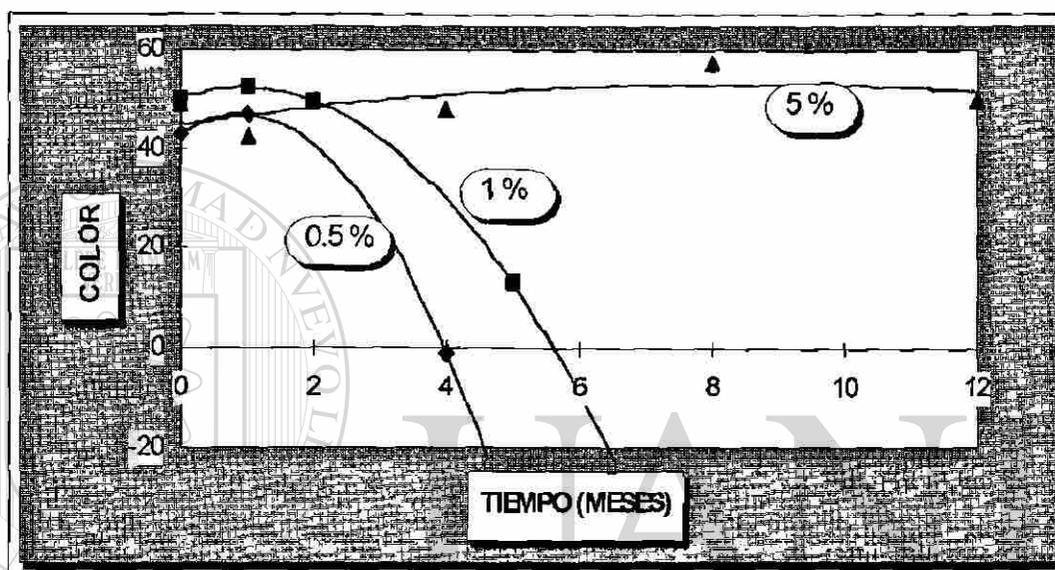
Otra observación de los datos presentados en la **tabla No. 5.17** es que algunas muestras completamente oscuras después que son tratadas con aceite epoxidado presentan una recuperación

del color claro significativa, como es el caso de las muestras 2 AE y 16 AE; sin embargo otras muestras ya oscuras no se aclaran, como es el caso de la muestra 1 AE.

**TABLA No. 5.17**  
**VARIACION DE COLOR DE VARIAS MUESTRAS ESTABILIZADAS CON DIFERENTES**  
**CANTIDADES DE ACEITE EPOXIDADO DE SOYA**

MTA. No.	(%) ACEITE EPOXIDADO	COLOR INICIAL	TIEMPO TRANSCURRIDO (MESES)	COLOR	TIEMPO TRANSCURRIDO (MESES)	COLOR	TIEMPO TRANSCURRIDO (MESES)	COLOR
1 AE	0.5	-13.3	1	-4	2	-0.1	3	-8.7
2 AE	0.5	-19.8	1	0	2	1.2	5	20
4 AE	0.5	29.2	1	39	2	17.2	4	-11
5 AE	0.5	43.2	1	46.9	2	20.1	4	-1.2
7 AE	0.5	12.2	3	35.2	4	35.3	5	5.2
8 AE	0.5	36.8	1	42.3	2	36.3	3	15.3
9 AE	0.5	53.5	2	41	3	3	4	-10.8
10 AE	1	39.3	1	45	2	50.5	3	48.6
11 AE	1	50.2	1	52.5	2	49.4	5	13
12 AE	1	34.4	1	39	2	47.8	5	28
13 AE	1	35.6	1	37.7	3	44.3	8	7
14 AE	1	48.5	1	49.5	2	46.7	4	44.2
15 AE	1	12.2	4	35.3	9	42	12	18.6
16 AE	1	-22.9	3	-10	4	5.7	5	10.4
17 AE	5	48.2	5	58	7	57	12	55
18 AE	5	49	1	42.7	4	48.2	8	57.3
19 AE	5	48.5	47.8	47.8	8	57.7	12	50.2

La figura No. 5.1 muestra el tiempo que se mantiene el color amarillo del AB dependiendo de la concentración del aceite epoxidado de soya que contiene (valores menores de 10 indican el inicio del oscurecimiento del AB). El uso de una concentración del 5 % mantiene el color amarillo del AB durante más de 1 año, una concentración del 1 % mantiene el color amarillo alrededor de 4 meses y finalmente usando una concentración de 0.5 % el color amarillo permanece alrededor de 3 meses. Las muestras que se analizaron contenían además 0.4% de peróxido de hidrógeno al 50 %.



VARIACION DE COLOR DE VARIAS MUESTRAS CON DIFERENTES CANTIDADES DE ACEITE

EPOXIDADO DE SOYA

FIGURA No. 5.1

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

En la **tabla No. 5.18** se muestran los resultados de los análisis característicos que se efectúan a los ABs, todos fueron conformes a las especificaciones y muy similares entre sí, lo cual demuestra que el aceite epoxidado de soya, al estabilizar los ABs en cuanto al color, no afecta las otras propiedades características de los ABs.

La razón de la estabilización de color al usar el aceite epoxidado de soya es que este reacciona con el bromuro de hidrógeno que se genera durante el almacenamiento de los ABs y generando la bromohidrina correspondiente, una explicación más amplia del mecanismo de acción de aceite epoxidado de soya se encuentra en el capítulo VII. A continuación se presenta la reacción involucrada:

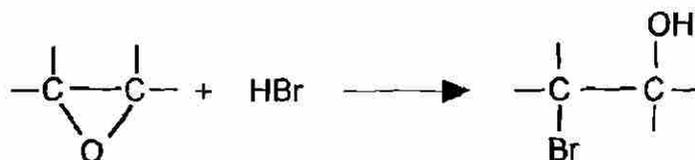


TABLA No. 5.18

RESULTADOS DEL ANALISIS DE ABs CONTENIENDO DIFERENTES  
CANTIDADES DE ACEITE EPOXIDADO DE SOYA

TIPO DE ANALISIS	MUESTRA No.			
	9 AE	13 AE	18 AE	MUESTRA
	0.6 % AC. EPOX.	1.0 % AC. EPOX.	5.0 % AC. EPOX.	SIN AC. EPOX.
DENSIDAD (25/26)	1.335	1.333	1.330	1.331
VALOR PEROXIDO	3.8	4.0	4.2	4.2
HUMEDAD (%)	0.04	0.04	0.04	0.04
COLOR (L* - a* - b*)	36.8	36.6	49.0	32.0
INDICE DE YODO	12.0	12.0	11.3	11.8
EVALUACION ORGANOLEPTICA	10	10	10	10
ACIDOS GRASOS LIBRES	0.50	0.59	0.61	0.50

#### IV. IRRADIACION DE ACEITES BROMADOS CON LUZ ULTRAVIOLETA

Al iniciar las pruebas e ir monitoreando el color de muestras de AB, se observó un oscurecimiento de las mismas, pero sorprendentemente en algunas muestras, al contrario de lo esperado, se detectó que los ABs adquirirían una coloración cada vez más amarilla y así permanecían durante un tiempo considerable, tanto continuando o no con la irradiación con luz UV.

Las condiciones usadas para preparar los ABs bajo estudio, así como sus propiedades se presentan en la tabla No. 5.19.

En las tablas No. 5.20 a 5.24 se muestran las variaciones de color de las muestras irradiadas y no irradiadas con luz UV.

**TABLA No. 5.19**  
**CONDICIONES DE REACCION Y RESULTADOS DE LOS ANALISIS DE LOS ABs QUE SE**  
**PREPARARON PARA EL ESTUDIO CON LUZ UV**

CONDICIONES EXPERIMENTALES	EXPERIMENTO No.			
	1*	2	3	4
RELACION EN PESO ACEITE DE ALGODON/BROMO	1.58	1.55	1.55	1.55
TEMPERATURA DE REACCION ( °C)	30	35	25	25
TIEMPO DE ADICION DEL BROMO (h)	0.84	1.5	1.5	1.5
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> AL 30 % (% BASE PESO DE AV)	1	3.6	0.9	1.8
TEMPERATURA DE TRATAMIENTO (°C)	50	45	40	45
TIPO DE ANALISIS	* SE USO ACEITE DE MAIZ			
DENSIDAD (25/25)	1.317	1.342	1.350	1.350
VALOR PEROXIDO	25	15	12	7
HUMEDAD (%)	0.05	0.03	0.01	0.01
COLOR ( L* - a* - b* )	50.5	58.1	59.8	56.8
TURBIDEZ	PASA PRUEBA	PASA PRUEBA	PASA PRUEBA	PASA PRUEBA
INDICE DE YODO	8.9	6.0	10	10
ACIDOS GRASOS LIBRES (% COMO ACIDO OLEICO)	0.44	0.26	0.21	0.19

**TABLA No. 5.20**  
**VARIACION DE COLOR DE AB (EXPERIMENTO 1 I)**  
**POR EFECTO DE LA IRRADIACION DE LUZ UV**

<b>DIA</b>	<b>TIEMPO (H) DE TRATAMIENTO</b>	<b>COLOR</b>
1	7	33.4
2	31	-6.4
3	55	-0.2
8	55	25.8
14	55	45.5
21	55	51.9
24	55	52.4
25	55	54.9
35	55	60.4
38	55	61.4
42	55	60.7
43	55	62.5
45	55	60.8



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

**TABLA No. 5.21**

**VARIACION DE COLOR DE AB (EXPERIMENTO 1 I)**  
**(SIN IRRADIAR)**



<b>DIA</b>	<b>COLOR</b>
1	50.5
3	37.8
4	15.3
25	-40.2

**TABLA No. 5.22**  
**VARIACION DE COLOR DE AB (EXPERIMENTO 1 I)**  
**POR EFECTO DE LA IRRADIACION CON LUZ UV**

<b>DIA</b>	<b>TIEMPO (H) DE TRATAMIENTO</b>	<b>COLOR</b>
<b>1</b>	<b>24</b>	<b>-41.98</b>
<b>13</b>	<b>55</b>	<b>-37</b>
<b>14</b>	<b>79</b>	<b>-0.28</b>
<b>18</b>	<b>79</b>	<b>5.7</b>
<b>19</b>	<b>79</b>	<b>17.8</b>
<b>21</b>	<b>79</b>	<b>22.6</b>
<b>25</b>	<b>79</b>	<b>29.4</b>
<b>27</b>	<b>79</b>	<b>33.5</b>
<b>29</b>	<b>79</b>	<b>32.1</b>
<b>33</b>	<b>79</b>	<b>37.2</b>
<b>36</b>	<b>79</b>	<b>42.5</b>

EL DIA QUE SE INICIO LA IRRADIACION EL COLOR DEL AB ERA -40.2

A partir de los datos de las tablas No. 5.20 y 5.22, se observa que muestras del mismo experimento 1 I sometidas a irradiación con luz UV, desde que el color original es amarillo (ver tabla No. 5.20) y después que ya se ha oscurecido (ver tabla No. 5.22), presentan el mismo comportamiento, en ambas se recupera ó mejora el color amarillo que tenía inicialmente el AB. En ausencia de la irradiación el color del AB se oscureció alrededor de 15 días después de haber sido preparado.

En el caso de las muestras de los experimentos 2 I y 4 I se observa lo mismo que en la muestra del experimento 1 I, sin embargo, la muestra 3 I no se comportó de la misma manera, aunque esta muestra fue expuesta a irradiación cuando ya estaba oscura y había pasado más tiempo en esas condiciones que la muestra 4 I que también se empezó a irradiar ya estando oscura.

TABLA No. 5.23

VARIACION DE COLOR DE AB (EXPERIMENTO 2 I)  
 POR EFECTO DE LA IRRADIACION CON LUZ UV

DIA	TIEMPO (H) DE IRRADIACION	COLOR
1	0	58.1
2	4	39
2	8	37.7
3	24	-12.9
4	32	-14.1
5	48	-44.1
8	56	-49.7
11	104	-48.1
16	114	-49.6
18	134	-38.1
25	184	15.3
27	222	23.4
31	222	26.5
35	222	47.8
41	222	51.1
47	222	56.3
53	222	62.5
56	222	60.8

**TABLA No. 5.24**  
**VARIACION DE COLOR DE AB (EXPERIMENTOS 3 I Y 4 I)**  
**POR EFECTO DE LA IRRADIACION CON LUZ UV**

EXP. No.	DIAS	TIEMPO (h) DE TRATAMIENTO	COLOR
3 I	0	0	-12
3 I	1	24	-26.4
3 I	2	48	-27.4
3 I	7	48	-29.4
3 I	9	48	-24.4
3 I	11	48	-28.4
3 I	15	128	-11.8
3 I	18	128	-14.2
3 I	24	128	-15.7
3 I	30	128	-22.3
4 I	1	0	-0.3
4 I	1	24	-24.2
4 I	2	48	-15.4
4 I	6	48	-10.9
4 I	8	48	-7.3
4 I	10	48	-3.9
4 I	14	128	42.8
4 I	17	128	47.5
4 I	23	128	58.6

En las tablas No. 5.25 a 5.27 se muestran las variación de algunas propiedades de los ABs irradiados, las muestras identificadas como LI son de ABs de maíz provenientes de los primeros lotes de producción (H&R), fabricados con el nuevo método en el que se aplica el uso del peróxido de hidrógeno, el cual se describirá en el capítulo VIII. Las muestras 1 M y 12 M provienen de los productos obtenidos en la etapa de optimación (ver capítulo III).

Los datos presentados en las tablas No. 5.25, 5.26 y 5.27 muestran en general que todas las propiedades evaluadas: AGL, VP, humedad, índice de yodo y porcentaje de bromo orgánico,

prácticamente permanecen constantes durante la irradiación a la que fueron sometidas las muestras analizadas.

Debido a que todas las muestras sometidas a irradiación UV se colocaban en celdas de vidrio abiertas, se llevo a cabo la irradiación de la misma muestra tanto en una celda abierta como en un envase tapado, los datos mostrados en la **tabla No. 5.28** indican que no existe diferencia significativa entre los valores obtenidos cuando la muestra es irradiada, la mayor diferencia se observó entre las muestras no irradiadas, la que estaba en la celda abierta se oscureció ligeramente con respecto a la que se encontraba en el frasco tapado. La presencia de dobles enlaces en los ABs (siempre tienen un valor determinado de índice de yodo) les confiere a estos susceptibilidad para ser oxidados, en este caso por la acción del oxígeno.

En general, las muestras irradiadas con luz UV mantienen un color amarillo por más tiempo que las muestras no sometidas a irradiación, esto se muestra en la **tabla No. 5.29**.

**TABLA No. 5.25**  
EVALUACION DE ALGUNAS PROPIEDADES DE MUESTRAS IRRADIADAS

EXPERIMENTO No.	% H <sub>2</sub> O	% AGL	VP	INDICE DE YODO	TIEMPO (h) DE IRRADIACION
1 I (IRRADIADO)	0.16	0.48	2.6	7.2	79
1 I (NO IRRADIADO)	0.14	0.44	3.6	8.8	
2 I (IRRADIADO)	0.015	0.7	8	5.2	184
2 I (NO IRRADIADO)	0.024	0.48	10	6	
3 I (IRRADIADO)	0.005	0.2	6.9	5.1	128
3 I (NO IRRADIADO)	0.006	0.16	1.7	6	
1 LI (IRRADIADO)	0.058	0.88	2.6	8.5	50
1 LI (NO IRRADIADO)	0.068	0.81	3.6	9.3	

**TABLA No. 5.26**  
**VARIACION DE COLOR DE AB (EXPERIMENTOS 1 M Y 6 M)**  
**POR EFECTO DE LA IRRADIACION CON LUZ UV (TIEMPO DE IRRADIACION 14 DIAS)**

TIEMPO (DIAS)	EXPERIMENTO No. 1M			EXPERIMENTO No. 6M		
	COLOR	INDICE DE YODO	VP	COLOR	INDICE DE YODO	VP
0	15.3	7.7	2	55.7	5.1	4.7
1	-39.6	7.5	3.2	-18.4	5	4
2	-24.7	7.9	4.4	-24.8	5.3	3.8
5	-45.2	7.5	2	-45.9	5	2.4
6	-48.5	7.8	3.6	-47.2	5.1	3.3
7	-47	7.8	4.3	-47.7	4.9	3.4
14	-45.7	7.7	3.9	-46.5	5.1	2.6
21	-47.8	7.6	4.1	-8.7	5	3.3
33	-31.9	7.7	4	-36.7	5.1	2.6

**TABLA No. 5.27**  
**VARIACION DE ALGUNAS PROPIEDADES DE ABs POR EFECTO DE LA IRRADIACION CON LUZ**  
**UV (TIEMPO DE IRRADIACION 72 HORAS)**

EXPERIMENTO No.	% BROMO* ORGANICO	% AGL	INDICE DE YODO
2 LI (IRRADIADO)	38.3	0.3	15.1
2 LI (NO IRRADIADO)	38.7	0.32	14.9
3 LI (IRRADIADO)	37.9	0.49	12.8
3 LI (NO IRRADIADO)	38.7	0.49	12.4
3 LI** (IRRADIADO)	37.7	0.58	12.5
* DETERMINACION EFECTUADA EN EL CORRESPONDIENTE ESTER METILICO			
** EN CELDA ABIERTA			

**TABLA No. 5.28**  
**VARIACION DEL COLOR DE MUESTRAS IRRADIADAS**  
**DE UN LOTE DE PRODUCCION (3 LI)**

TIEMPO (DIAS)	CELDA ABIERTA		FRASCO TAPADO	
	IRRADIADA	SIN IRRADIAR	IRRADIADA	SIN IRRADIAR
0	60	60	60	60
1	58.7	60	59	60
2	36.1	58.9	58.1	58
3	34.4	59.4	57.9	56.8
6	32.9	50.3	56.9	54.7
7	30.1	41.8	56	57.6
9	35.8	37.5	49.8	56.2
10	40.2	36.3	44.4	56
13	58.5	35	38.6	55.4
15	41.1	34.4	29.3	55

**TABLA No. 5.29**

**RESULTADOS DE LA DETERMINACION DE COLOR DE MUESTRAS IRRADIADAS**  
**COMPARANDOLAS CON LAS MISMAS SIN IRRADIAR**

EXP. No.	COLOR	COLOR	TIEMPO (DIAS)
	SIN IRRADIACION	CON IRRADIACION	
1 I	-40.2	54.9	25
2 I	-38.5	47.8	35

La explicación de la variación notable de color de algunas de las muestras irradiadas se basa en lo mencionado en la introducción de este capítulo, de que la combinación de peróxido de hidrógeno-luz UV genera radicales hidroxilo, los cuales reaccionan con aquellos compuestos orgánicos, que deben encontrarse en baja concentración y que provocan el color oscuro de los AB, mineralizándolos. Por la poca selectividad que presentan los radicales hidroxilo, no solo reaccionan con las impurezas del ABs sino con los componentes normales del AB, sin embargo esto no afecta, obviamente por ser los

componentes principales del mismo, la escasa descomposición de alguno de sus componentes no altera significativamente las propiedades generales de los ABs.

Las muestras que no se decoloraron, es posible que la concentración de las sustancias oscuras sea mayor y requieran condiciones de fotooxidación más drásticas que las usadas en las pruebas experimentales realizadas. No se hicieron pruebas posteriores para demostrar esta afirmación, la cual se basa en lo reportado en la literatura que establece que la velocidad de la reacción de los radicales hidroxilo depende de su concentración y de la frecuencia e intensidad de la luz UV empleada.

La razón por la que los parámetros analizados en ciertas muestras no hayan variado de manera significativa, indica que los cambios de concentración (AGL, VP, humedad) involucrados por las reacciones fotoquímicas que se llevaron a cabo, no son lo suficientemente considerables para ser detectados mediante los métodos analíticos empleados en este trabajo. Lo mismo sucede con aquellos compuestos coloreados (oscuros), no se determinó por CG-EM que estuvieran presentes en una concentración apreciable, ya que no se detectaron picos que desaparecieran en el CG de las muestras después de irradiar.

En el caso del color es una propiedad que resulta evidente su variación visualmente y además el método de medición es lo suficiente sensible para detectar cambios mínimos, así la desaparición de una sustancia oscura, aunque se encuentre en muy baja concentración es fácil de ser detectada.

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



## V.- CONCLUSIONES

Se confirmó que preparando los ABs en presencia de solvente, se obtienen productos relativamente estables. En general, al usar el método en presencia de solvente es recomendable usar temperaturas de reacción inferiores a 25 °C.

El color de los ABs tiene tendencia a oscurecerse con el tiempo, pero en el caso de que el valor inicial de valor peróxido sea alto, la velocidad de oscurecimiento es menor.

Se descartó el uso del antioxidante ionol como posible estabilizante de los ABs.

Los resultados de las pruebas efectuadas con hipoclorito de sodio y calcio indican que estas 2 sustancias constituyen otra alternativa de tratamiento de ABs además de aquel con peróxido de hidrógeno. A pesar que el olor (6 en la escala arbitraria de 0 a 10, donde 10 corresponde al estándar) que impartieron al AB es diferente al estándar, esto pudiera resolverse con más tiempo de vacío y no debe ser problema ya que con el experimento con el que se compararon los resultados, el que se trató con peróxido de hidrógeno, tuvo una evaluación organoléptica peor (4 en la escala arbitraria), sin embargo, con la aplicación de mayores tiempos de vacío, ABs tratados con peróxido se han obtenido conforme a especificaciones en cuanto a su olor.

El uso de aceite epoxidado de soya fue excelente para estabilizar el color de los ABs, usando una concentración de 5 % se logra mantener el color amarillo claro de un AB por más de 1 año; usando una concentración de 1 % la estabilización es de alrededor de 4 meses.

En las muestras sometidas a irradiación con luz UV, cuyos datos de color se midieron durante largos periodos de tiempo se encontró lo siguiente:

(a) Durante las primeras horas de irradiación las muestras se oscurecían o en algunos casos no producían efecto sobre el color.

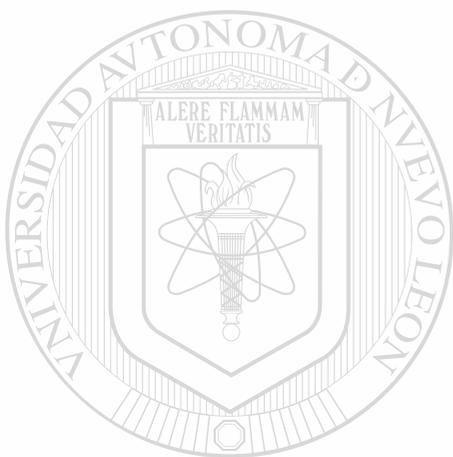
(b) Después de ciertas horas de irradiación las muestras de AB empezaban a aclararse hasta alcanzar un color amarillo claro, que luego permanecía así durante un período largo de tiempo (algunas más de seis meses).

(c) Algunas muestras ya oscuras sometidas a la irradiación recuperaban su color amarillo original (muestra del experimento 1 I) y algunas no (muestra del experimento 3 I).

(d) La variación en las propiedades generales de las muestras irradiadas no fue significativa.

(e) Todas las muestras que mejoraron su color por la acción de la luz UV contenían peróxido de hidrógeno.

Es posible que la acción del peróxido de hidrógeno en combinación con la luz UV convierta fotoquímicamente las sustancias que provocan el oscurecimiento del AB en sustancias incoloras o amarillas, sin embargo esto no se demostró. Efectuando un análisis profundo mediante CG-EM sería factible demostrar si alguno de los componentes detectados antes de irradiar las muestras se elimina por la acción de la radiación UV.



# UANL

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

## CAPITULO VI

### ANALISIS DE ACEITES BROMADOS MEDIANTE CG-EM, CLAR Y RMN

#### I.- INTRODUCCION Y ANTECEDENTES

El objetivo de la mayoría de los trabajos analíticos realizados a la fecha sobre los ABs, ha sido determinar el contenido de bromo en bebidas cítricas, para lo cual se han usado una variedad de técnicas<sup>1,2,3,4,5,6</sup> como: espectrometría de fluorescencia de rayos X, yodometría, fotometría, colorimetría y cromatografía de gases. La razón por la cual se han llevado a cabo estos trabajos es disponer de métodos analíticos confiables de cuantificación de ABs para el control de la cantidad de los mismos en bebidas; de acuerdo a la FDA (Food and Drugs Administration) el límite máximo permitido es de 15 ppm.

El análisis cualitativo de ABs no ha sido profundamente investigado. La técnica más usada para determinar el tipo de componentes en los ABs ha sido CG; mediante esta técnica los únicos compuestos que han sido identificados son: DBEM, TBEM y HBEM. En algunas referencias se ha sugerido la presencia de derivados bromo vinílicos entre los componentes del AB, pero esto no ha sido comprobado. A continuación se describen algunos de los trabajos donde se han efectuado este tipo de estudios sobre ABs.

Landowne y Lipsky<sup>7</sup> analizaron por CG una mezcla de 33 % de estearato de metilo (ESM) y 66 % de OM, posteriormente esa misma mezcla fue bromada e inyectada bajo las mismas condiciones; el cromatograma reveló la presencia de 4 picos además del correspondiente al ESM, se indica que el componente principal podría ser el DBEM. En otro experimento al inyectar el LMB, al contrario de lo sucedido con el OMB, no se encontraron componentes distintos a los esperados. La naturaleza de los componentes encontrados no se reportó, a pesar de esto, argumentan que aunque los compuestos inyectados son saturados, es posible que al pasar los componentes a través de la columna pudiera ocurrir una deshidrobromación para producir compuestos monobromados con una o dos insaturaciones.

Conacher, Chadha y Sahasrabudhe<sup>8</sup> determinaron ABs por CG usando 3 aparatos diferentes, en uno de estos obtuvieron 3 picos cuando inyectaban el DBEM, esto es parecido a lo que señalaban Landowne y Lipsky<sup>7</sup>. El TBEM produjo dos picos en forma de amplios montículos. Con otro aparato los picos obtenidos fueron muy definidos al inyectar DBEM y TBEM aunque la línea base no era recta, sin embargo, después de repetidas inyecciones (en un período de 2 días), aquellos picos definidos fueron gradualmente reemplazados por 2 picos deformes, la descomposición fue más evidente en el TBEM. Estos resultados, mencionan los autores, sugieren una acumulación de las sustancias bromadas en la

columna o en la cámara de inyección, la cual produce problemas en las posteriores inyecciones. En el tercer aparato los cromatogramas obtenidos presentaban picos definidos cuando inyectaban los ABs en presencia de metóxido de sodio.

Los autores mencionaron, en ese entonces, que estaban estudiando la estructura de los derivados bromados detectados; supusieron, sin presentar evidencia, lo mismo que Landowne y Lipsky<sup>7</sup> que el derivado del OMB correspondía a un octadecenoato de metilo con un bromo vinílico y que el LMB producía ésteres con grupos bromo vinílicos, dobles enlaces conjugados y uno o dos grupos metoxi. En otro trabajo Conacher y colaboradores<sup>9</sup> encontraron un método reproducible para determinar el tipo de AB en bebidas cítricas y su concentración, detectaron DBEM, TBEM y HBEM los autores obtienen cromatogramas con picos definidos y simples usando inyección directa en columnas de vidrio y la reproducibilidad de los resultados se mantenía durante 3 meses.

James y Kestell<sup>10</sup> analizaron extractos de tejidos de ratas previamente alimentados con AB de soya o ácido 9,10-dibromoesteárico, por CG, EM y CG-EM; detectaron DBEM, TBEM y un metabolito que resultó ser el ácido 5,6-dibromosebáico.

Chadha, Conacher y Lawrence<sup>11</sup> usaron por primera vez CG con columna capilar para detectar componentes bromados de siete ABs. En este trabajo se identificaron DBEM, TBEM y HEBM; en los cromatogramas aparecen alrededor de 20 picos, cuyos componentes no se identificaron.

En un estudio de análisis de AB por CLAR<sup>12</sup>, se detectó en siete preparaciones de AB, previamente sometidos a metanólisis ácida, la presencia de DBEM, TBEM y HBEM; se usaron fases normal e inversa (octadecil silano) y detector UV a 220 nm. Estos componentes se detectaron y cuantificaron en los ABs estudiados (oliva, ajonjolí, algodón, maíz, soya y una marca comercial de AB llamada Akwilox<sup>®</sup> 133).

El orden en que aparecen los componentes bromados y sin bromar, de una mezcla de estándares bromados en la fase reversa fue: 3 picos no identificados, LNM, HBEM (2 isómeros), LM y TBEM, un isómero de TBEM, DBEM, OM y finalmente el heptadecanoato de metilo. En la fase normal también se observan dos picos de baja intensidad de componentes no identificados. Los eluentes fueron acetonitrilo-agua (95 - 5) para la fase inversa y hexano - isopropanol (500 - 1) para la fase normal, la columna fue de 25 cm x 4.5 mm x 5  $\mu$ , los solventes usados para la muestra fueron acetonitrilo - tetrahydrofurano (8:2 v:v).

# Colección Digital UANL

Tesis: Maestría, Doctorado y Especialidad

Bibliotecario: Ornela Karim Gómez Hd

Fecha: 20 02 / 2007

Facultad: Agricultura

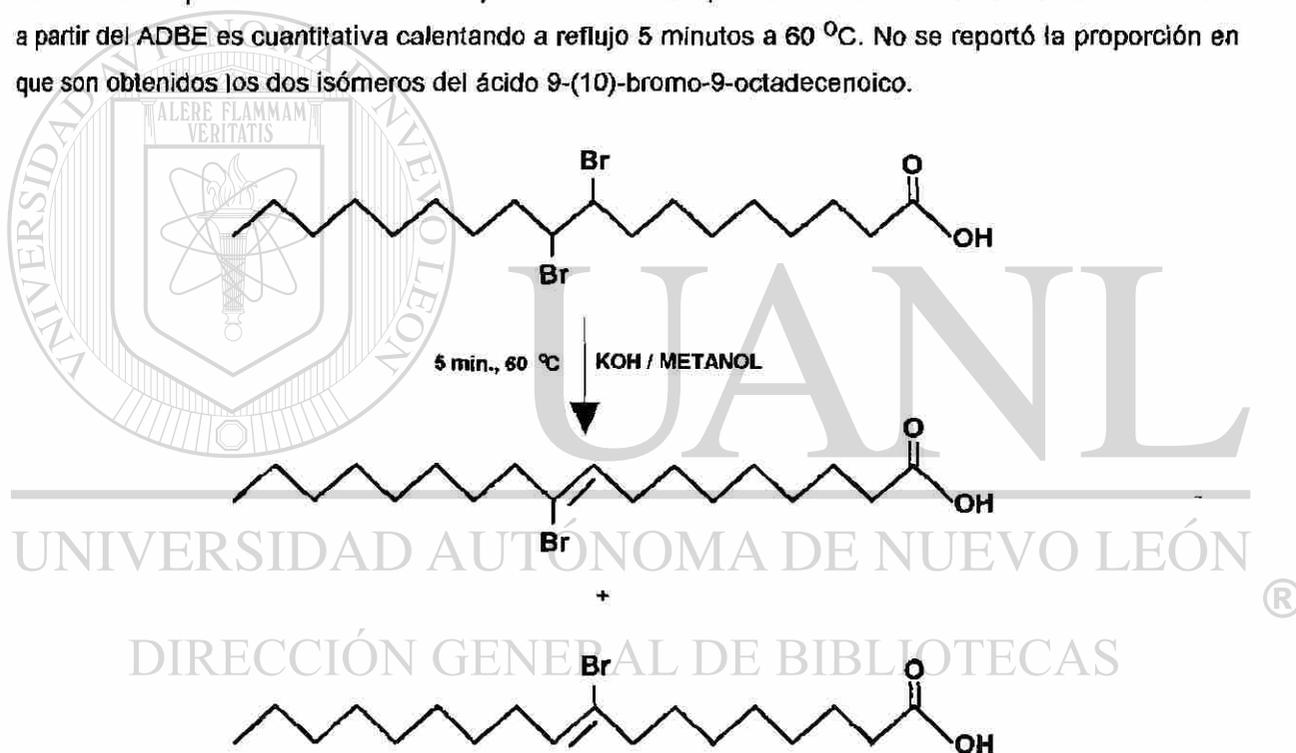
## Registro de Código de Barras

	Maestría	Maestría	Maestría	Doctorado	Doctorado	Doctorado
1	020 6780			1020145420		
2	020 6782			0-0634		
3	020122926 A			1020150640		
4	1020 26729			1020145342		
5	020145982			2050 1		
6	020 43 21			1020148806		
7	020 45 3			20090208		
8	020 45373			0-014649		
9	020 48 a.			1020147953		
10	1020 48 69			1020150286		
11	1020149305			1020148421		
12	1020 49759			- 1020148575		
13	1020150309			+ 102007 59		
14	102 09 70			1020150704		
15	1020 49760			02014 8937		
16	1020 5 0v1			10201313 4		
17				1020150250		
18				1020135235		
19				1020145852		®
20						
21						
22						
23						
24						
25						
26						
27						
28						
29						
30						
31						
32						
33						
34						
35						
36						
37						
38						

La conclusión de este trabajo fue que mediante CLAR los resultados de composición, para los compuestos identificados son similares a los obtenidos por CG, excepto en el caso del HBEM el cual es detectado fácilmente por CLAR no así por CG.

En 1976 Umarov y Gusakova<sup>13</sup> estudiando la composición del aceite de semillas de *Erremostachys Moluccaloides*, detectaron la presencia de los ácidos 9,10-dibromoesteárico y 9,10,12,13-tetrabromoesteárico en pequeñas concentraciones (5 %); ambos compuestos fueron identificados en la forma de sus ésteres metílicos por RMN <sup>1</sup>H y EM, el siguiente año Tyshchenko y colaboradores<sup>14</sup> obtuvieron los espectros de RMN <sup>13</sup>C de los 9,10-DBEM y 9,10,12,13-TBEM naturales.

Se encontró<sup>15</sup> que usando hidróxido de potasio en metanol, la formación del derivado bromado vinílico a partir del ADBE es cuantitativa calentando a reflujo 5 minutos a 60 °C. No se reportó la proporción en que son obtenidos los dos isómeros del ácido 9-(10)-bromo-9-octadecenoico.



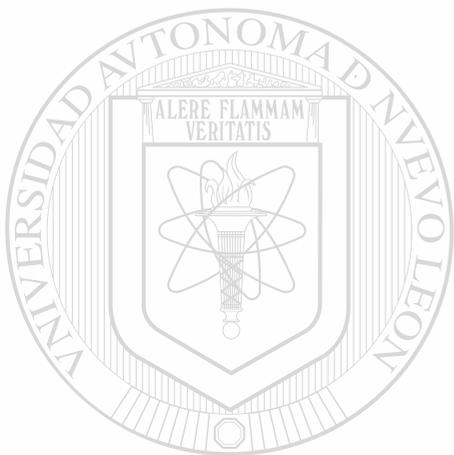
Gosselin y de Graeve<sup>16</sup> obtuvieron EMs del palmitato de etilo, AL y linoleato de etilo (LE) tratados con bromo. Los EM del LEB y ALB son diferentes si se obtienen en forma directa o a través del CG; el EM del ALB obtenido directamente presenta señales más intensas en la región de iones moleculares pesados y la señal del pico base aparece a 305, lo que indica la pérdida de 4 átomos de bromo. El otro EM reportado (CG-EM) muestra señales características de fragmentos bromados solamente a 306 - 308.

Los objetivos del presente estudio fueron: (a) emplear CG-EM para un análisis profundo de los ésteres metílicos de los ABS, (b) determinar si los componentes bromados que se detectan en CG-EM aparecen

entre los compuestos eluidos mediante CLAR, (c) determinar la presencia de componentes con dobles enlaces C - C en varias muestras de AB y sus correspondientes ésteres metílicos, así como, en OMB y LMB, mediante resonancia magnética nuclear  $^{13}\text{C}$  y  $^1\text{H}$ .

Mediante CG-EM se identificaron los componentes bromados principales de los ABs, algunos ya reportados (DBSM y TBSM) y algunos que no se han reportado hasta el momento. En el trabajo de James y Kestell<sup>10</sup> sólo identificaron por CG-EM los compuestos DBEM y TBEM.

En este capítulo se incluyen algunas tablas y esquemas con las estructuras de los componentes identificados. En la mayoría de los casos no se considera la estereoquímica; la isomería de los derivados de ácidos grasos naturales AO, AL y ALN es cis.



# UANL

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



## II.- PARTE EXPERIMENTAL

### II. 1. ANALISIS MEDIANTE CG-EM

Los ABs, LMB, OMB y LNMB fueron preparados siguiendo el procedimiento oficial reportado en el AOAC<sup>17</sup>. El procedimiento de bromación del LM se describió en el apartado II. 2 del capítulo I, en el caso de la bromación del OM y LNM la diferencia es que se usan 0.15 mL y 0.45 mL de bromo respectivamente, en lugar de los 0.30 mL empleados con el LM. En la preparación de los ABs se usó la misma relación en peso AV/bromo que la de LM/bromo solo que se partió de 32.6 g de los AVs en lugar de los 500 mg de LM, todas las demás cantidades de reactivos usadas se ajustaron a la cantidad inicial de AV.

El OM, LM y LNM son productos comerciales adquiridos en Aldrich con 99% de pureza, se usaron sin posterior purificación. La procedencia del resto de reactivos y AVs usados se menciona en el apartado II. 1 del capítulo I. Los ésteres metílicos de los ABs fueron preparados usando la técnica reportada en el AOAC<sup>18</sup> la cual fue descrita en el apartado II. 2 del capítulo I de esta tesis. Adicionalmente se analizaron 10 lotes de AB de maíz, obtenidos a través de la empresa H&R S.A.

Las muestras de los diferentes ésteres metílicos fueron diluidas en acetato de etilo (Quimicompuestos S.A.), 1:10 y se inyectaron al cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas. Los equipos y las condiciones usadas fueron las mismas ya reportadas en el capítulo I (apartado II. 2).

#### II. 1. 1 PREPARACION DE 9(10)-BROMO-9-OCTADECENOATO DE METILO

Para confirmar la identificación del compuesto II detectado por CG-EM se preparó el correspondiente derivado bromovinílico [9(10)-bromo-9-octadecenoato de metilo, la posición del bromo puede ser el carbón 9 o 10] a partir del DBEM, a continuación se describe el procedimiento seguido para su preparación, basado en la preparación reportada por Silbert<sup>15</sup>, solo que en ese reporte el reactivo de partida es el ácido dibromo esteárico.

En un matraz bola de 3 bocas de 100 mL se colocan 35 mL de una solución conteniendo 3.4 g de hidróxido de potasio y 35 mL de metanol, esta mezcla se somete a reflujo hasta alcanzar una temperatura de 60 °C, en ese momento se añade al matraz una suspensión de 4.5 g de DBEM en 10 mL de metanol. La solución se calentó 3 minutos y la temperatura subió a 64 °C, después de sacar la primer muestra (14 mL) a los 5 minutos, la temperatura bajo a 52 °C, se sacó una segunda muestra (14 mL) a los 30 minutos, esta muestra presentó un olor muy desagradable, finalmente se sacó una última muestra después de una hora de calentamiento.

Todas las muestras fueron tratadas con 25 mL de ácido clorhídrico 6 M, lavadas hasta pH neutro y extraídas con éter etílico. Posteriormente cada una de las muestras se trató durante 3 minutos con 12 mL de una solución de trifloruro de boro en metanol (12.5 g en 100 g de metanol, la cual da un porcentaje de acidez de 9.53 calculada como trifloruro de boro).

La muestra del producto obtenido se disolvió en acetona (0.25 mL en 1.5 mL de acetona) y se inyectó en el CG, columna capilar, DB-1, 30 m; temperatura programada, 100 °C, 10 °C por minuto hasta 280 °C. También se inyectó en el CG-EM pero bajo diferentes condiciones a las usadas para los demás ésteres metílicos, las cuales son: columna 25 m, temperatura inicial de la columna 100 °C, incremento 4 °C/min hasta 280 °C, las demás condiciones son las mismas establecidas en el apartado II. 2 del capítulo I. Para correlacionar los tiempos de retención con estas nuevas condiciones se inyectó de nuevo el DBEM usando tales condiciones

#### II. 1. 2. TRATAMIENTO DEL LMB CON HIDROXIDO DE POTASIO EN METANOL

Se pesaron 100 mg de LMB, se le agregaron 5 mL de metanol y 3 mL de hidróxido de potasio en metanol (3.4 g en 35 mL de metanol). Se calentó a reflujo durante 15 min. y se neutralizó con ácido clorhídrico 6 N, se extrajo con cloroformo. Se lavó la fase orgánica con agua hasta pH neutro, se evaporó el cloroformo, enseguida se agregaron 5 mL de trifloruro de boro en metanol y se calentó durante 3 minutos a ebullición. La muestra así como el LMB de partida fueron inyectados al CG-EM bajo las mismas condiciones que el producto de la deshidrohalogenación del DBEM.

#### II. 2. ANALISIS POR CLAR

Se usaron dos cromatógrafos de líquidos, marca Varian 5000 y Beckman, equipados con arreglo de diodos (Varian 9065 Polychrome). Las condiciones usadas en el CLAR marca Varian fueron: columna, 30 cm x 3.9 mm x 10 μ de octadecil silano; eluente, 100 % acetonitrilo; velocidad de flujo, 1 mL/min; volumen de inyección, 10 μL; longitud de onda del detector UV, 205 nm. Las muestras fueron disueltas en acetonitrilo (0.01156 mg/mL). Las muestras inyectadas fueron OM, LM, LNM bromados y sin bromar y 2 muestras de ésteres metílicos de AB de maíz, 1 CL y 2 CL. El primero de estos fue preparado usando el método de preparación en presencia de metanol, no se usó peróxido de hidrógeno ni aceite epoxidado de soya para estabilizar este producto; el segundo se preparó por reacción directa en ausencia de solvente y el producto fue estabilizado con aceite epoxidado de soya.

Las condiciones usadas en el CLAR marca Beckman fueron: columna, de 15 cm x 4.6 mm x 5 μ de octadecil silano; eluente: metanol - agua (99 - 1); velocidad de flujo, 1 mL/min; volumen de inyección,

10  $\mu$ L; longitud de onda del detector UV, 220 nm. Las muestras fueron disueltas en tetrahidrofurano (6 mg de muestra por 5 mL de THF). Las muestras inyectadas fueron OM, LM, LNM, oleato de metilo bromado, linoleato de metilo bromado y linolenato de metilo bromado.

### II. 3. ANALISIS POR RMN

El equipo de RMN  $^{13}\text{C}$  y  $^1\text{H}$  usado fue marca Varian modelo 5200 MHz, se usó cloroformo deuterado como solvente y como estándar interno, tetrametil silano. Las condiciones de operación para obtener los espectros de las diferentes muestras analizadas se presentan en las **figuras No. 6.42 a 6.53**. En el laboratorio de investigación de H&R Alemania se obtuvieron los espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  y  $^1\text{H}$  de los OM, LM y LNM bromados.

#### II. 3. 1. DESCRIPCIÓN DE LAS MUESTRAS ANALIZADAS

A continuación se menciona que características presentaban las muestras analizadas por RMN.

(1) 1 RM - AB muestra comercial con 1 % de aceite epoxidado de soya, preparado recientemente, color amarillo. **Figura No. 6.44** espectro RMN  $^{13}\text{C}$  y **figura No. 6.45** espectro RMN  $^1\text{H}$ .

(2) 2 RM - AB con 1 % de aceite epoxidado de soya, con 5 meses de almacenamiento, color amarillo. **Figura No. 6.46** espectro RMN  $^{13}\text{C}$ , **figura No. 6.47** espectro RMN  $^1\text{H}$ .

(3) 3 RM - muestra comercial de AB (lote 31250) sin aceite epoxidado de soya, preparado recientemente, color oscuro. **Figura No. 6.48** espectro RMN  $^{13}\text{C}$  y **figura No. 6.49** espectro RMN  $^1\text{H}$ .

(4) 4 RM - Ésteres metílicos de la muestra comercial de AB (lote 31250). **Figura No. 6.50** espectro RMN  $^{13}\text{C}$  y **figura No. 6.51** espectro RMN  $^1\text{H}$ .

(5) 5 RM - Ésteres metílicos de un AB, preparados hace 3 años usando éter etílico-agua como solvente y tratado con peróxido de hidrógeno. **Figura No. 6.52** espectro RMN  $^{13}\text{C}$  y **figura No. 6.53** espectro RMN  $^1\text{H}$ .

### II. 4. DETERMINACION DE INDICE DE YODO

A dos muestras de ABs (1 Y y 2 Y) y sus correspondientes ésteres metílicos (1 EMY y 2 EMY) se les determinó su índice de yodo y enseguida se les sometió a calentamiento a 220  $^{\circ}\text{C}$  durante 15 minutos. Posteriormente, a las 4 muestras se les determinó el índice de yodo.

### III.- RESULTADOS

#### III. 1. ANALISIS MEDIANTE CG-EM

En las figuras No. 6.1 a 6.7 se presentan los cromatogramas del OMB, LMB, OMB deshidrohalogenado, LMB deshidrohalogenado y ésteres metílicos de los AB de maíz (ABM), soya (ABS) y algodón (ABA). En las figuras 6.8 a 6.22 se muestran los EM de los 15 compuestos bromados identificados. Los EM incluidos corresponden a cada uno de los componentes bromados detectados en alguna de las muestras analizadas, ABM, ABS, ABA, LMB o OMB, sin embargo se obtuvieron EM de los mismos componentes en todas las muestras y además de los componentes más importantes de los AVs empleados y del OM y LM.

En la figura No. 6.23 se muestra el EM del producto principal de la deshidrobromación del DBEM el cual corresponde al 9(10)-bromo-9-octadecenoato de metilo. En la figura No. 6.24 se muestran los EMs de 3 componentes de la mezcla de productos de la deshidrobromación del LMB.

En las tablas No. 6.1 a 6.13 (estas tablas se encuentran al final de este capítulo, después de las referencias bibliográficas) se presentan datos de CG-EM de cada uno de los compuestos identificados en los diferentes tipos de AB analizados. Los datos de porcentaje de composición de los diferentes compuestos en los ABM se obtuvieron de la muestra preparada siguiendo la técnica del AOAC<sup>17</sup> y de los 10 lotes de AB (ésteres metílicos) obtenidos de la empresa H&R. Es importante aclarar que en estas tablas solo se reportan estructuras probables.

#### III. 2. ANALISIS MEDIANTE CLAR

En la tabla No. 6.14 se presentan los tiempos de retención de los componentes detectados usando el CLAR Beckman. Utilizando el sistema de arreglo de diodos se compararon los espectros UV de los componentes más importantes detectados en el cromatograma.

En las figuras No. 6.25 a 6.31 se presentan los cromatogramas de líquidos y los espectros UV obtenidos mediante el CLAR Varian, en las figuras No. 6.32 a 6.42 se presentan los cromatogramas y espectros obtenidos del CLAR Beckman.

### III. 3. ANALISIS MEDIANTE RMN

En las figuras No. 6.43 y 6.44 se muestran los espectros  $^{13}\text{C}$  y  $^1\text{H}$  del LM bromado y en las figuras No. 6.45 a 6.54 se presentan los espectros de diferentes muestras tanto de ABs como de ésteres metílicos de ABs.

En la tabla No. 6.16 se presentan los datos del espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del LMB, así como a que carbón de la molécula del 9,10,12,13-TBEM corresponde cada señal.

**TABLA No. 6.14**

**TIEMPOS DE RETENCION DE LOS COMPONENTES DETECTADOS  
EN MUESTRAS INYECTADAS EN EL CLAR BECKMAN**

PICOS	OM	LM	DBEM	TBEM	HBEM
1	1.1	1.1	1.1		1.1
2				1.3	
3					1.5
4	1.55				
5	1.61	1.6	1.65	1.68	
6	1.73	1.75	1.76		1.75
7	1.8	1.9			
8	2.1	2	2	2.1	2.1
9	2.2		2.2	2.2	2.13
10		2.31			
11	2.6	2.5	2.5	2.5	
12		2.7	2.8	2.8	2.7
13	2.9				2.87
14		3.04		3.09	
15		3.16			
16	3.29				
17			3.48		3.46
18	3.7				
19			3.95	3.97	3.94

Los resultados del análisis por CLAR en el aparato Varian se encuentran en la **tabla No. 6.15**.

**TABLA No. 6.15**  
**TIEMPOS DE RETENCION DE LOS COMPONENTES**  
**DE LAS MUESTRAS ANALIZADAS EN EL CLAR VARIAN**

MUESTRA	tr (min)
OM	4.5
LM	4.01
DBEM	10.4
TBEM	9
1 CL	8.9, 11.2

**TABLA No. 6.16**  
**SEÑALES DEL ESPECTRO DE RMN <sup>13</sup>C DEL LMB**

FRECUENCIA (ppm)	CARBON No.
174.023	1
30.9332	2
24.875	3
28.9958	4
28.5652	5
27.5812	6
27.4582	7
35.4537	8
58.8562	9
57.2571	10
42.7728	11
57.1648	12
58.7639	13
36.5608	14
27.3352	15
27.2121	16
22.4148	17
13.9579	18
51.4141	OCH3

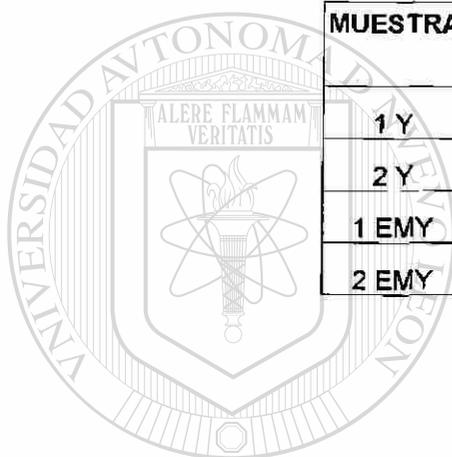
### III. 4. DETERMINACION DEL INDICE DE YODO

Los resultados obtenidos en la determinación de índice de yodo, antes y después de someter a calentamiento muestras tanto de ABs como de sus correspondientes ésteres metílicos, se muestran en la tabla No. 6.17. Durante estas pruebas se observó desprendimiento de bromo durante el calentamiento al llegar la temperatura a 200 °C.

**TABLA No. 6.17**

**RESULTADOS DE LA DETERMINACION DEL INDICE DE YODO**

MUESTRA	INDICE DE YODO INICIAL	INDICE DE YODO FINAL
1 Y	9	26
2 Y	7	25
1 EMY	11	47
2 EMY	13	46



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

## IV.- DISCUSION DE RESULTADOS

### IV. 1. ANALISIS MEDIANTE CG-EM

La detección de los 15 componentes bromados presentados aquí, se basó en el patrón de fragmentación de cada uno de estos, excepto en los casos del 9,10-dibromooctadecanoato y del 9,10,12,13-tetrabromoestearato de metilo, los cuales se identificaron por comparación con los EM de los estándares preparados.

Los compuestos monobromados presentan una señal a  $M + 2$  con casi la misma intensidad que el ion molecular  $M$ ; para el caso de un compuesto dibromado se presentan los iones  $M + 2$  y  $M + 4$ ; para el compuesto tribromado, los iones  $M + 2$ ,  $M + 4$  y  $M + 6$ ; en el compuesto tetrabromado,  $M + 2$ ,  $M + 4$ ,  $M + 6$  y  $M + 8$ . Sin embargo en el caso de compuestos bromados de alto peso molecular, todos estos picos son muy difíciles de detectar<sup>19</sup>. A pesar de esto, aumentando la sensibilidad del EM en esta región de iones de alto peso molecular se logró detectar alguno de éstos, como se muestra en las tablas No. 6.1 a 6.13, lo que se utilizó para la caracterización del componente bromado en el AB.

Para efectuar la interpretación, se tomó en cuenta el tiempo de retención del compuesto y algunas señales características de la fragmentación de compuestos bromados<sup>19</sup>, con esto se determinó el número de átomos de bromo y con base a las señales del EM con  $m/e$  en el intervalo de 291 a 295, se asignó el número de dobles enlaces del compuesto.

Así pues, dependiendo del número de átomos de bromo y de las señales en la región de 291 a 295, se cumple lo indicado en la tabla No. 6.18.

Cabe aclarar en la tabla No. 6.18 que la señal producida por la combinación que involucra 2 dobles enlaces podría también ser originada por 1 triple enlace.

La explicación de lo indicado en la tabla No. 6.18 se encuentra en los mecanismos de fragmentación mostrados en los esquemas 6.1 a 6.13 (estos esquemas se encuentran al final de este capítulo).

Se observó que en los tres tipos de ABs analizados se encuentran los mismos componentes bromados. La composición reportada en las tablas No. 6.1 a 6.13, se determinó con base al porcentaje de área relativa de cada componente.

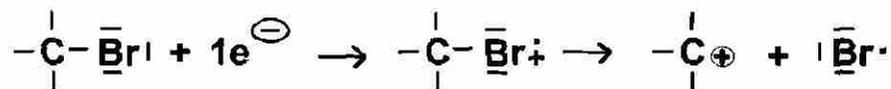
**TABLA No. 6.18**  
**CORRELACION DE NUMERO DE ATOMOS DE BROMO Y DOBLES**  
**ENLACES C - C CON IONES ENTRE 291 A 295**

ACIDOS GRASOS DE 18 C ESTER METILICO		ION PRINCIPAL EN LA REGION 291 - 295
# Br	# C = C	
1	2	293
1	1	295-294
2	2	291
2	1	293
2	0	295
3	1	291
4	0	291

Algo muy interesante que se encontró, fue que en el oleato y linoleato de metilo bromados se presentaron algunos de los compuestos identificados en los ABs, lo cual no ha sido reportado, como se mencionó en la sección de antecedentes de este capítulo, se ha reportado que a partir de la bromación del OM y LM sólo se obtienen el derivado 9,10-dibromooctadecanoato de metilo y el 9,10,12,13-tetrabromooctadecanoato de metilo, respectivamente; aunque en algunas referencias<sup>7,8</sup> si mencionan la posibilidad de otros componentes, esto no se comprobó.

Un propósito más ambicioso que se pretendió en este trabajo, fue el de estimar la posición más probable de los átomos de bromo y de los dobles enlaces C - C (o triples enlaces), en los compuestos bromados I a XV, con base únicamente al patrón de fragmentación de cada uno de estos. Los únicos compuestos en los que se sabe la posición exacta de los bromos son el IX y el XIV, que se identificaron con base a su tiempo de retención y EM, estos últimos coinciden con los de los componentes que se obtienen en mayor concentración a partir de la bromación del OM y LM y que corresponden al 9,10-DBEM y 9,10,12,13-tetrabromooctadecanoato de metilo.

Así, para los otros 13 componentes del AB, en la asignación de la posición de dobles enlaces y bromo se consideraron los siguientes posibilidades de fragmentación (a) rompimiento del enlace C - Br lo cual produce un carbocatión y un átomo de bromo:



y (b) rompimiento del enlace C - C adyacente al bromo como esta reportado<sup>19</sup>:



Considerando estas fragmentaciones se encontró que las estructuras más probables, para los compuestos detectados son las presentadas en las tablas No. 6.1 a 6.13.

La asignación de estructuras probables se basó en la consideración de que los átomo de bromo solo podían localizarse en 4 posiciones posibles en la cadena de éster metílico, como es de esperarse, de acuerdo a la posición de los dobles enlaces del OM y LM, esas posiciones obviamente son: los átomos de carbón 9, 10, 12 y 13.

Como se señala en los CG de los ésteres metílicos de los ABs analizados, los compuestos VI y VII fueron detectados en el mismo pico del cromatograma. Con el apoyo de la técnica de barrido del pico por EM, se determinó que en realidad dicho pico correspondía a dos compuestos cuyos EMs presentaban la señal característica de 291 (compuesto VI) y 293 (compuesto VII). Con base a la pequeña diferencia en tiempos de retención de los compuestos que poseen en su estructura 2 bromos y 2 dobles enlaces (III, IV y V), comparada con la del compuesto VI se supuso que este último compuesto debería presentar una estructura diferente pero que produjera la misma señal (291) por lo que se asignó a este compuesto un triple enlace además de los 2 bromos, estructura que se explica de acuerdo al patrón de fragmentación mostrado en el **esquema 6.6**.

Para confirmar la estructura del compuesto II, se preparó dicho compuesto mediante la deshidrobromación del 9,10-DBEM y como se puede observar al comparar los EMs de ambos compuestos, tanto el componente llamado compuesto II (presente en todos los ABs analizados y en el OMB) como el producto de la deshidrobromación del 9,10-DBEM, que esta reportado que es 9(10)-9-octadecenoato de metilo (el bromo puede estar en cualquiera de los 2 carbonos 9 ó 10, no se reporta la proporción en la que se obtienen estos 2 productos), son iguales, por lo tanto quedó confirmada la estructura del compuesto II.

La confirmación de la estructura del compuesto II que es un derivado bromo vinílico, apoya la propuesta de estructura para los otros compuestos que también presentan en su estructura bromos en posiciones vinílicas.

Se encontró que 3 de los componentes obtenidos entre los productos de la deshidrobromación del LMB corresponden a los compuestos III, IV y VI, estos productos no se encontraban originalmente en el LMB sometido a la reacción con hidróxido de potasio en metanol, pero sí en todos los ABs analizados; además en el CG del LMB sometido a deshidrobromación ya no aparecen los componentes identificados inicialmente, como son los compuestos: I, VII, VIII, IX, XI, XII, XIII y el TBEM. Lo anterior confirma el hecho de que al menos los componentes III, IV y VI presentes en los ABs son productos de deshidrobromación. En el capítulo VII se tratarán las reacciones y mecanismos involucrados.

Los resultados de las determinaciones de índice de yodo, muestran que el calentamiento a altas temperaturas de ABs o sus ésteres metílicos provocan su descomposición generando bromuro de hidrógeno y bromo y como consecuencia formando derivados bromados con mayor grado de insaturaciones, lo cual indica la posibilidad de que eso mismo ocurra cuando los ésteres metílicos son inyectados en la columna cromatográfica.

Lo aquí reportado muestra claramente que en los trabajos analíticos realizados anteriormente por la mayoría de los autores no fueron llevados a cabo con la profundidad con que se efectuó el presente estudio, ya que en ninguno de los reportes usados como referencia identifican en los ABs la presencia de 13 compuestos detectados como en la presente investigación.

#### IV. 2. ANALISIS POR CLAR

Con respecto al análisis por CLAR, debido a que el detector no es sensible a la concentración de los componentes detectados sino a la intensidad de su absorbancia en la región UV no necesariamente el pico de mayor intensidad es el correspondiente al componente en mayor concentración. Sin embargo, tomando en cuenta que la pureza tanto del OM como del LM es 99%, es probable por las diferencias relativamente marcadas en las intensidades de los picos, que exista una cierta correlación entre concentración e intensidad de los picos. Haciendo esta consideración a partir de los cromatogramas obtenidos en el CLAR Beckman se deduce lo indicado en la **tabla No. 6.14**.

Con respecto a los resultados obtenidos en el CLAR Beckman se observa lo siguiente:

(1) En el cromatograma del DBEM el componente con  $t_r$  3.48 min. (pico 17, **tabla No. 6.14**), presenta un espectro UV normalizado distinto al del componente con  $t_r$  3.95 (pico 19, **tabla No. 6.14**), el índice de correlación de los dos espectros UV es 0.869311. Lo anterior puede significar que no son de la misma familia de compuestos o que si son bromados uno presenta otro grupo funcional en su estructura.

(2) El pico que sale a  $t_r$  3.48 min. (pico 17, **tabla No. 6.14**), en el DBEM presenta el mismo espectro UV en tres diferentes puntos, los índices de correlación entre dichos 3 puntos son: 1,2 - 0.999626; 1,3 - 0.999771; 2,3 - 0.999676, lo cual indica que corresponden al mismo compuesto o que si son dos o más componentes estos deben ser isómeros. Los mismos resultados se obtienen para el TBEM.

(3) Los componentes que presentan  $t_r$  2.13 (pico 9, **tabla No. 6.14**), 3.09 (pico 14, **tabla No. 6.14**), y 3.48 min. (pico 17, **tabla No. 6.14**), en el HBEM, TBEM y DBEM respectivamente presentan espectros UV normalizados muy similares, los índices de correlación son: picos 9 y 14 - 0.997729; picos 9 y 17 - 0.994241; picos 14 y 17 - 0.999138, esto significa que pertenecen a la misma familia de compuestos, esto es, corresponden a derivados bromados saturados.

(4) La correlación entre los componentes del DBEM correspondientes a los picos 14 y 19 y los picos 16 del OM y 8 del LM es muy pobre como se muestra enseguida: picos 14 y 19 - 0.869311; picos 14 y 16 - 0.681154; picos 14 y 8 - 0.653948; picos 19 y 16 - 0.612328; picos 19 y 8 - 0.686835; picos 16 y 8 - 0.164965. Los datos anteriores muestran claramente que los compuestos comparados pertenecen a familias diferentes.

(5) El pico 19 que se presenta en las muestras de DBEM, TBEM y HBEM debe corresponder, en el caso de los 2 primeros, a un solo compuesto o a compuestos pertenecientes al mismo tipo de familia ya que todos poseen un espectro UV similar, el componente del HBEM presenta menos semejanza, lo cual podría indicar que es un isómero de los otros 2 componentes. Los valores obtenidos de índices de correlación son: pico 19 en DBEM y TBEM - 0.997586; pico 19 en DBEM y HBEM - 0.943019; pico 19 en TBEM y HBEM - 0.938263.

Algo interesante es determinar a que compuesto o tipo de compuesto corresponde el pico 19 de la **tabla No. 6.14**, no debe contener un bromo sin insaturaciones porque entonces su espectro UV no sería tan diferente a los de los picos 13, 14 y 17 correspondientes al DBEM, TBEM y HBEM respectivamente; tampoco es un componente que ya exista en OM o en el LM.

De acuerdo a los datos anteriores se puede deducir que en los derivados bromados del OM, LM y LNM (esta compuesto no fue inyectado en el CLAR) no presentan componentes diferentes a los esperados DBEM, TBEM y HBEM, si hubiera componentes con 3 átomos de bromo con o sin insaturaciones, o con 2 átomos de bromo con insaturaciones es de esperarse por la posición de los picos identificados, que estos deberían salir entre los picos 14 y 17 y ahí no se detectó ningún componente en las muestras bromadas (DBEM, TBEM y HBEM) o si acaso la combinación en un componente de 2 o 3 átomos de bromo y una o varias insaturaciones hiciera muy polar a dicho componente, no resulta factible que tuviera una polaridad mayor a la del HBEM.

La posibilidad de la existencia de un componente con un átomo de bromo y uno o varios dobles enlaces también se descarta ya que tomando en cuenta los  $t_r$  del DBEM (3.48 min.) y OM (3.29 min.), 2 bromos sin insaturaciones (DBEM) hace que el componente sea más retenido en la fase estacionaria que un compuesto con un doble enlace (OM). Puesto que no aparecen picos en DBEM, TBEM y HBEM entre los  $t_r$  3.48 min. y 3.29 min. es una prueba de la ausencia de este tipo de productos monobromo insaturados.

#### IV. 3. ANALISIS POR RMN

En el caso del LMB es evidente a partir de la información que revelan sus correspondientes espectros de RMN que no contiene enlaces dobles C - C, ni hidrógenos vinílicos, lo mismo sucede para el oleato de metilo que aunque no se presenta entre las figuras mostradas presenta las mismas características que el linoleato de metilo bromado. Los espectros de RMN  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  del OMB y LMB coinciden con los reportados por Umarov y Gusakova<sup>13</sup> y Tyshchenko y colaboradores<sup>14</sup>.

A diferencia de lo anterior, en el caso tanto de los ABs como de los ésteres metílicos de los mismos, sí se presentan señales en los espectros de RMN correspondientes a dobles enlaces C - C (ppm - 120 - 140) y a hidrógenos vinílicos (5.2 - 5.8 ppm) que podrían deberse a los componentes detectados por CG-EM.

Al comparar los espectros RMN  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  de las muestras de un AB (3 RM) y sus correspondientes ésteres metílicos (4 RM), se confirma que el método empleado de transesterificación no afecta los grupos funcionales presentes en el AB original. La única diferencia en ambos espectros como es de esperarse, es la presencia del grupo metoxi en los ésteres metílicos en el espectro RMN  $^1\text{H}$ , los hidrógenos del grupo metoxi proporcionan la señal a 3.6 ppm y en el de  $^{13}\text{C}$  el C de grupo metoxi provoca la señal alrededor de 51 ppm.

## V.- CONCLUSIONES

Mediante el estudio por CG-EM se encontró que en los ésteres metílicos de ácidos grasos de 18 carbonos se puede determinar fácilmente el número de insaturaciones (dobles o triples enlaces C - C) y el número de átomos de bromo, dependiendo de los tiempos de retención y de la señal ( $\epsilon/m$ ) en la región entre 291 a 295.

Se detectaron 15 componentes bromados en los ésteres metílicos derivados de tres tipos diferentes de AB. Con base al patrón de fragmentación se asignaron las estructuras más probables a dichos compuestos, los nombres de los compuestos 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), 12,13-dibromo-9-octadecenoato de metilo (VI), 9,10-dibromo-11-octadecenoato de metilo (VII), trans-9,10-dibromo-12-octadecenoato de metilo (VIII), cis-9,10-dibromo-12-octadecenoato de metilo (IX), 9,10-dibromooctadecanoato de metilo (X), 9,10,12-tribromo-12-octadecenoato de metilo (XI), trans-9,10,12-tribromo-13-octadecenoato de metilo (XII), cis-9,10,12-tribromo-12-octadecenoato de metilo (XIII), 9,10,12,13-tetrabromooctadecanoato de metilo (XIV) y 10-bromo-8,12-octadecadienoato de metilo (XV).

Se detectó mediante CG-EM en el OMB el compuesto II y el 9,10-DBEM (X); por otra parte en el LMB se detectaron los compuestos, I, VII, VIII, IX, XI, XII, XIII y el 9,10,12,13-TBEM.

Mediante los estándares preparados de 9,10-DBEM, 9,10,12,13-TBEM y 9(10)-bromo-9-octadecenoato de metilo se confirmó la identificación de los compuestos II, X y XIV, al coincidir los EMs de estos estándares con aquellos obtenidos para los componentes de los ABs.

Se encontró que los componentes III, IV y VI que solo se habían detectado en los ABs son productos de deshidrohalogenación del 9,10,12,13-TBEM; este compuesto no se encontró entre los componentes de la mezcla de deshidrobromación.

Mediante el estudio de CLAR del OMB y LMB, no se encontraron evidencias de otros componentes bromados además de los esperados 9,10-DBEM y 9,10,12,13-TBEM. Esos mismos resultados se obtuvieron al analizar muestras de ABs. Sin embargo, al menos en el caso del pico del OMB del AB de maíz analizado, el tiempo de retención y los espectros de UV en diferentes puntos del pico no son idénticos, lo que quiere decir que es posible que bajo las condiciones empleadas de trabajo algunos componentes bromados presenten similares tiempos de retención. Mediante el CLAR Beckman se detectan componentes de baja absorbancia en el UV o baja concentración que podrían corresponder a

los derivados bromados detectados por CG, sin embargo, se requiere de un estudio más profundo mediante el cual se logre separar dichos componentes menores para identificarlos por algún método instrumental.

Se determinó que en los OM y LM bromados no hay componentes que presenten dobles enlaces C - C que sean detectados por RMN  $^{13}\text{C}$  y  $^1\text{H}$ .

Los espectros de RMN de los ABs y de sus correspondientes ésteres metílicos revelan la presencia de dobles enlaces C - C y de hidrógenos vinílicos, esto indica que los ABs si contienen los compuestos detectados por CG-EM. El contenido inicial de los componentes bromados debe ser significativo si se considera la cantidad de bromuro de hidrógeno que se desprende durante la reacción de bromación (ver capítulo II).

La conclusión general del estudio realizado en esta etapa es que los componentes bromados del OMB y del LMB detectados en CG-EM son productos de descomposición durante su paso a través de la columna. Los componentes de los ABs detectados por CG-EM se encuentran presentes desde que se prepara el AB y además, de acuerdo a los datos obtenidos para el OMB y LMB, cierta proporción de dichos componentes se generan a través del paso por la columna del CG de los ésteres metílicos.

Con base a la identificación de los componentes bromados principales de los ABs, apoyada con la identificación de los productos de deshidrobromación del OMB y del LMB, se determinó que la reacción competitiva de la adición de bromo a triglicéridos es la deshidrohalogenación y no la sustitución.

Por lo tanto, el bromuro de hidrógeno que se desprende de la reacción proviene de reacciones de deshidrohalogenación, las cuales generan dobles enlaces C - C que son los que aparecen en los espectros de RMN de las muestras analizadas de ABs y sus ésteres metílicos.

TABLA No. 6.1

## RESULTADOS DE CG-EM DEL COMPUESTO I

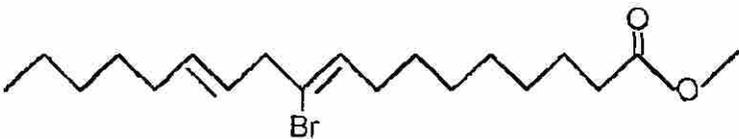
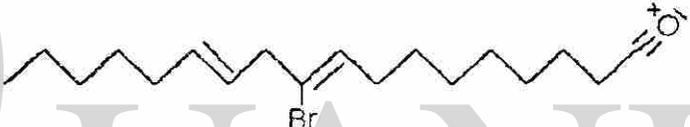
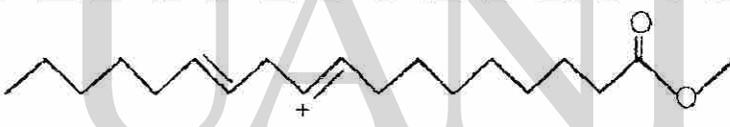
COMPUESTO I: MONOBROMOOCTADECADIENOATO DE METILO		
TIEMPO DE RETENCION: 27.9 MIN		
% COMPOSICION: 0.9-2.02 EN ABM, 0.6 EN ABS, 3.2 EN ABA, 0.3 EN LMB		
ESTRUCTURA POSIBLE: 		
m/e	% ABUNDANCIA EN ABM	POSIBLE ION O ION RADICAL
343	0	
341	1.3	
293	31.3	
261	13.5	
265	0.7	
263	0.3	
264	3.0	
262	2.7	
201	3.9	
199	3.9	

TABLA No. 6.2  
 RESULTADOS DE CG-EM DEL COMPUESTO II

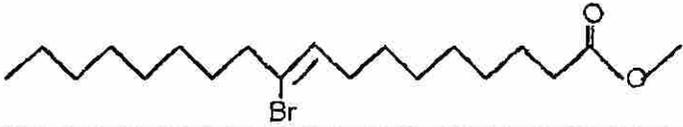
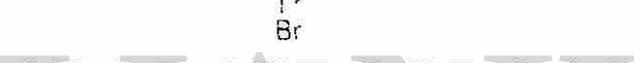
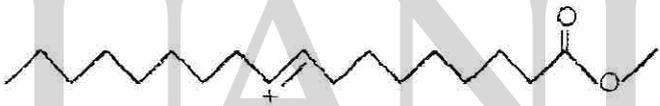
COMPUESTO II: MONOBROMO OCTADECENOATO DE METILO				
TIEMPO DE RETENCION: 28.1 MIN				
% COMPOSICION ( ESTERES METILICOS): 8.3-13.5 EN ABM, 19.2 EN ABS, 11.2 EN ABA, 0.13 EN OMB				
ESTRUCTURA POSIBLE:				
				
m/e	% ABUNDANCIA			POSIBLE ION O ION RADICAL
	ABM	ABS	ABA	
345	1.5	0.9	0.7	
343	1.5	0.9	0.7	
295	27.1	23.6	20.7	
294	23.9	19.4	17.6	
263	65.8	58.6	54.0	
264	13.2	11.1	9.8	
262	3.9	5.9	5.4	
203	1.4	1.5	1.6	
201	1.0	0.9	0.8	

TABLA 6.3

RESULTADOS DE CG-EM DEL COMPUESTO III

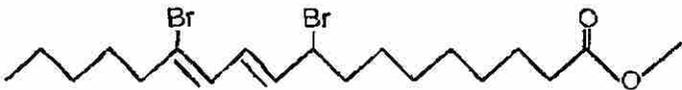
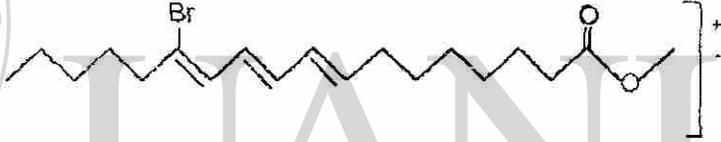
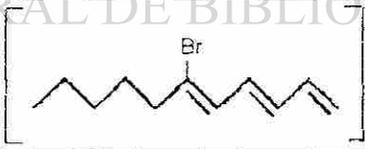
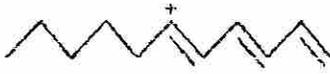
COMPUESTO III: DIBROMOOCTADECADIENOATO DE METILO			
TIEMPO DE RETENCION: 32.4			
% COMPOSICION (ESTERES METILICOS): 0.60 - 1.2 EN ABM, 0.7 EN ABS, 0.8 EN ABA			
ESTRUCTURA POSIBLE:			
m/e	% ABUNDANCIA		POSIBLE ION O ION RADICAL
	BCO	BSO	
372	5.6	7.8	
370	5.6	7.2	
316	7.3	9.8	
314	8.1	10.0	
291	87.0	86.6	
230	17.8	28.9	
228	19.5	29.6	
149	54.8	66.4	

TABLA No. 6.4

## RESULTADOS DE CG-EM DEL COMPUESTO IV

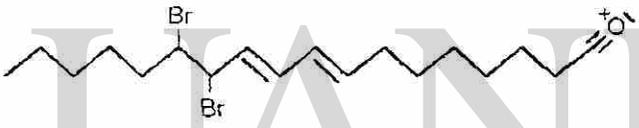
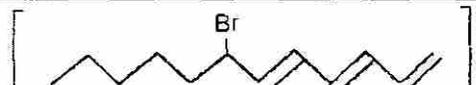
COMPUESTO IV: DIBROMOOCTADECADIENOATO DE METILO			
TIEMPO DE RETENCION: 32.6			
% COMPOSICION (ESTERES METILICOS): 0.86 - 4.2 EN ABM, 1.3 EN ABS, 3.5 EN ABA			
ESTRUCTURA POSIBLE:			
			
m/e	% ABUNDANCIA		POSIBLE ION O ION RADICAL
	ABM	ABS	
454	0	0.6	
452	0	1.3	
450	0	0.3	
423	0.4	0.6	
421	0.8	1.2	
419	0	0.7	
372	8.9	6.4	
370	8.1	6.3	
316	17.7	13.2	
314	19.4	13.4	
291	71.7	53.3	
244	22.6	20.2	
242	27.4	22.1	
235	46.8	3.8	
163	54.8	47.9	

TABLA No. 6.5  
RESULTADOS DE CG-EM DEL COMPUESTO V

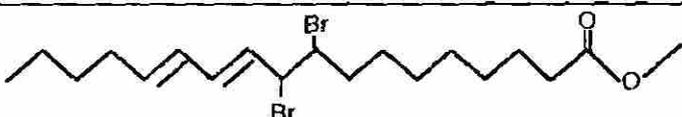
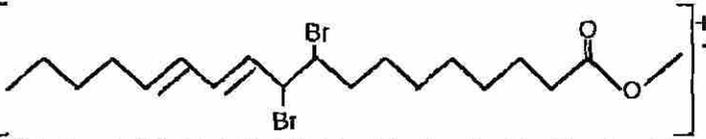
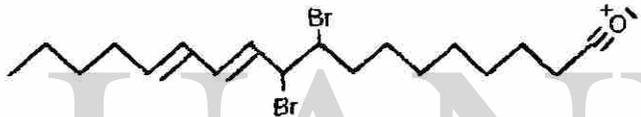
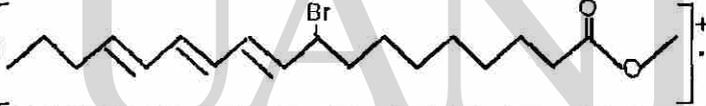
COMPUESTO V: DIBROMOOCTADECADIENOATO DE METILO				
TIEMPO DE RETENCION: 32.7 MIN				
% COMPOSICION (ESTERES METILICOS): 0.8 - 4.0 EN ABM, 8.2 EN ABS, 5.3 EN ABA				
ESTRUCTURA POSIBLE:				
				
m/e	% ABUNDANCIA			POSIBLE ION O ION RADICAL
	ABM	ABS	ABA	
452	1.0	1.0	0.4	
423	1.1	0.9	0.7	
421	1.6	2.3	2.0	
419	1.1	0.9	0.7	
372	8.1	9.5	7.5	
370	4.0	8.9	7.5	
330	11.3	8.9	6.7	
328	11.3	9.2	5.9	
291	85.5	91.1	72.1	
228	29.2	23.9	17.8	
230	30.8	23.9	18.2	
249	30.6	20.7	21.4	
149	100	80.7	68.2	

TABLA No. 6.6

## RESULTADOS DE CG-EM DEL COMPUESTO VI

COMPUESTO VI: DIBROMOOCTADECINOATO DE METILO		
TIEMPO DE RETENCION: 33.1 MIN		
ESTE COMPUESTO TIENE EL MISMO TIEMPO DE RETENCION DEL COMPUESTO VII		
% COMPOSICION (ESTERES METILICOS DE COMPUESTOS VI Y VII): 1.8 - 4.6 EN ABM, 6.6 EN ABS, 5.6 EN ABA		
ESTRUCTURA POSIBLE:		
		
m/e	% ABUNDANCIA	POSIBLE ION O ION RADICAL
	ABM	
373	4.7	
371	3.8	
291	45.6	
177	8.8	
175	7.6	
259	7.6	

TABLA No. 6.7

## RESULTADOS DE CG-EM DEL COMPUESTO VII

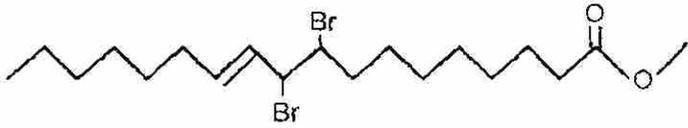
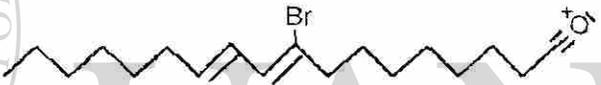
COMPUESTO VII: DIBROMOOCTADECENOATO DE MÉTILO			
TIEMPO DE RETENCIÓN: 33.5 MIN			
ESTE COMPUESTO TIENE EL MISMO TIEMPO DE RETENCIÓN QUE EL COMPUESTO VI			
% COMPOSICIÓN (ESTERES METÍLICOS): 1.8 - 4.6 EN ABM, 6.6 EN ABS, 5.6 EN ABA, 2.2 EN LMB			
ESTRUCTURA POSIBLE:			
			
m/e	% ABUNDANCIA		POSIBLE IÓN O IÓN RADICAL
	ABM	LMB	
343	0	1.3	
341	0	2.0	
293	49.1	70.4	
251	0	0.5	
249	0	0	
217	1.7	2.0	
215	0.6	1.0	
205	3.5	3.7	
203	0.6	1.0	

TABLA No. 6.8

## RESULTADOS DE CG-EM DE LOS COMPUESTO VIII Y IX

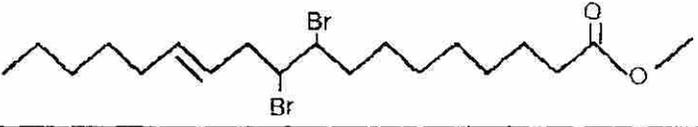
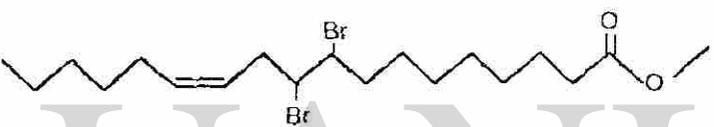
COMPUESTO VIII: DIBROMOOCTADECENOATO DE METILO								
TIEMPO DE RETENCION: 33.9 MIN								
% COMPOSICION (ESTERES METILICOS): 1.2 - 4.2 EN ABM, 4.0 EN ABS, 4.0 EN ABA, 2.7 EN LMB								
COMPUESTO IX: DIBROMOOCTADECENOATO DE METILO								
TIEMPO DE RETENCION: 34.1 MIN								
% COMPOSICION (ESTERES METILICOS): 1.1 - 4.0 EN ABM, 2.3 EN ABS, 4.2 EN ABA, 2.0 EN LMB								
ESTRUCTURA POSIBLE: COMPUESTO VIII								
ESTRUCTURA POSIBLE: COMPUESTO IX								
% ABUNDANCIA								
m/e	COMPUESTO VIII				COMPUESTO IX			
	ABM	ABS	ABA	LMB	ABM	ABS	ABA	LMB
343	1.3	0.7	1.0	0.7	1.8	0.7	1.6	1.6
341	1.6	1.2	1.3	1.0	1.8	0.7	1.6	1.6
293	95.1	96.4	85.8	87.9	83.9	81.2	80.3	92.8
251	2.0	1.8	2.0	1.6	1.6	1.4	1.3	0
249	1.3	0.7	1.3	0	1.6	1.3	1.0	0
205	5.2	4.3	4.3	4.3	4.9	4.5	4.1	3.9
203	2.6	2.0	1.3	1.2	5.6	4.2	0.7	0.7
219	2.0	2.0	1.3	1.4	2.1	2.0	2.0	1.9
217	1.6	0.9	0.7	0.7	1.2	1.3	0.9	1.1

TABLA No. 6.9

## RESULTADOS DE CG-EM DEL COMPUESTO X

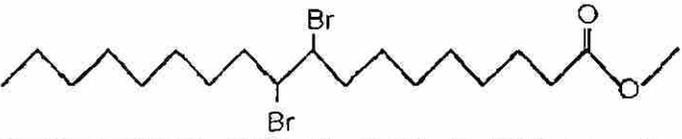
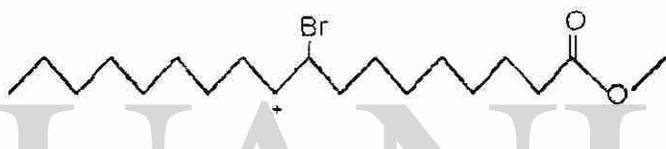
COMPUESTO X: 9,10-DIBROMOOCTADECANOATO					
TIEMPO DE RETENCION: 34.51 MIN					
% COMPOSICION (ESTERES METILICOS): 8.3 EN ABM, 7.3 EN ABS, 7.3 EN ABA, 91.4 EN OMB					
ESTRUCTURA					
m/e	% ABUNDANCIA				ION O ION RADICAL POSIBLE
	ABM	ABS	ABA	OMB	
377	6.0	5.4	2.3	2.2	
375	5.4	5.3	2.4	2.2	
345	4.4	3.9	1.8	2.5	
343	4.8	9.1	1.8	2.5	
295	41.1	43.0	22.0	25.9	
263	87.1	92.1	47.2	62.2	
219	2.3	2.3	2.6	2.6	
217	1.6	1.3	1.3	2.0	
207	5.7	5.8	9.8	4.5	
205	1.4	1.3	1.5	2.0	

TABLA No. 6.10

## RESULTADOS DE CG-EM DEL COMPUESTO XI

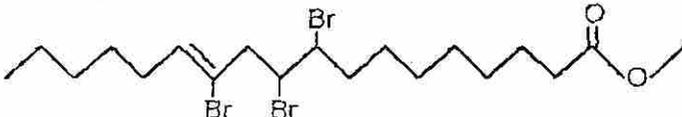
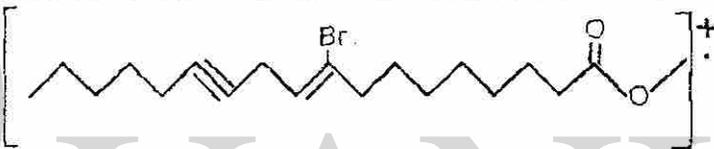
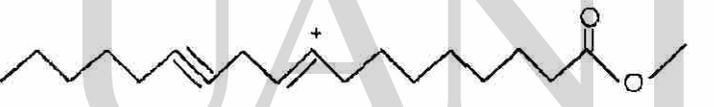
COMPUESTO XI: TRIBROMOOCTADECENOATO DE METILO			
TIEMPO DE RETENCION: 37.3 MIN			
% COMPOSICION (ESTERES METILICOS): 32 - 46 EN ABM, 1.9 EN ABS, 1.6 EN ABA, 11.7 - 12.9 EN LMB			
ESTRUCTURA POSIBLE:			
			
m/e	% ABUNDANCIA		POSIBLE ION O ION RADICAL
	ABM	LMB	
372	0.3	4.8	
370	0.7	1.1	
291	100	100	
259	12.8	13.3	
191	6.5	2.6	
189	6.5	4.6	

TABLA No. 6.11

## RESULTADOS DE CG-EM DE LOS COMPUESTO XII Y XIII

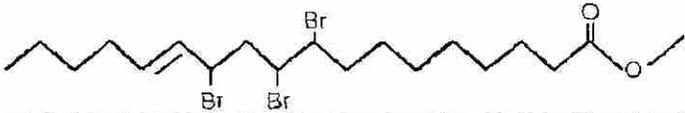
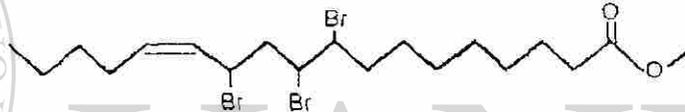
COMPUESTO XII: TRIBROMOOCTADECENOATO DE METILO								
TIEMPO DE RETENCION: 37.8 MIN								
% COMPOSICION (ESTERES METILICOS): 0.8 EN ABM, 0.7 EN ABS, 1.5 EN ABA, 2.7 EN LMB								
COMPUESTO XIII: TRIBROMOOCTADECENOATO DE METILO								
TIEMPO DE RETENCION: 37.9 MIN								
% COMPOSICION (ESTERES METILICOS): 0.8 EN ABM, 1.4 EN ABS, 1.3 EN ABA, 2.6 EN LMB								
ESTRUCTURA POSIBLE:								
COMPUESTO XII								
ESTRUCTURA POSIBLE:								
COMPUESTO XIII								
O ALGUN OTRO DIASTEREISOMERO DE XII								
% ABUNDANCIA								
m/e	COMPUESTO XII				COMPUESTO XIII			
	ABM	ABS	ABA	LMB	ABM	ABS	ABA	LMB
373	1.3	0.7	1.0	0.7	1.9	0.7	1.6	1.6
371	1.3	0.7	1.0	0.7	1.8	0.7	1.6	1.6
372	1.3	0.7	1.3	0	1.8	0.7	1.6	2.6
370	1.0	0.5	1.0	1.0	1.6	0.5	0.9	0
341	0.3	0.5	0.3	0.7	0.2	0.5	0.3	0
339	0.3	0.5	0.3	2.6	0.2	0.5	0.3	0
291	100	100	100	100	100	100	100	100
259	14.5	15.2	15.3	15.6	14.8	15.1	15.3	13.7
177	10.5	5.7	10.4	6.2	7.4	5.9	7.8	7.4
175	11.3	5.7	11.1	8.5	13.7	9.4	13.0	10.4

TABLA No. 6.12

## RESULTADOS DE CG-EM DEL COMPUESTO XIV

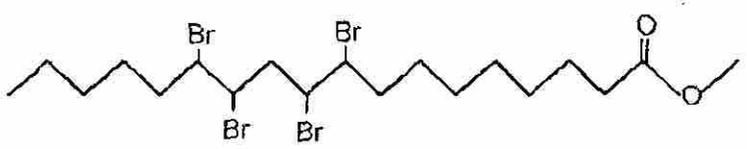
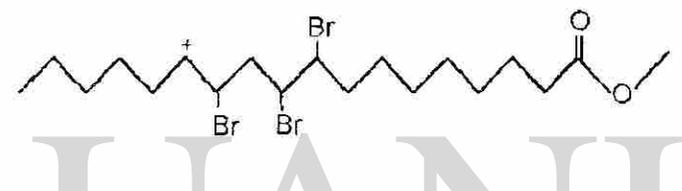
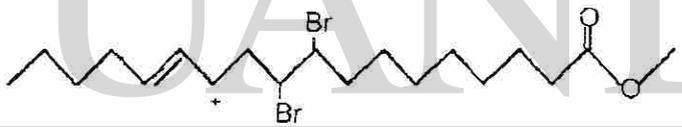
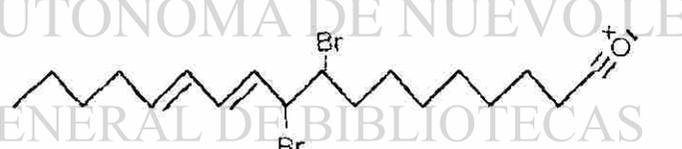
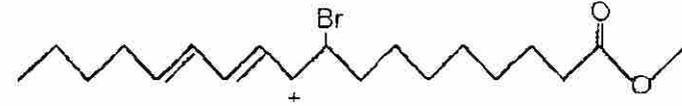
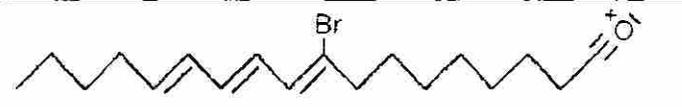
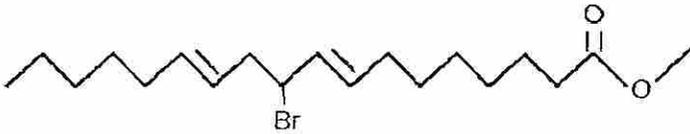
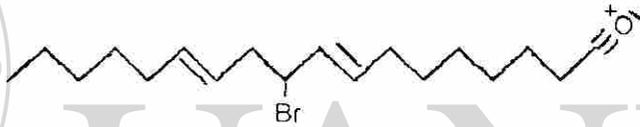
COMPUESTO XIV: 9,10,12,13-TETRABROMOCTADECANOATO DE METILO				
TIEMPO DE RETENCIÓN: 42.7 MIN				
% COMPOSICIÓN (ESTERES METÍLICOS): 1.1 - 4.2 EN ABM, 9.0 EN ABS, 10.8 EN ABA, 80.0 EN LMB				
ESTRUCTURA: 				
m/e	% ABUNDANCIA			POSIBLE IÓN O IÓN RADICAL
	ABM	ABS	LMB	
537	0	0	0.1	
535	0	0	0.6	
533	0	0	0.6	
531	0	0	0.1	
455	0	0	0.7	
453	0	0.7	1.3	
451	0	0	0.6	
423	0	0.3	0.7	
421	0	0.3	1.3	
419	0	0	0.7	
373	2.4	1.3	2.6	
371	4.7	2.7	2.6	
341	0	2.4	2.3	
339	0	2.3	2.3	
291	100	100	100	

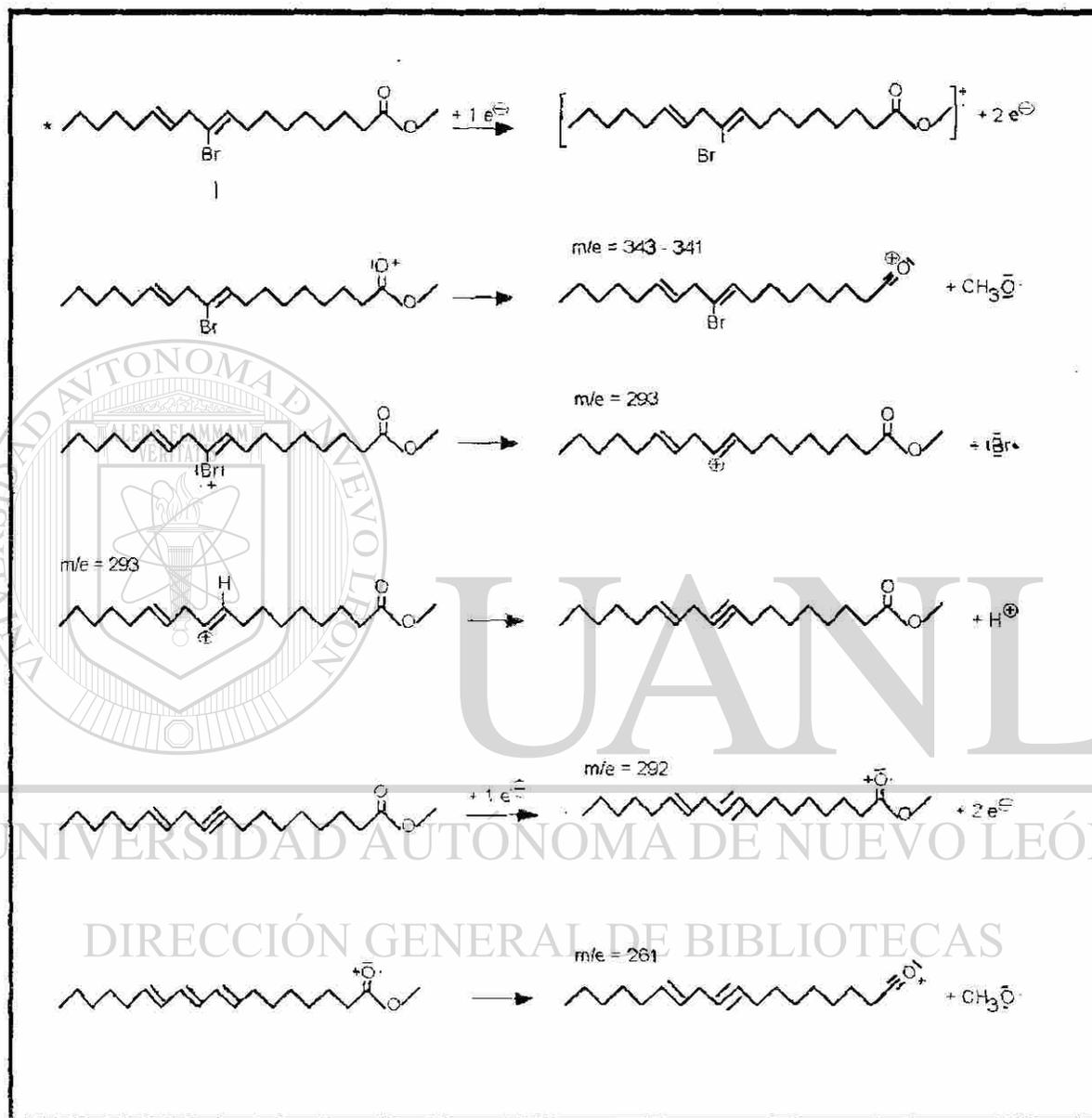
TABLA No. 6.13

## RESULTADOS DE CG-EM DEL COMPUESTO XV

COMPUESTO XV: MONOBROMOOCTADECADIENOATO DE METILO		
TIEMPO DE RETENCION: 27.8 MIN		
% COMPOSICION (ESTERES METILICOS): 0.4 - 1.6 EN ABM, 3.9 EN ABS, 1.9 EN ABA, 0.1 EN LMB		
ESTRUCTURA POSIBLE:		
		
m/e	% ABUNDANCIA	POSIBLE ION O ION RADICAL
	ABS	
343	1.4	
341	1.4	
293	67.6	
261	26.2	
201	4.8	
199	9.1	

## ESQUEMA 6.1

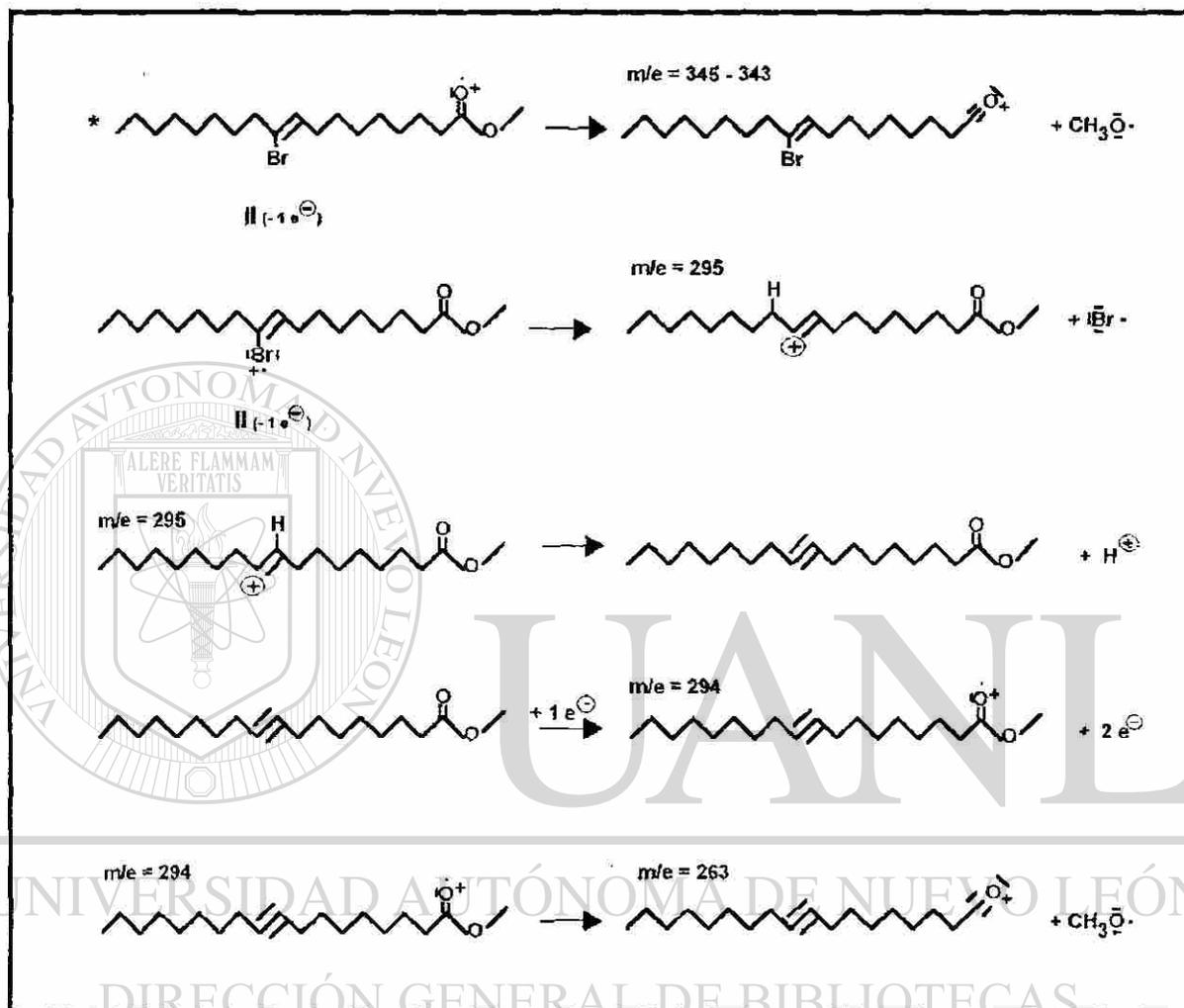
MECANISMO DE FRAGMENTACION PROPUESTO PARA EL COMPUESTO I



\* ESTA ESTRUCTURA MUESTRA LA POSICION MAS PROBABLE DEL ATOMO DE BROMO Y DE LOS DOBLES ENLACES C - C

## ESQUEMA 6.2

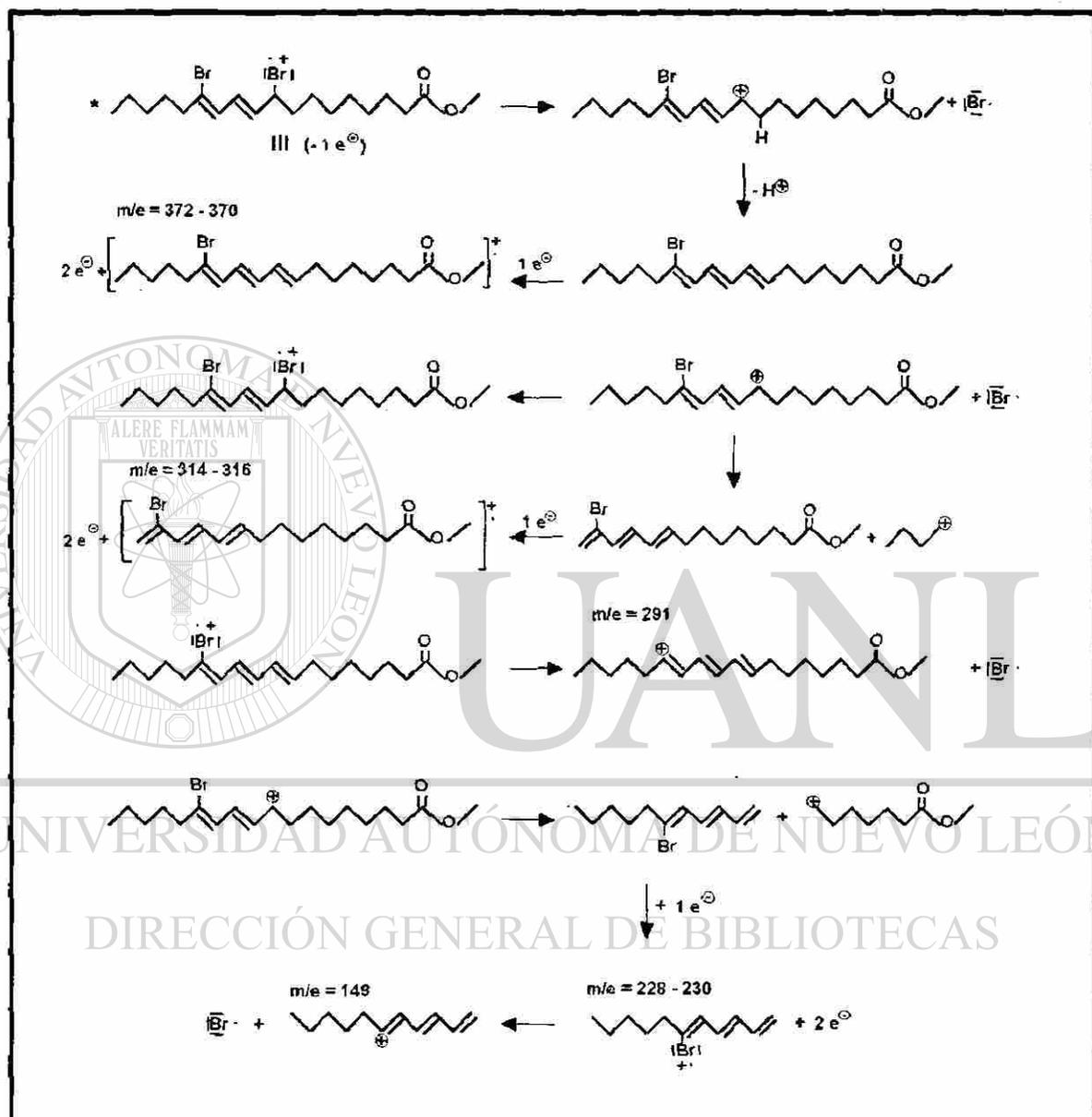
## MECANISMO DE FRAGMENTACION PROPUESTO PARA EL COMPUESTO II



\* ESTA ESTRUCTURA MUESTRA LA POSICION MAS PROBABLE DEL ATOMO DE BROMO Y DEL DOBLE ENLACE C - C

## ESQUEMA 6.3

MECANISMO DE FRAGMENTACION PROPUESTO PARA EL COMPUESTO III

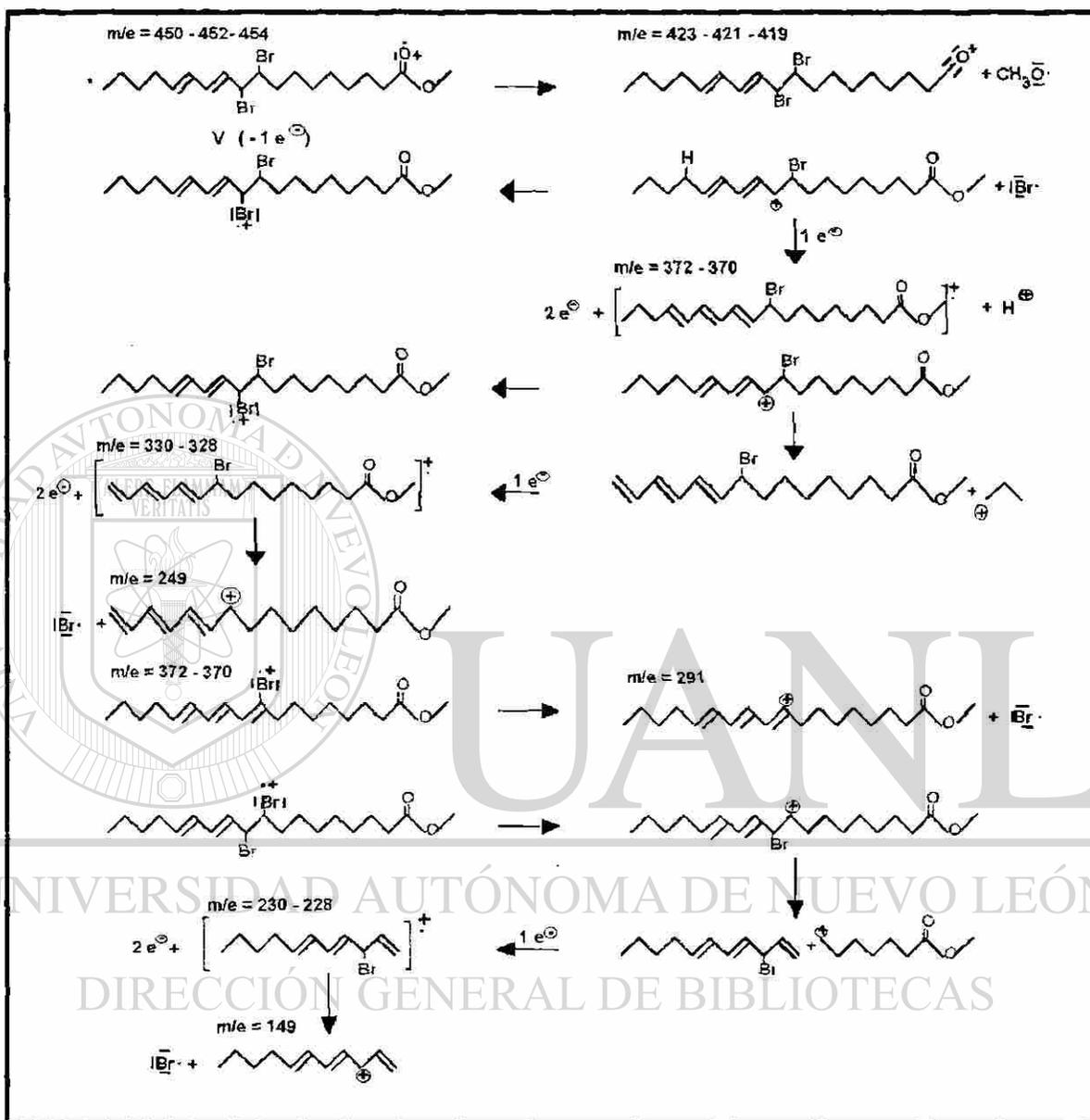


\*ESTA ESTRUCTURA MUESTRA LA POSICION MAS PROBABLE DE LOS ATOMOS DE BROMO Y DE LOS DOBLES ENLACES C - C.



## ESQUEMA 6.5

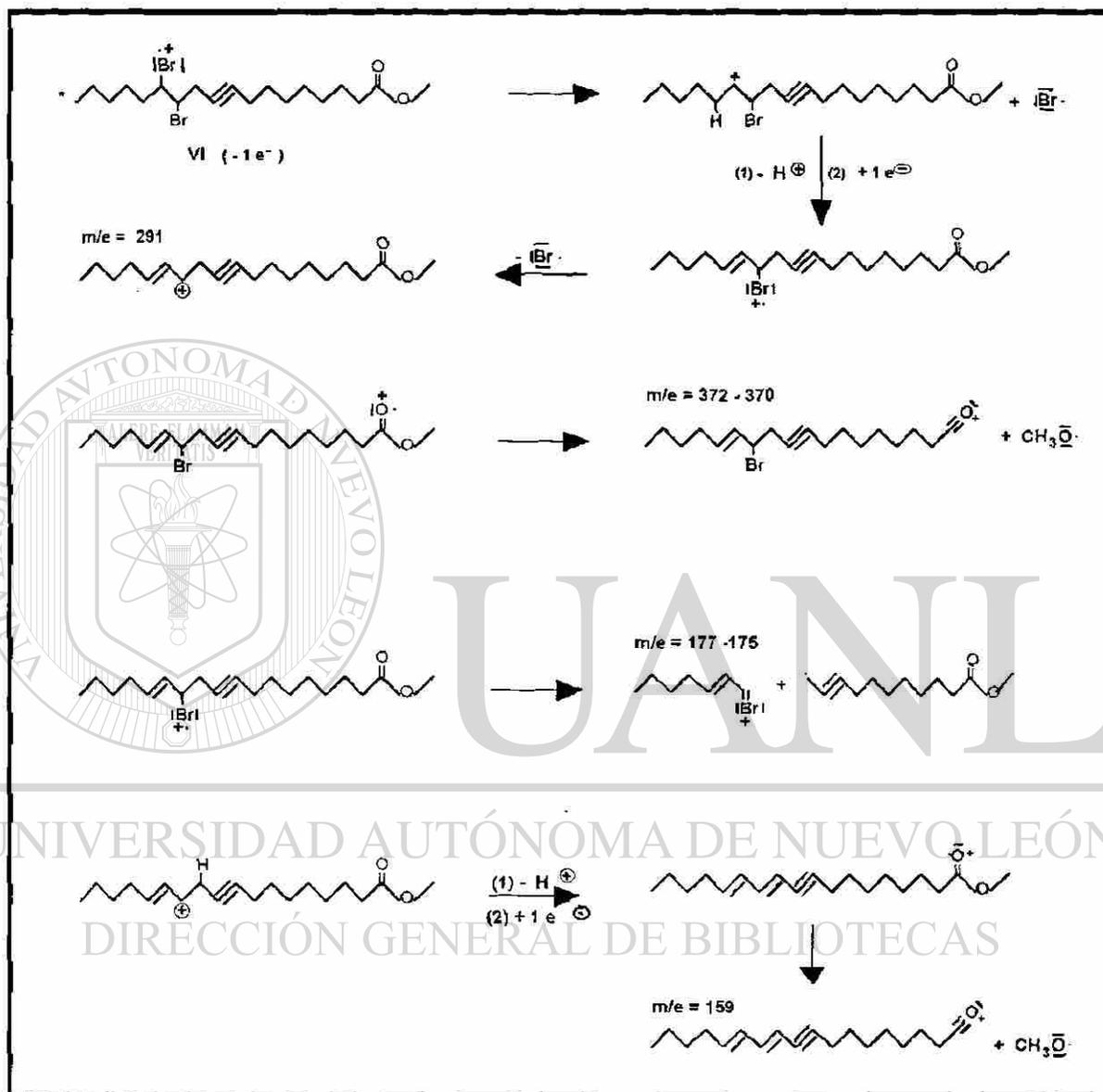
MECANISMO DE FRAGMENTACION PROPUESTO PARA EL COMPUESTO V



\* ESTA ESTRUCTURA MUESTRA LA POSICION MAS PROBABLE DE LOS ATOMOS DE BROMO Y DE LOS DOBLES ENLACES C - C

## ESQUEMA 6.6

MECANISMO DE FRAGMENTACION PROPUESTO PARA EL COMPUESTO VI

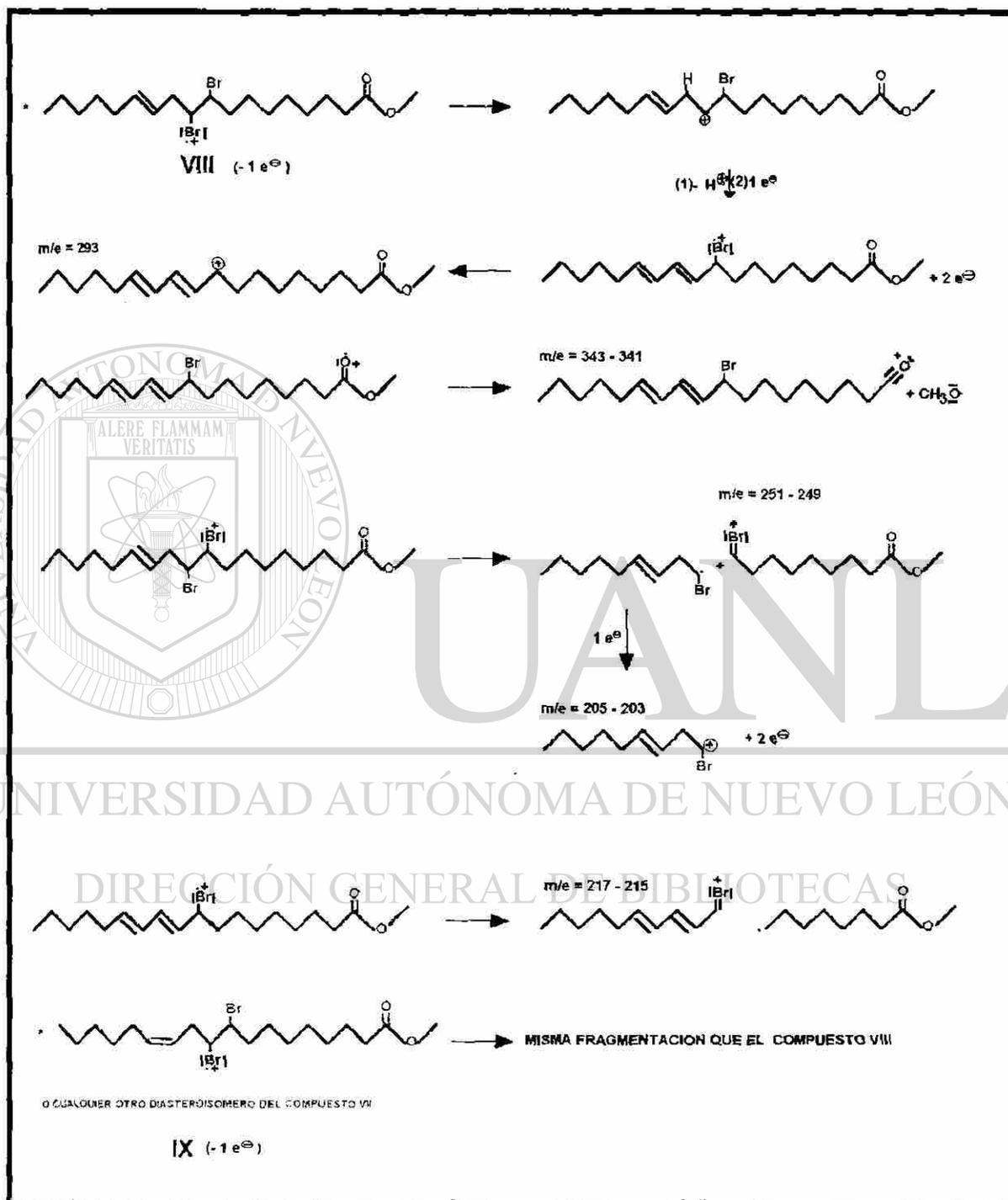


\*ESTA ESTRUCTURA MUESTRA LA POSICION MAS PROBABLE DE LOS ATOMOS DE BROMO Y DEL TRIPLE ENLACE C - C



## ESQUEMA 6.8

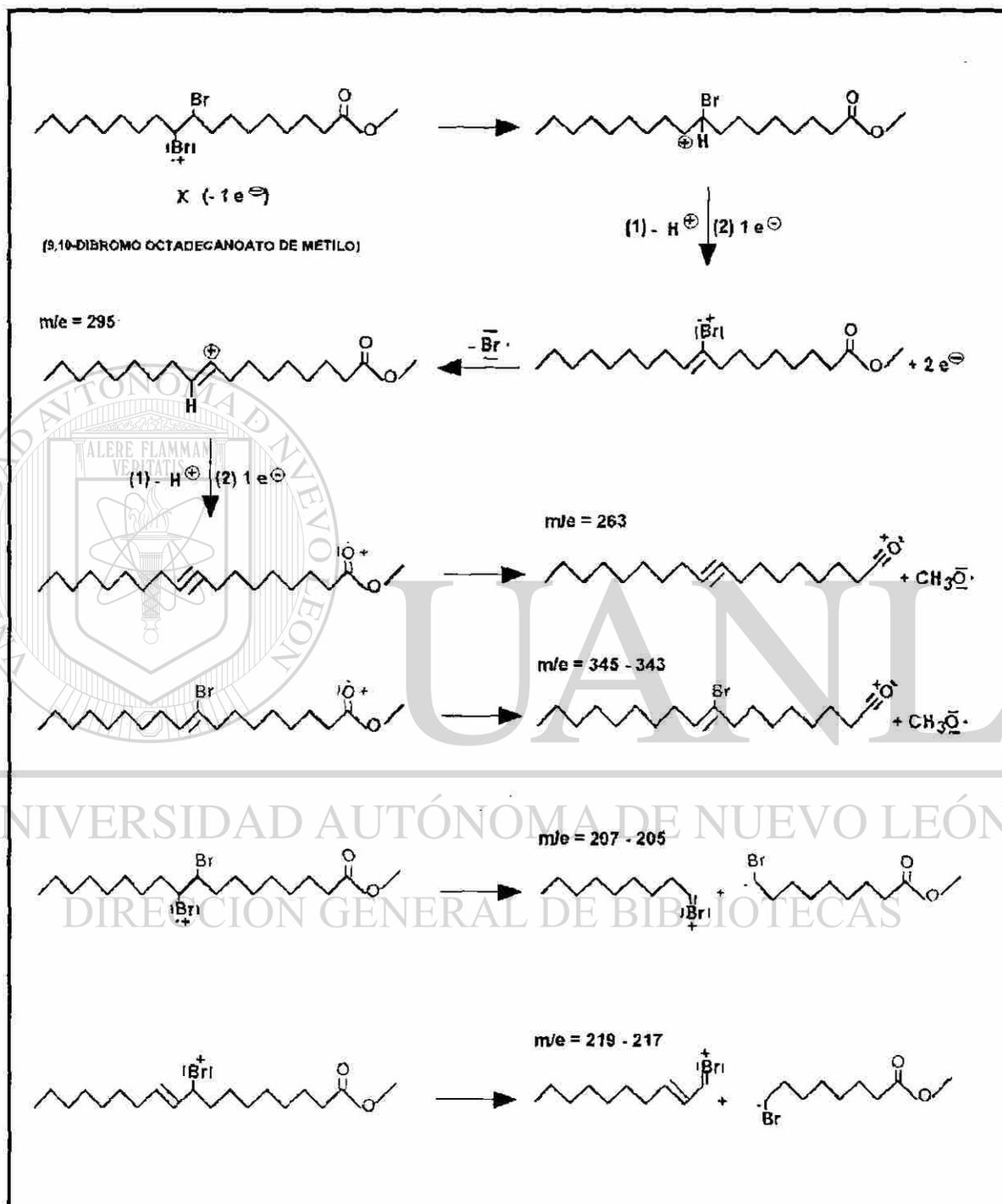
MECANISMO DE FRAGMENTACION PROPUESTO PARA LOS COMPUESTOS VIII Y IX



\* ESTA ESTRUCTURA MUESTRA LA POSICION MAS PROBABLE DE LOS ATOMOS DE BROMO Y DEL DOBLE ENLACE C-C

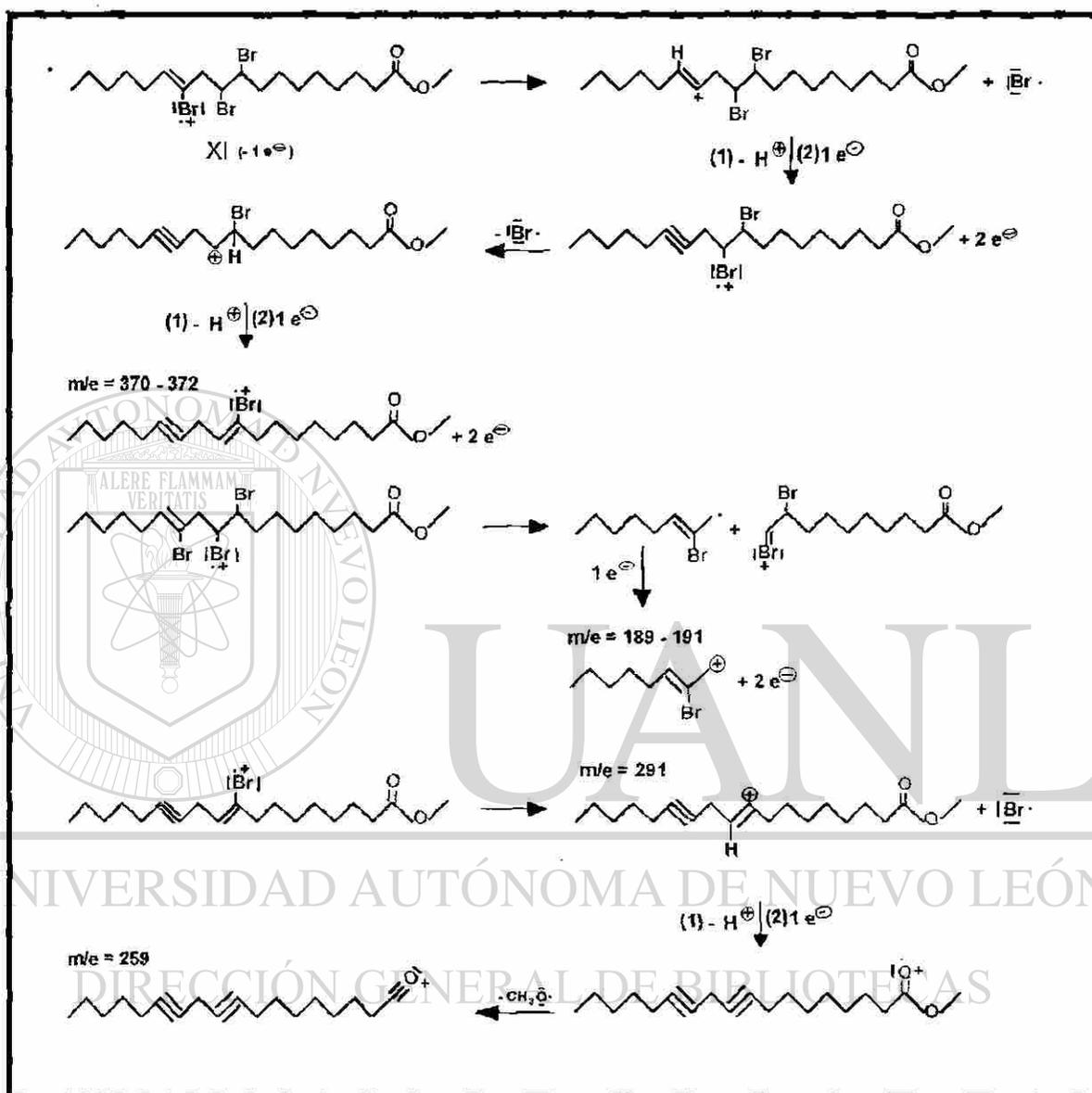
## ESQUEMA 6.9

MECANISMO DE FRAGMENTACION PROPUESTO PARA EL COMPUESTO X



## ESQUEMA 6.10

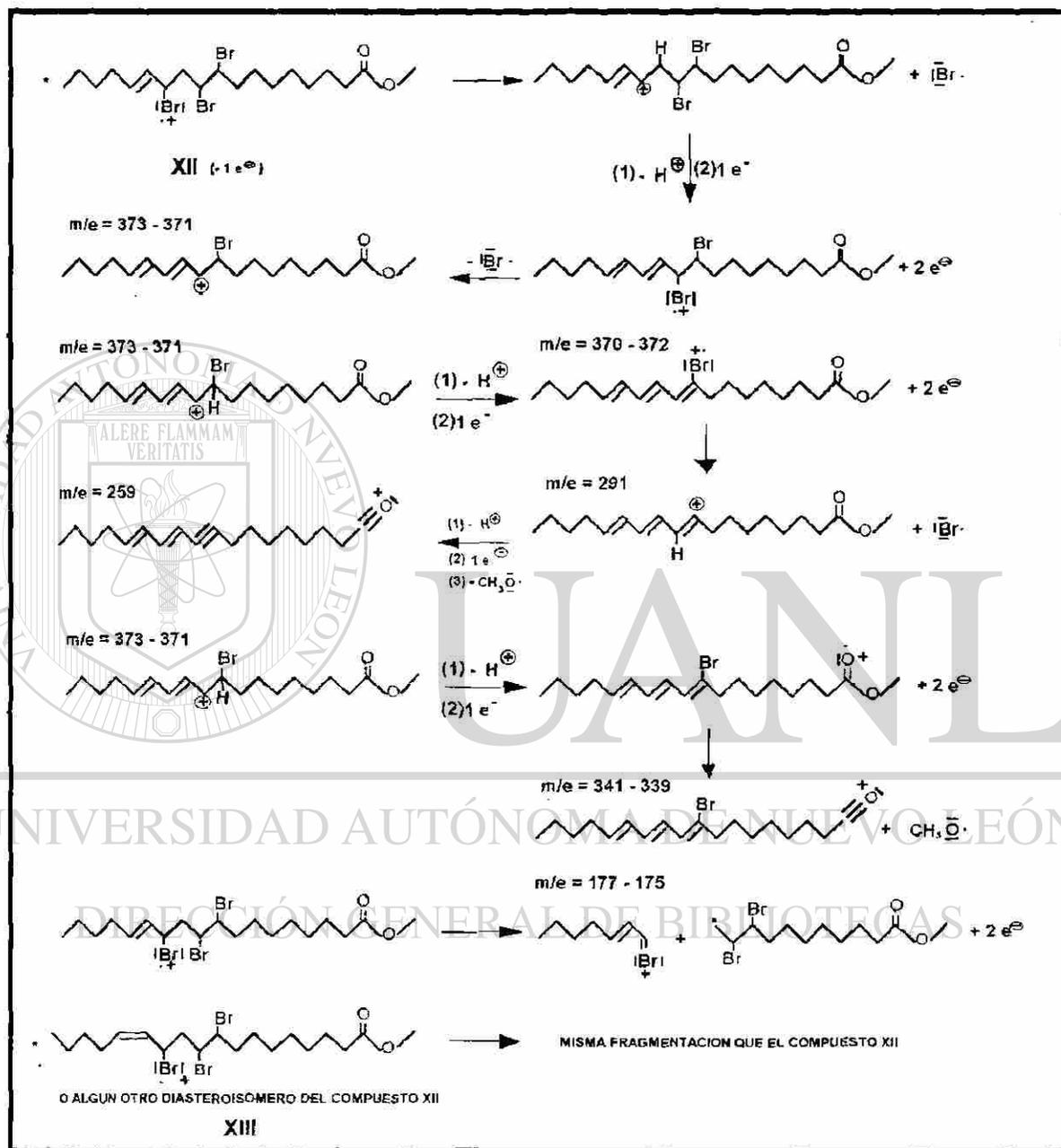
MECANISMO DE FRAGMENTACION PROPUESTO PARA EL COMPUESTO XI



\*ESTA ESTRUCTURA MUESTRA LA POSICION MAS PROBABLE DE LOS ATOMOS DE BROMO Y DEL DOBLE ENLACE C-C

## ESQUEMA 6.11

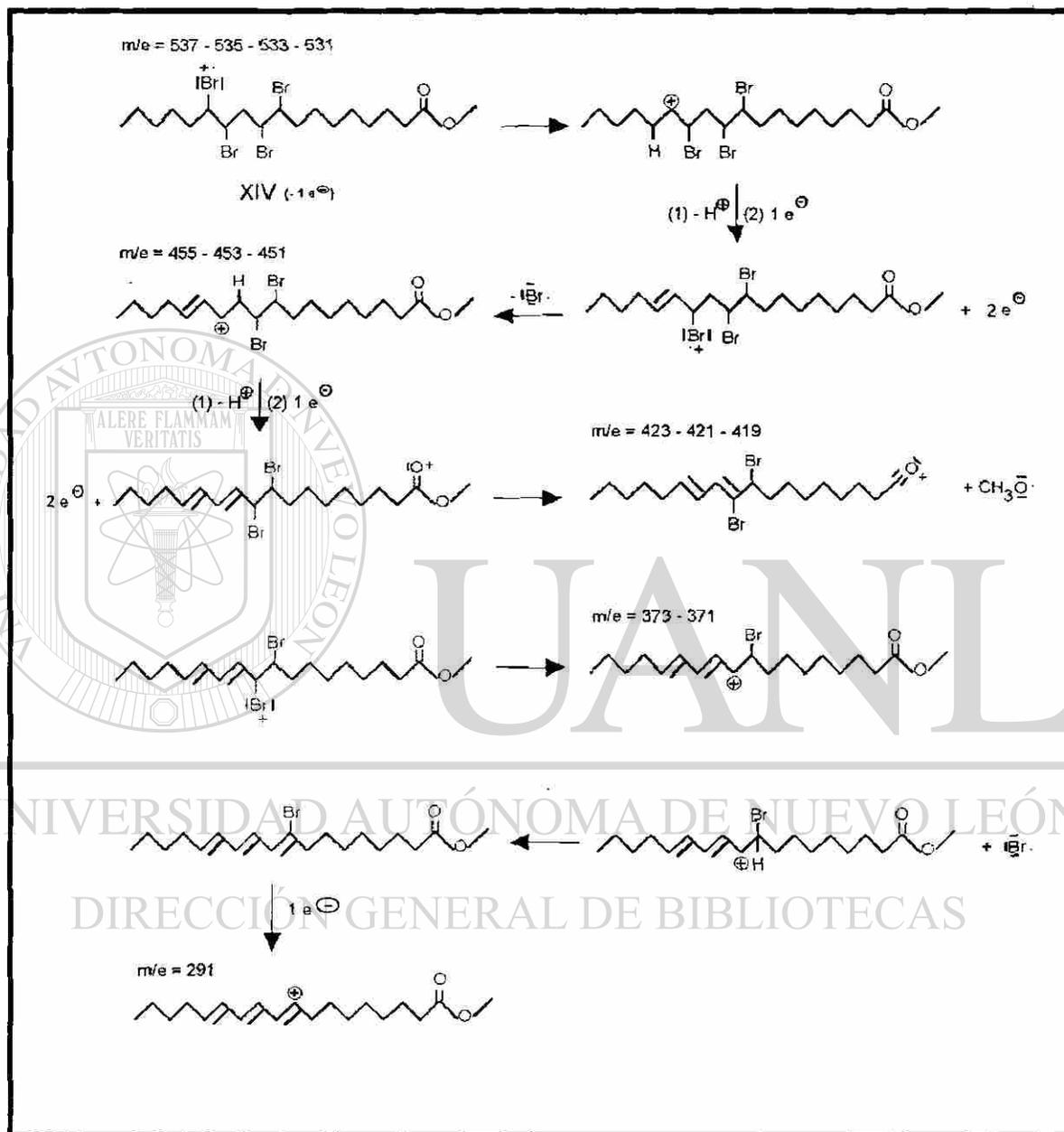
MECANISMO DE FRAGMENTACION PROPUESTO PARA LOS COMPUESTOS XII Y XIII



\* ESTA ESTRUCTURA MUESTRA LA POSICION MAS PROBABLE DE LOS ATOMOS DE BROMO Y DEL DOBLE ENLACE C - C

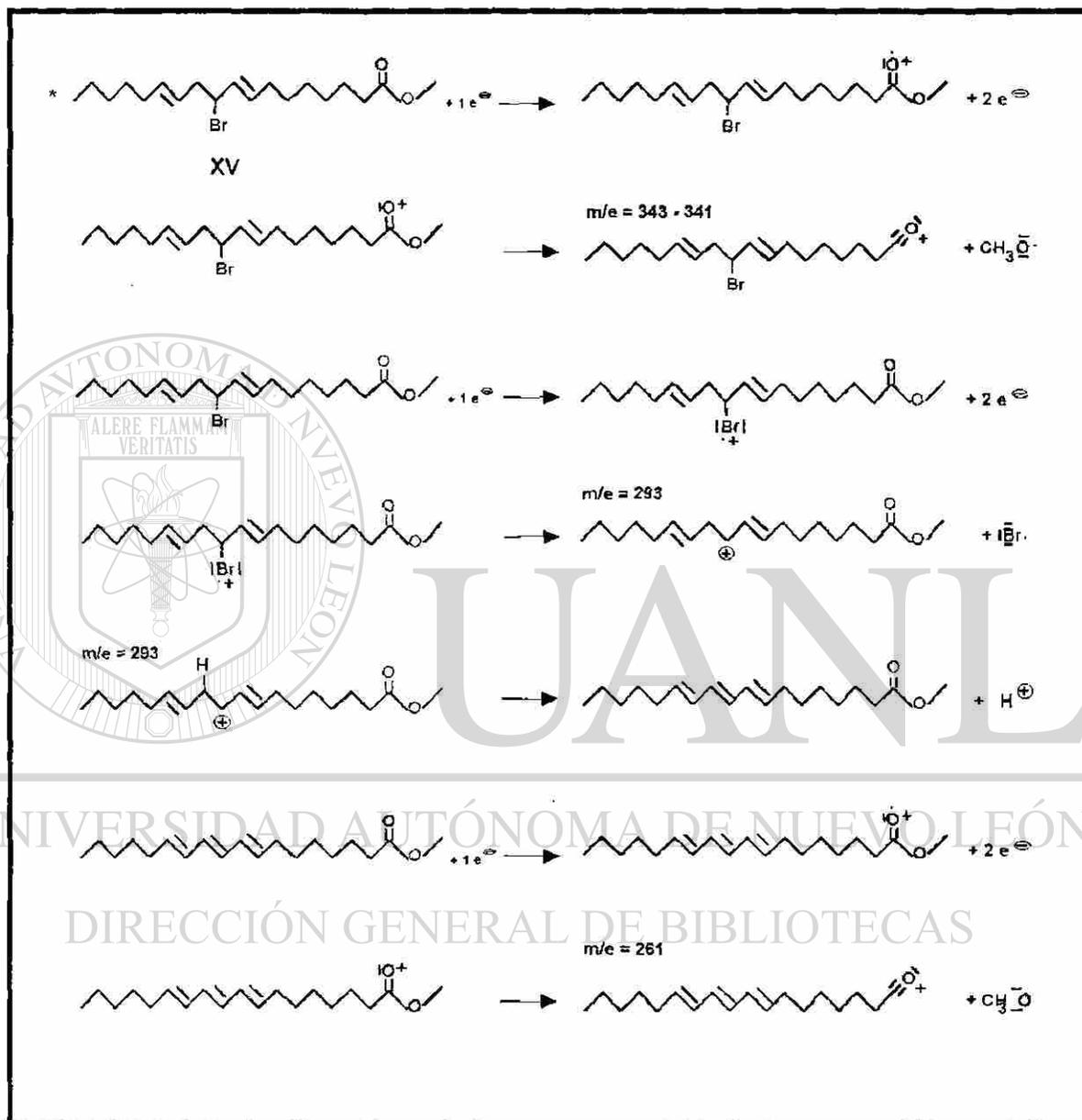
## ESQUEMA 6.12

MECANISMO DE FRAGMENTACION PROPUESTO PARA EL COMPUESTO XIV

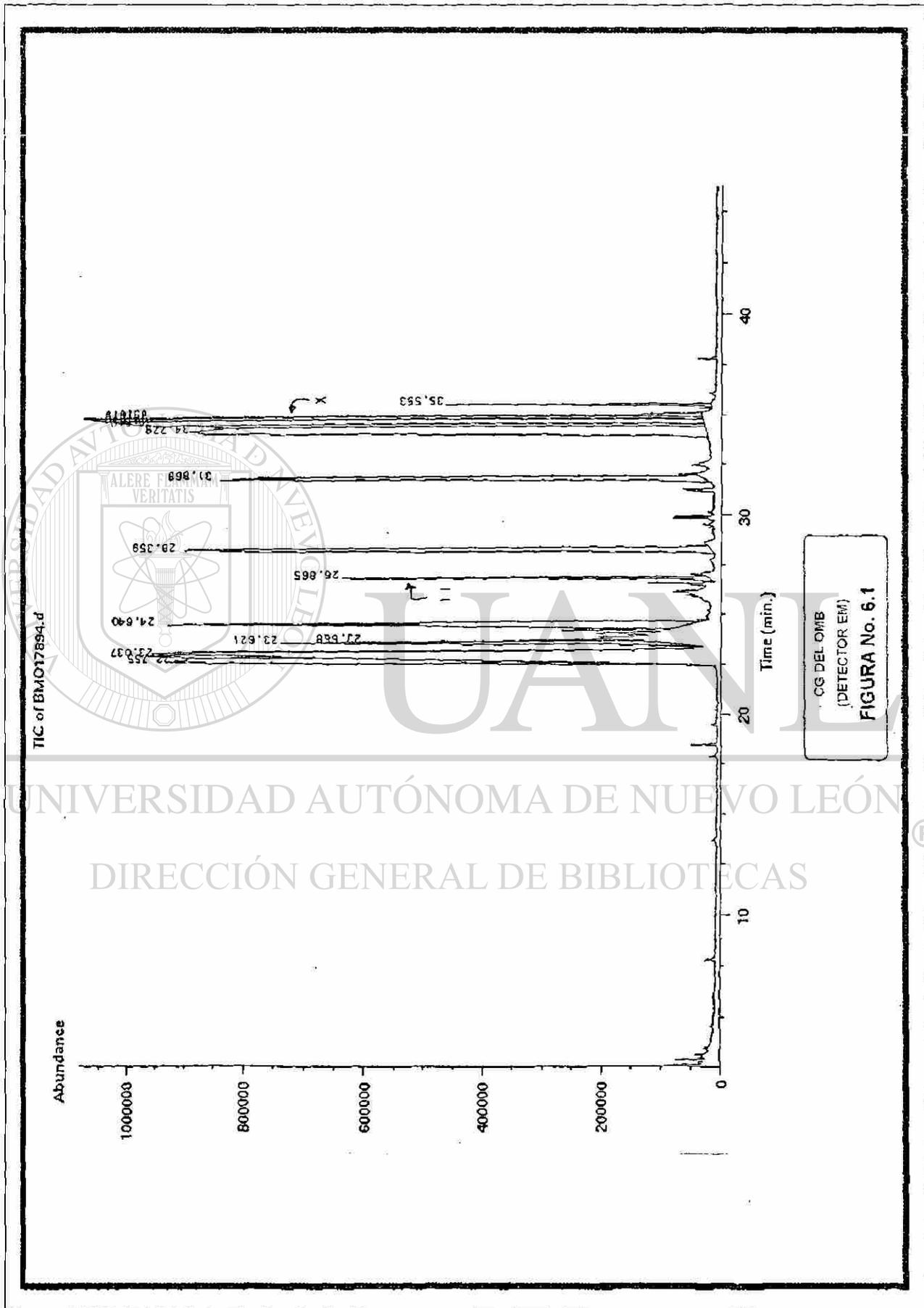


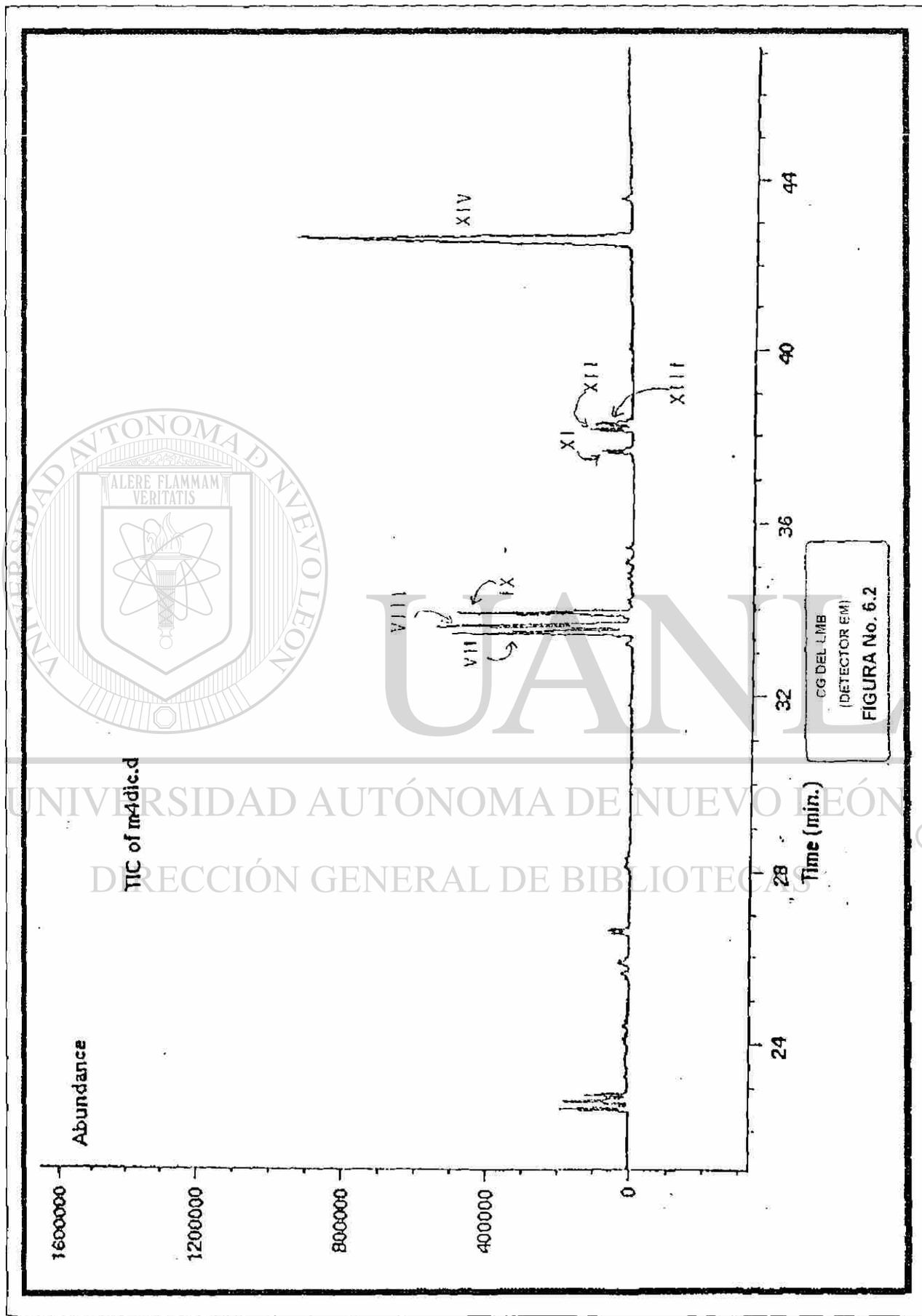
## ESQUEMA 6.13

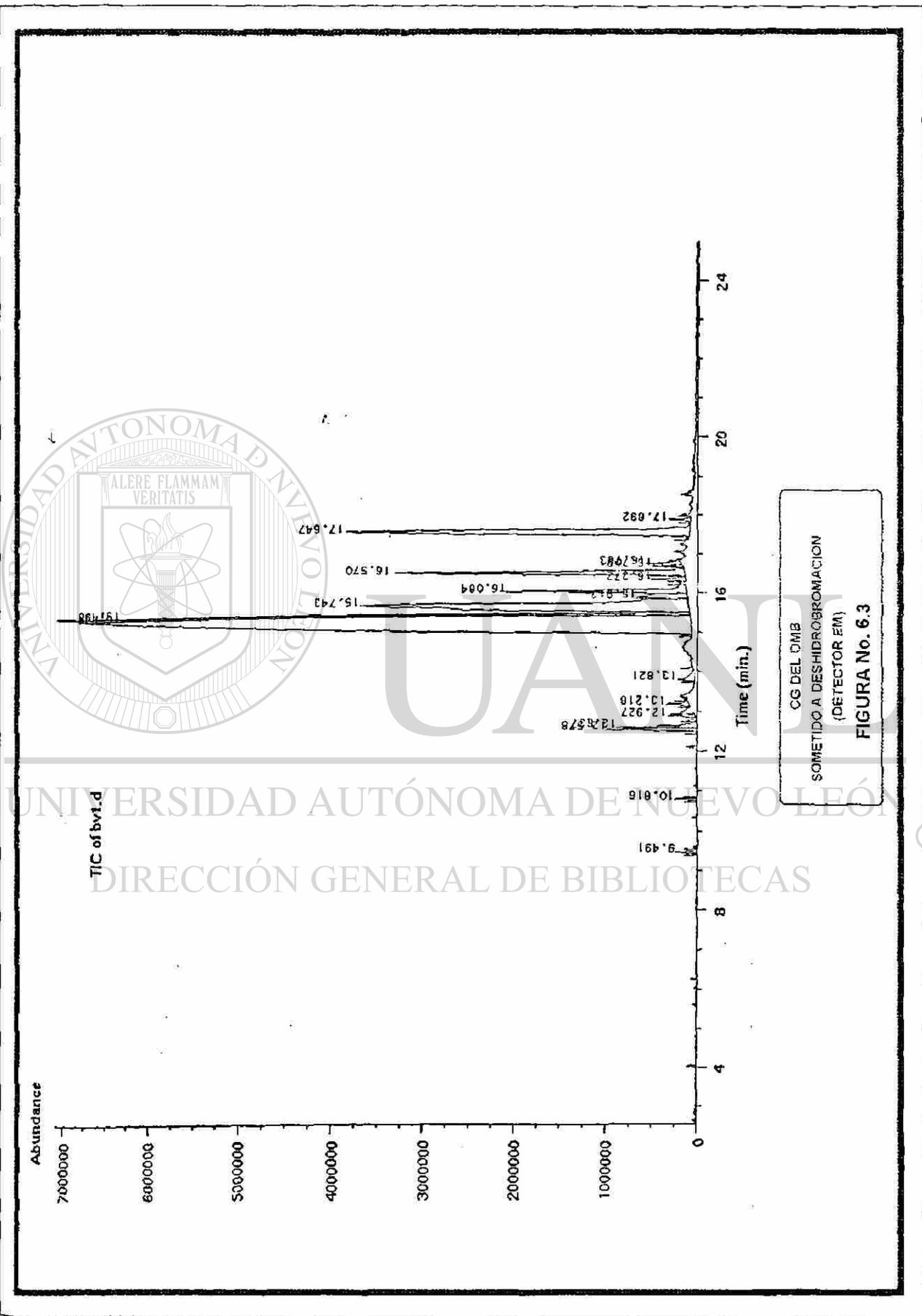
MECANISMO DE FRAGMENTACION PROPUESTO PARA EL COMPUESTO XV

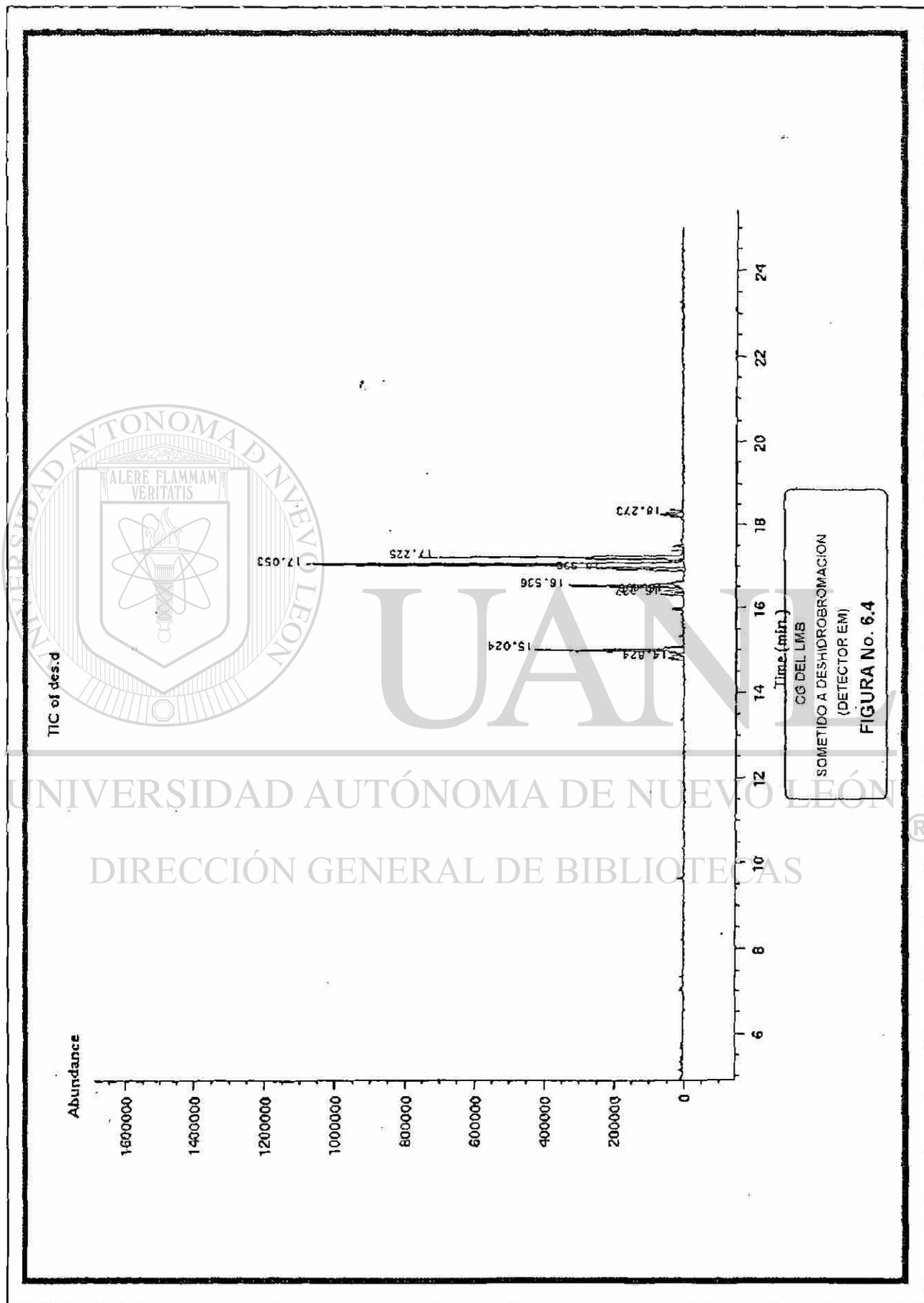


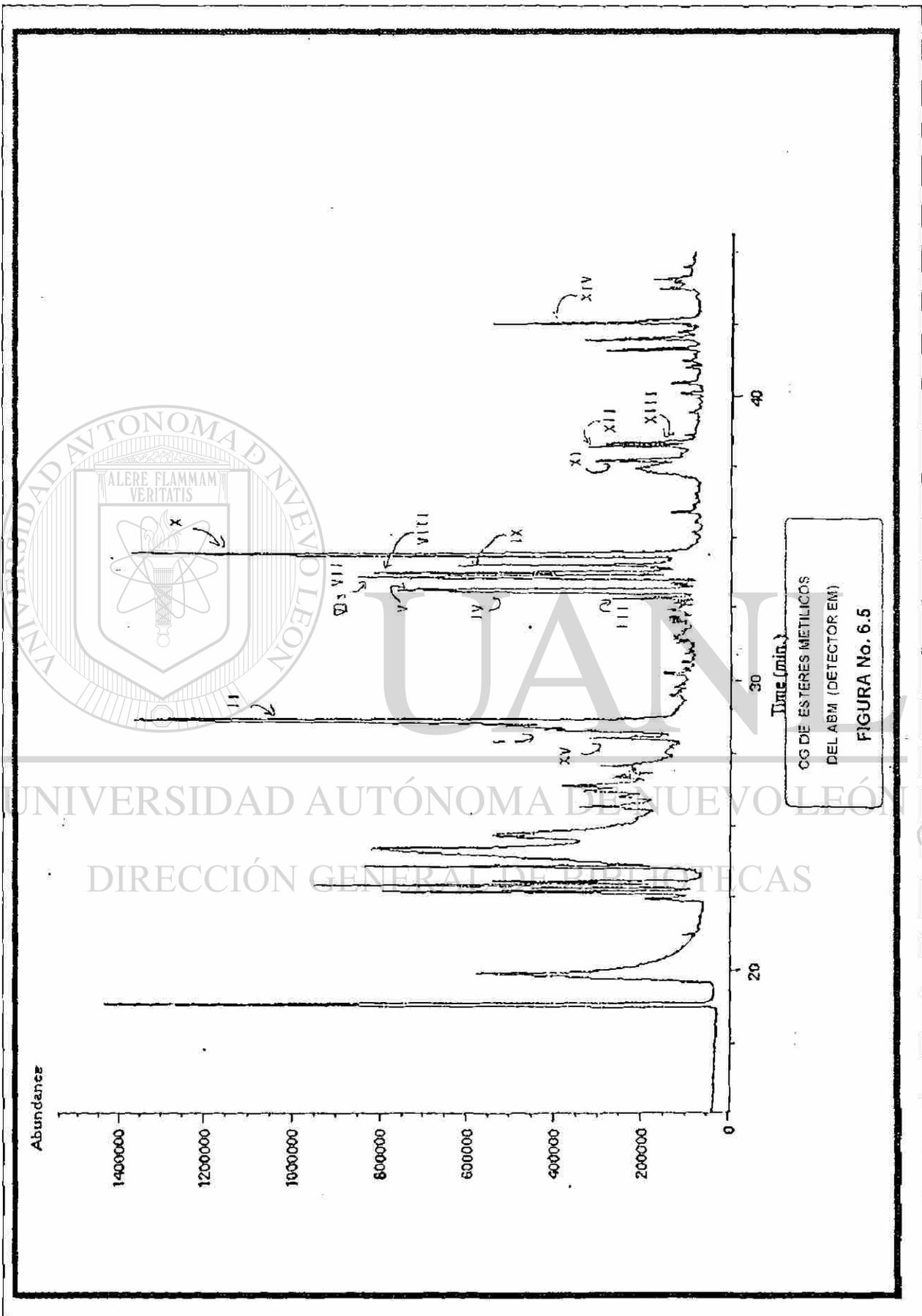
\* ESTA ESTRUCTURA MUESTRA LA POSICION MAS PROBABLE DEL ATOMO DE BROMO Y DE LOS DOBLES ENLACES C-C

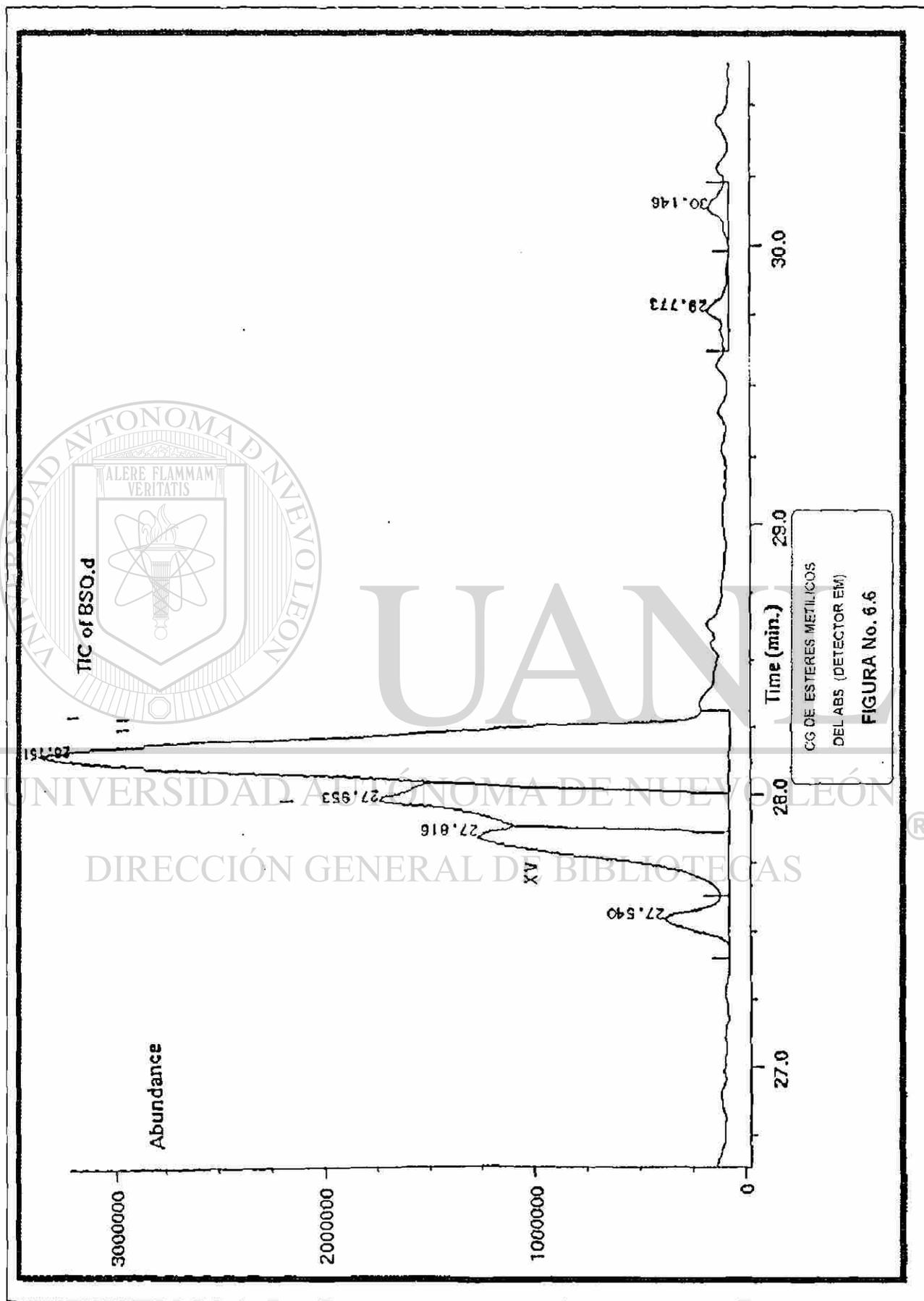


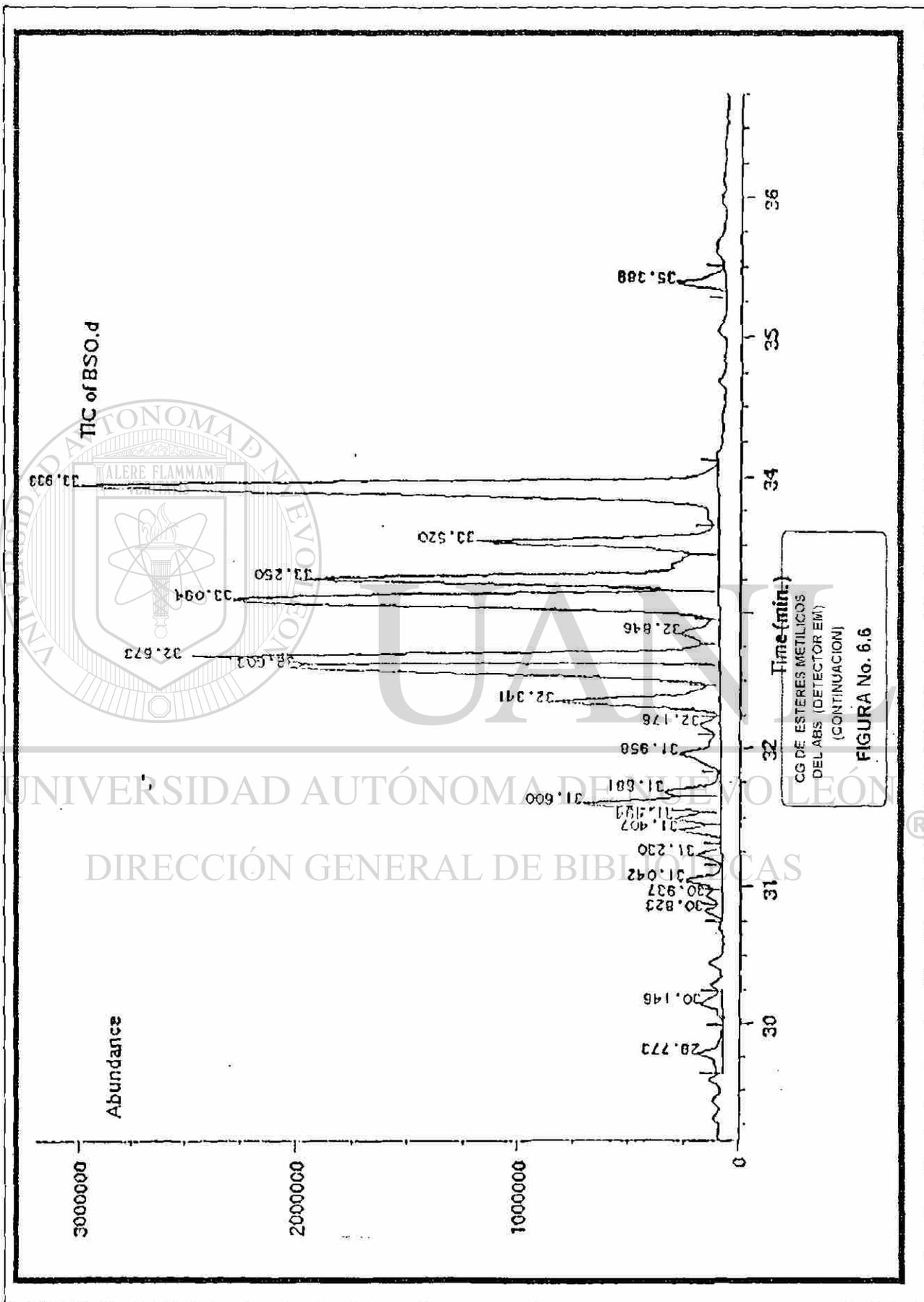




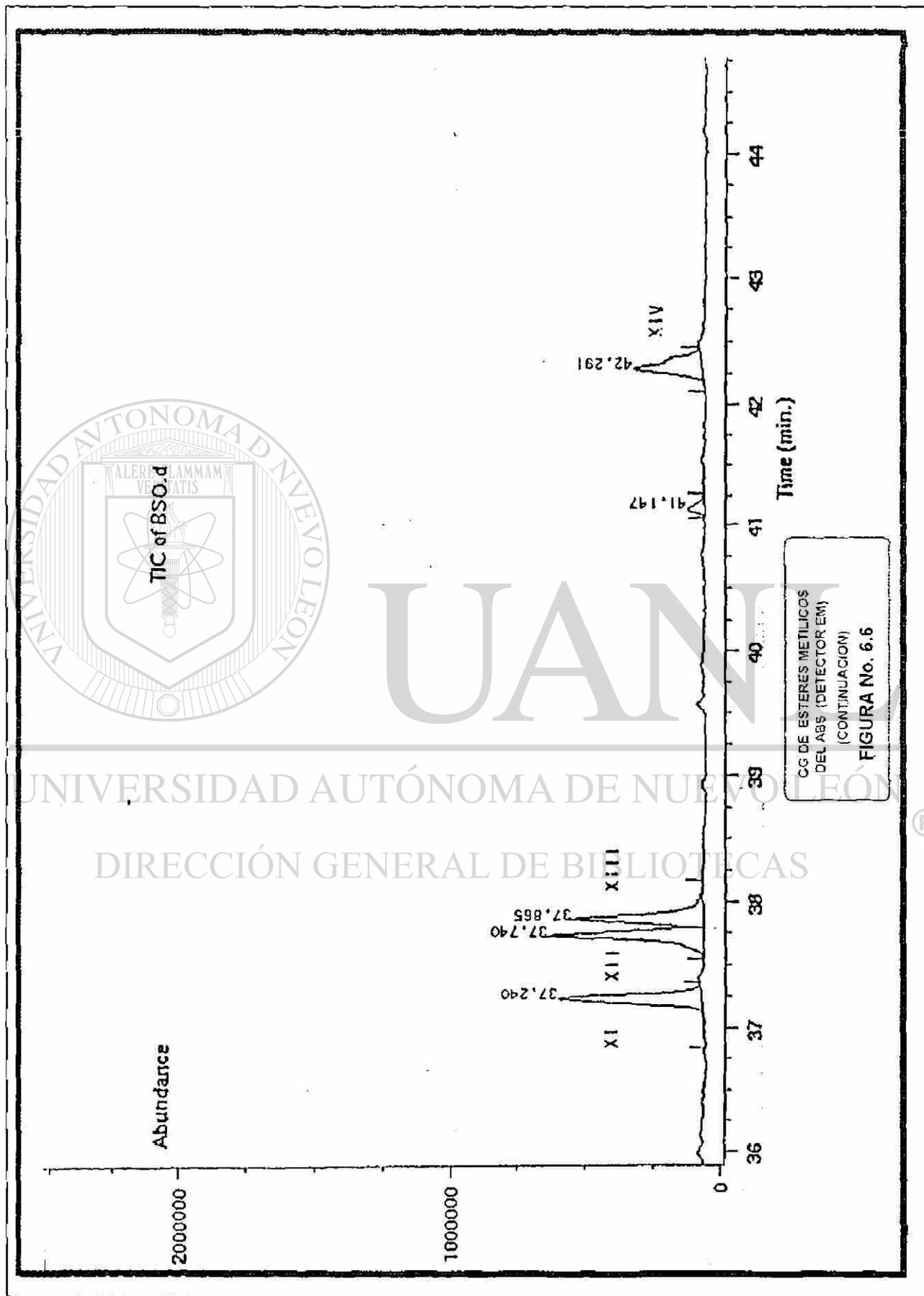


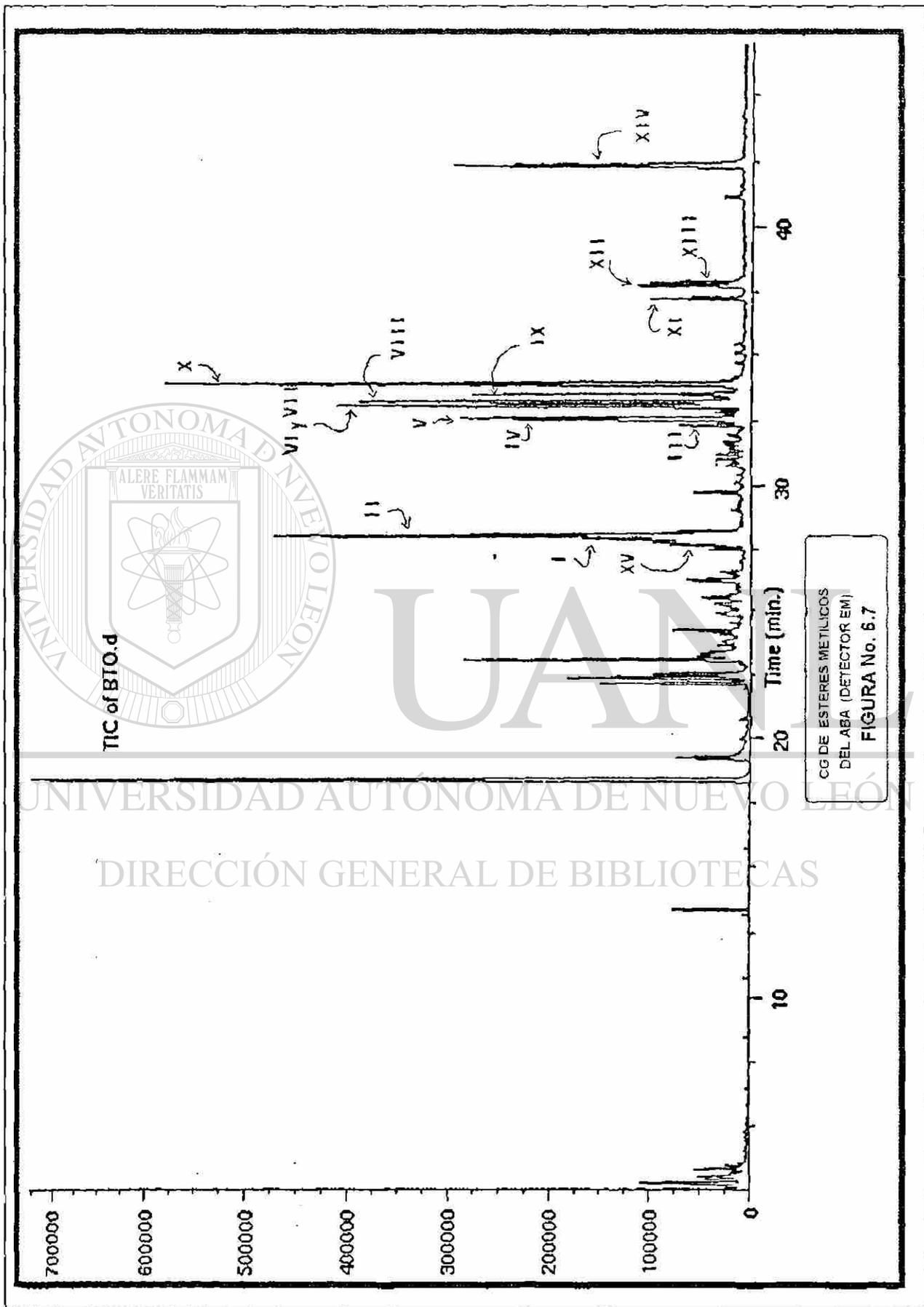


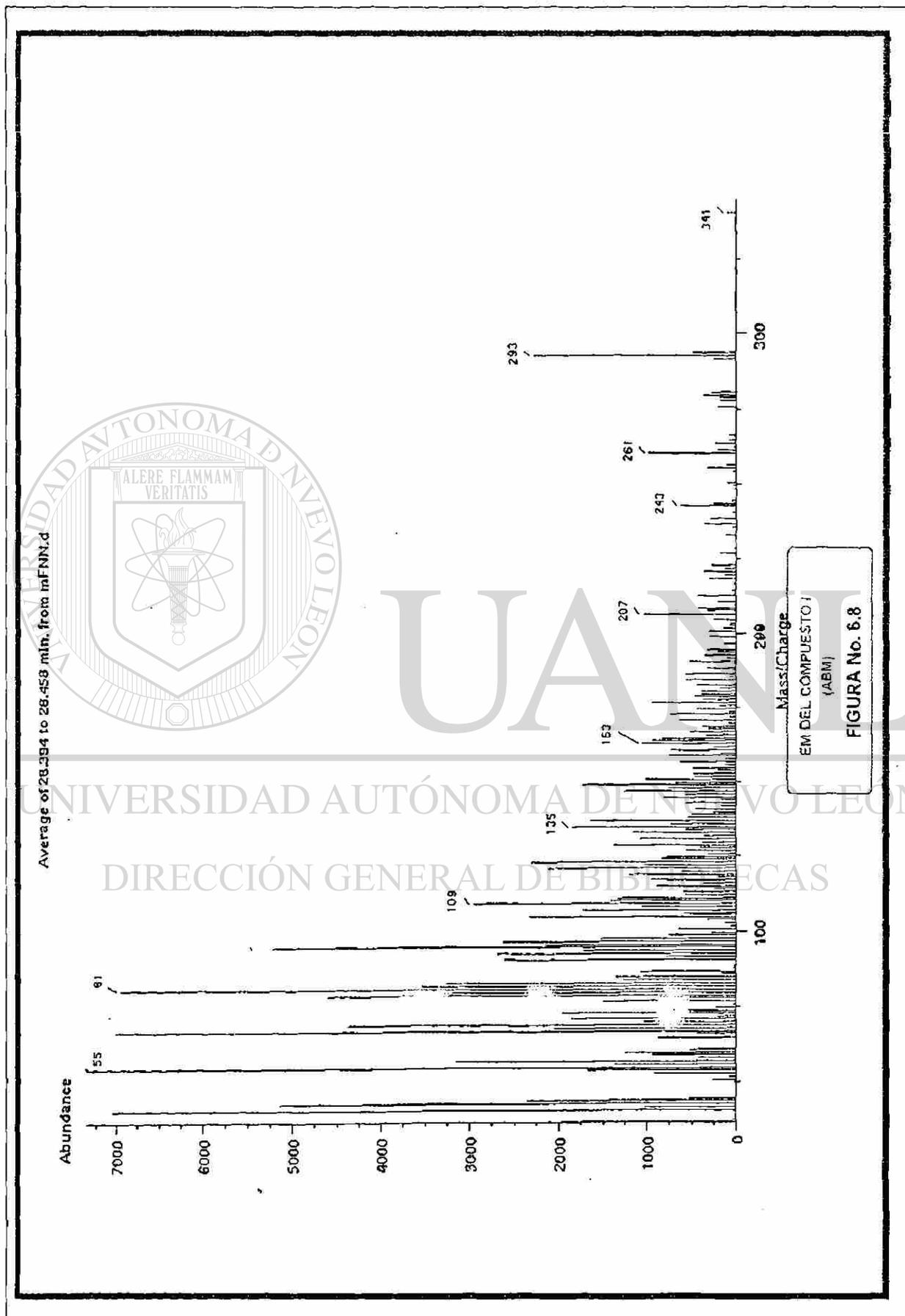


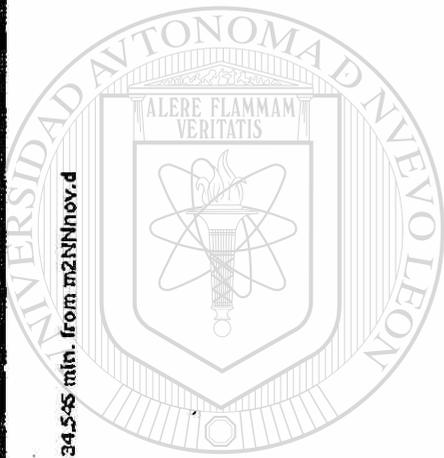


CG DE ESTERES METILICOS DEL ABS (DETECTOR EM) (CONTINUACION) FIGURA No. 6.6







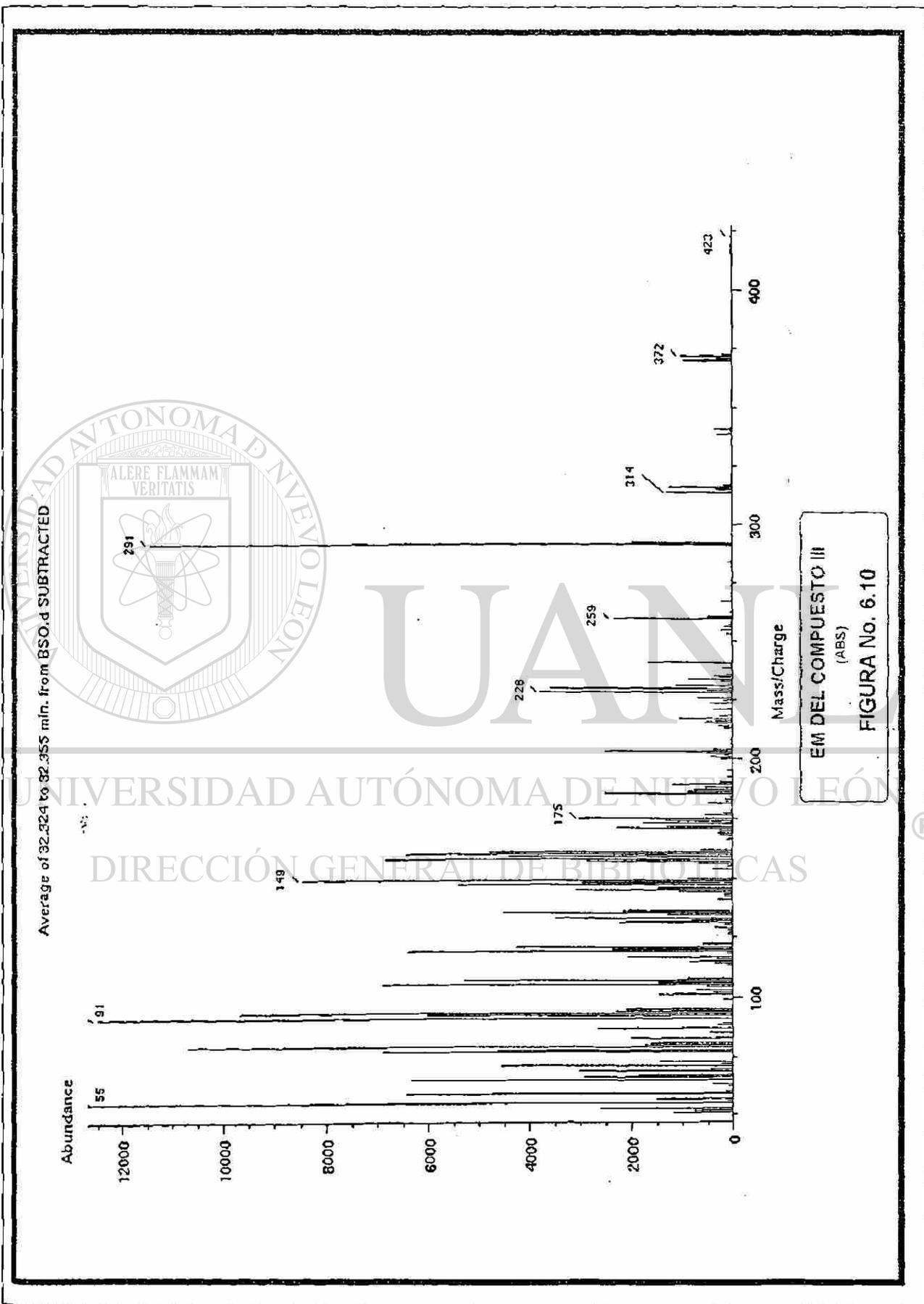


Average of 34.490 to 34.545 min.: from m2NNNov.d

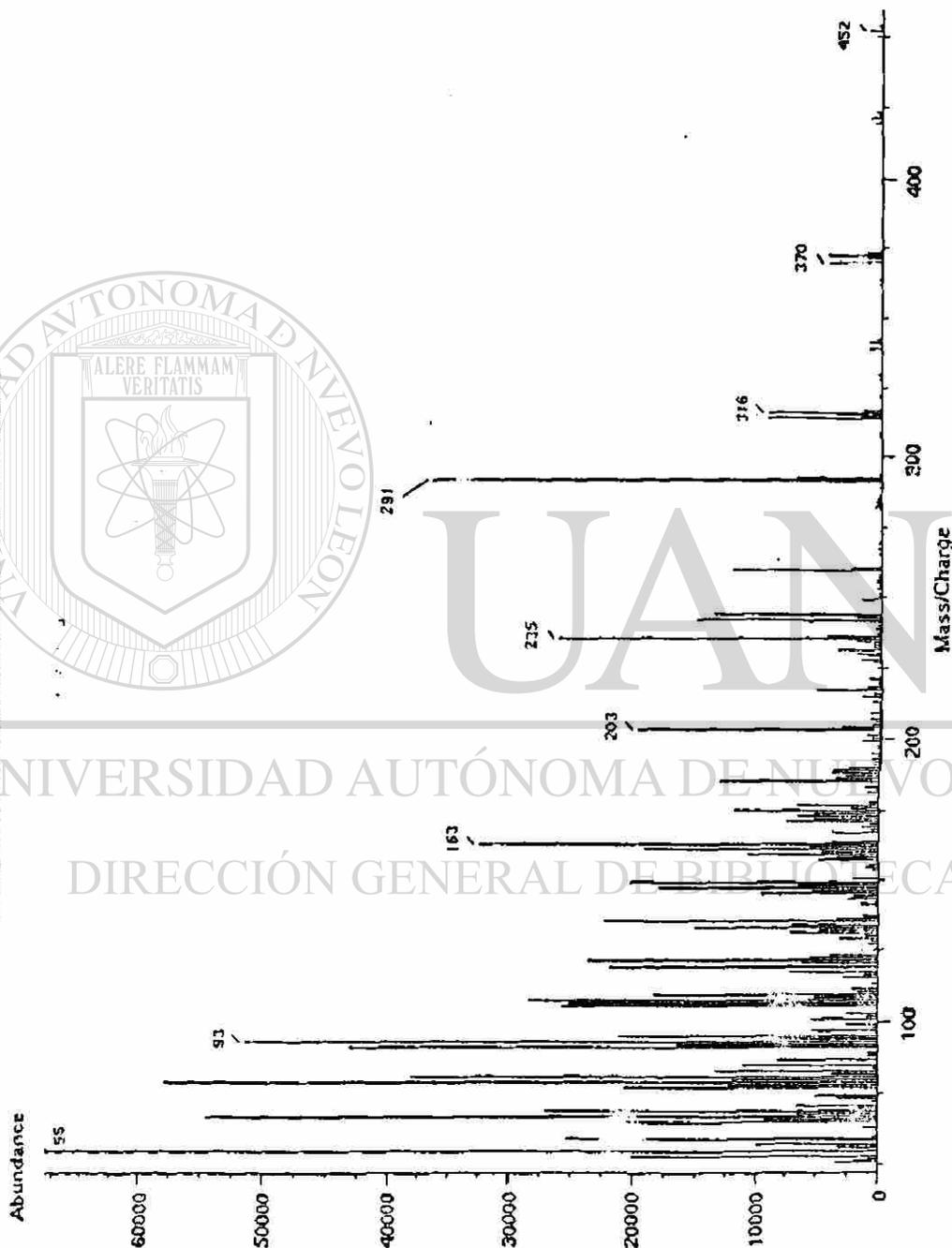


EM DEL COMPUESTO II  
(ABA)  
FIGURA No. 6.9

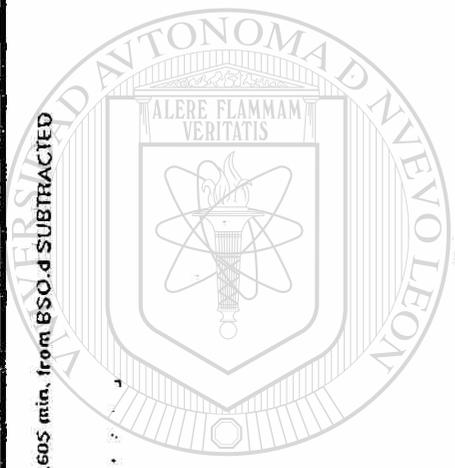
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



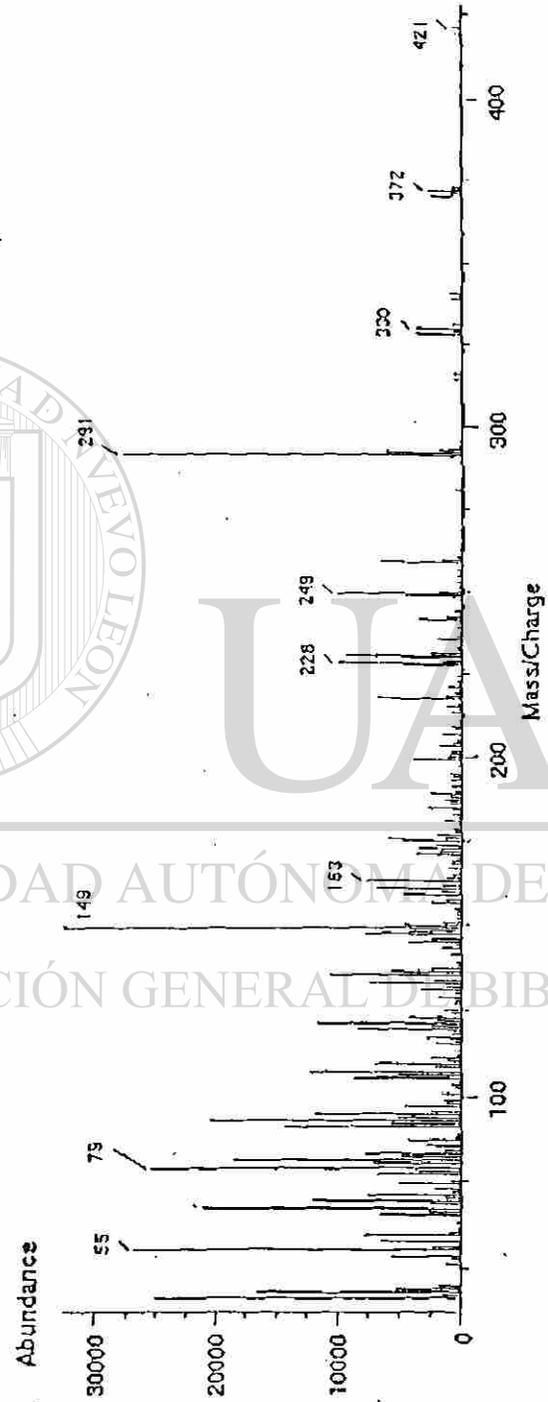
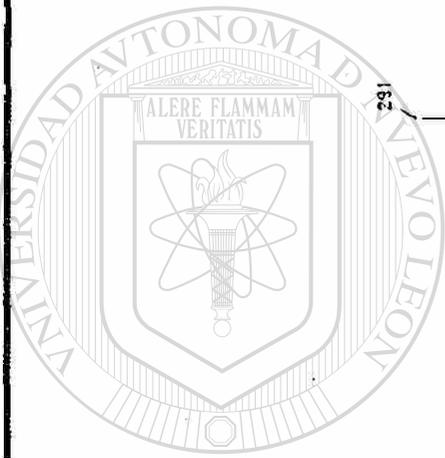
Average of 32.563 to 32.605 min., from BSO.d SUBTRACTED



EM DEL COMPUESTO IV  
(ABS)  
FIGURA No. 6.11

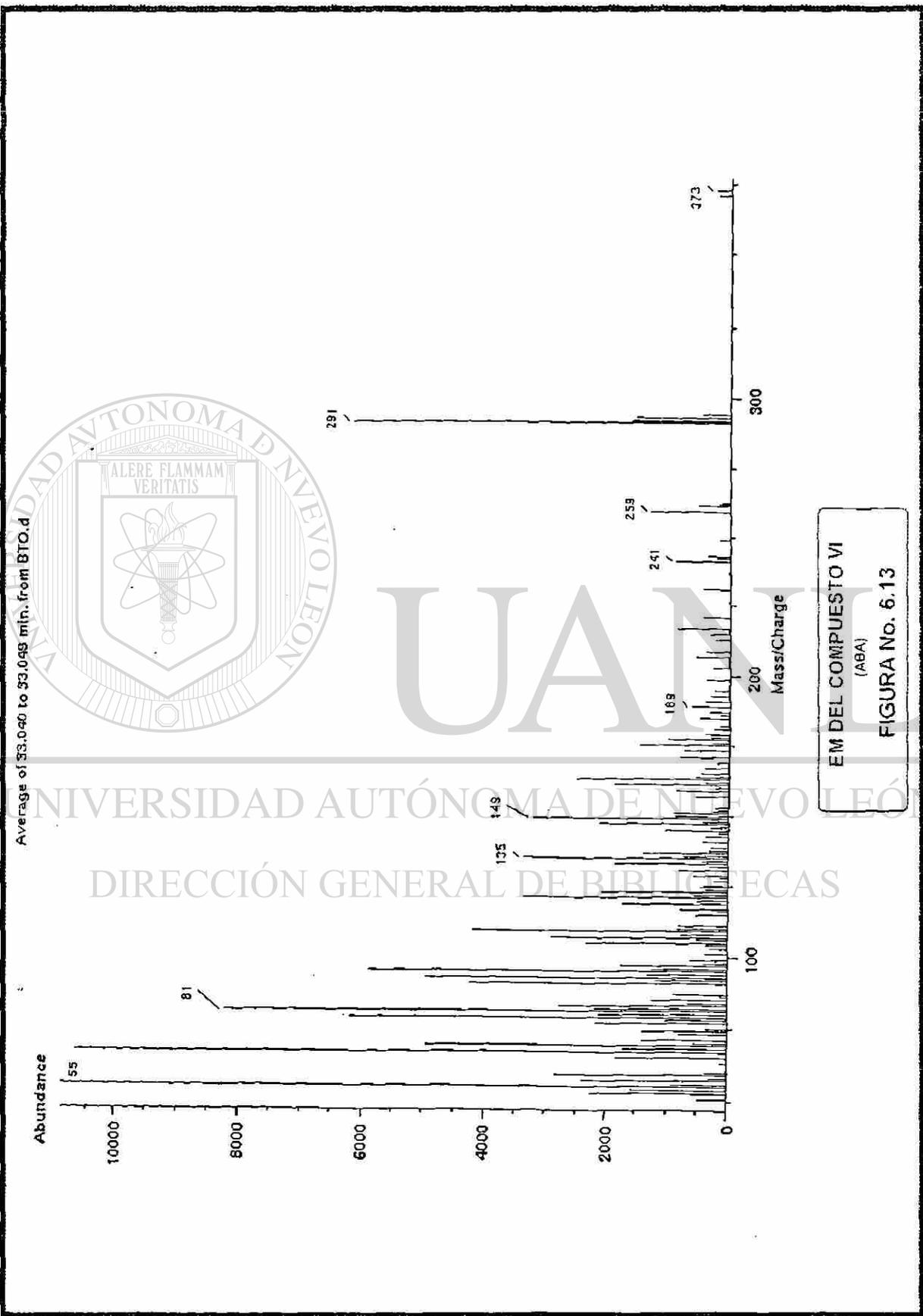


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

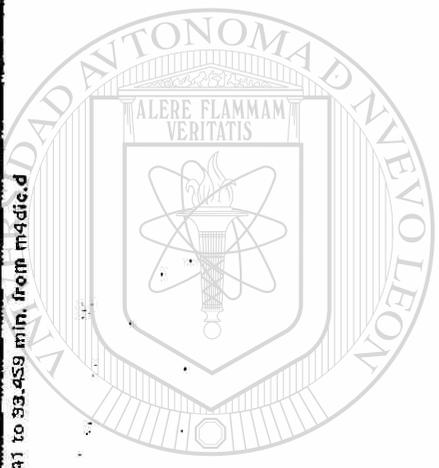


EM DEL COMPUESTO V  
(ABM)  
FIGURA No. 6.12

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



Average of 53.441 to 53.459 min. from m4dic.d

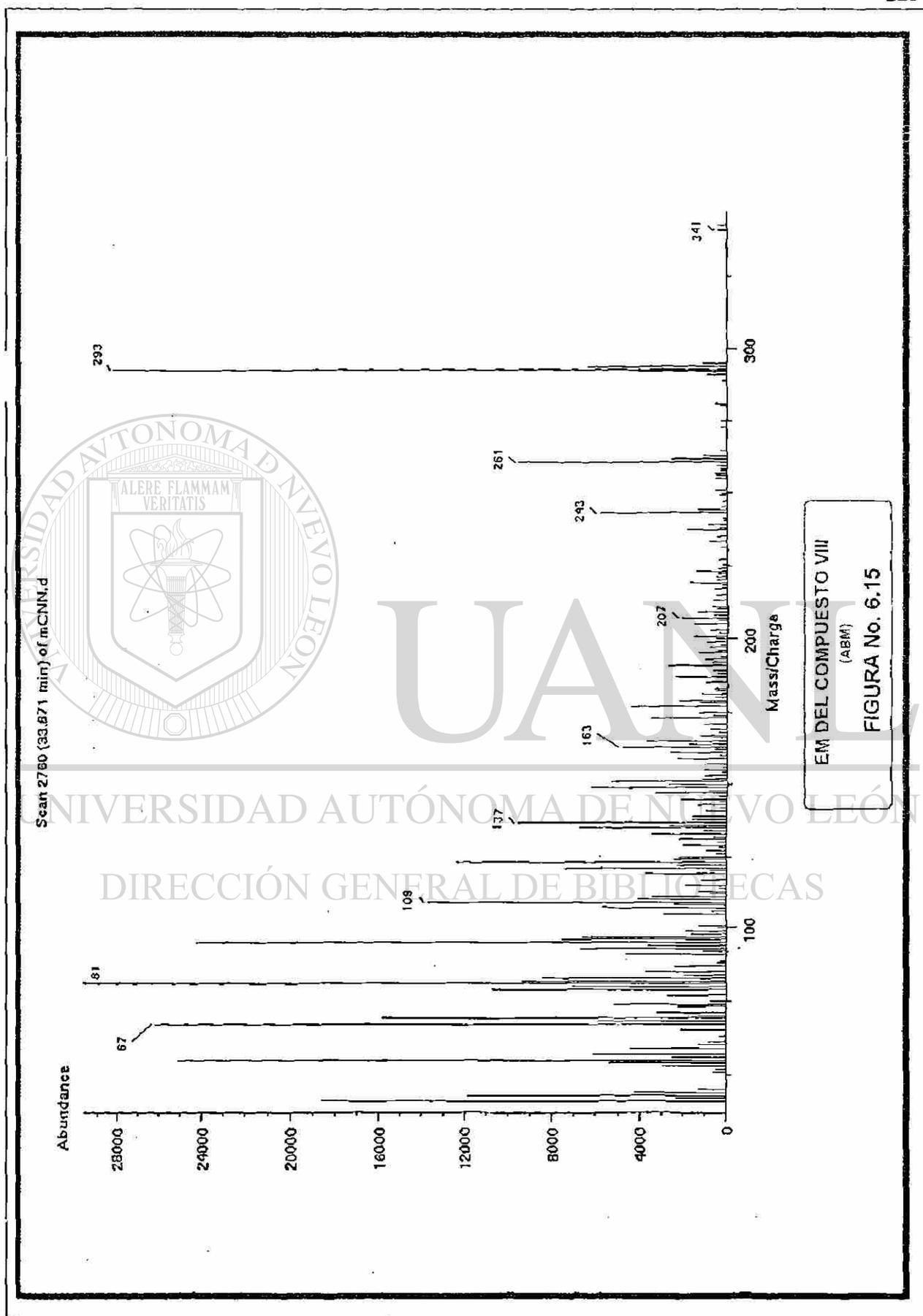


UANA

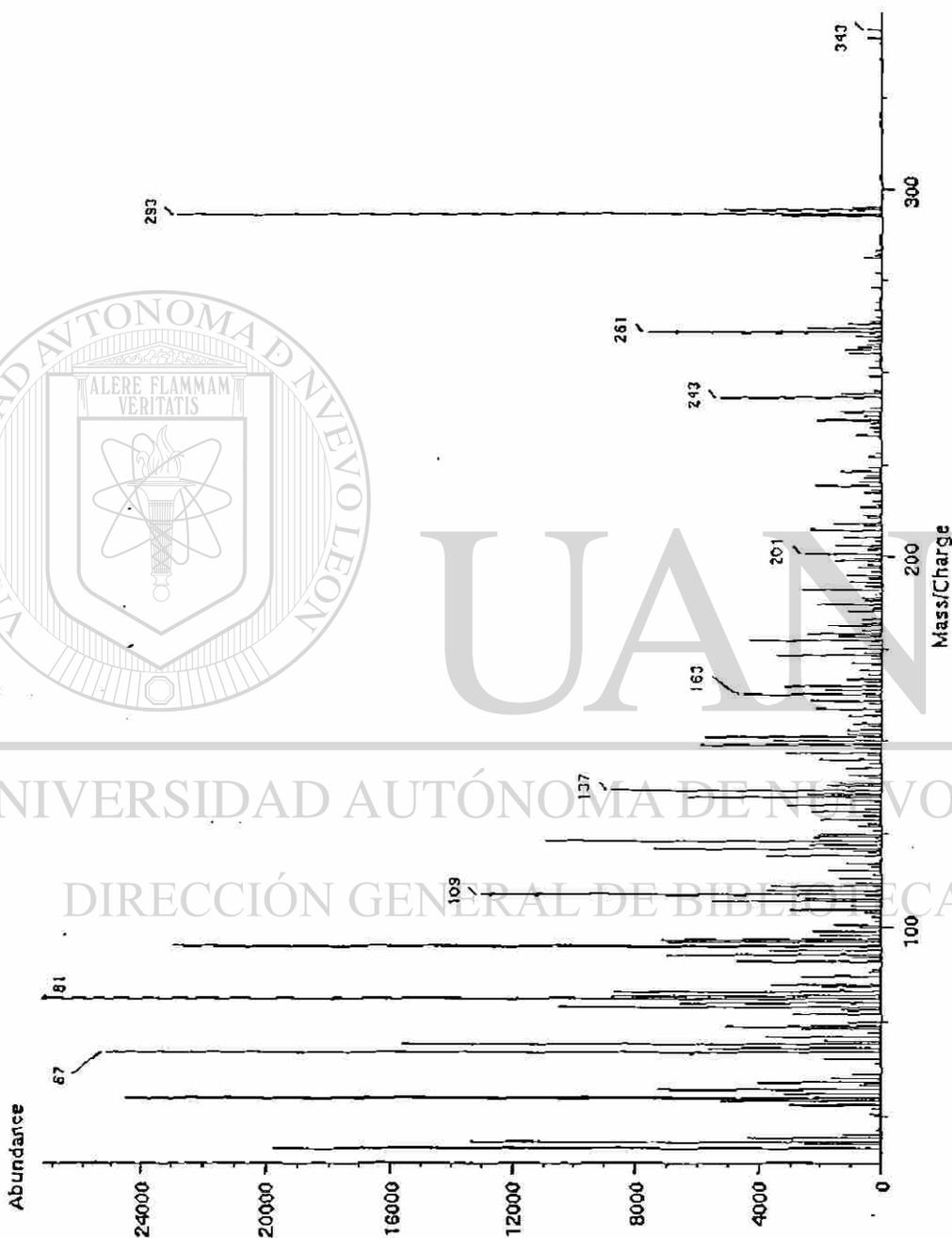
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

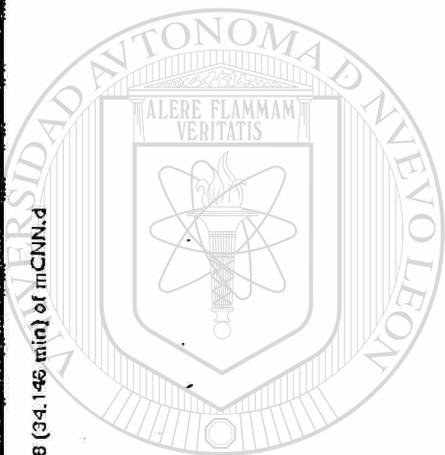
EM DEL COMPUESTO VII  
(LBM)  
FIGURA No. 6.14



Scan 2778 (34.146 min) of mCNN.d



EM DEL COMPUESTO IX  
(ABM)  
FIGURA No. 6.16

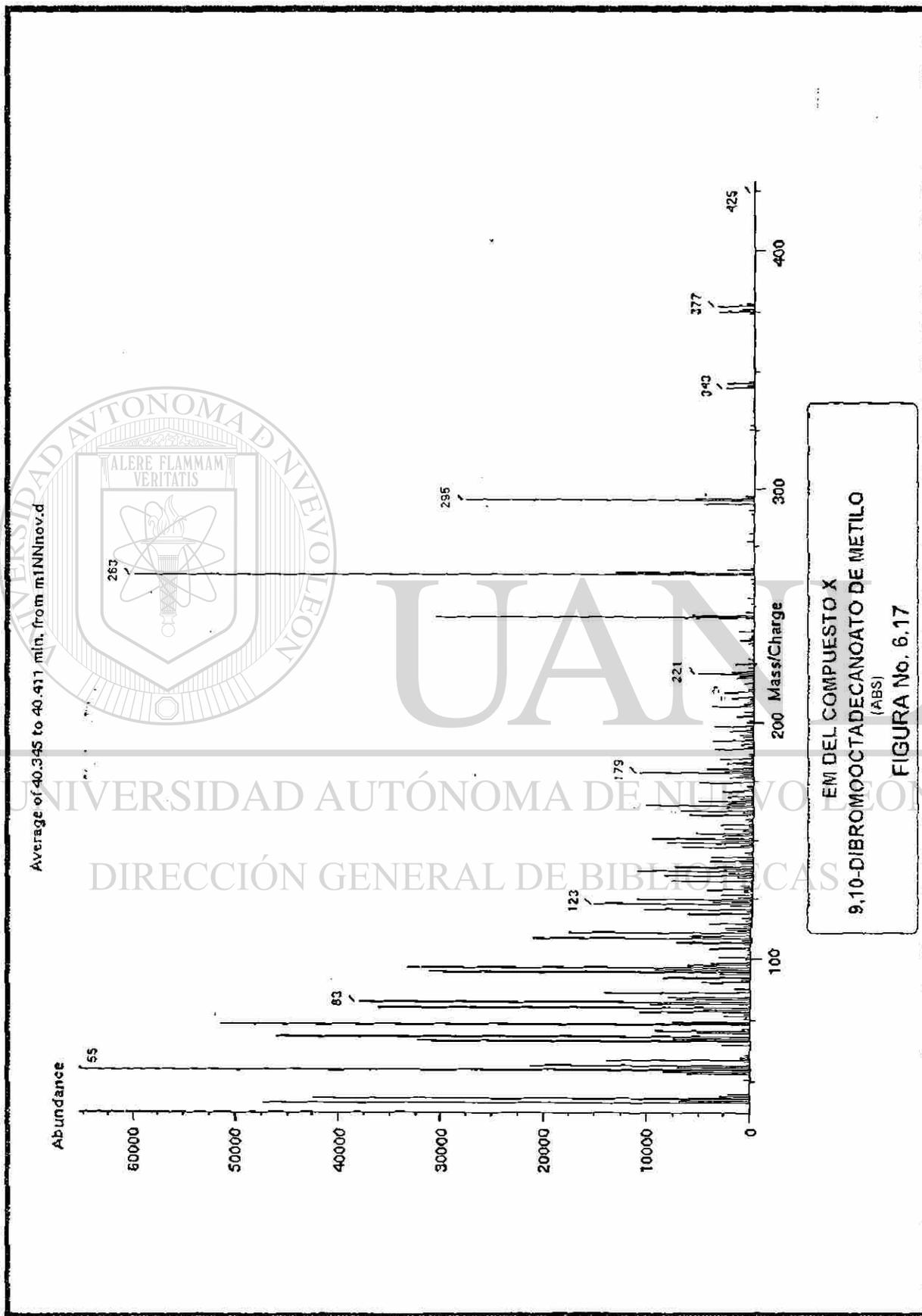


U.A.N.L.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

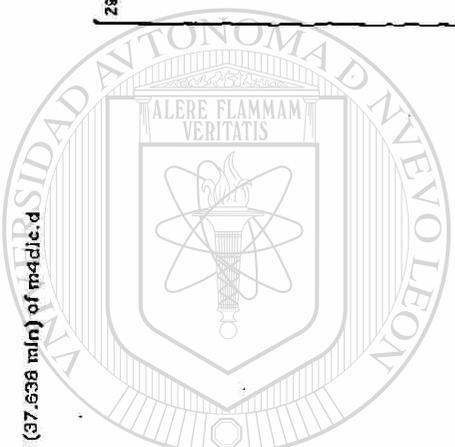
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS





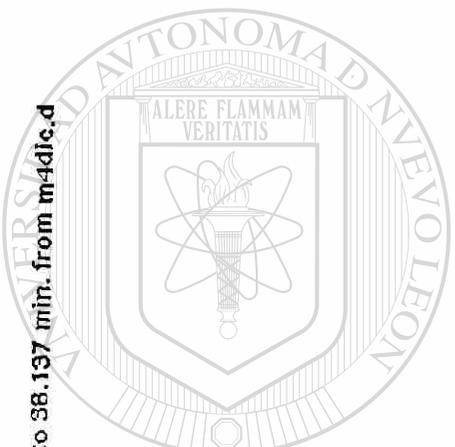
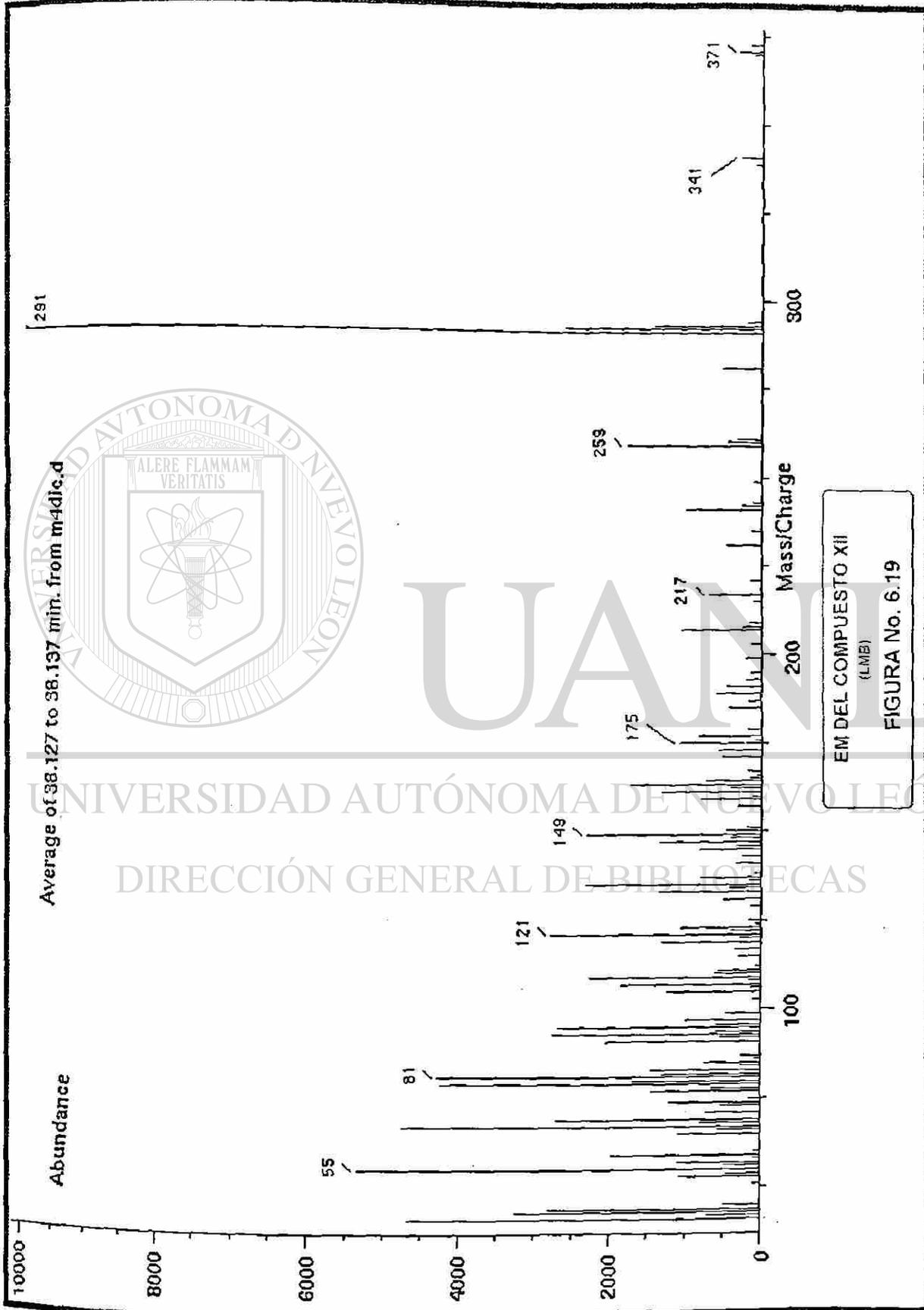


EM DEL COMPUESTO XI  
(LMB)  
FIGURA No. 6.18



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

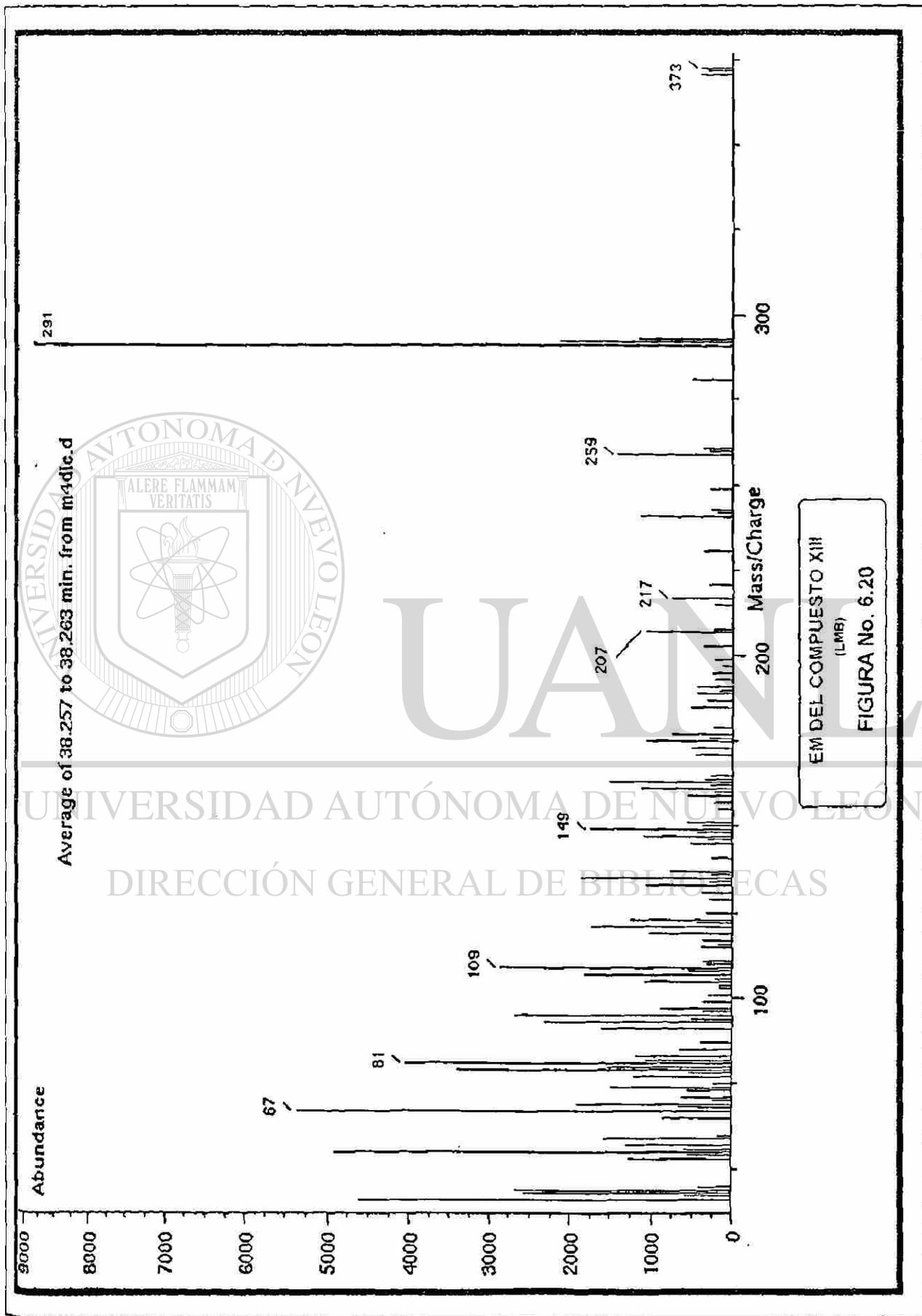
®



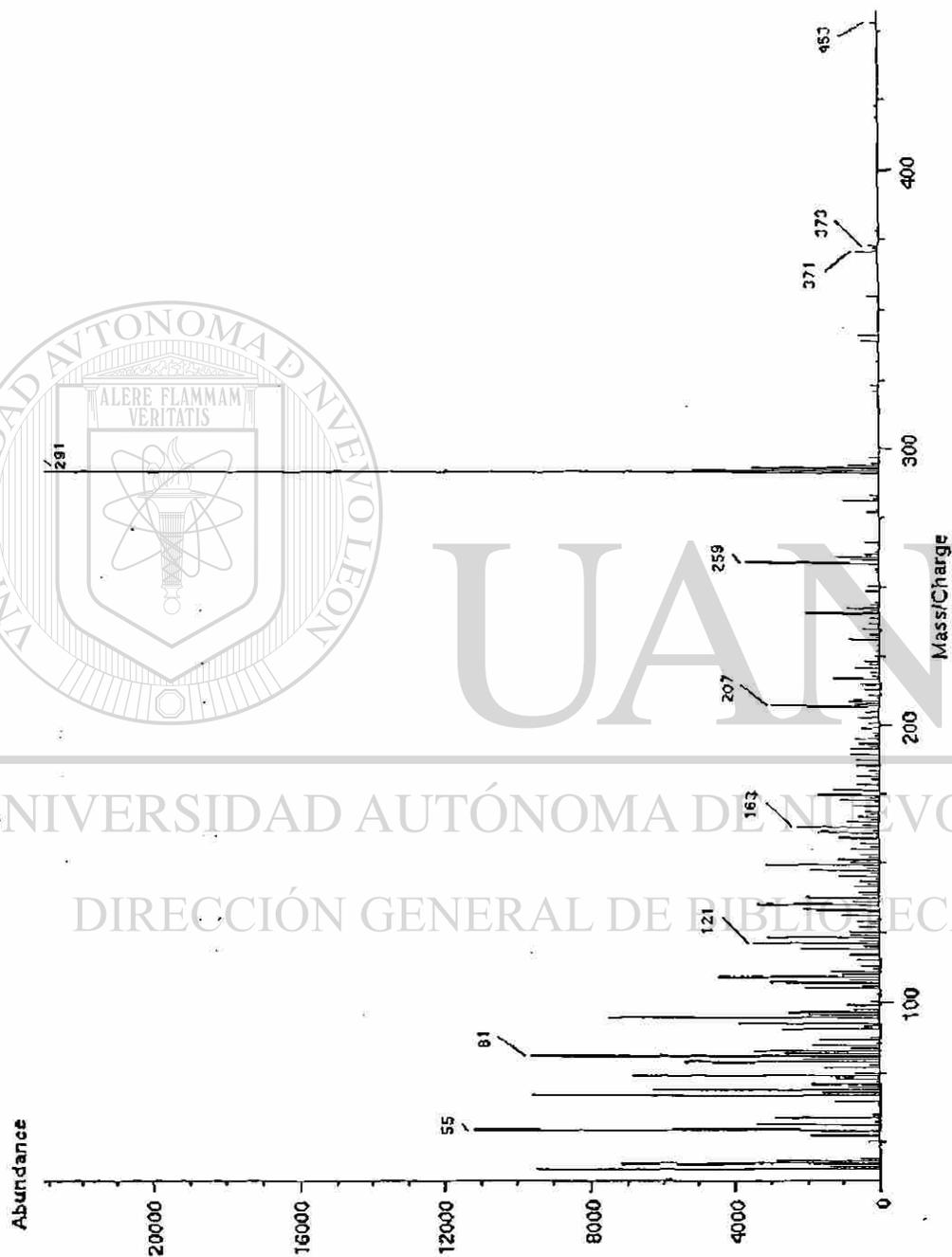
EM DEL COMPUESTO XII  
(LMB)  
FIGURA No. 6.19

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

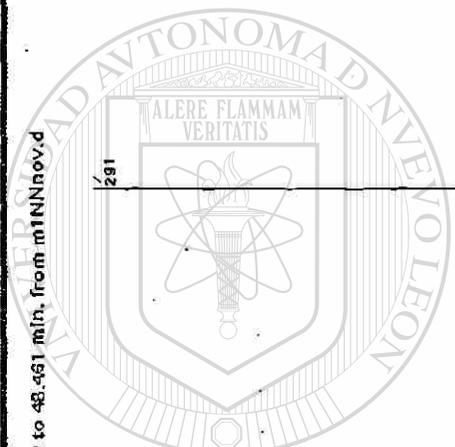




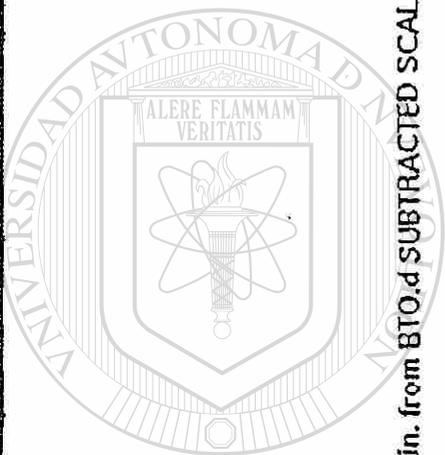
Average of 48.439 to 48.461 min, from m11NNov.d



EM DEL COMPUESTO XIV  
(ABS)  
FIGURA No. 6.21



UANL  
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



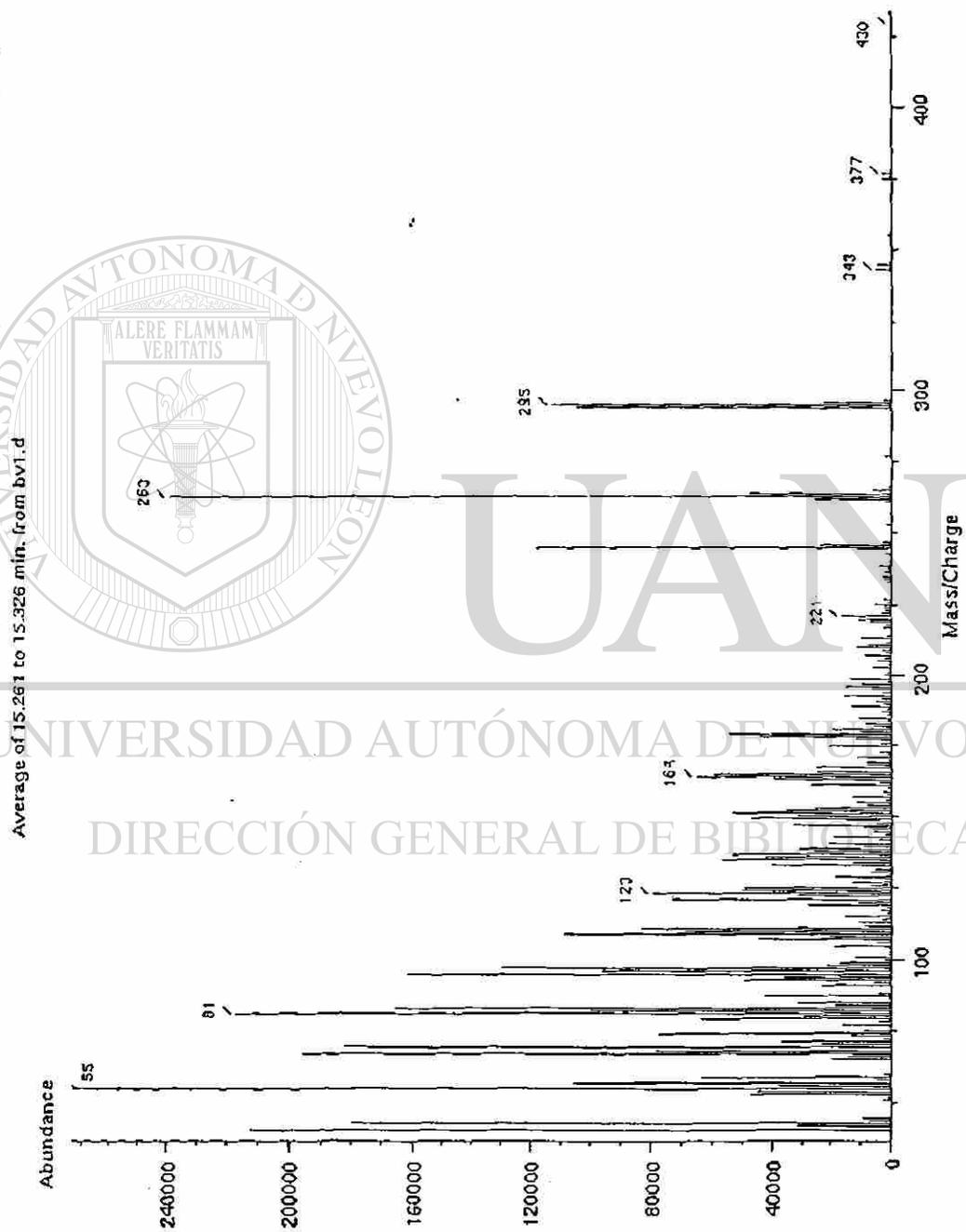
Average of 27.936 to 27.960 min. from BTO.d SUBTRACTED SCALED



EM DEL COMPUESTO XV  
(ABS)  
FIGURA No. 6.22

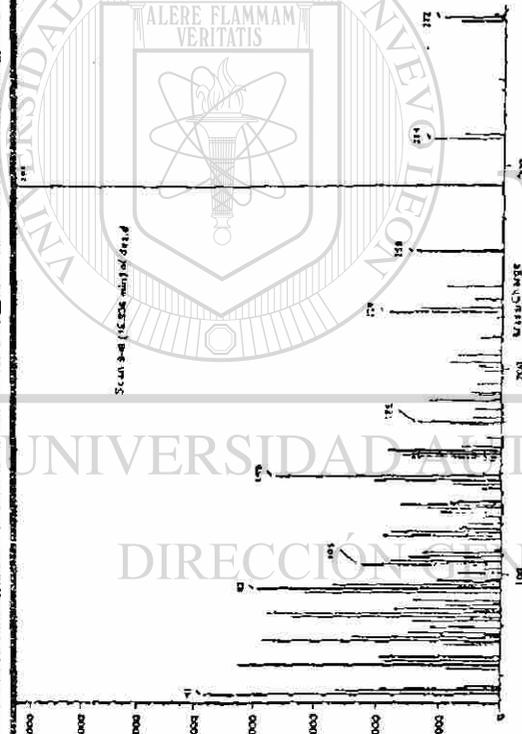
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



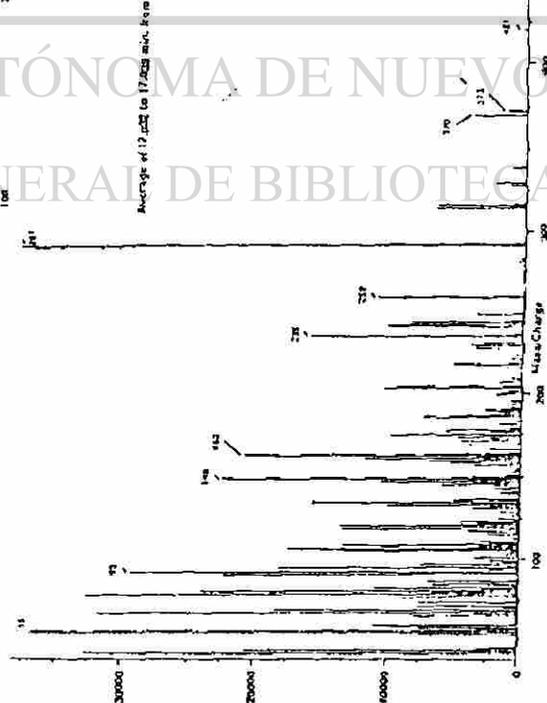


EM DEL COMPONENTE PRINCIPAL DEL OMB SOMETIDO A DESHIDROBROMACION  
9(10)-BROMO-9-OCTADECENOATO DE METILO  
FIGURA No. 6.23

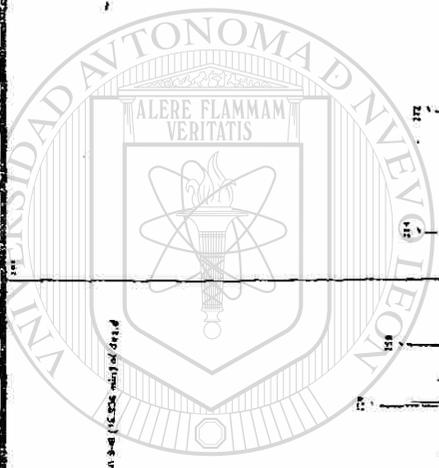
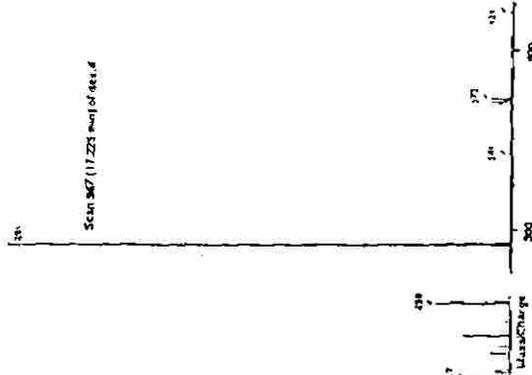
EM IGUAL AL DEL  
COMPUESTO III



EM IGUAL AL DEL  
COMPUESTO IV

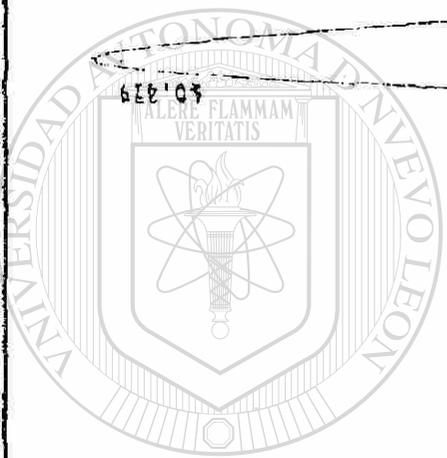


EM IGUAL AL DEL  
COMPUESTO VI



EM IGUAL AL DEL COMPUESTO III  
 EM IGUAL AL DEL COMPUESTO IV  
 EM IGUAL AL DEL COMPUESTO VI  
 FIGURA NO. 6.24

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
 DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

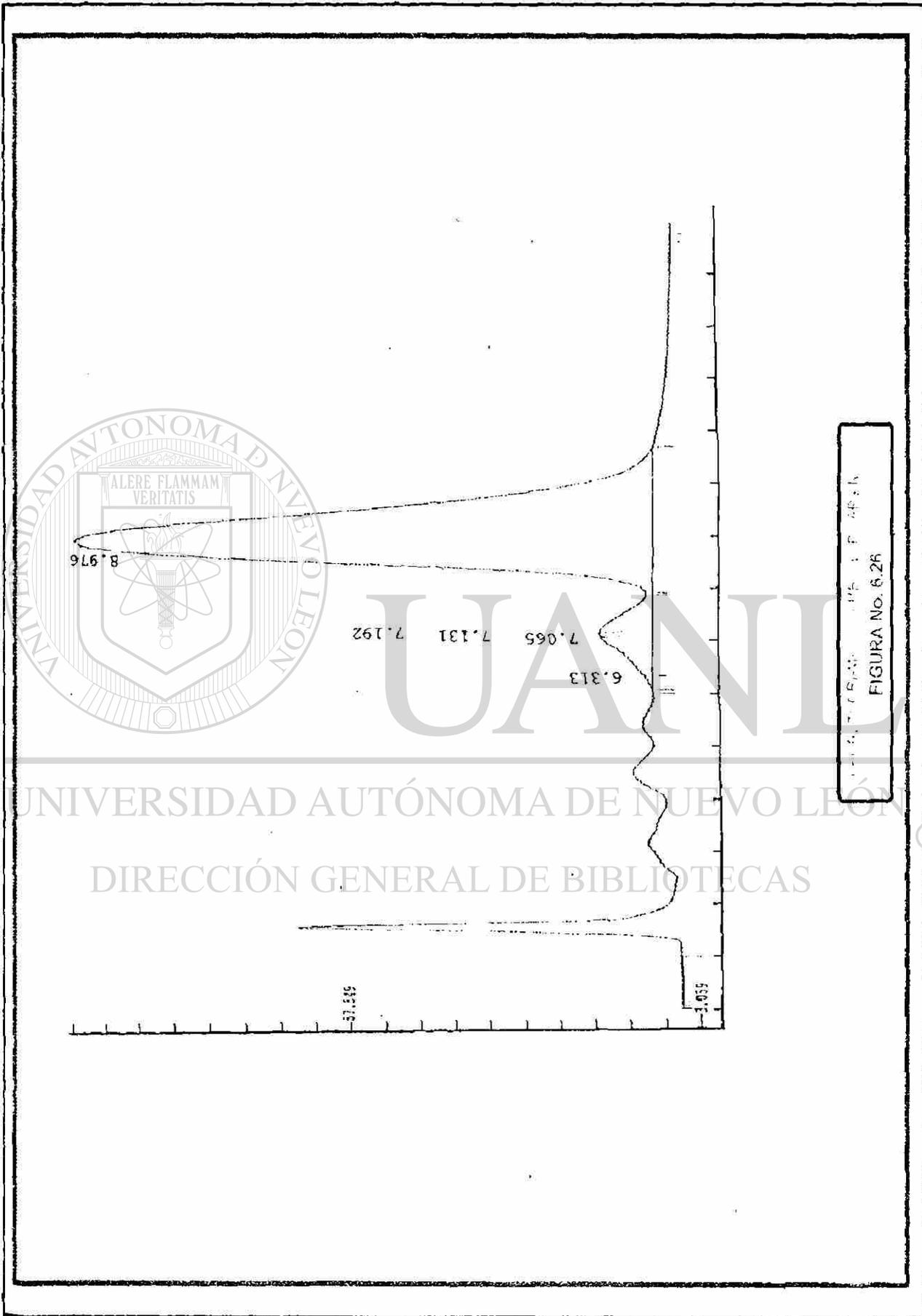


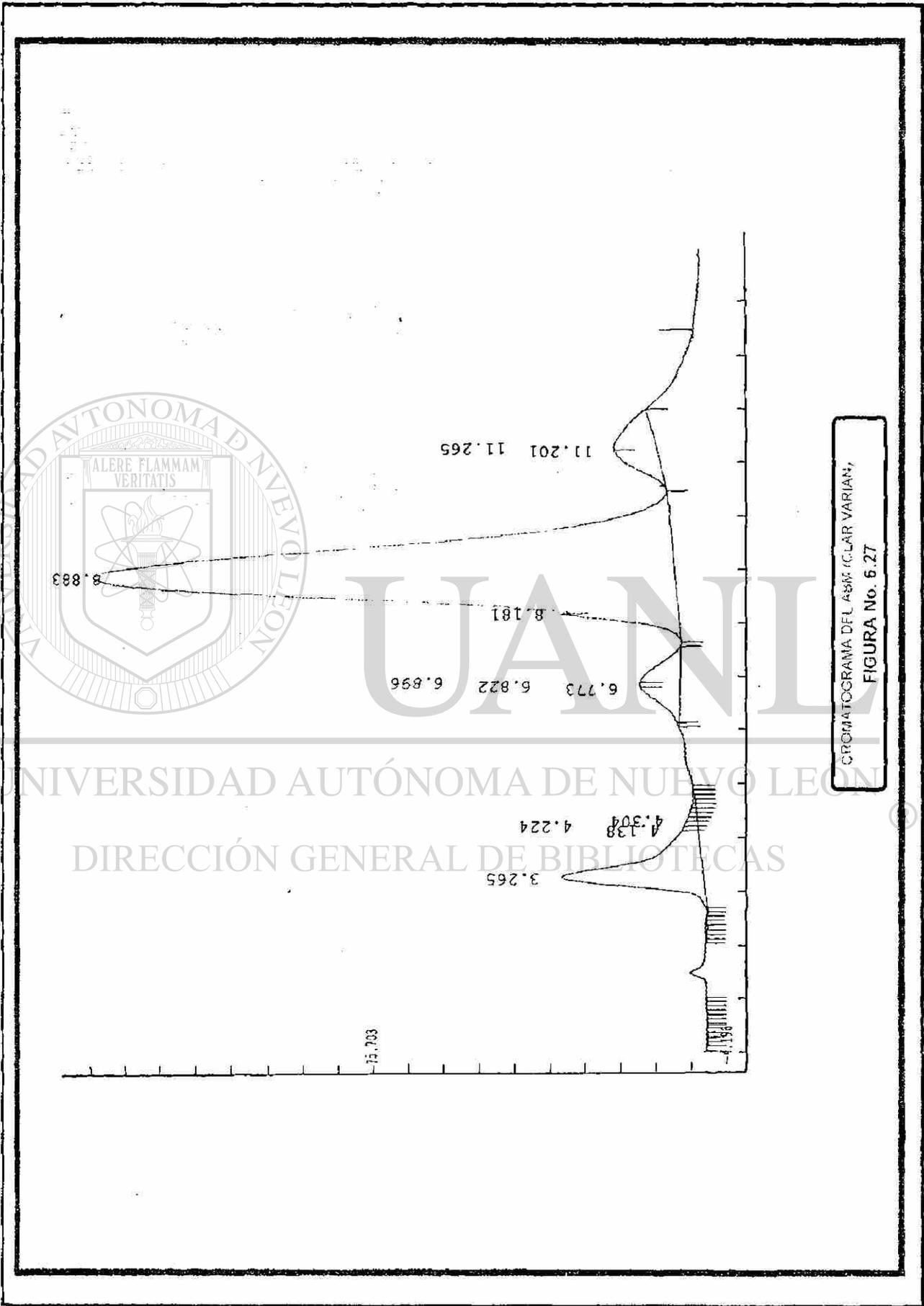
CRONOTOGRAMA DE LA FRACCIÓN DE MARIANA.  
FIGURA No. 6.25

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

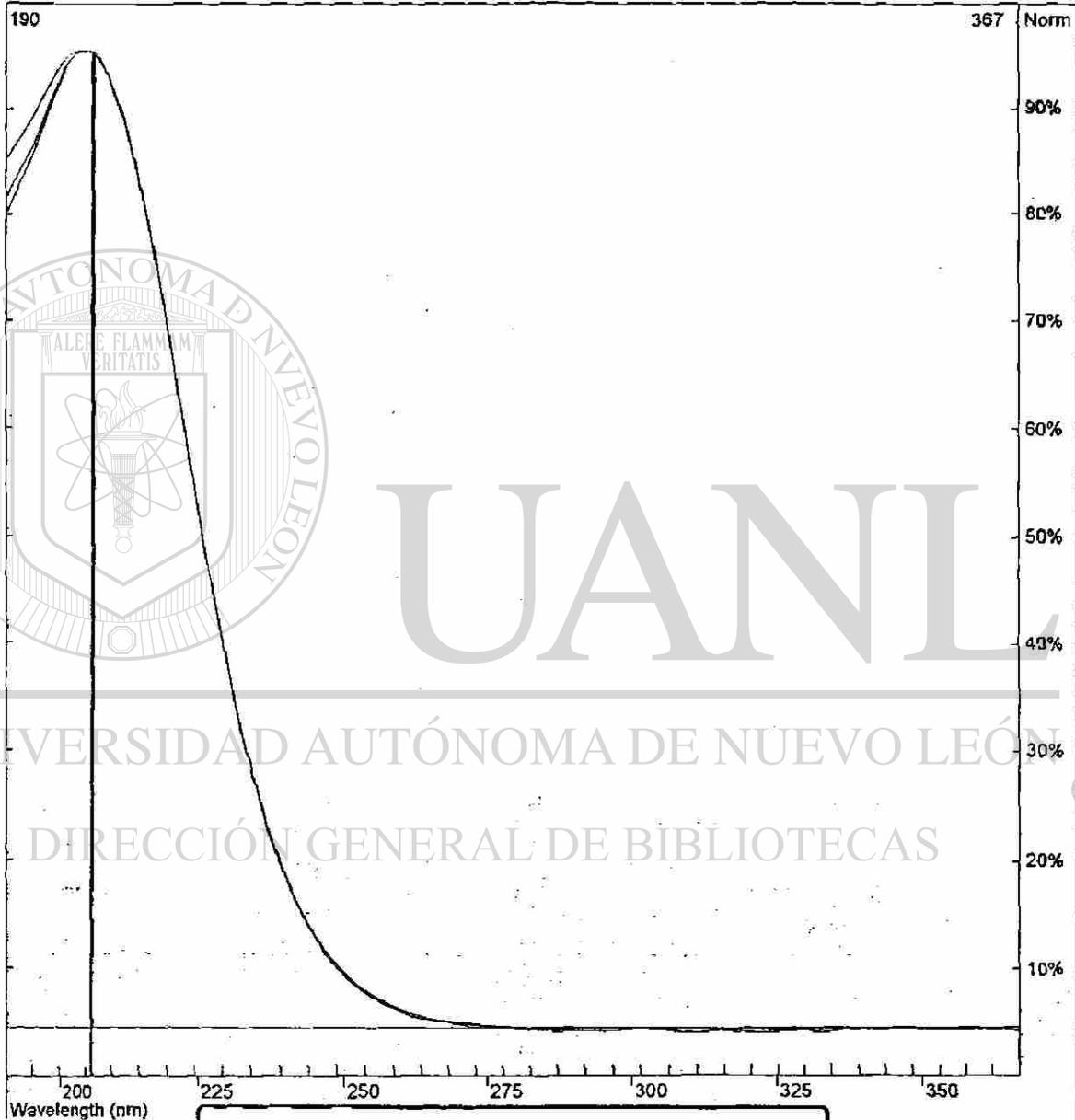






## Spectral Overlay Report

No.	Name	PuP (nm)	tR (min)	Spectrum Type	Correction	Filename
1	OLEATO BROMADO	206.107	10.014	Upslope		AVB060.RUN
2	OLEATO BROMADO	206.292	10.414	Peak Apex		AVB060.RUN
3	OLEATO BROMADO	205.855	10.930	Downslope		AVB060.RUN



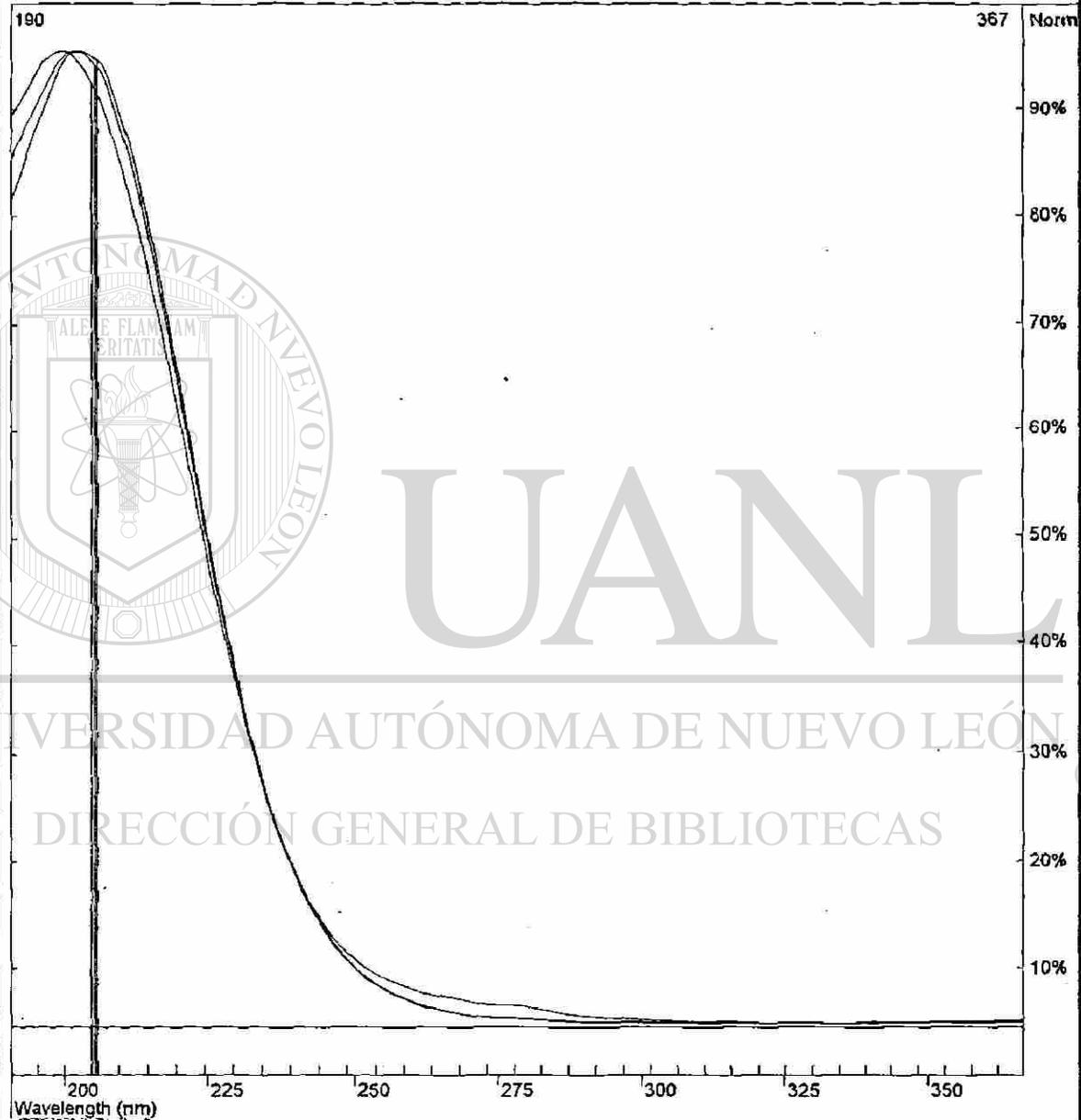
ESPECTROS UV DEL OMB (EN TRES PUNTOS)

(CLAR VARIAN)

FIGURA No. 6.28

## Spectral Overlay Report

No.	Name	PuP (nm)	tR (min)	Spectrum Type	Correction	Filename
1	LINOLEATO BROMA	204.991	8.491	Upslope		AVB072.RUN
2	LINOLEATO BROMA	205.536	8.988	Peak Apex		AVB072.RUN
3	LINOLEATO BROMA	205.977	9.425	Downslope		AVB072.RUN



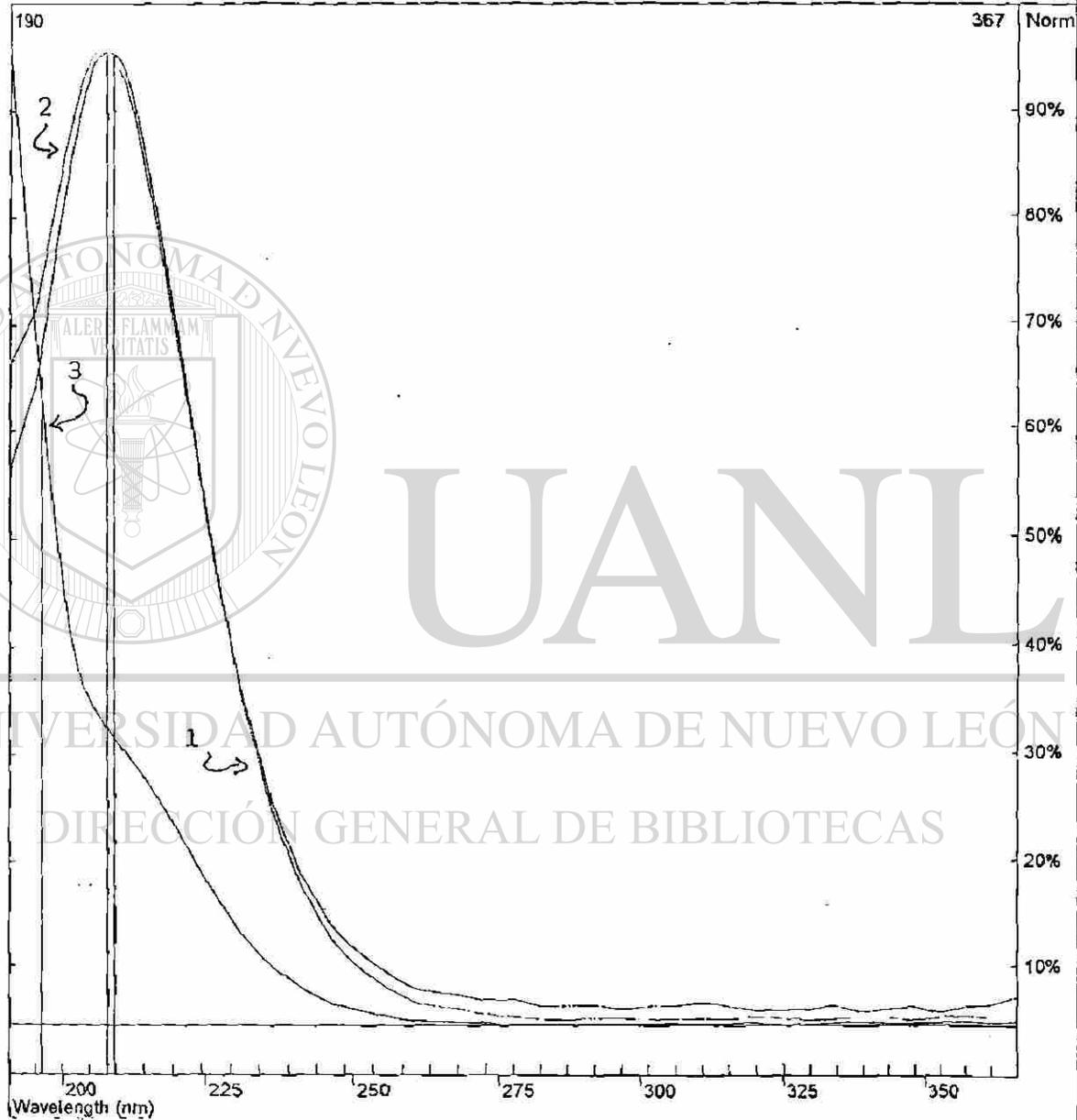
ESPECTROS UV DEL LMB (EN TRES PUNTOS)

(CLAR VARIAN)

FIGURA No. 6.29

## Spectral Overlay Report

No.	Name	PuP (nm)	tR (min)	Spectrum Type	Correction	Filename
1	ACEITE MAIZ BROM	209.446	10.807	Upslope		AVB071.RUN
2	ACEITE MAIZ BROM	208.194	11.255	Peak Apex		AVB071.RUN
3	ACEITE MAIZ BROM	196.171	11.993	Downslope		AVB071.RUN



ESPECTROS UV EN TRES PUNTOS DEL PICO DE LOS ESTERES METILICOS DEL ABM  
CON SIMILAR TIEMPO DE RETENCIÓN QUE EL PICO PRINCIPAL DEL COMBUSTIBLE VARIANTE

FIGURA No. 6.30

Spectral Overlay Report

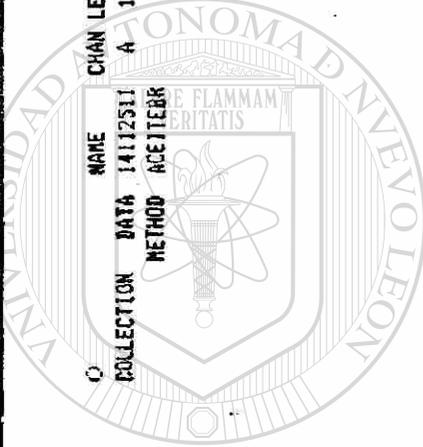
No.	Name	PuP (nm)	tR (min)	Spectrum Type	Correction	Filename
1	ACEITE MAIZ BROM	195.169	8.460	Upslope		AVB071.RUN
2	ACEITE MAIZ BROM	196.049	8.884	Peak Apex		AVB071.RUN
3	ACEITE MAIZ BROM	197.378	9.382	Downslope		AVB071.RUN



ESPECTROS UV (EN TRES PUNTOS) DEL PICO DE LOS ESTERES METILICOS DEL ABM  
CON SIMILAR TIEMPO DE RETENCION QUE EL PICO PRINCIPAL DEL LMB (CLAR VARIAN)

FIGURA No. 6.31



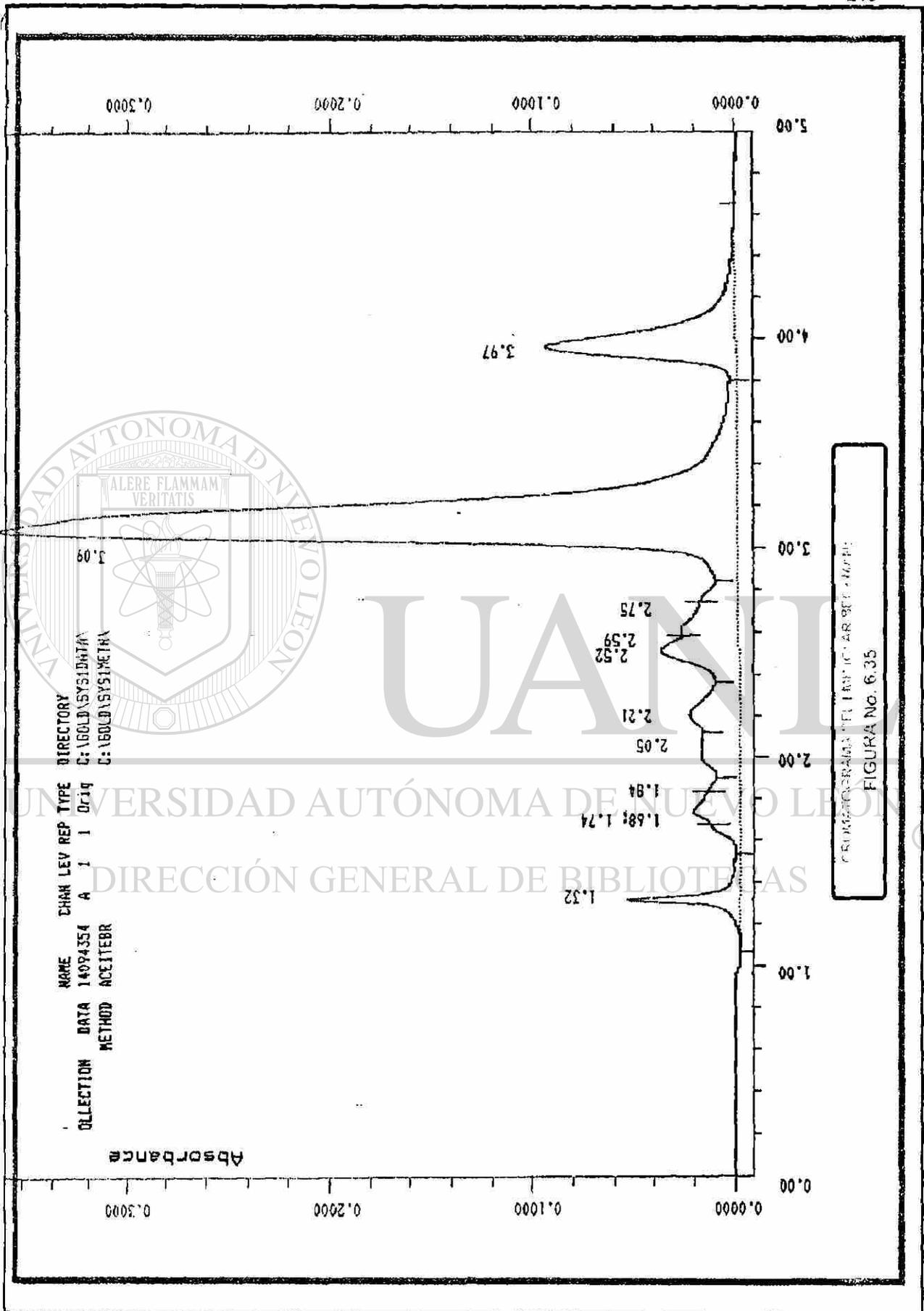


UANI

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

ORIGEN: C:\GOLD\SYSTEM\DATA\... FIGURA No. 6.33





DIRECTORY

C:\660\B\SYSTEMA  
C:\660\B\SYSTEMA

NAME CHAN LEV REP TYPE

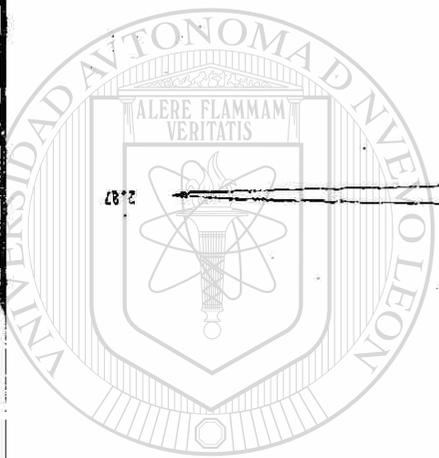
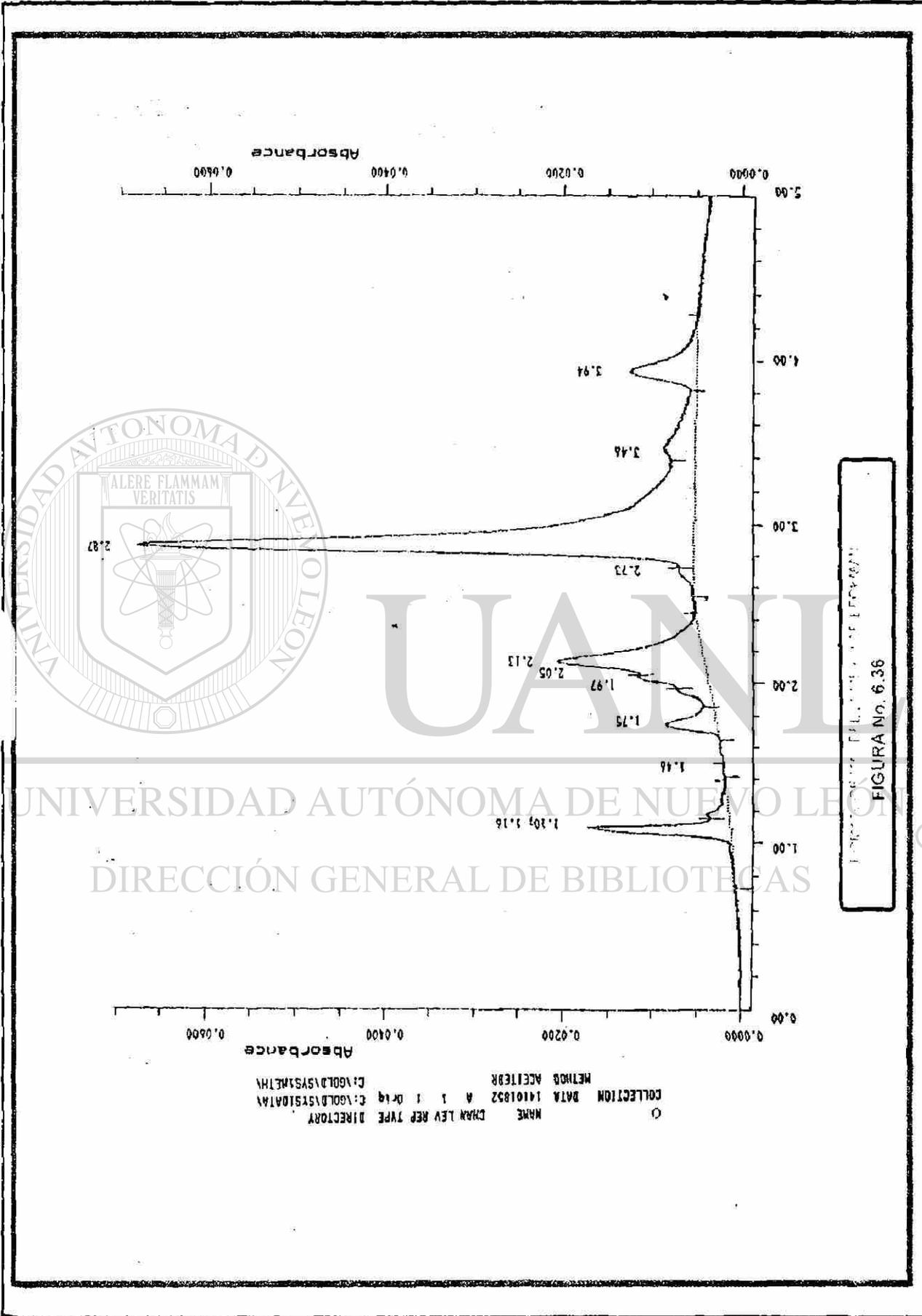
14094354 A 1 1 0619

COLLECTION DATA

METHOD ACETEBR

Absorbance

PROGRAMA DE INVESTIGACIONES  
FIGURA No. 6.35



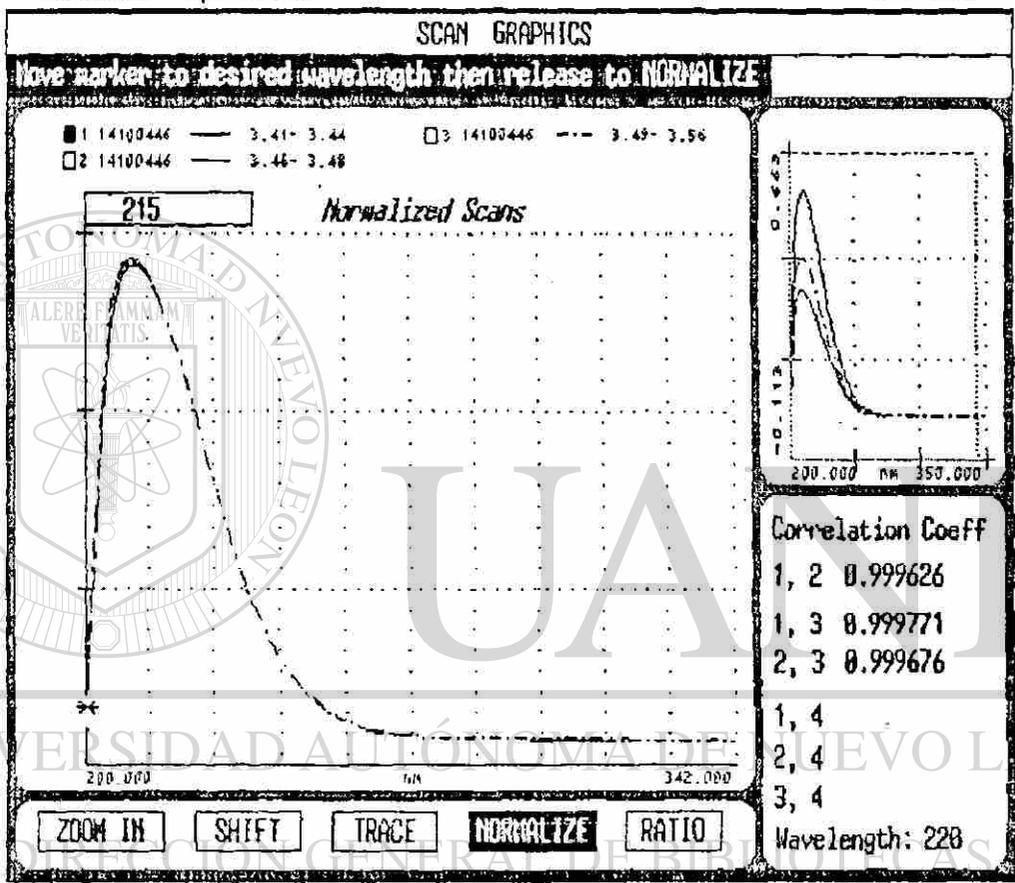
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES QUÍMICAS Y FÍSICAS  
 FIGURA No. 6.36

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
 DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

NAME CHAR LEV REP TYPE DIRECTORY  
 COLLECTION DATA 14101832 A 1 1 0-14 C:\GOLD\SYSTEM\TAH  
 METHOD ACEITEBR C:\GOLD\SYSTEM\TAH

Utilities Operations

GOLDV518

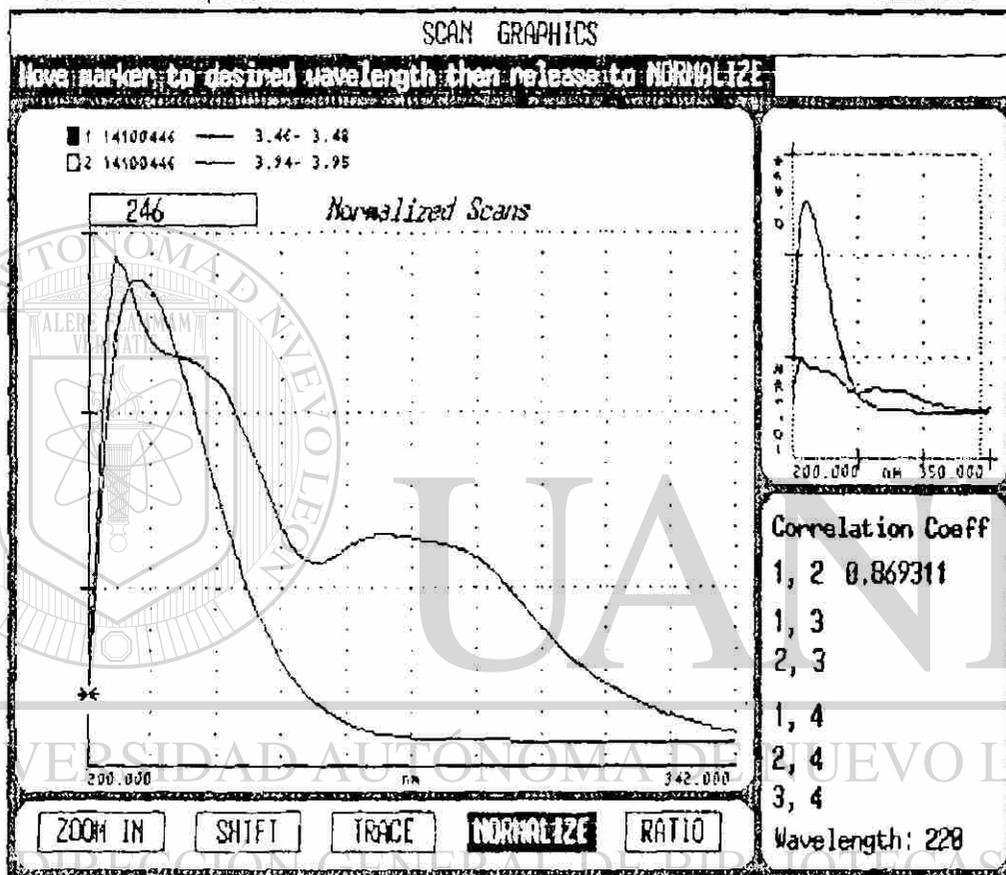


ESPECTROS UV DEL OMB (EN TRES PUNTOS  
DEL PICO CON  $t_r$  - 3.48 min) (CLAR BECKMAN)

**FIGURA No. 6.37**

Utilities Operations

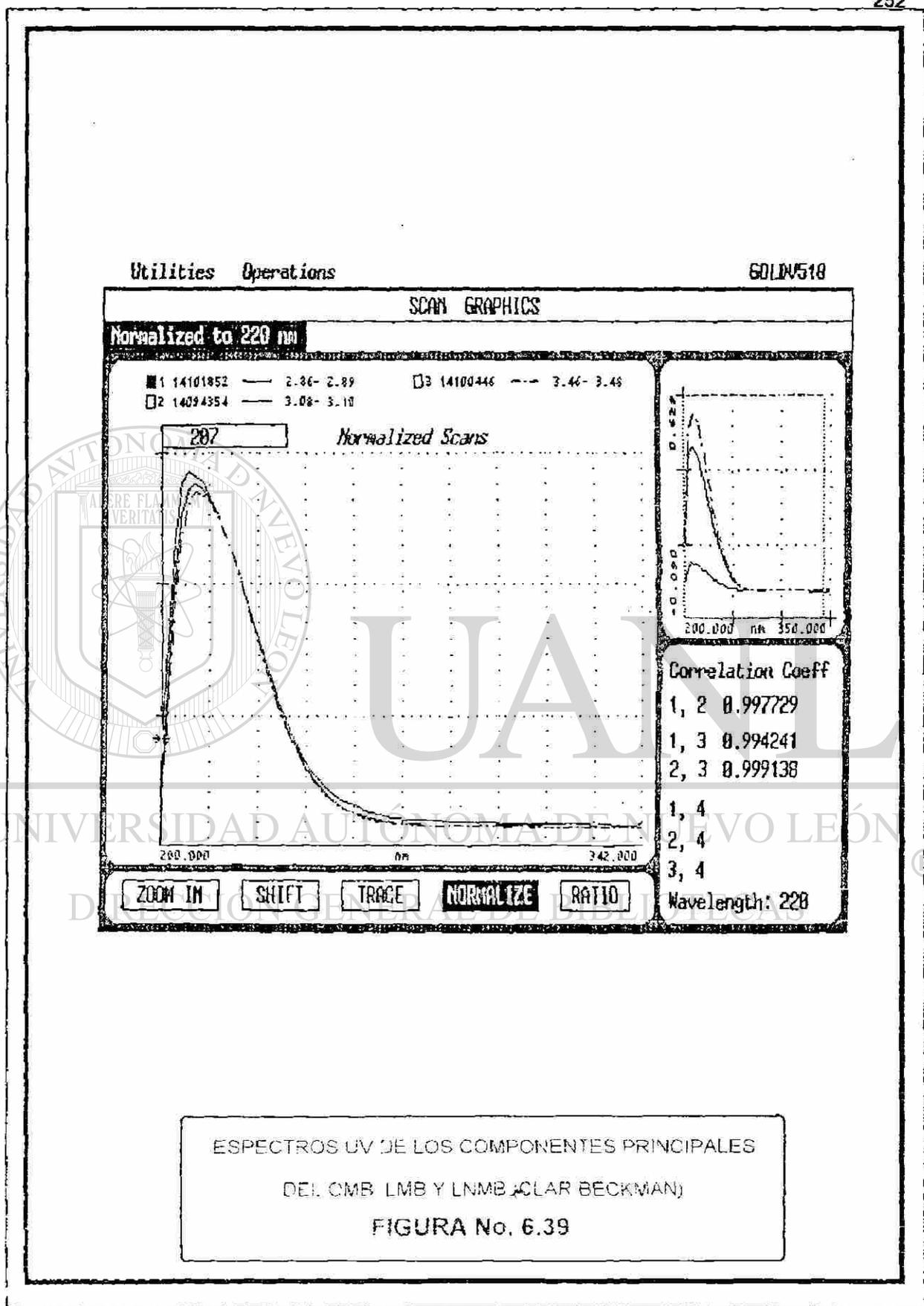
GOLDV518



ESPECTROS UV DE DOS COMPONENTES

DEL OMB (CLAR BECKMAN)

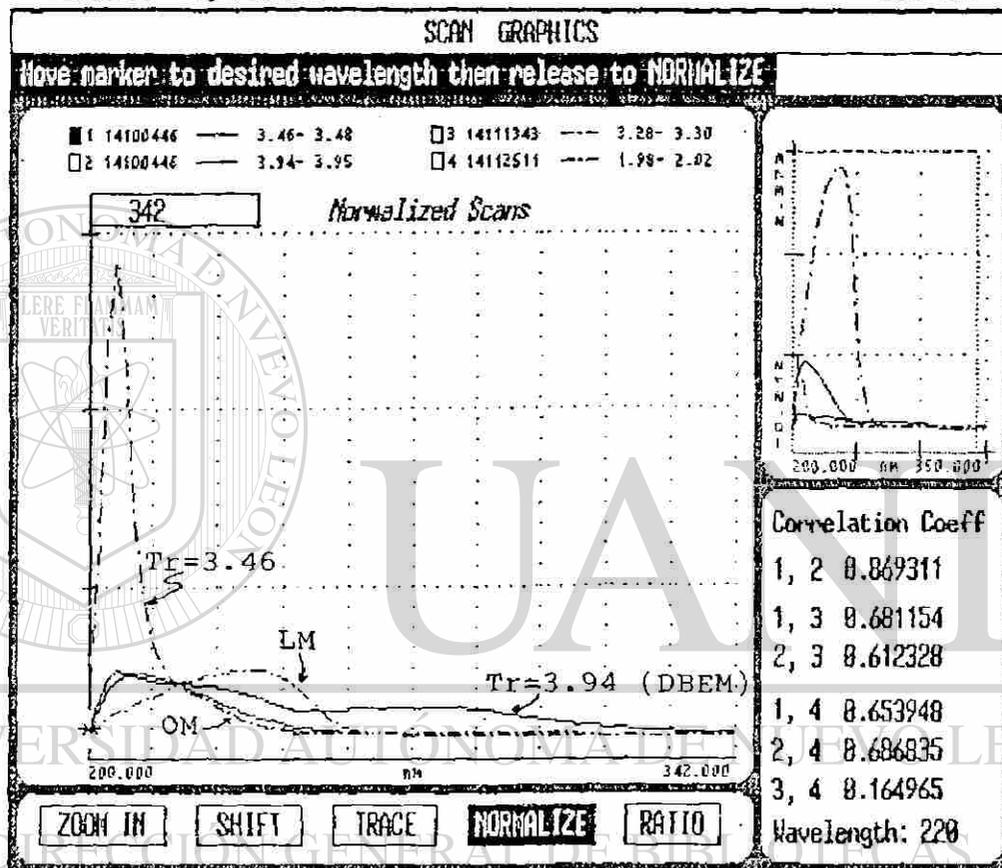
FIGURA No. 6.38



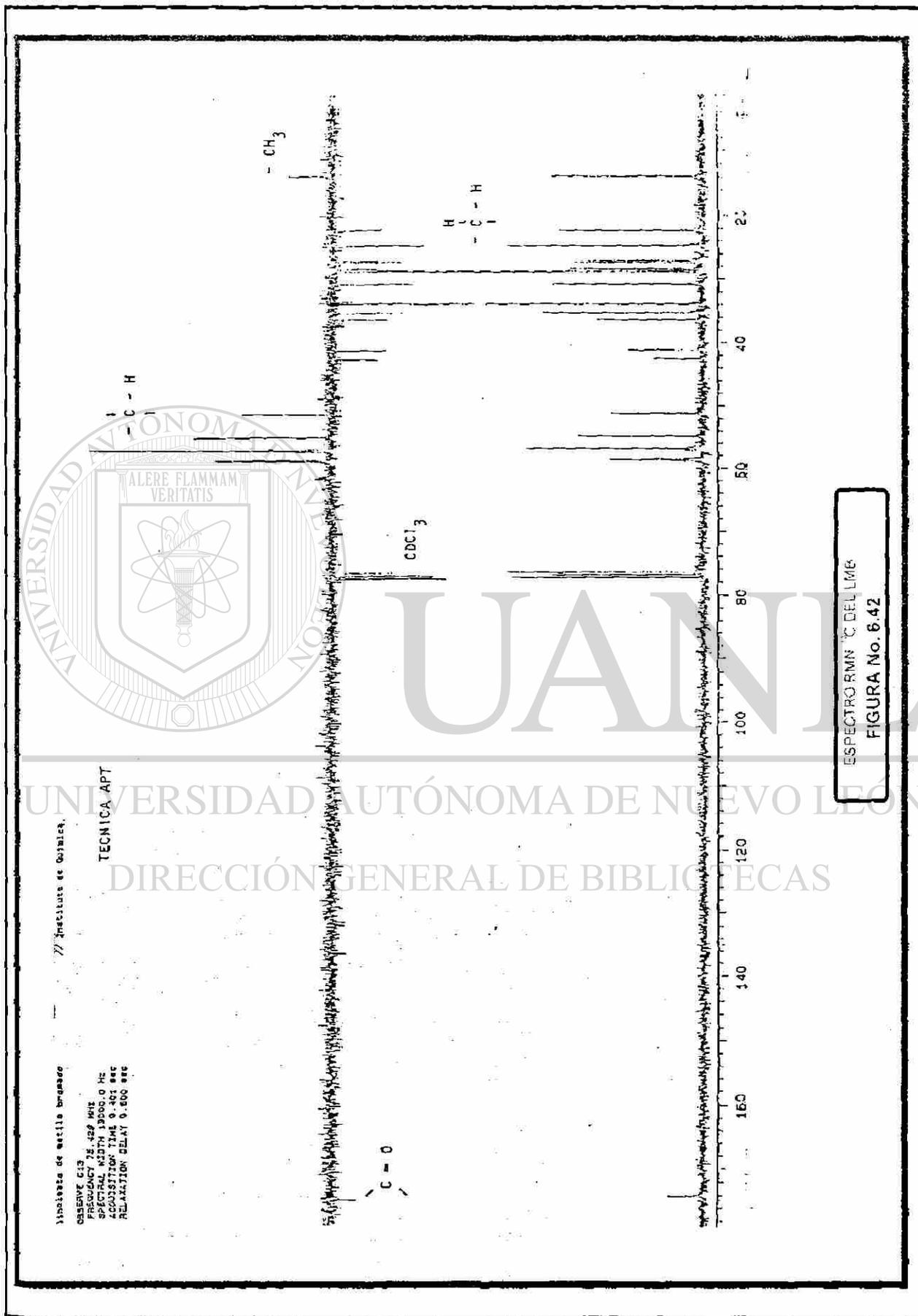


Utilities Operations

GOLDW518



ESPECTROS UV DE DOS COMPONENTES DEL OMB Y  
 DE LOS COMPONENTES PRINCIPALES DEL OM Y LM  
 (CLAR BECKMAN)  
 FIGURA No. 6.41

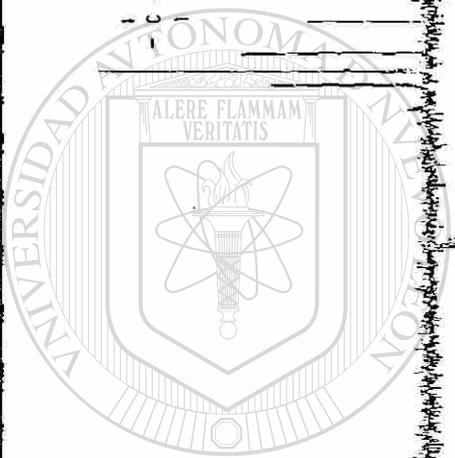


Instituto de Química

TECNICA APT

1) muestra de metilo bromado  
OBSERVE C13  
FREQUENCY 75.428 MHz  
SPECTRAL WIDTH 19000.0 Hz  
ACQUISITION TIME 0.401 sec  
RELAXATION DELAY 0.600 sec

ESPECTRO RMN <sup>13</sup>C DEL LMB  
FIGURA No. 6.42

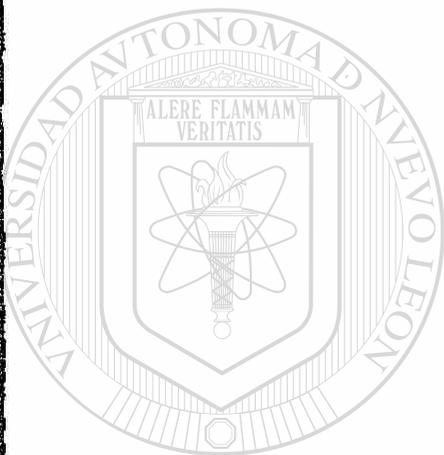


UANI

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

®





UANI

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

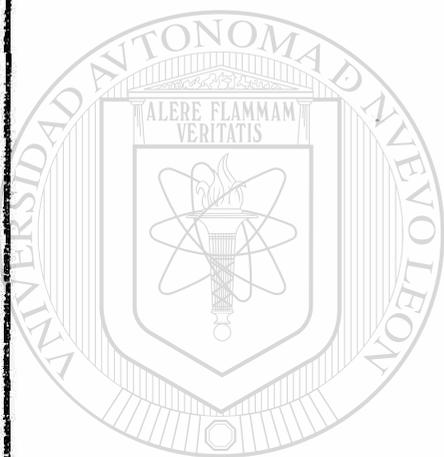
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

OBSERV: 117  
 FREQUENCY 15.420 MHz  
 SPECTRAL WIDTH 10892.4 MS  
 ACQUISITION TIME 8.888 sec  
 RESOLUTION 1.27  
 PULSE WIDTH 1.7  
 TEMPERATURE 25.0 deg. C.  
 NO. REPEATITIONS 500  
 DECOUPLE HI  
 NICH POWER AS  
 RECOUPLE CONTINUOUSLY ON  
 UPULSE MODULATED  
 DOUBLE PRECISION ACQUISITION  
 DATA PROCESSING  
 LINE BROADENING 3.0 MS  
 FT SIZE 8528  
 TOTAL ACQUISITION TIME 12 MINUTES

1	172.512	31.1792
2	172.52	20.5141
3	133.655	6.84763
4	133.455	6.83986
5	129.857	8.43144
6	127.985	8.05113
7	127.82	7.91854
8	125.075	9.03652
9	124.929	8.87851
10	77.5228	42.1275
11	77.0999	43.5623
12	76.6771	44.0285
13	68.8657	40.661
14	62.0001	70.3995
15	59.6074	48.6054
16	59.5629	46.8963
17	59.1016	9.95152
18	58.9862	10.4789
19	58.7863	33.5789
20	58.6864	43.7584
21	57.1949	22.4997
22	57.0488	65.432
23	55.0191	38.3932
24	42.687	16.5855
25	41.2723	22.1629
26	39.135	8.18994
27	36.4748	36.0536
28	35.4907	19.2503
29	35.3754	52.6842
30	34.7911	58.4827
31	34.0453	50.222
32	33.8916	80.9463
33	33.584	14.586
34	31.8464	40.175
35	31.7542	56.2574
36	31.4313	17.0065
37	31.1083	8.97584
38	30.87	52.3614
39	29.6091	138.891
40	29.3939	45.8943
41	29.2862	97.2105
42	29.1863	55.9431
43	29.1248	87.1257
44	28.9249	144
45	28.7711	83.8796
46	28.5481	81.007
47	27.7485	65.965
48	27.6794	57.4197
49	27.5179	53.7566
50	27.4103	30.1203
51	27.2488	46.6544
52	27.1335	45.9476
53	25.5728	8.95458
54	24.704	109.292
55	22.582	62.868
56	22.4897	26.5761
57	22.3667	72.9778
58	14.0633	72.5841
59	13.9326	76.2149

160 140 120 100 80 60 40 20 ppm

ESPECTRO RMN C DE LA BETA LITRA UAM  
FIGURA NO. 6.44

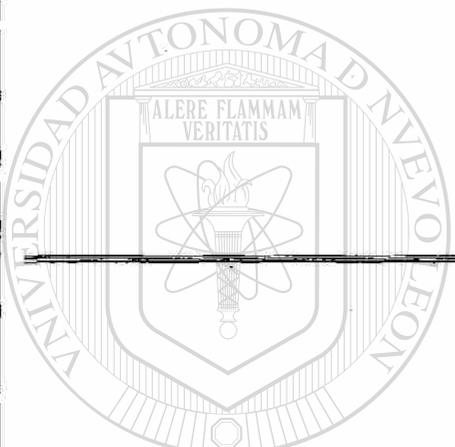


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

0000  
 OBSERVE M5  
 FREQUENCY 299.848 MHz  
 SPECTRAL WIDTH 4899.0 Hz  
 ACQUISITION TIME 3.408 sec  
 RELAXATION DELAY 2.189 sec  
 PULSE WIDTH 8.33 usec  
 CONVERSION JMS 489. C.  
 MAGNIFICATION 1.000000  
 MULTI-ACQUISITION  
 00000-PROCESSED  
 TIME BELL 8.987 sec  
 FT SIZE 32768  
 TOTAL ACQUISITION TIME 2.880000



ESPECTRO RMN 1H DELTA M EPISTRA-7-IM  
FIGURA No. 6.45

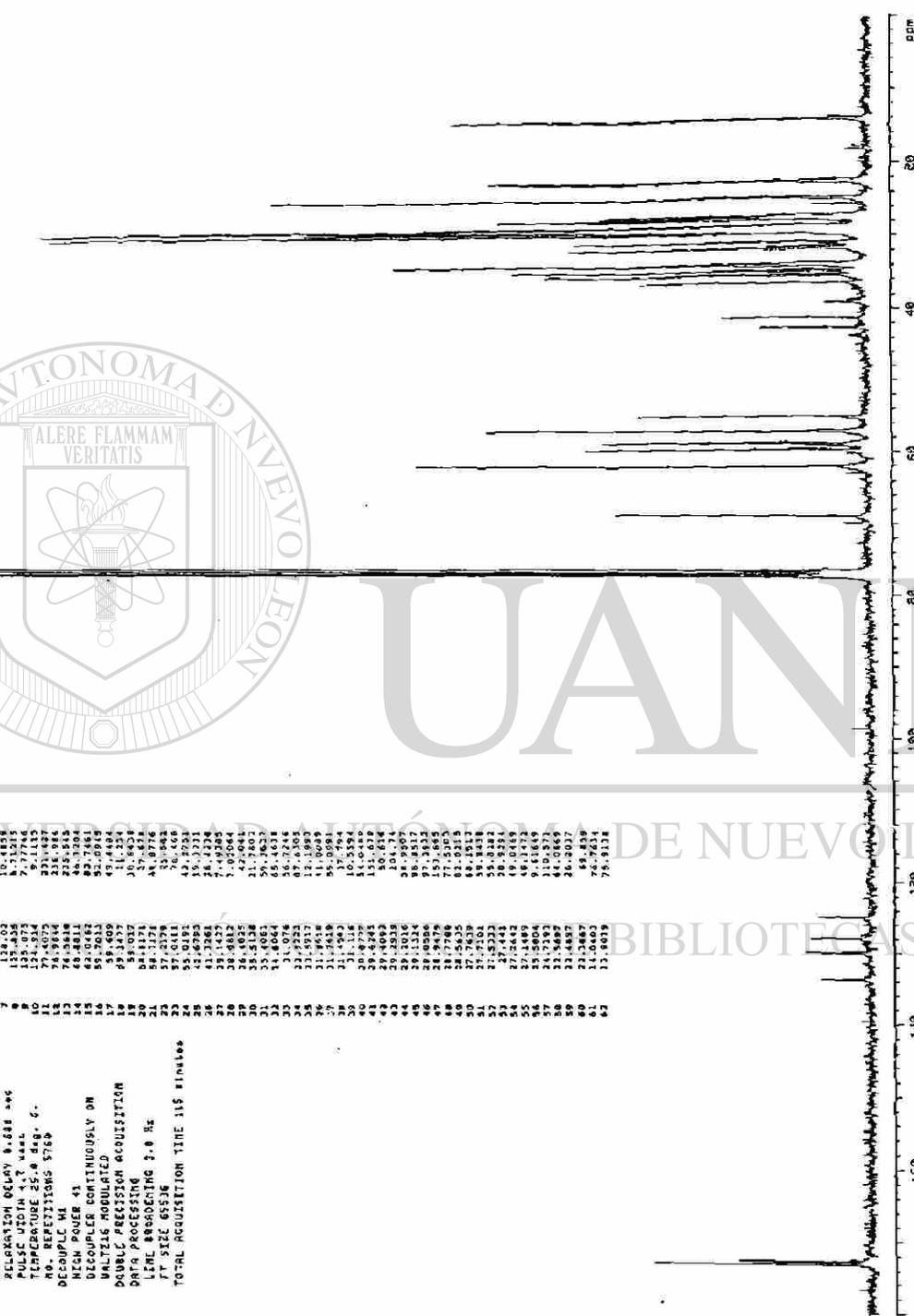


UAN

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
BIBLIOTECAS

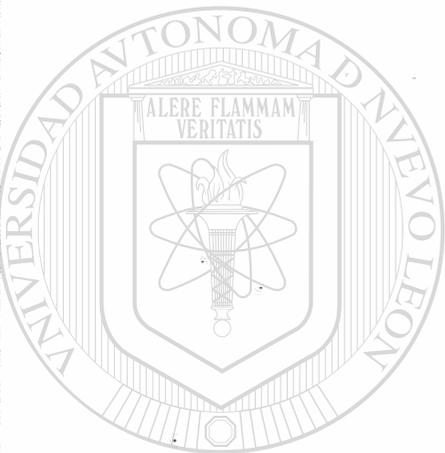
ABNU  
 OBSERVE C13  
 FREQUENCY 76.425 MHz  
 PULSATION TIME 0.004 Hz  
 RELAXATION DELAY 8.688 sec  
 PULSATION 4.7 usec.  
 TEMPERATURE 25.0 deg. C.  
 NO. REPEATITIONS 5768  
 DECOUPLE W1  
 HIGH POWER 41  
 DECOUPLER CONTINUOUSLY ON  
 WALTZS MODULATED  
 DOUBLE PRECISION ACQUISITION  
 DATA PROCESSING  
 LINE ARRANGING 3.0 Hz  
 FT SIZE 6536  
 TOTAL ACQUISITION TIME 115 min00s

Line#	F1 (Hz)	Intensity
1	174.488	40.2123
2	175.692	29.8315
3	132.825	4.1137
4	132.825	4.1137
5	132.825	4.1137
6	132.825	4.1137
7	128.023	10.4858
8	135.455	7.7215
9	135.455	7.7215
10	134.814	9.1115
11	77.4072	321.887
12	77.4072	321.887
13	74.9698	235.945
14	74.9698	235.945
15	48.4811	46.3284
16	48.4811	46.3284
17	42.7461	62.7461
18	42.7461	62.7461
19	39.609	43.4484
20	39.609	43.4484
21	39.037	30.6438
22	39.037	30.6438
23	37.2379	11.224
24	37.2379	11.224
25	37.0111	76.568
26	37.0111	76.568
27	42.6725	42.6725
28	42.6725	42.6725
29	35.7211	15.7211
30	41.7261	28.7261
31	41.7261	28.7261
32	31.4257	7.4257
33	31.4257	7.4257
34	34.035	42.6041
35	34.035	42.6041
36	35.5138	21.2602
37	35.5138	21.2602
38	31.074	56.2246
39	31.074	56.2246
40	32.9253	87.6305
41	32.9253	87.6305
42	31.9923	12.1993
43	31.9923	12.1993
44	31.5618	95.0581
45	31.5618	95.0581
46	31.543	15.543
47	31.543	15.543
48	30.3376	10.3376
49	30.3376	10.3376
50	28.4093	80.634
51	28.4093	80.634
52	28.4245	151.619
53	28.4245	151.619
54	29.7016	54.9597
55	29.7016	54.9597
56	28.1314	98.4517
57	28.1314	98.4517
58	28.0586	7.3822
59	28.0586	7.3822
60	28.7766	77.5305
61	28.7766	77.5305
62	28.5435	81.0215
63	28.5435	81.0215
64	27.7639	14.1517
65	27.7639	14.1517
66	27.8223	55.8182
67	27.8223	55.8182
68	27.443	27.443
69	27.443	27.443
70	27.5442	49.0459
71	27.5442	49.0459
72	27.5804	9.51649
73	27.5804	9.51649
74	24.7193	310.571
75	24.7193	310.571
76	24.9897	54.0369
77	24.9897	54.0369
78	24.9897	54.0369
79	24.9897	54.0369
80	24.9897	54.0369
81	24.9897	54.0369
82	24.9897	54.0369
83	24.9897	54.0369
84	24.9897	54.0369
85	24.9897	54.0369
86	24.9897	54.0369
87	24.9897	54.0369
88	24.9897	54.0369
89	24.9897	54.0369
90	24.9897	54.0369
91	24.9897	54.0369
92	24.9897	54.0369
93	24.9897	54.0369
94	24.9897	54.0369
95	24.9897	54.0369
96	24.9897	54.0369
97	24.9897	54.0369
98	24.9897	54.0369
99	24.9897	54.0369
100	24.9897	54.0369



ESPECTRO RMN 13C DE LA MUESTRA PRM  
FIGURA No. 5.46





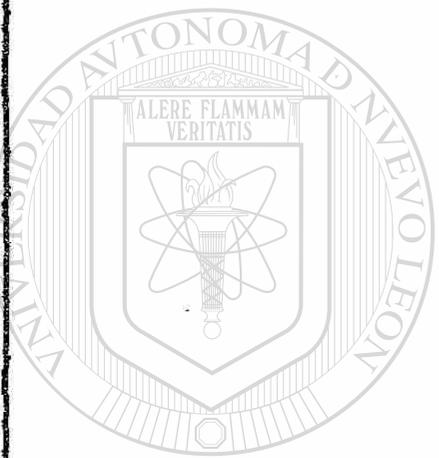
UAN

0050  
 RESUME C13  
 FREQUENCY 15.420 MHz  
 SPECTRAL WIDTH 17042.4 Hz  
 ACQUISITION TIME 0.100 sec  
 RELAXATION DELAY 5.000 sec  
 PULSE WIDTH 2.7 usec  
 NO. REPEATS 100  
 DECOUPLE N1  
 DECOUPLE N2  
 HIGH POWER 41  
 DECOUPLE CONTINUOUSLY ON  
 JMODULAS MODULATED  
 DOUBLE PRECISION ACQUISITION  
 DATA PROCESSING  
 LINE BROADENING 3.0 Hz  
 FT SIZE 65536  
 TOTAL ACQUISITION TIME 9 minutes

Line#	Freq (ppm)	Intensity
1	125.541	12.0000
2	120.084	7.2816
3	118.880	7.2816
4	117.605	2.1179
5	117.605	2.1179
6	118.028	8.3344
7	117.448	42.1744
8	117.448	42.1744
9	77.0483	82.8254
10	66.8811	45.4409
11	66.8811	45.4409
12	62.0231	21.7116
13	55.8705	18.5702
14	55.8705	18.5702
15	55.0016	10.5779
16	55.0016	10.5779
17	58.4017	21.1543
18	58.4017	21.1543
19	57.2435	22.7174
20	57.2435	22.7174
21	57.0468	58.8336
22	57.0468	58.8336
23	59.0191	18.6103
24	59.0191	18.6103
25	42.1877	23.5775
26	39.1827	8.0124
27	36.4985	18.5555
28	36.4985	18.5555
29	38.3903	54.8907
30	34.7987	40.5032
31	34.7987	40.5032
32	33.9050	81.2207
33	33.9050	81.2207
34	31.5594	14.8401
35	31.5594	14.8401
36	31.8524	39.9274
37	31.8524	39.9274
38	31.4426	18.2126
39	31.4426	18.2126
40	31.1116	8.4268
41	30.8777	82.0536
42	30.8777	82.0536
43	29.6255	138.141
44	29.6255	138.141
45	29.4013	163.373
46	29.4013	163.373
47	29.2038	54.1303
48	29.2038	54.1303
49	29.1334	85.6154
50	29.1334	85.6154
51	29.0102	88.7251
52	29.0102	88.7251
53	28.7212	79.0117
54	28.7212	79.0117
55	28.5558	87.0144
56	28.5558	87.0144
57	27.2582	65.377
58	27.2582	65.377
59	27.0947	24.7813
60	27.0947	24.7813
61	27.4250	33.2142
62	27.4250	33.2142
63	27.2565	48.1112
64	27.2565	48.1112
65	27.1442	46.8505
66	27.1442	46.8505
67	27.3187	107.065
68	27.3187	107.065
69	23.5897	62.5713
70	23.5897	62.5713
71	23.3744	71.8881
72	23.3744	71.8881
73	23.0933	87.0201
74	23.0933	87.0201

ESPECTRO RMN C-13 DE LA QUINOLINA FIGURA NO. 6.48





U A N L

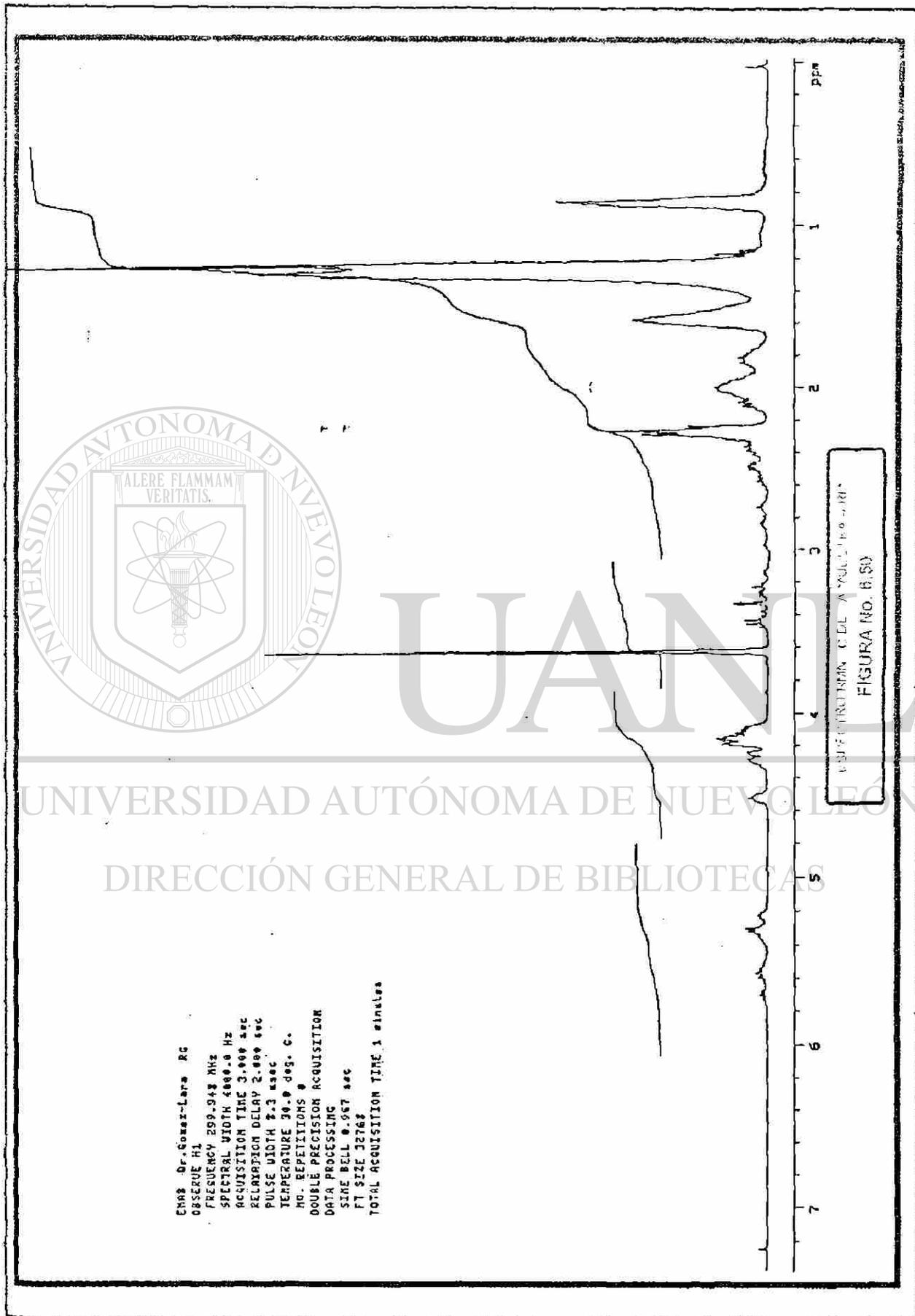
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

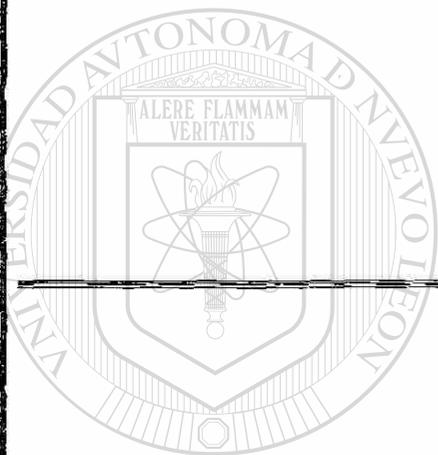
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

08230  
 OBSERVE.HI  
 FREQUENCY 800.816 MHz  
 SPECTRAL WIDTH 4000.0 Hz  
 ACQUISITION TIME 3.088 sec  
 RELAXATION DELAY 2.008 sec  
 SPECTRAL WIDTH 2.000 MHz  
 TEMPERATURE 23.000 C.  
 NO. REPLICATIONS 64  
 DATA PRECISION ACQUISITION  
 DATA PRECISION  
 SINE BURN 0.950 sec  
 FT SIZE 32768  
 TOTAL ACQUISITION TIME 5 minutes



ESPECTRO RMN <sup>1</sup>H DE TAMI EXP. 6.49  
 FIGURA No. 6.49



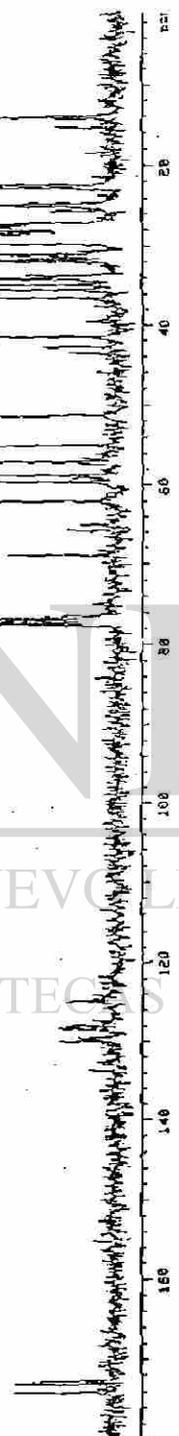


U A N L

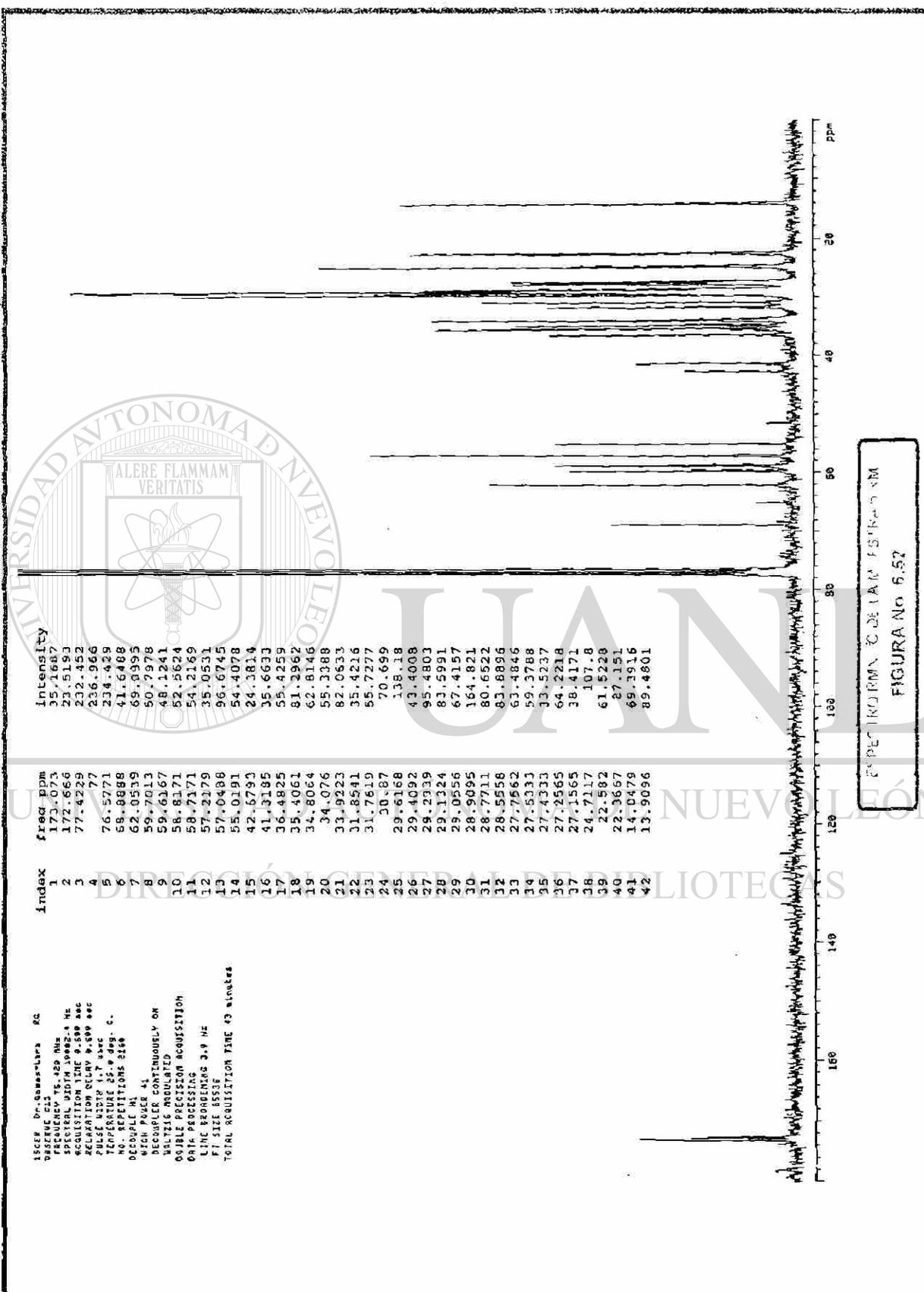
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

RMS  
 OBSERVE 043  
 FREQUENCY 75.429 MHz  
 RESOLUTION 10.000000 Hz  
 ACQUISITION TIME 0.000000 sec  
 RELAXATION DELAY 0.000000 sec  
 PULSE WIDTH 4.17 nsec  
 TEMPERATURE 25.0 45.0 C.  
 NO. REPLICATIONS 240  
 DECOUPLE W1  
 HIGH POWER 41  
 DECOUPLER CONTINUOUSLY ON  
 WALTZ MODULATED  
 DOUBLE PRECISION ACQUISITION  
 DATA PROCESSING  
 LINE READING 3.0 W1  
 F1 SIZE 65536  
 TOTAL ACQUISITION TIME 1.000000

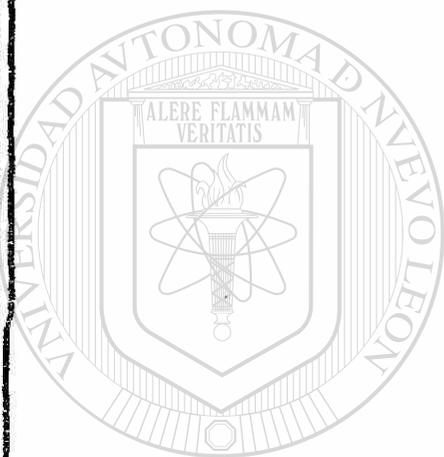


ESPECTRO RMN HIDE 90° ALISTRO 1.81V  
 FIGURA No. 6.51



150CM Dr. Guesstava EC  
 PRECAUTION: 75.420 MHz  
 SPECTRAL WIDTH 10002.4 Hz  
 ACQUISITION TIME 9.580 sec  
 RELAXATION DELAY 9.580 sec  
 PULSE WIDTH 1.7 usec  
 TEMPERATURE 25.0 deg. C.  
 NO. REPEATITIONS 2168  
 DECOUPLE H1  
 WITH PULSER 41  
 RECORDER CONTINUOUSLY ON  
 PLT2 CALCULATED  
 ONLINE POSITION ACQUISITION  
 ONLINE PROCESSING  
 LINE REPEATING 3.9 ME  
 P1 SIZE 8538  
 TOTAL ACQUISITION TIME 43 minutes

ESPECTROMN. C DE LA M. ESTIRAM NM  
 FIGURA No 6.52



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

150CM N1  
 OPERATING FREQ 200.142 MHz  
 SPECTRAL WIDTH 4000.0 Hz  
 ACQUISITION TIME 3.488 sec  
 RELAXATION DELAY 2.000 sec  
 PULSE WIDTH 5.2 usec  
 TEMPERATURE 30.0 deg. C.  
 NO. REPTITIONS 11  
 DOUBLE PRECISION ACQUISITION  
 DATA PROCESSING  
 F1 SIZE 4.387 sec  
 F2 SIZE 32.768  
 TOTAL ACQUISITION TIME 5 minutes



ESPECTRO RMN <sup>1</sup>H DE LA MUESTRA N° 6  
FIGURA No. 6.53

## CAPITULO VII

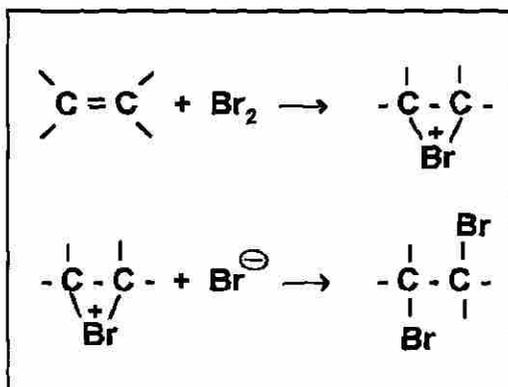
### MECANISMOS PROPUESTOS PARA LA FORMACION Y DEGRADACION DE ACEITES BROMADOS

#### 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, transestilbeno, cinamaldehido<sup>1</sup>; 3-bromo-1-propeno<sup>2</sup>; ciclohexeno, cinamato de etilo<sup>3</sup>, OM, AL y ALN<sup>4</sup>, 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 reporta<sup>1</sup> 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<sup>4,5,6</sup> 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 colaboradores<sup>7</sup> 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**.



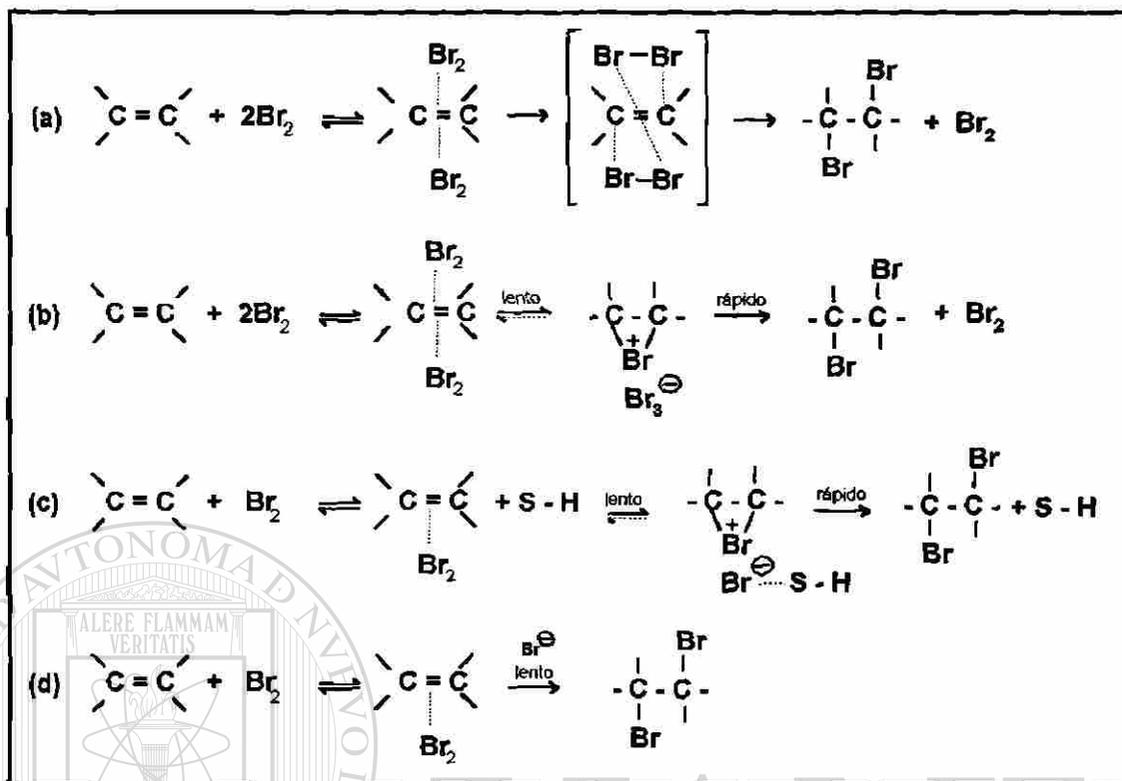
MECANISMO GENERAL DE ADICION ELECTROFILA DE BROMO  
A DOBLES ENLACES OLEFINICOS  
ESQUEMA 7.1

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  $\text{Br}_2$  - 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 estilbeno 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.

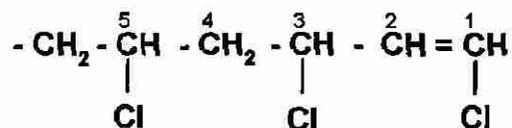
La reactividad de las olefinas ante la adición electrófila del bromo depende de los grupos sustituyentes; grupos atradores de electrones, como los mismos bromos, disminuyen la reactividad<sup>6</sup>, por otra parte, la adición de bromo en dobles enlaces conteniendo un bromo vinílico es muy lenta.

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)<sup>8,9,10</sup> este tipo de polímeros tiene la siguiente estructura:

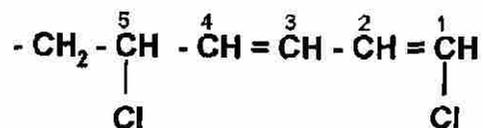


El polímero tiene defectos estructurales que lo hacen degradarse con relativa facilidad por el calor, la luz, el oxígeno o la acción combinada de esos agentes, adquiriendo coloraciones que van pasando del rosa, al café claro, al café oscuro y finalmente al negro, mientras sufre un deterioro progresivo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

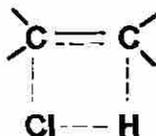
La explicación a este comportamiento es que en la polimerización iniciada por radicales libres, hay reacciones secundarias que originan básicamente dos defectos en las moléculas de PVC: (a) Formación de dobles enlaces terminales:



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.



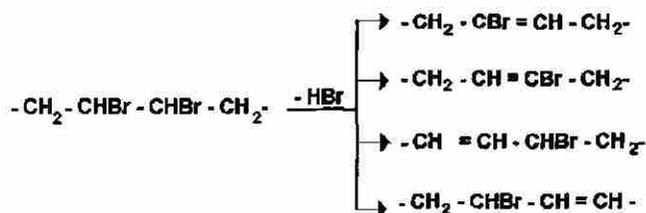
De esta manera se presentan secuencias de dobles enlaces conjugados, que le imparten color al polímero durante la degradación. El cloruro de hidrógeno que se genera, cataliza la propia reacción de eliminación, esto se contrapone a lo reportado por Bellucci y colaboradores, para el caso del bromuro de 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 Kulkarni<sup>11</sup> postulan que es la sustitución, aunque no exponen fundamentos firmes para esta afirmación. Frenkel, Krauz y Garti<sup>12</sup> al igual que Kahn<sup>13</sup> 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.

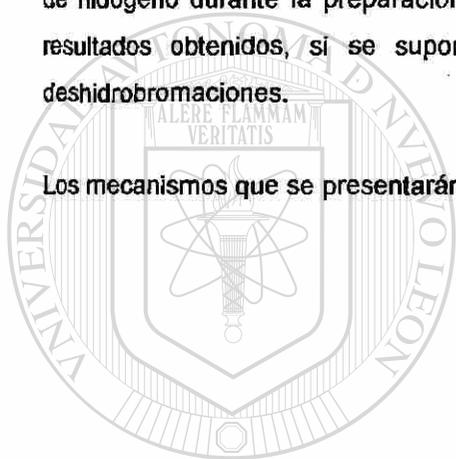
Kahn<sup>13</sup> cuando intentó deshidrobromar el ATBE con sodamida en amoníaco líquido el producto consistió casi exclusivamente de polímeros semisólidos insolubles en éter de petróleo. En su discusión de resultados mencionan que Oberbeck mostró que durante la deshidrobromación de ADBE con hidróxido de potasio alcohólico, se obtienen compuestos monobromoolefínicos por liberación de un mol de bromuro de hidrógeno. Se mencionan como posibilidades las siguientes opciones:



Khan<sup>14</sup> 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 Garti<sup>12</sup> bromaron ácido oleico (AO) y ácido linoleico (AL) los productos fueron identificados por IR, RMN <sup>13</sup>C, análisis elemental cuantitativo e índice de yodo. Los resultados de RMN <sup>13</sup>C 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.



# UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

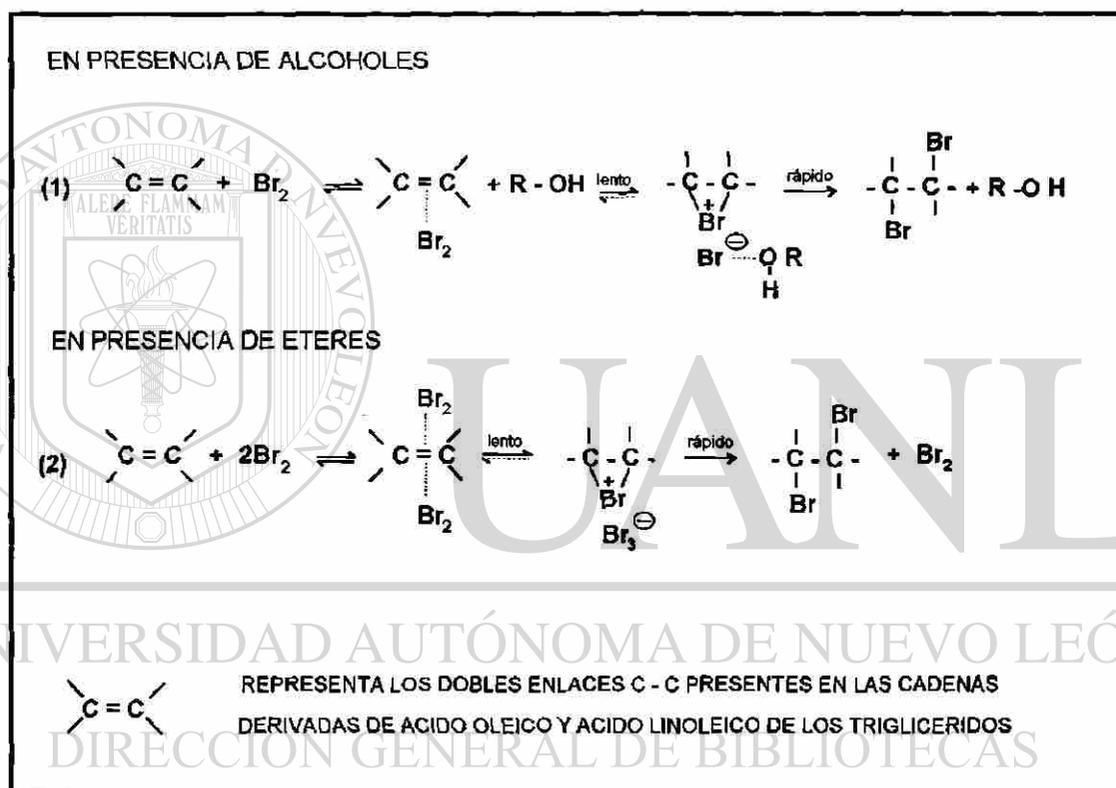


DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

## 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).

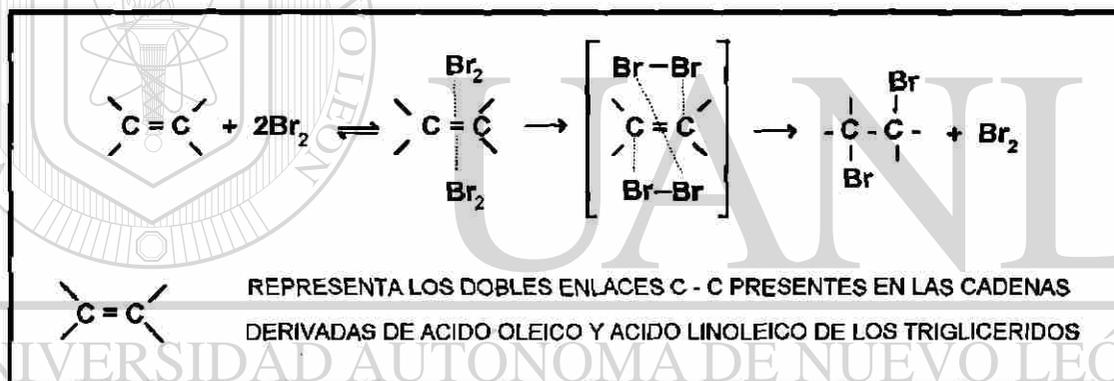


MECANISMOS DE BROMACION PROPUESTOS  
PARA LA BROMACION DE TRIGLICERIDOS EN PRESENCIA DE SOLVENTES  
ESQUEMA 7.3

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 bromados<sup>19</sup>.

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.



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS  
 MECANISMO DE BROMACION PROPUESTO  
 PARA LA BROMACION DE TRIGLICERIDOS EN AUSENCIA DE SOLVENTE

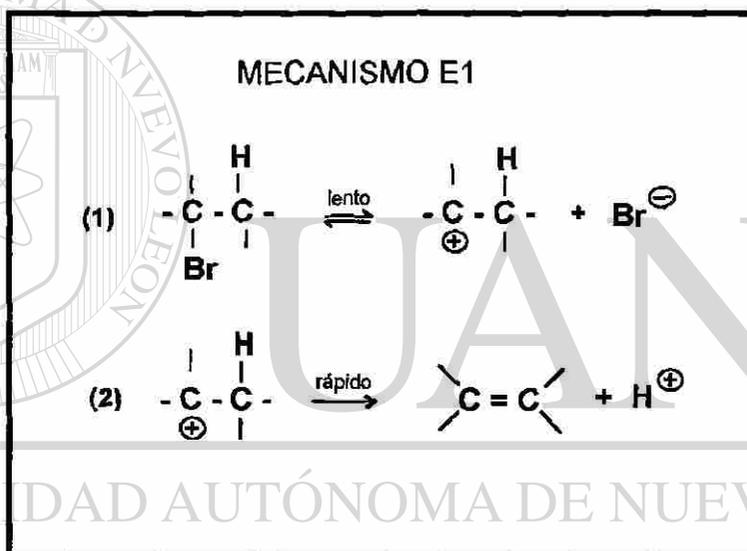
**ESQUEMA 7.4**

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.



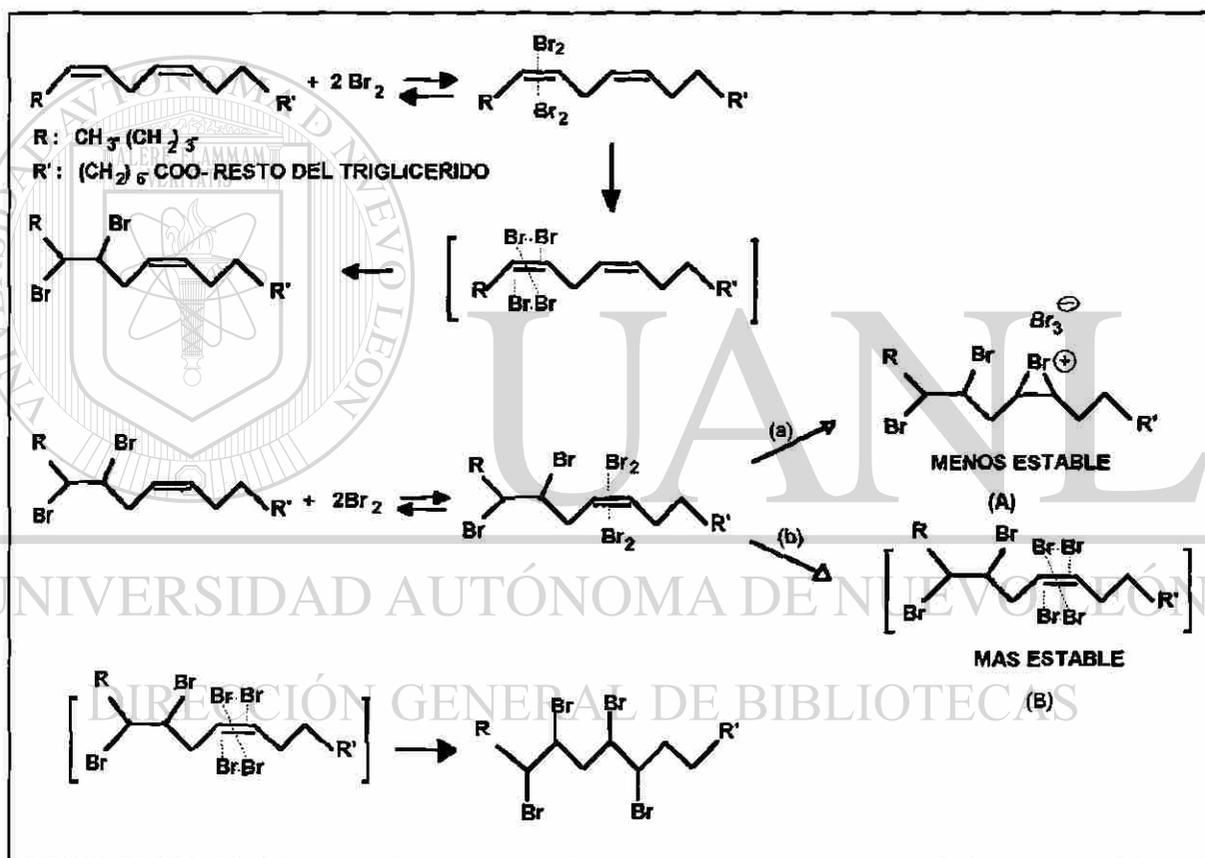
MECANISMO DE ELIMINACION UNIMOLECULAR (E1)

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 reportado<sup>6</sup> 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.

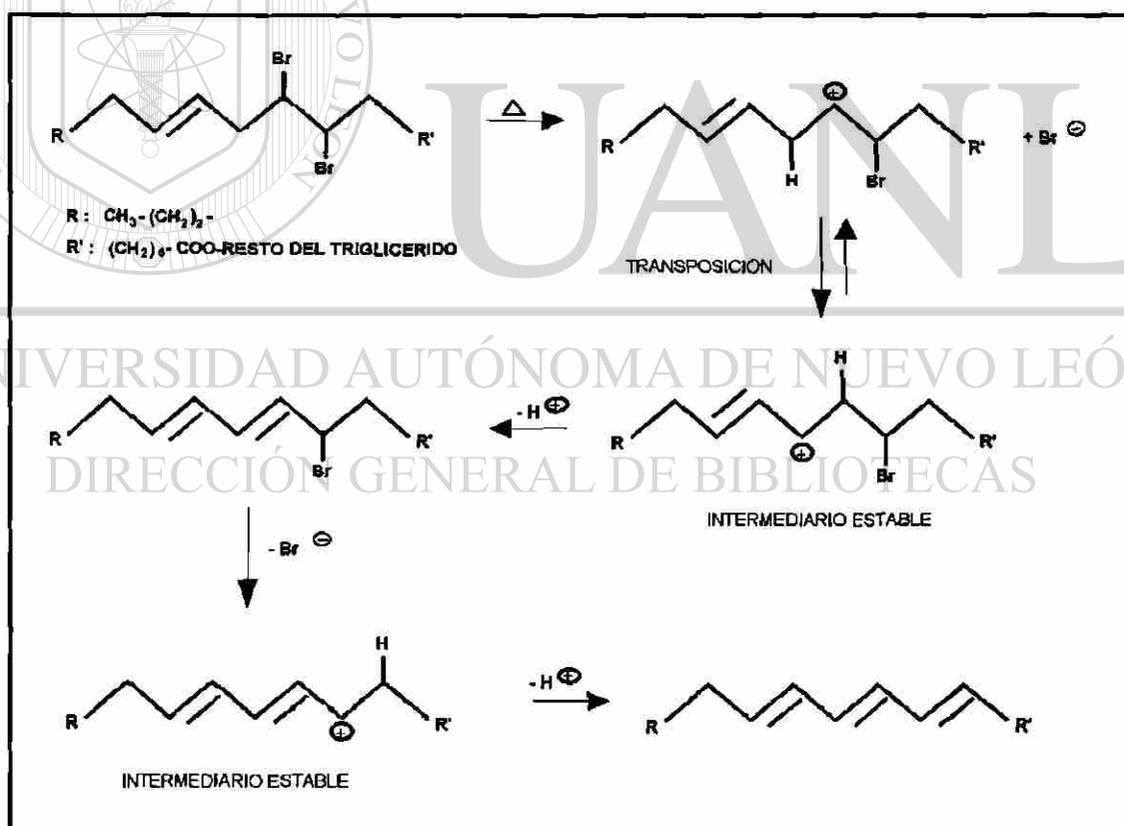


MECANISMO DE BROMACION PROPUESTO PARA LA BROMACION DE LAS  
 CADENAS DERIVADAS DEL ACIDO LINOLEICO DE LOS TRIGLICERIDOS  
 EN AUSENCIA DE SOLVENTE  
 ESQUEMA 7.6

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

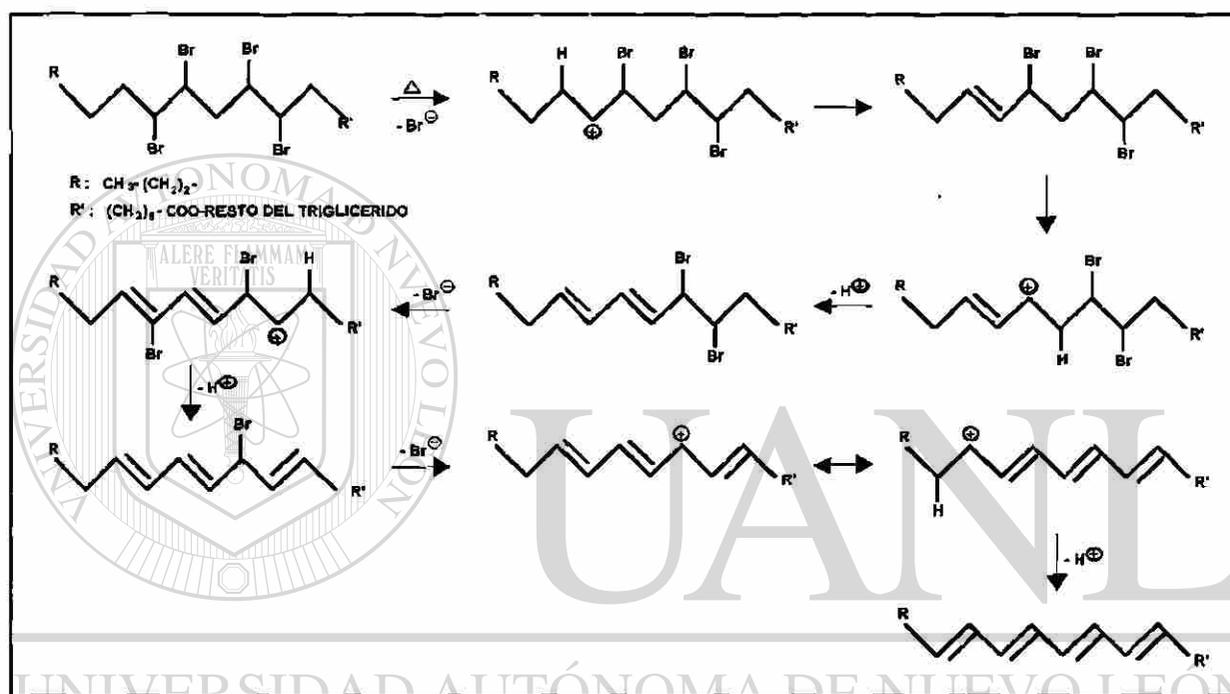
formación del ión bromonio no se ve favorecida, debido al efecto atractor que ejercen los primeros dos bromos que en el primer paso se adicionaron a la molécula y que desestabilizan el intermediario iónico (A) y por lo mismo se favorece el camino (b) ya que la especie (B) es neutra y no se ve afectada 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 empieza 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).

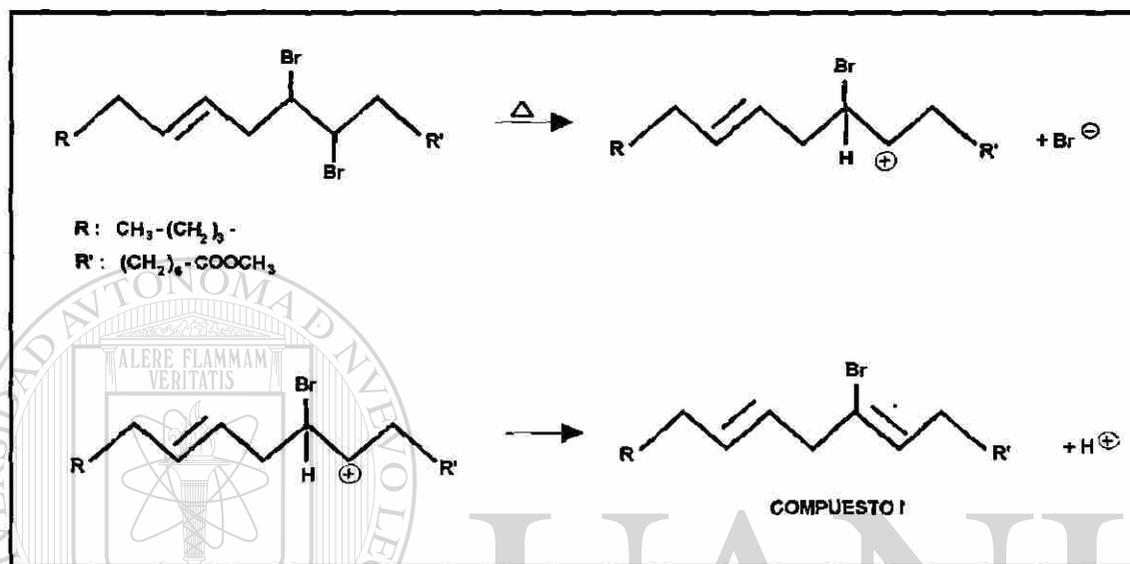
El compuesto VI (12,13-dibromo-9-octadecenoato de metilo) no se incluyó entre los subproductos de la reacción de bromación, debido a que un espectro de IR corrido para dos muestras de ésteres metílicos de AB de maíz no indicó la presencia del triple enlace carbón-carbón.

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.

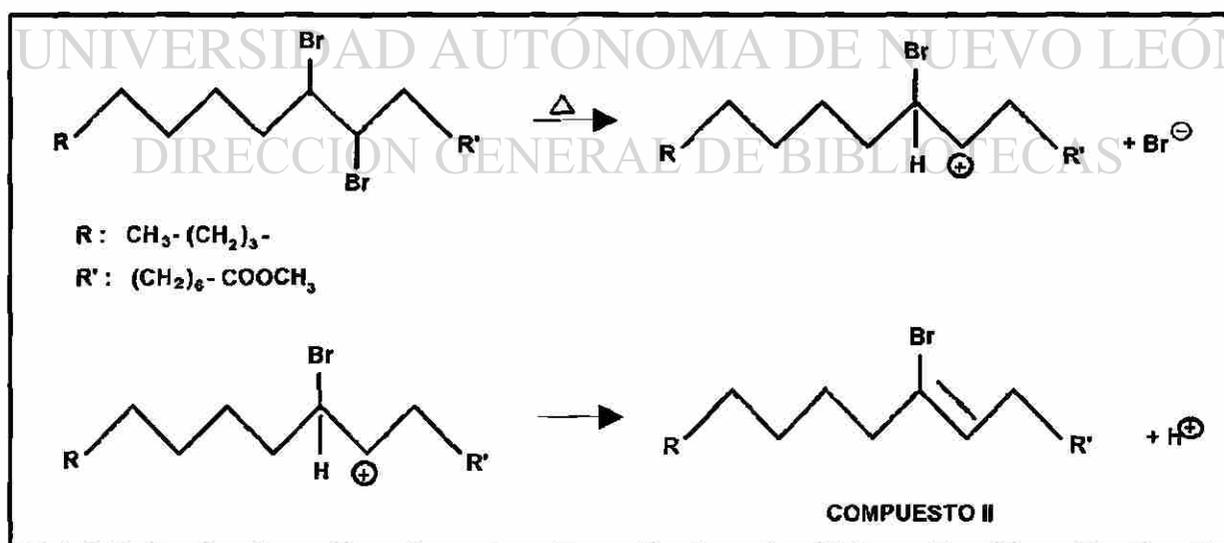
En cuanto a los resultados obtenidos de la bromación de compuestos puros OM y LM en el capítulo VI se concluyó que como en ninguno de los espectros de RMN  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  están presentes señales

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

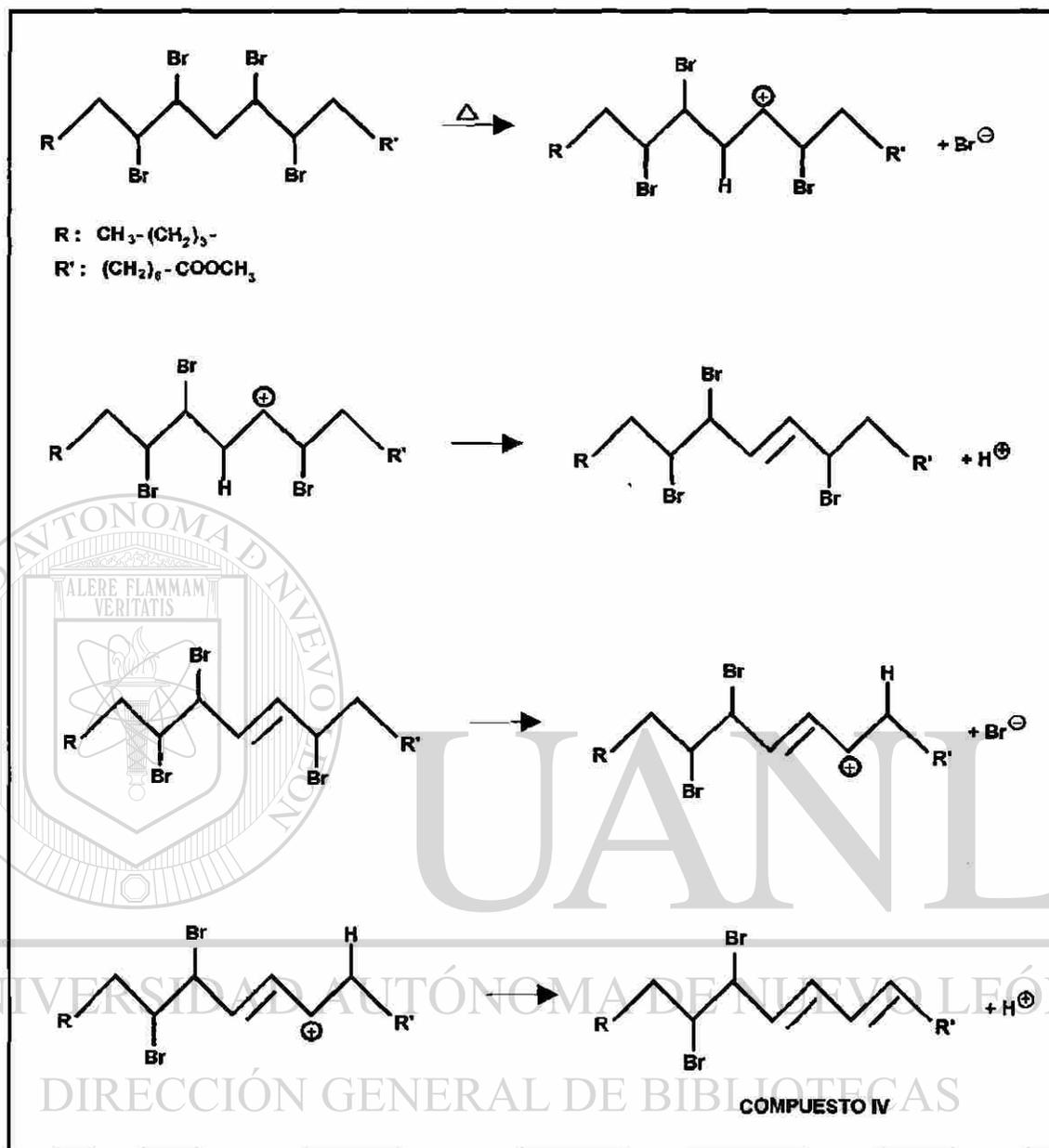
ESQUEMA 7.9



MECANISMO DE FORMACION PROPUESTO DEL COMPUESTO II

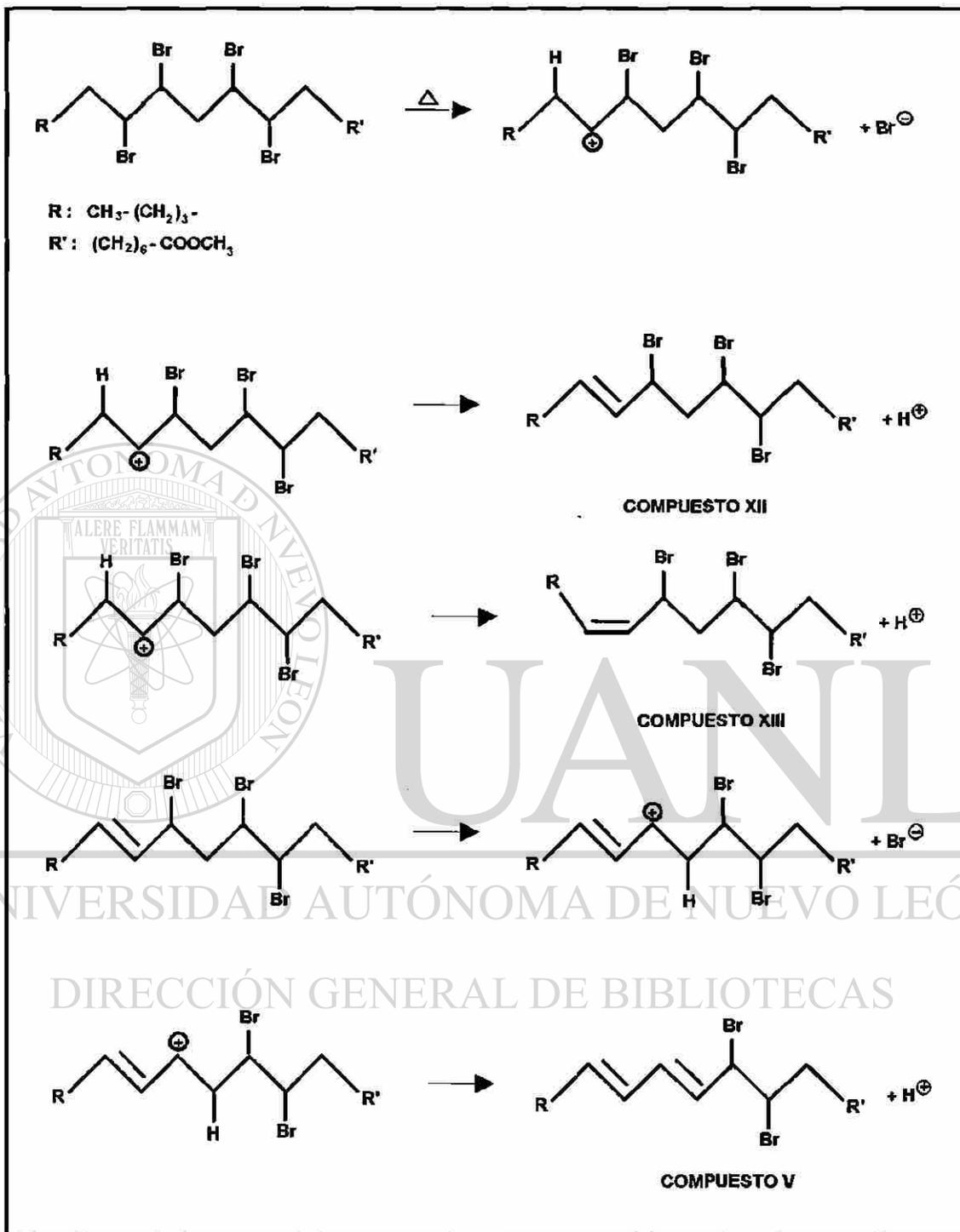
ESQUEMA 7.10





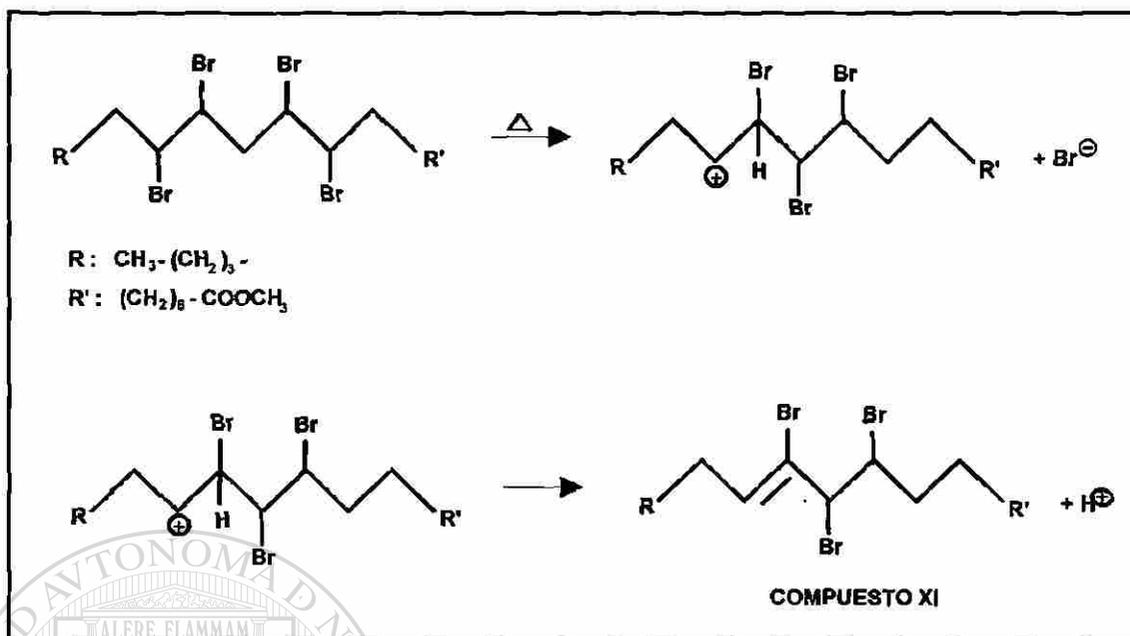
MECANISMO DE FORMACION PROPUESTO DEL COMPUESTO IV

ESQUEMA 7.12



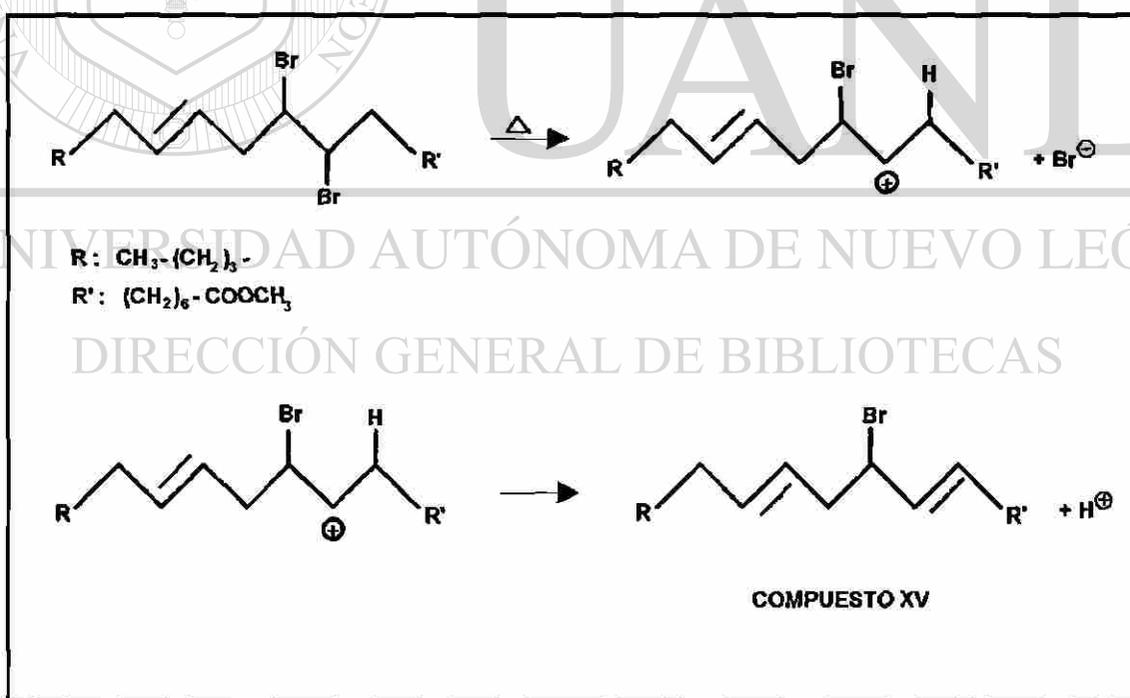
MECANISMO DE FORMACION PROPUESTO DE LOS COMPUESTOS V, XII Y XIII

ESQUEMA 7.13



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 favorecidos<sup>16</sup>.

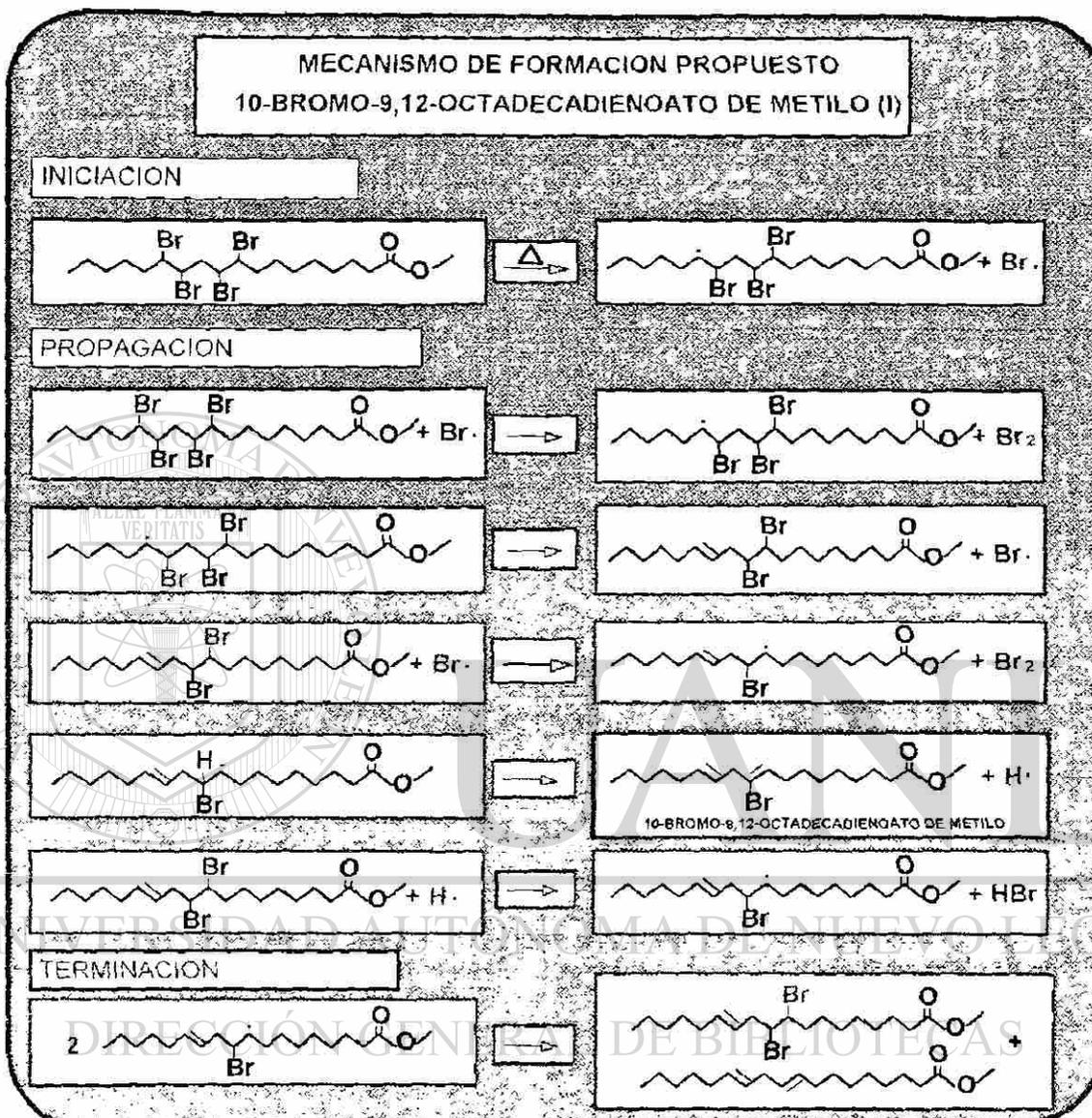
Con respecto a la estructura propuesta (esquema 7.22) para el compuesto VI, su EM presenta la señal (e/m) característica a 291 lo mismo que los tres componentes identificados como derivados dibromados con dos dobles enlaces (compuestos III, IV y V), pero estos tres compuestos tienen un tiempo de retención 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<sup>17,18</sup>, en un estudio de descomposición térmica de derivados halogenados la detección de muy pequeñas cantidades del derivado acetilénico.

---

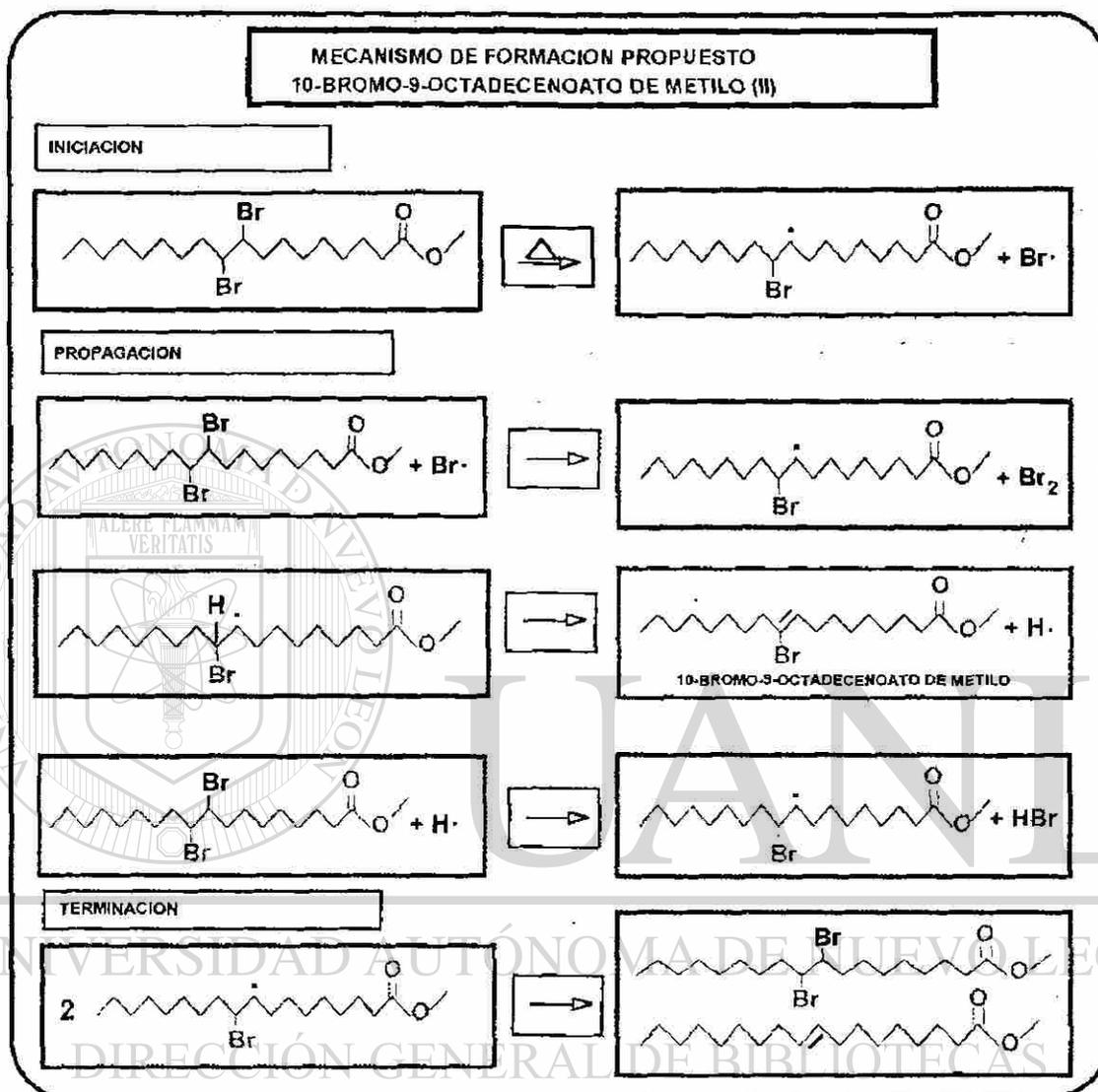
En los esquemas 7.16 a 7.22 se muestran los mecanismos propuestos de degradación del DBEM y TBEM.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

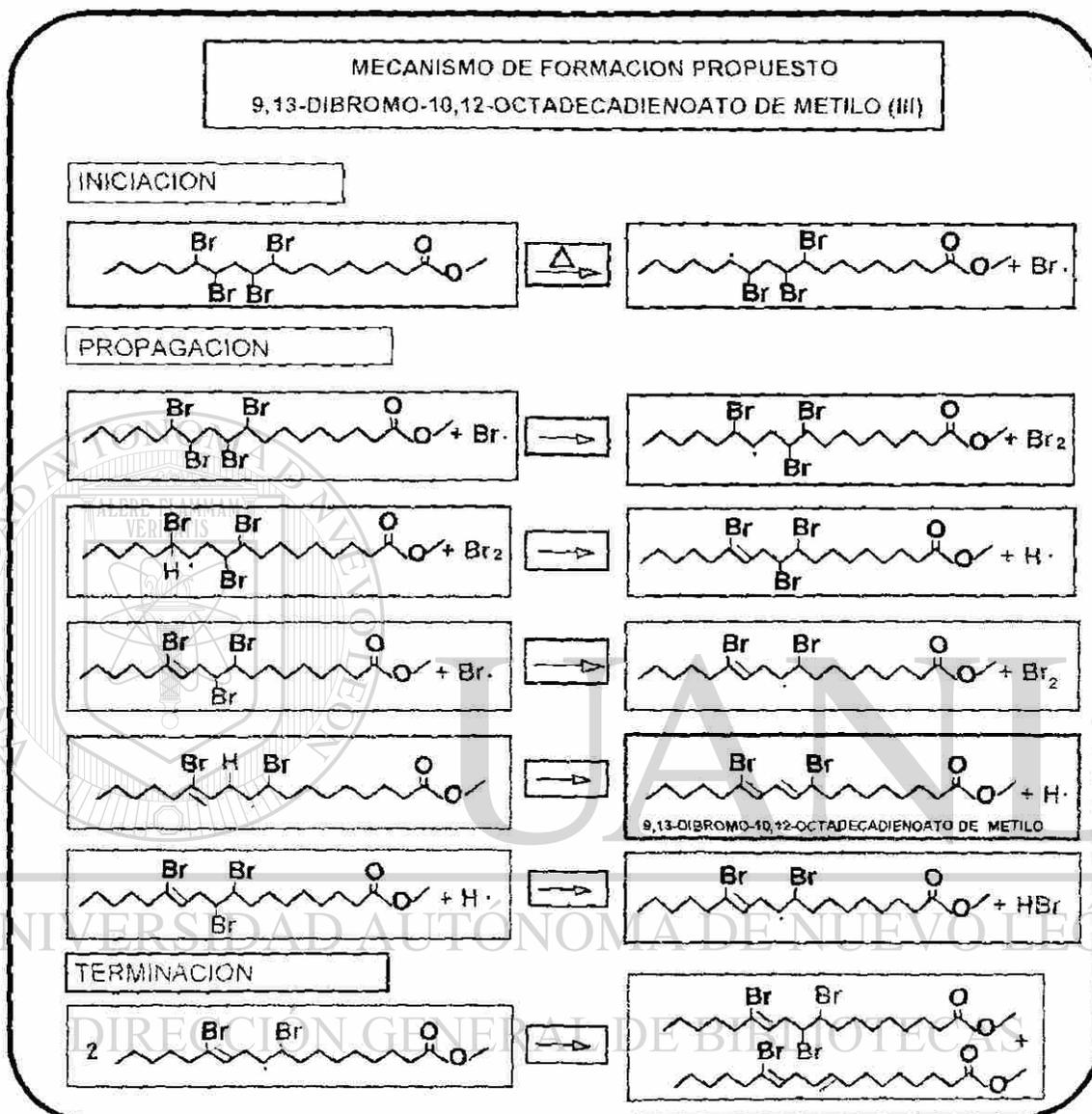
ESQUEMA 7.16



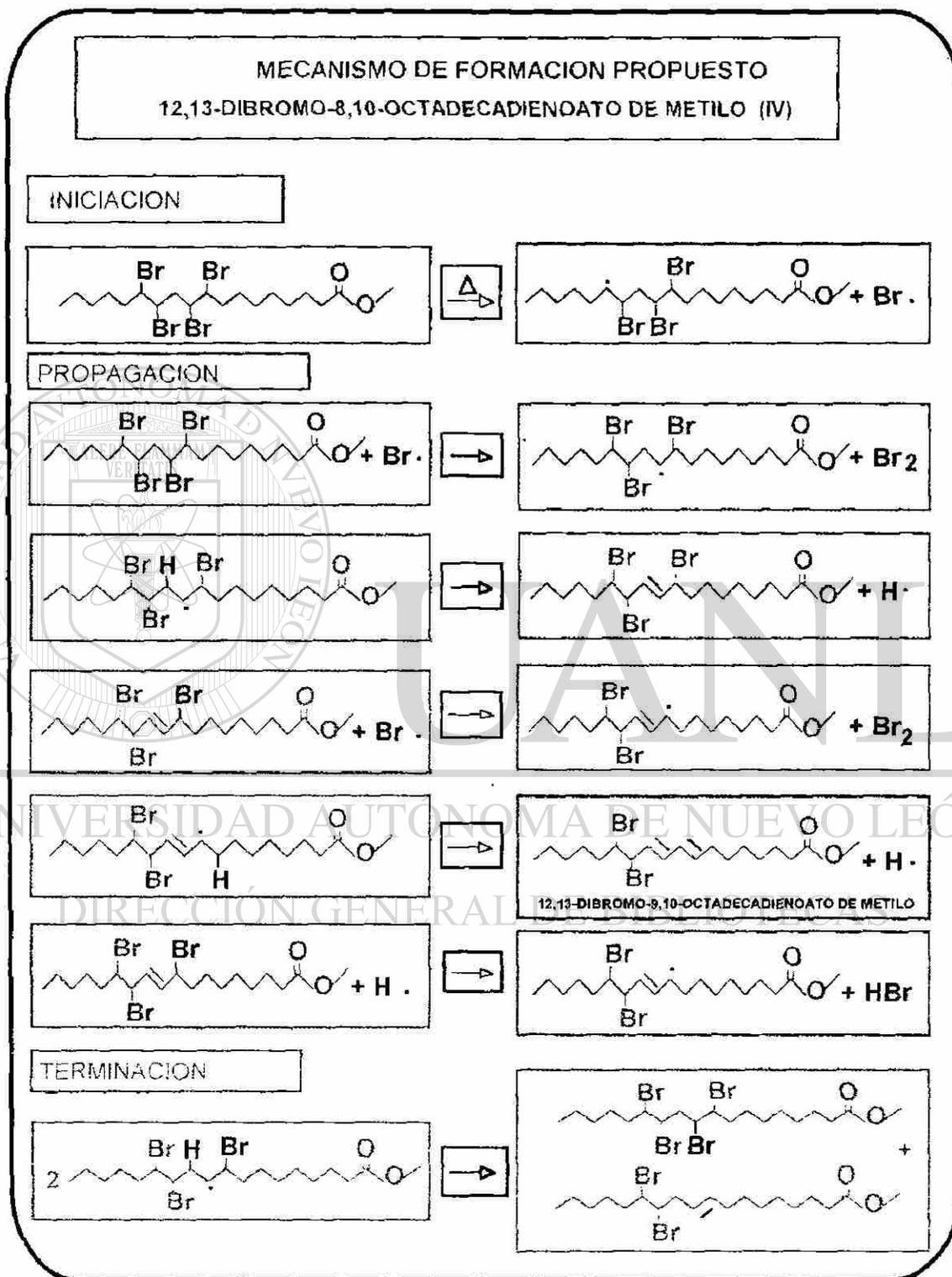
ESQUEMA 7.17



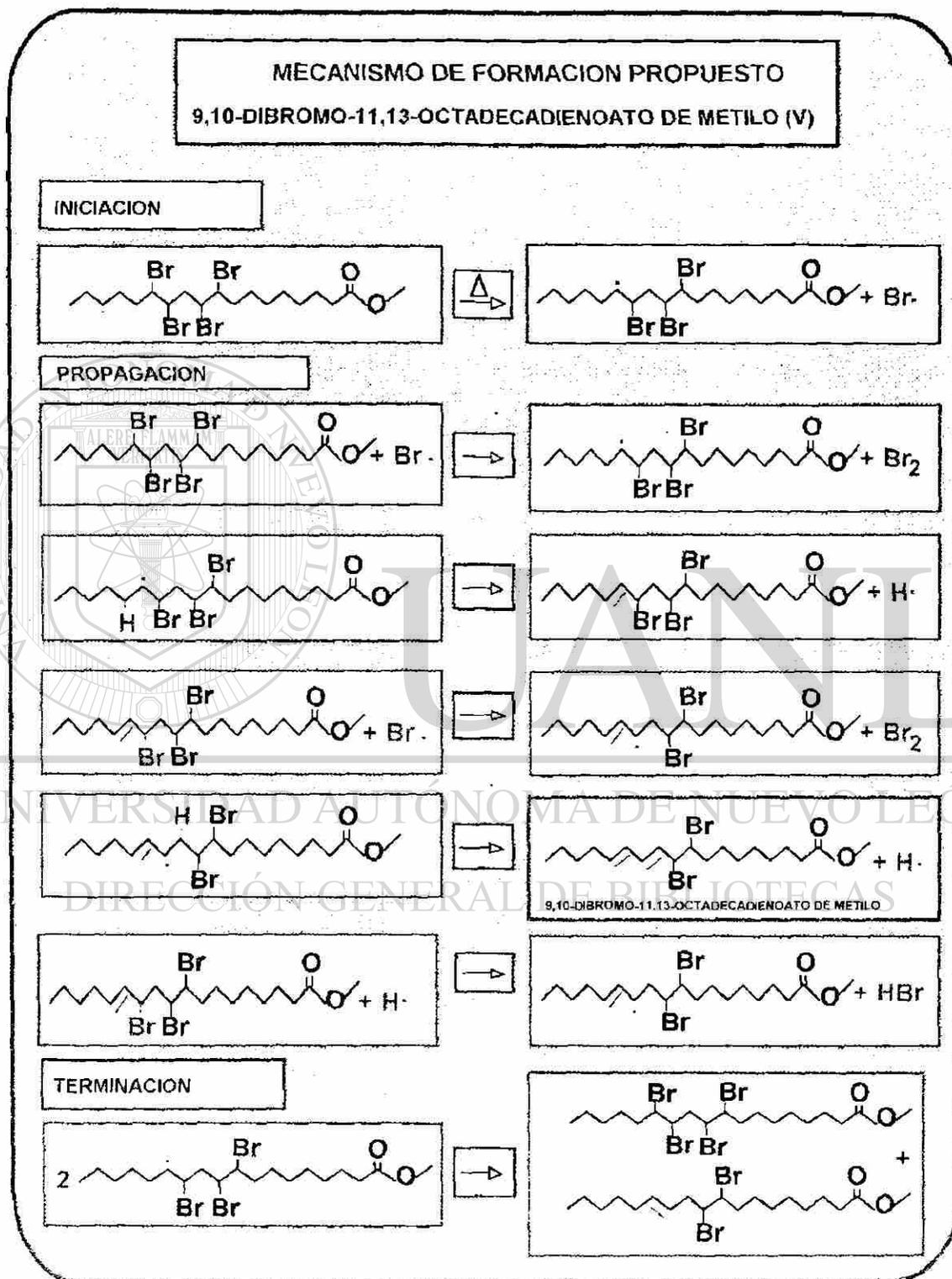
ESQUEMA 7.18



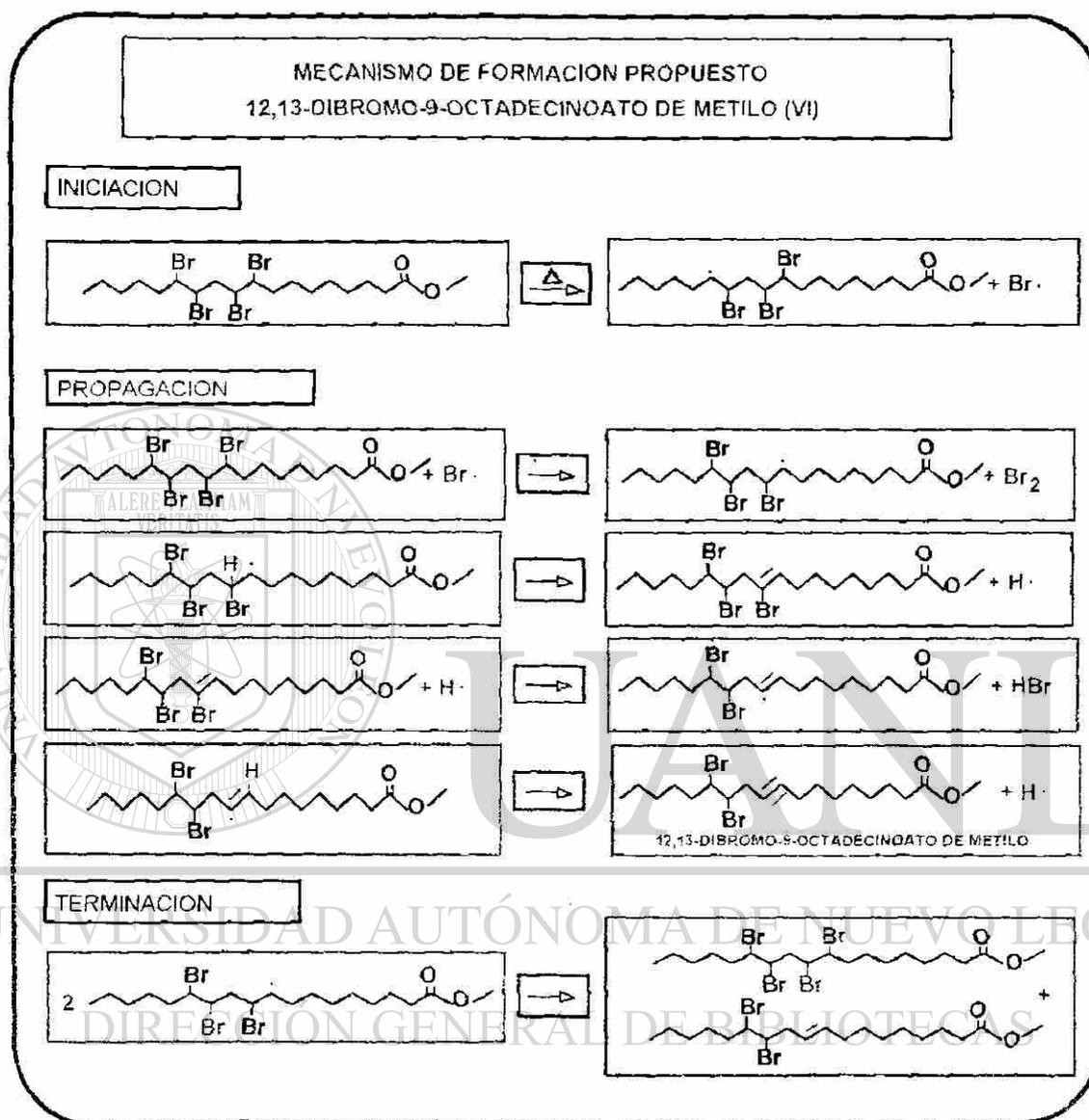
ESQUEMA 7.19



ESQUEMA 7.20



ESQUEMA 7.21

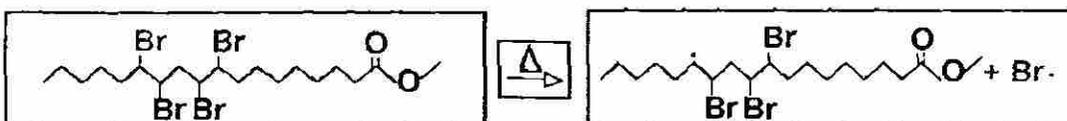


## ESQUEMA 7.2.

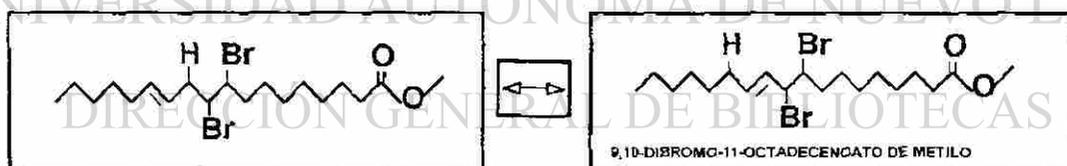
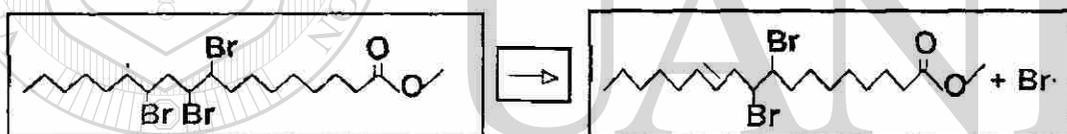
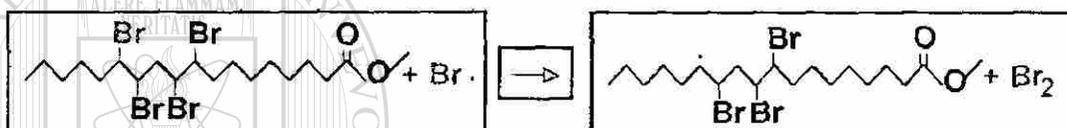
## MECANISMO DE FORMACION PROPUESTO

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

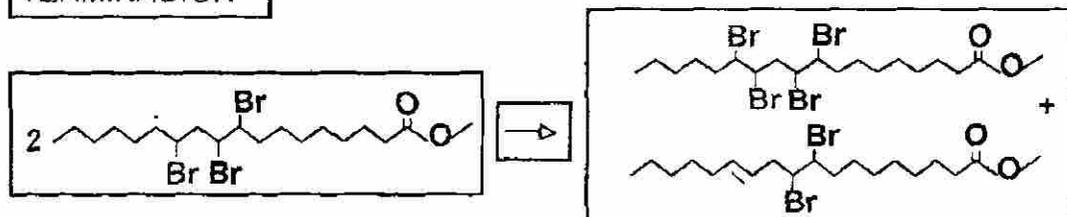
## INICIACION



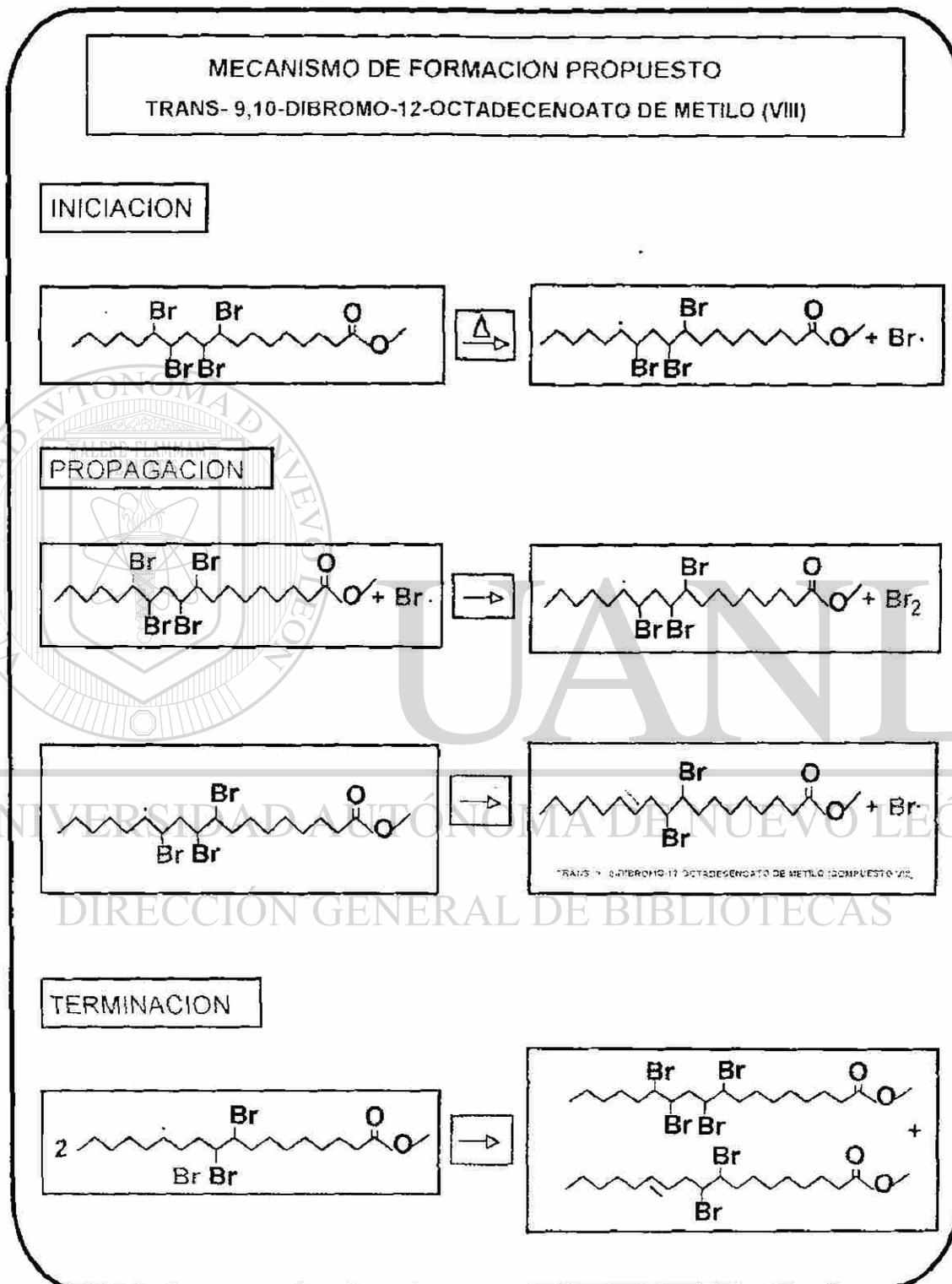
## PROPAGACION



## TERMINACION



ESQUEMA 7.23

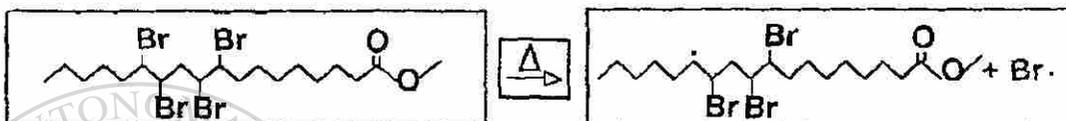


## ESQUEMA 7.24

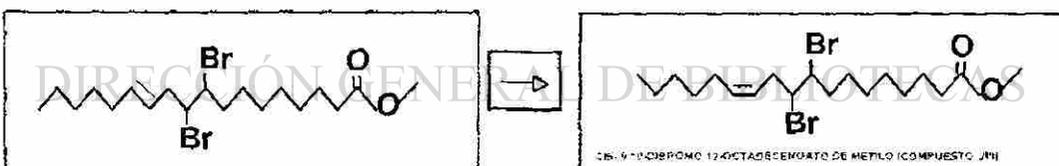
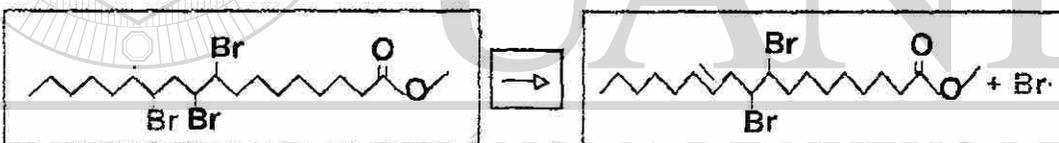
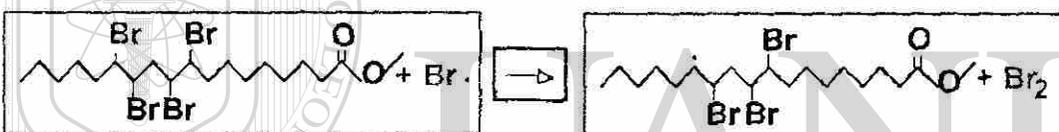
## MECANISMO DE FORMACION PROPUESTO

## CIS-9,10-DIBROMO-12-OCTADECENOATO DE METILO (IX)

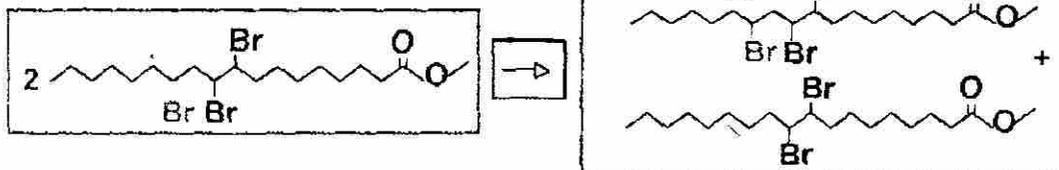
## INICIACION



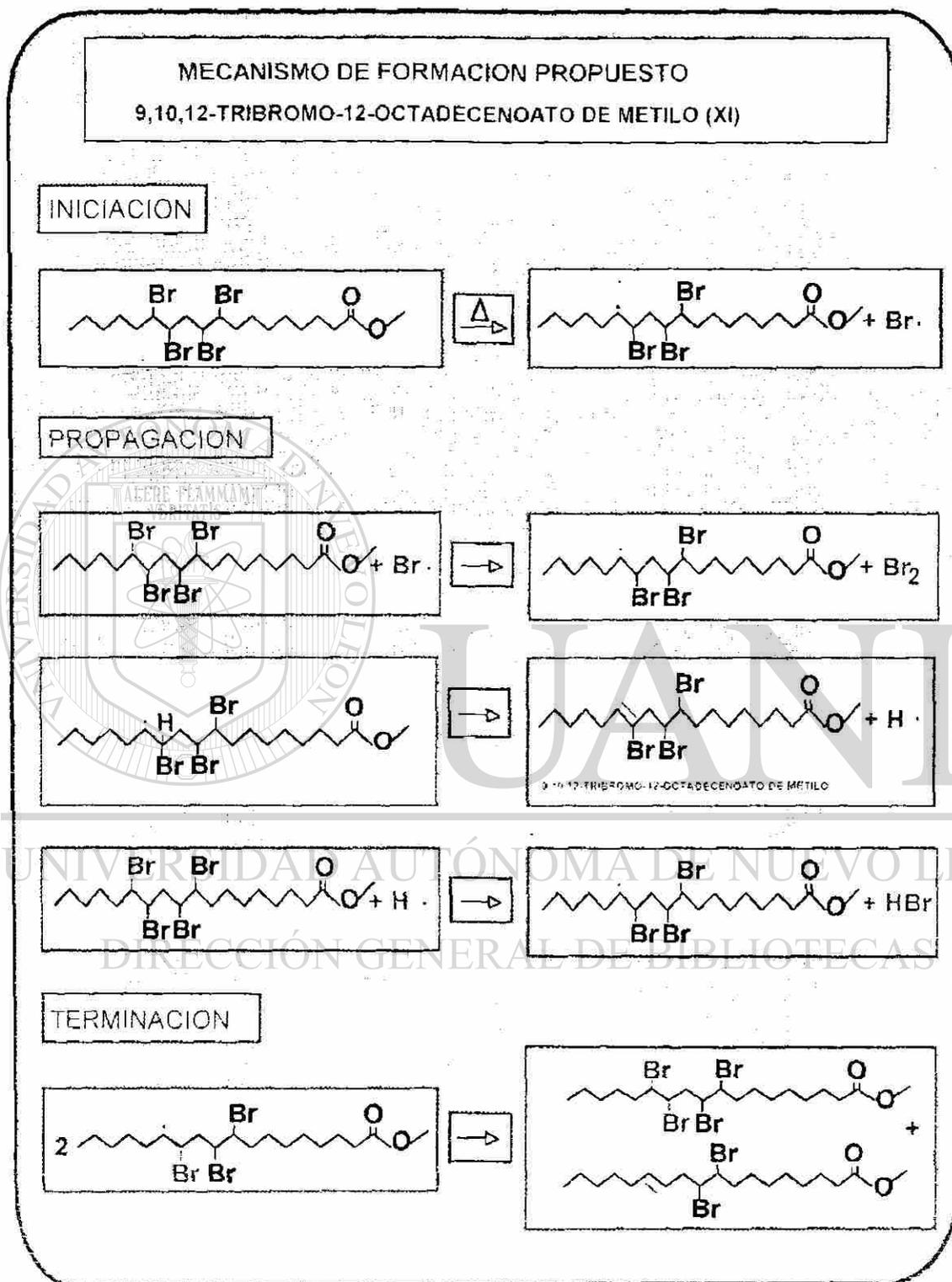
## PROPAGACION



## TERMINACION



ESQUEMA 7.25



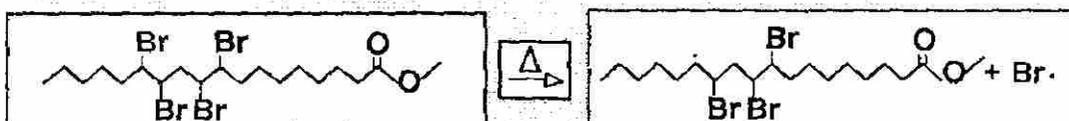


## ESQUEMA 7.27

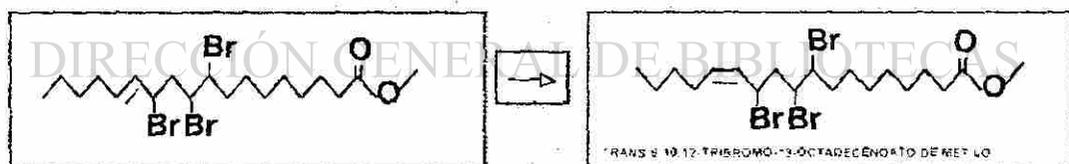
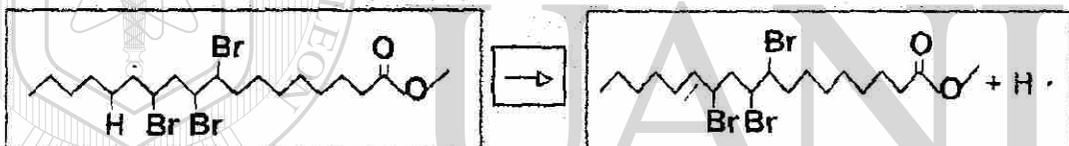
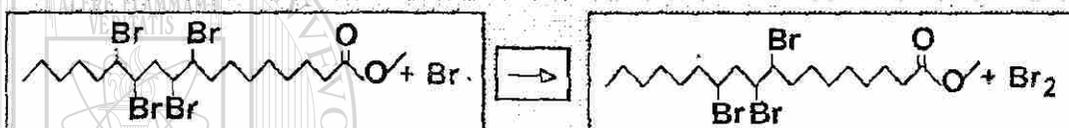
## MECANISMO DE FORMACION PROPUESTO

## CIS-9,10,12-TRIBROMO-13-OCTADECENOATO DE METILO (XIII)

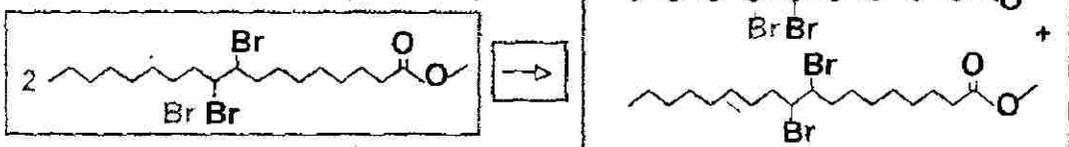
## INICIACION



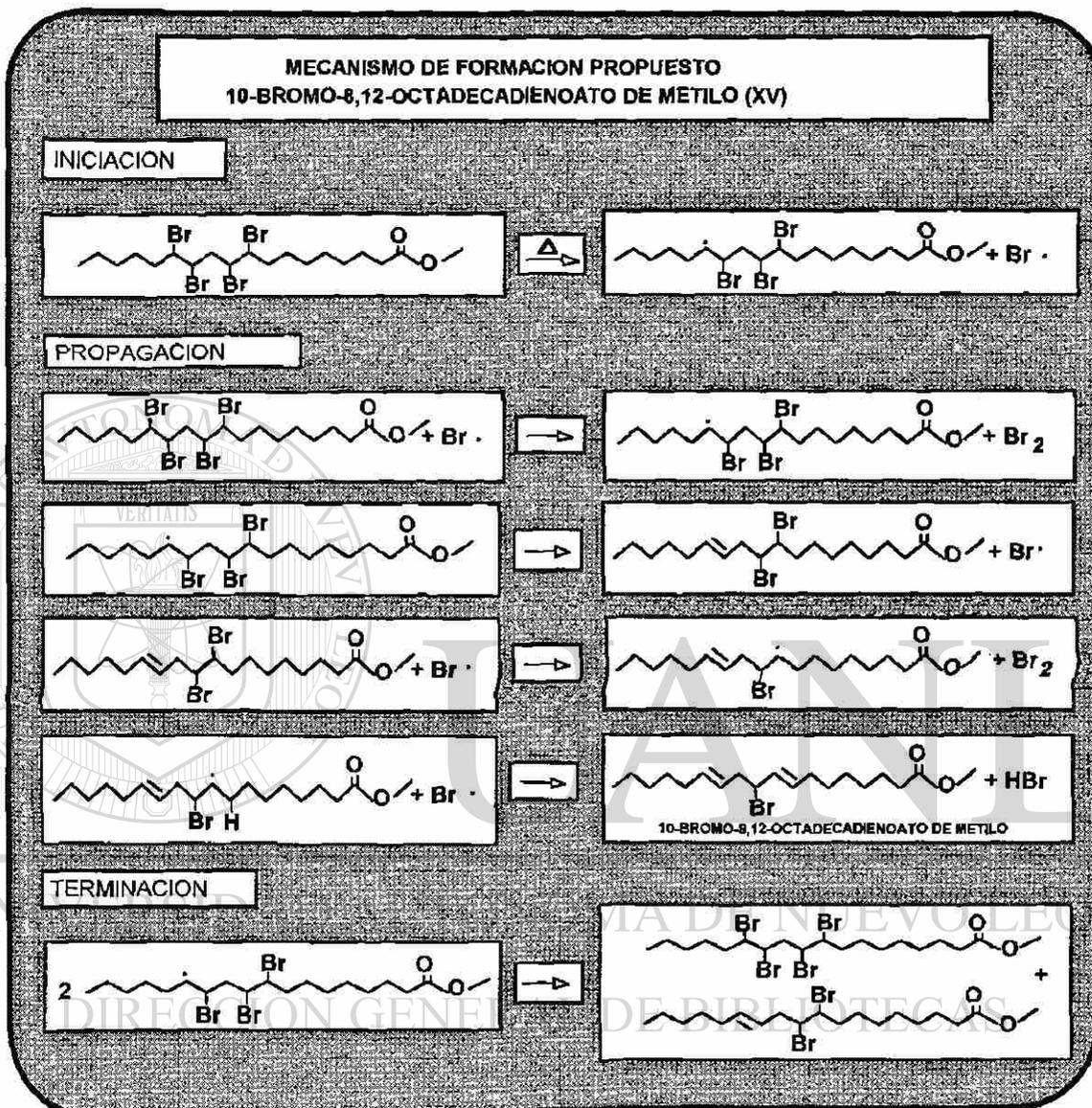
## PROPAGACION



## TERMINACION



ESQUEMA 7.28

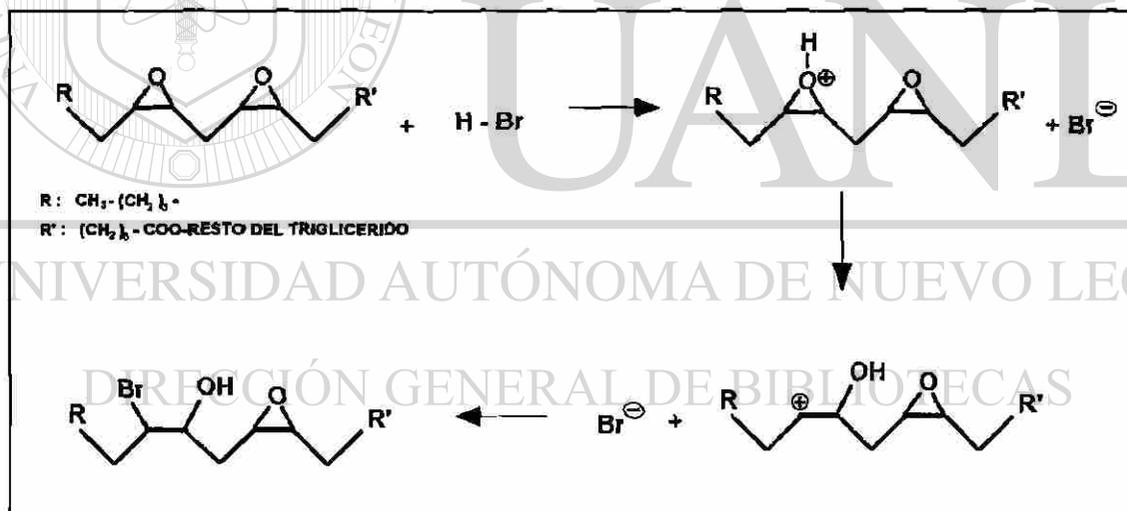


## II. 4. ESTABILIZACION DE AB MEDIANTE EL USO DE ACEITE EPOXIDADO DE SOYA

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.

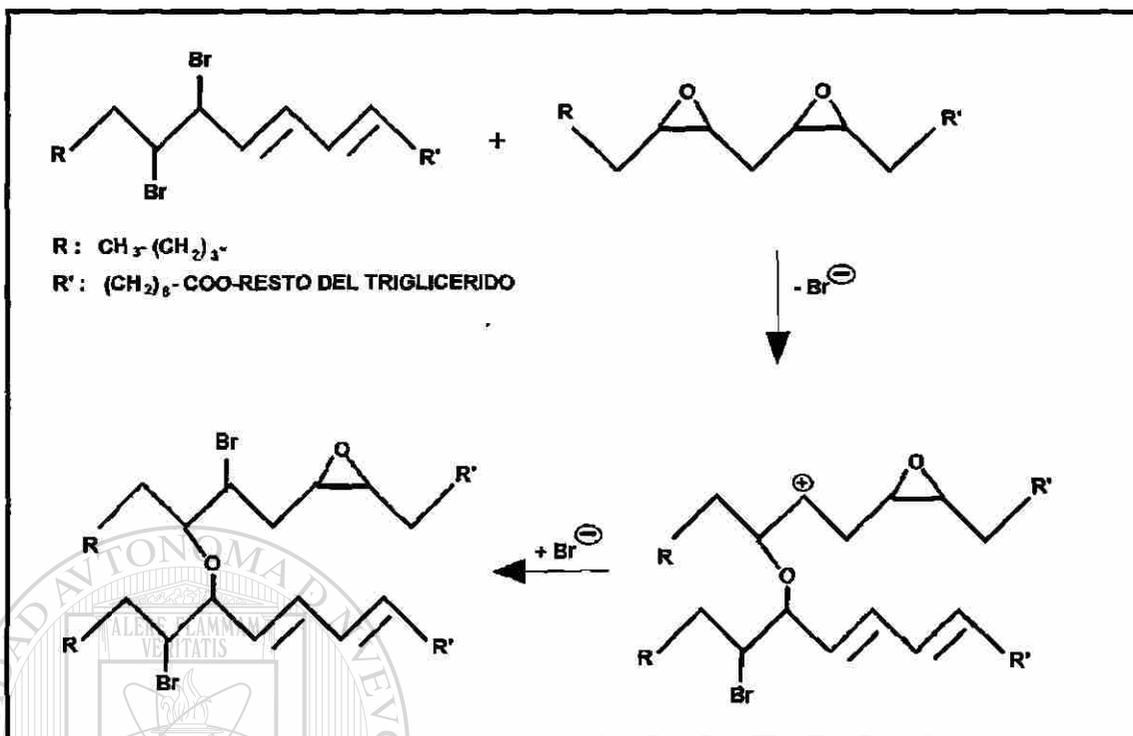
Como ya se ha mencionado con anterioridad los compuestos con bromos alílicos, altamente reactivos, seguirían reaccionando por deshidrobromación para formar compuestos con alto índice de insaturaciones, los cuales debido al mismo bromuro de hidrógeno que proporciona cierta acidez al AB, podrían polimerizarse.



MECANISMO DE SUSTITUCION NUCLEOFILA

REACCION ENTRE EL ACEITE EPOXIDADO DE SOYA Y BROMURO DE HIDROGENO

ESQUEMA 7.29



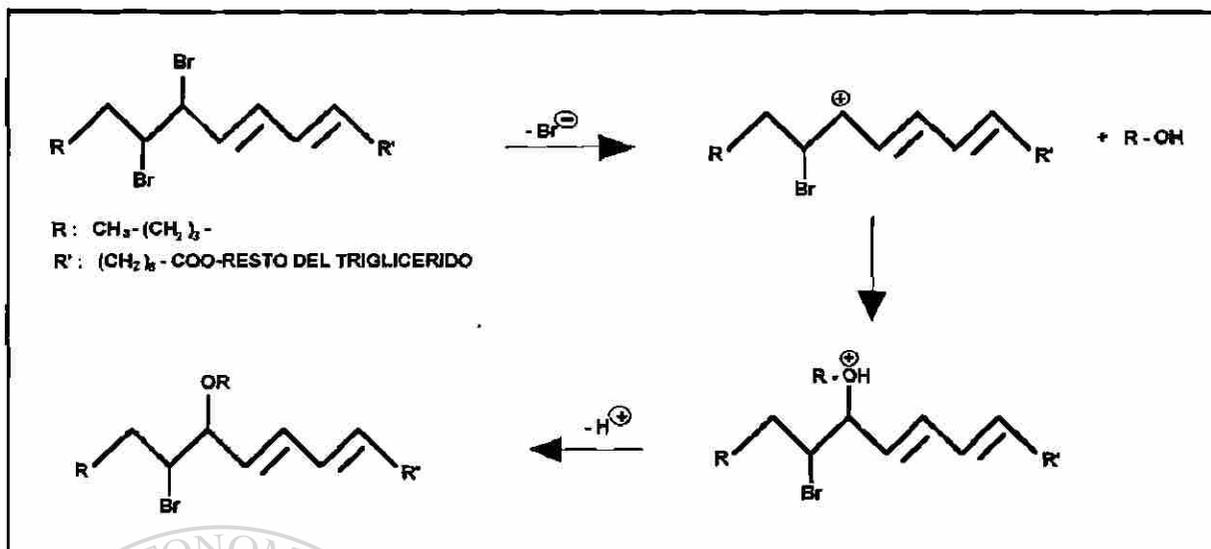
MECANISMO DE SUSTITUCION NUCLEOFILA REACCION ENTRE EL ACEITE EPOXIDADO DE SOYA Y DERIVADOS CONTENIENDO BROMOS VINILICOS

ESQUEMA 7.30

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

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

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 PVC<sup>20</sup> 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.

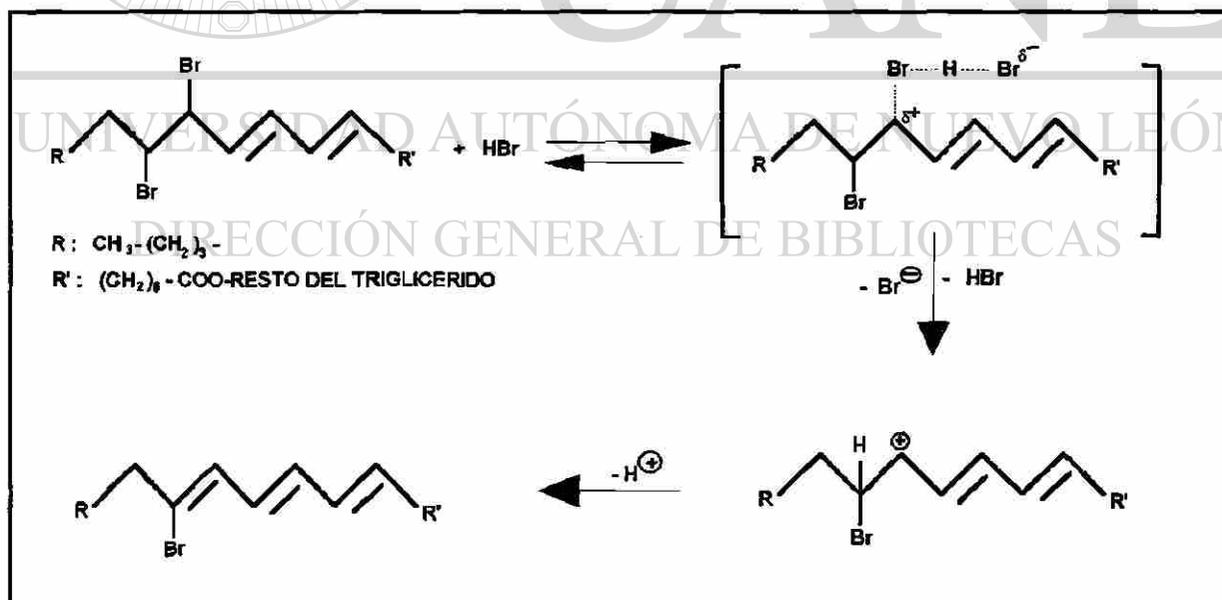
La acción decolorante del peróxido de hidrógeno debe ser un proceso oxidativo de los polienos conjugados que provocan el color de los ABs. Se han reportado estudios<sup>20</sup> donde se ha encontrado que esto mismo sucede cuando se someten polienos coloreados del PVC a un proceso de blanqueo oxidativo, 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 estudios<sup>20</sup> 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  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ .

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.

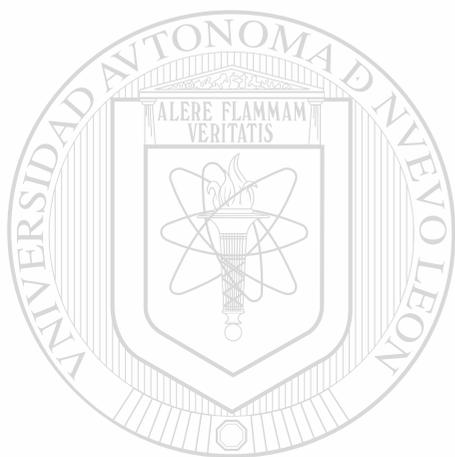
Para evitar la degradación por reacciones secundarias del AB, este se estabilizó con aceite epoxidado de soya, de acuerdo a los buenos resultados obtenidos en las pruebas del laboratorio y que fueron presentados en el capítulo V.

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.



# UANL

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

## 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 <sub>2</sub> O (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 <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (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	1.65	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  $L_9(3)^4$**

	VP	COLOR L <sup>a</sup> - 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	63.3	0.742	0.873	0.648	0.805
4 OA	6.2	60.9	0.928	0.682	0.633	0.796
5 OA	6.0	52.3	0.942	0.707	0.666	0.818
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	68.1	0.342	0.801	0.274	0.523
9 OA	6.0	45.6	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 <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (60%) (% 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**

EXPER. No.	DENSIDAD	VP	AGL (%)	H <sub>2</sub> O %	INDICE DE YODO	TURBIDEZ	COLOR 1°-5°-6°	INDICE VP	INDICE COLOR	COEFICIENTE DE DESEABILIDAD
10 OA	1.3261	6.0	0.35	0.02	4.5	PASA PRUEBA	67.9	0.942	0.800	0.668
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

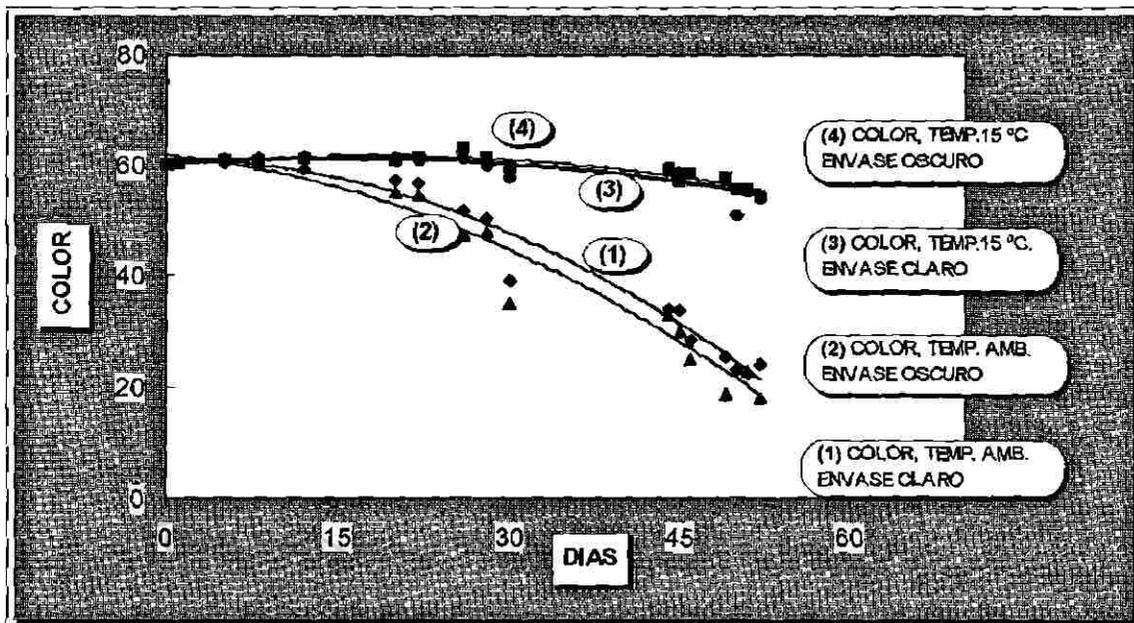
El producto obtenido a partir de la segunda reacción llevada a cabo en la planta de fabricación, identificada como reacción No. 18, se almacenó en 4 porrones (2 oscuros y dos claros) de 20 L. El producto fue almacenado a temperatura ambiente (20 a 25 °C) y a baja temperatura (5 a 10 °C). Posteriormente 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

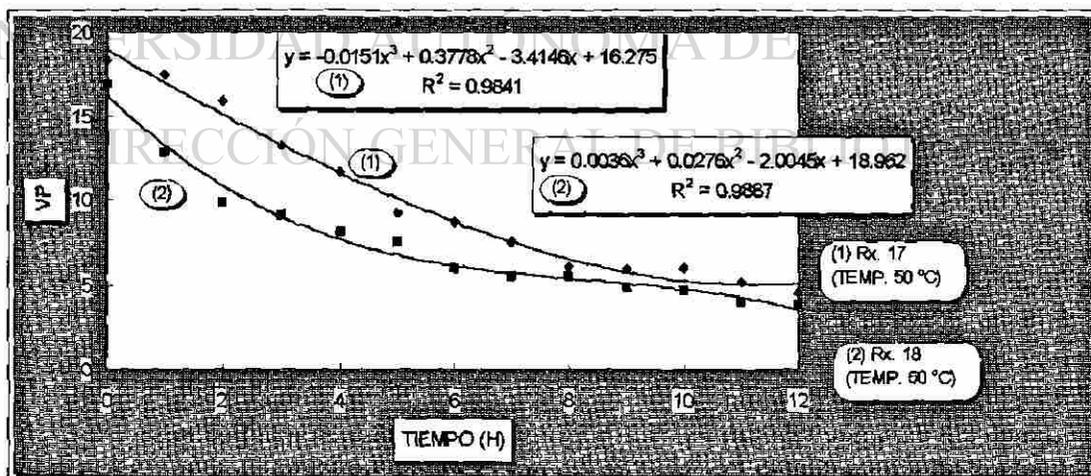
### II. 3. EFECTO DEL CALENTAMIENTO DEL AB SOBRE EL VALOR PEROXIDO

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**

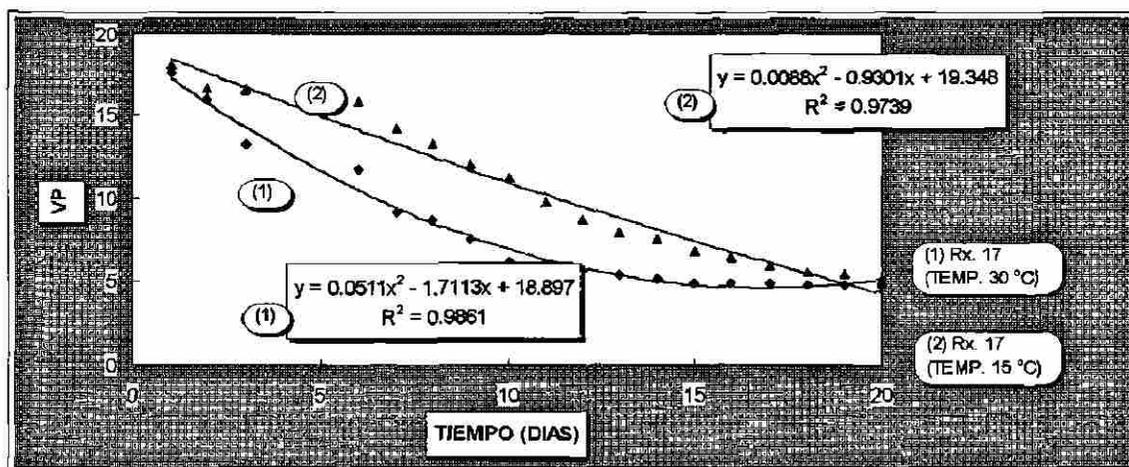
**FIGURA No. 8.2**

#### 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.

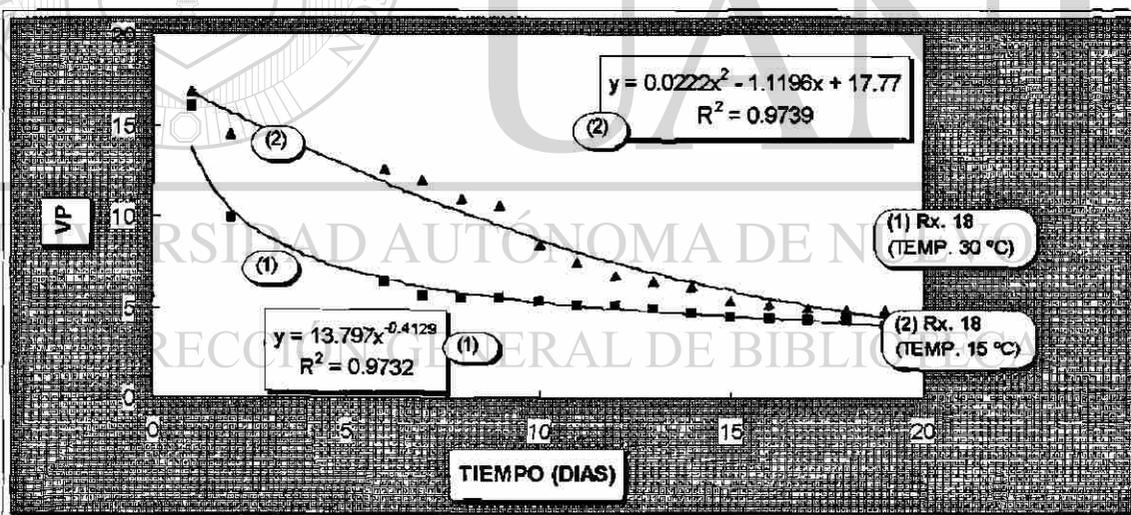
**TABLA No. 8.9**  
VARIACION DEL VP DE MUESTRAS DE  
REACCIONES 17 Y 18 A 30 °C

TIEMPO (DIAS)	TEMPERATURA 30 oC		TEMPERATURA 15 oC	
	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.

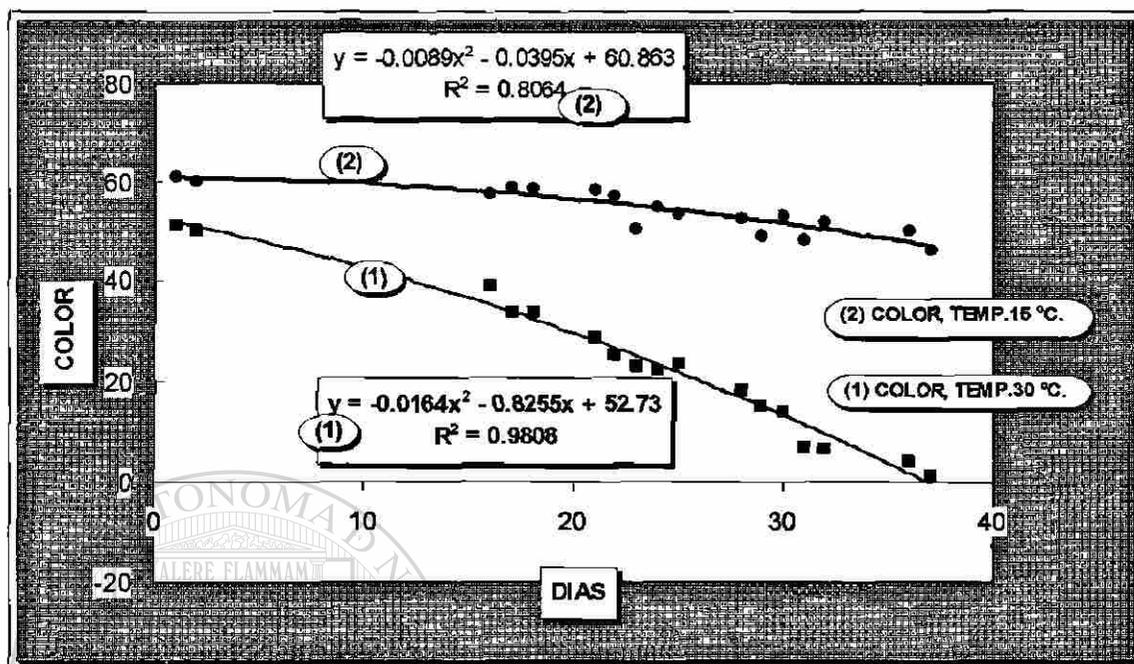
**TABLA No. 8.10**  
**VARIACION DEL COLOR DE LAS MUESTRAS**  
**DE LA REACCION No. 17 A 15 °C Y 30 °C**

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.



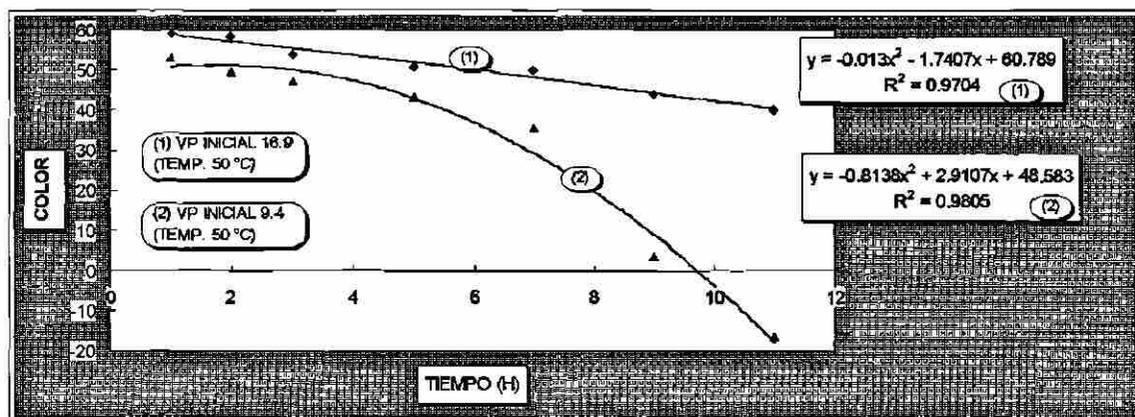
VARIACION DEL COLOR DE LAS MUESTRAS  
DE LA REACCION No. 18 A 15 °C Y 30 °C

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 16.9	VP INICIAL 9.4	VP INICIAL 9.4	VP INICIAL 9.4
	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 FUNCION 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.

## DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

### 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 está 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.

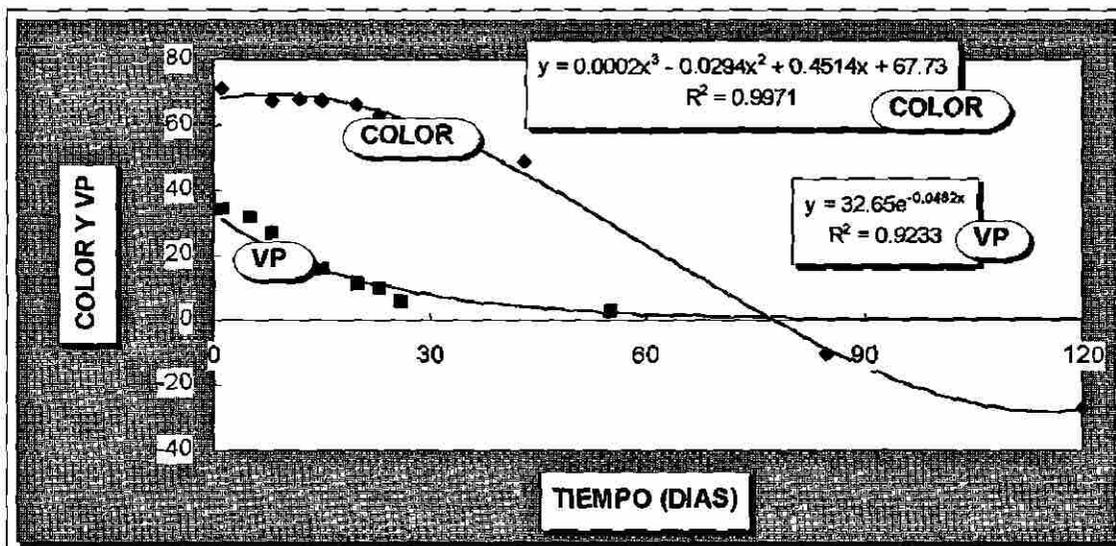
El problema mayor en esta campaña de producción fue la alta variación del VP, eso provoca que con el transcurso del tiempo, el color del AB tenga mayor variación, como ya se ha demostrado en los estudios previos.

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) (DÍAS)	TIEMPO (b) (DÍAS)
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			

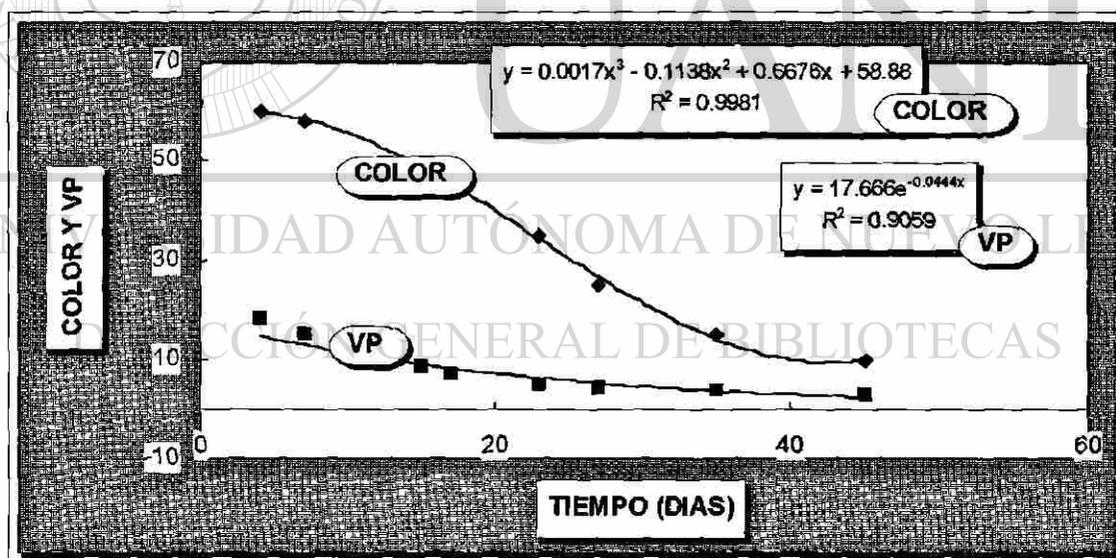


CORRELACION DEL VP Y COLOR CON EL TIEMPO TRANSCURRIDO

(VP INICIAL = 34)

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

FIGURA No. 8.30

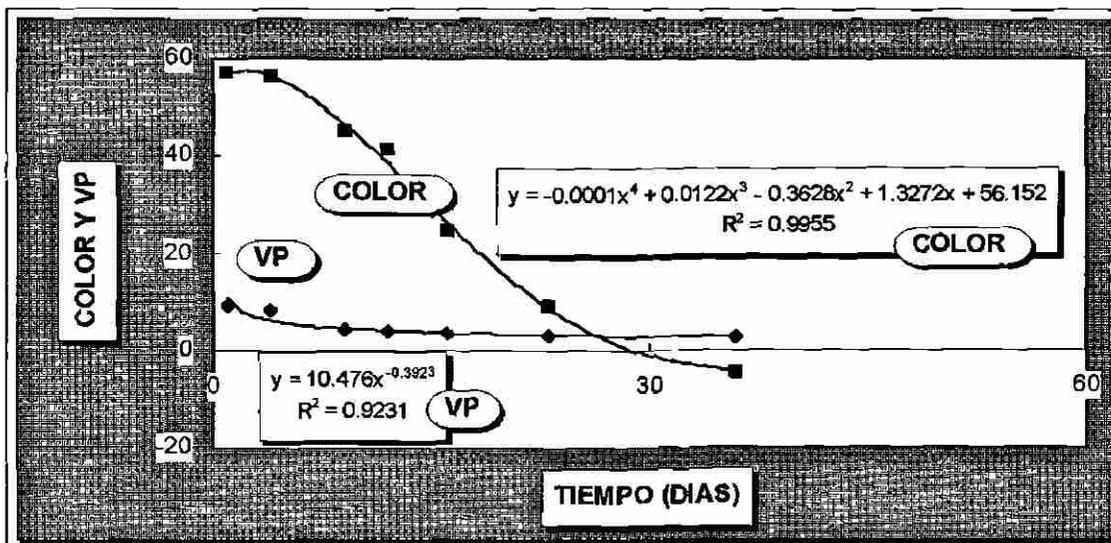


CORRELACION DEL VP Y COLOR CON EL TIEMPO TRANSCURRIDO

(VP INICIAL = 18)

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

FIGURA No. 8.31

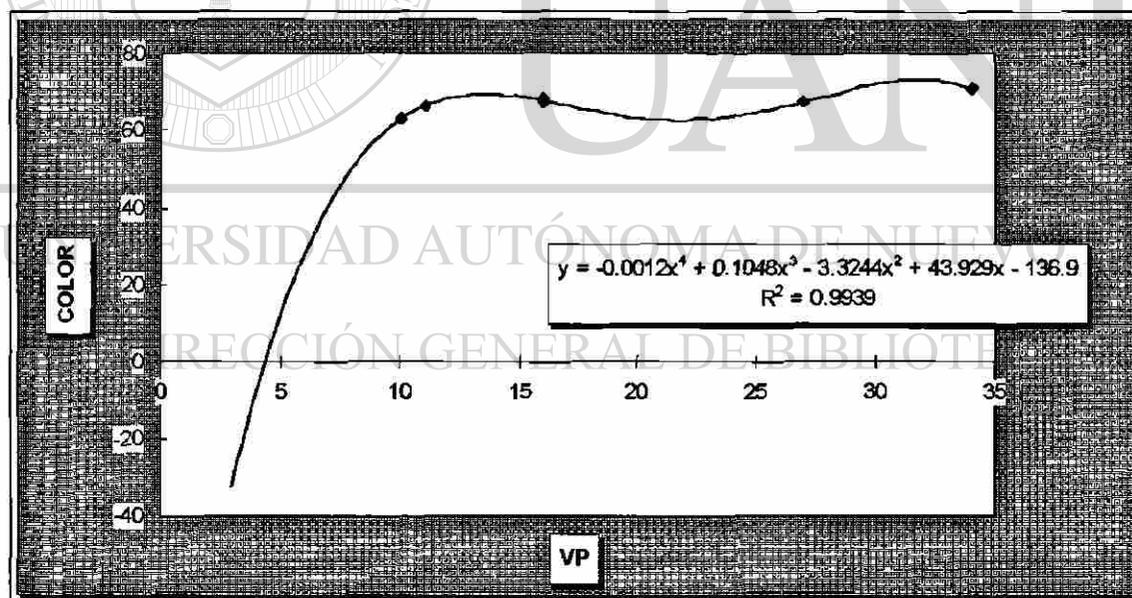


CORRELACION DEL VP Y COLOR CON EL TIEMPO TRANSCURRIDO

(VP INICIAL = 9)

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

FIGURA No. 8.32

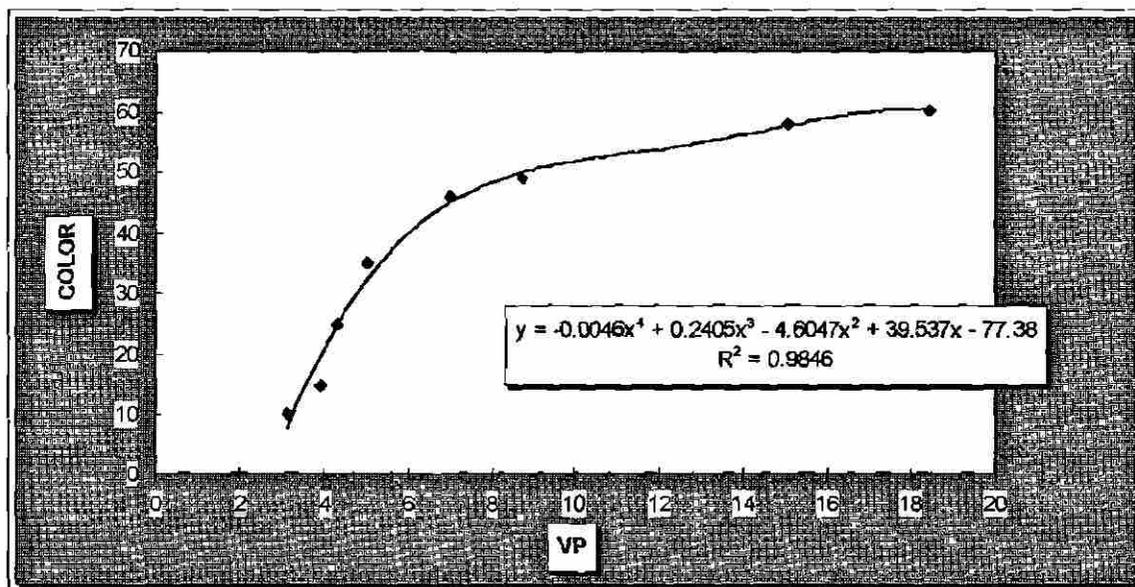


CORRELACION ENTRE VP Y COLOR

(VP INICIAL = 34)

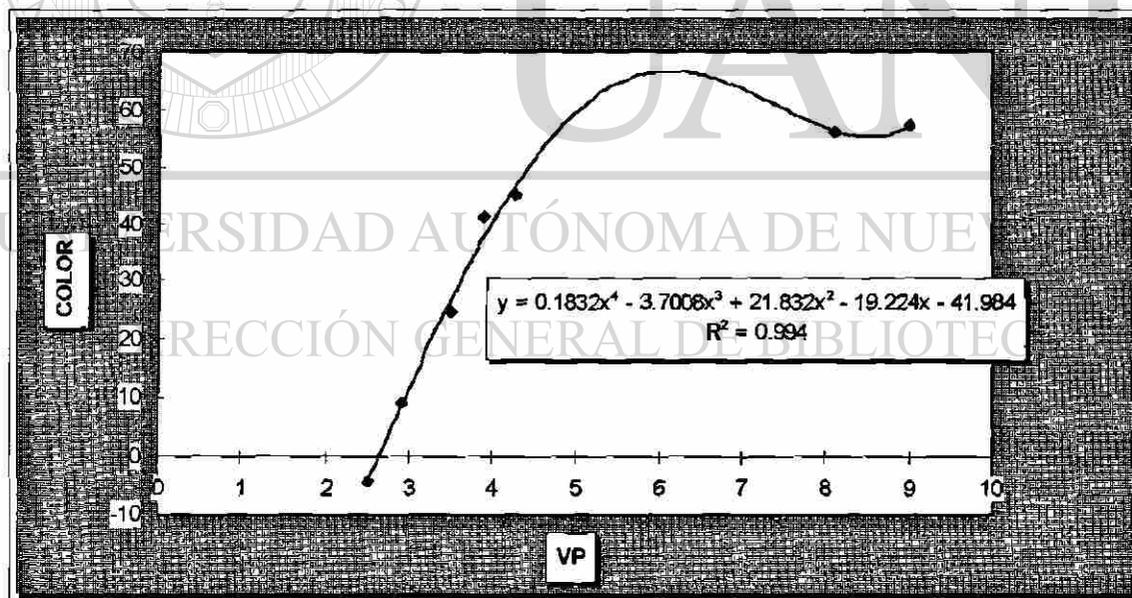
(REACCION No. 3, SEGUNDA CAMPAÑA DE PRODUCCION DE AB)

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 d/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**

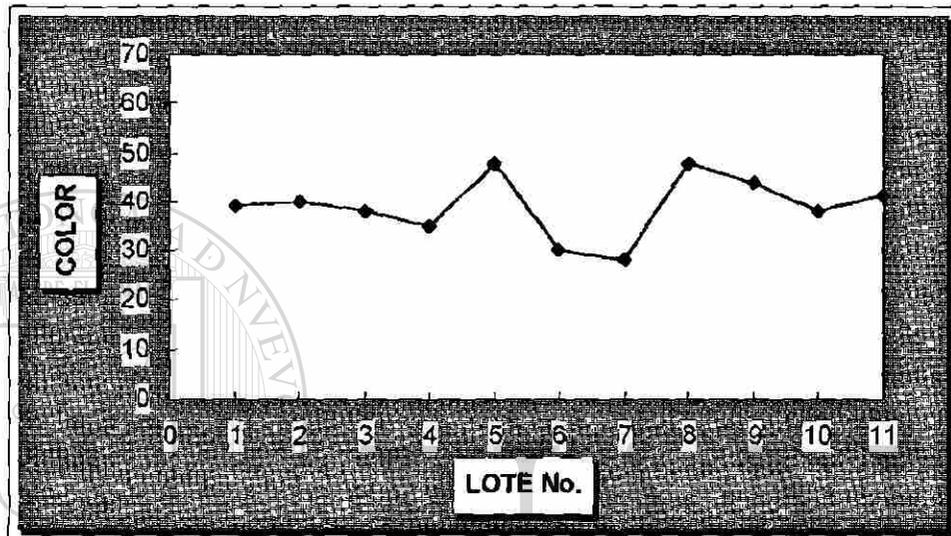
LOTE No.	DENSIDAD	VP	INDICE DE YODO	AGL (%)	COLOR
1	1.34	4.83	11.83	0.71	39
2	1.327	4.03	13.59	0.65	40
3	1.338	4.18	12.58	0.48	38
4	1.336	6.4	12.64	0.63	35
5	1.338	4.3	11.76	0.55	48
6	1.338	4.34	13.45	0.56	30
7	1.336	4.43	12.74	0.88	28
8	1.332	4.64	13.19	0.64	48
9	1.335	3.98	13.05	0.58	44
10	1.333	4.95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

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 está 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

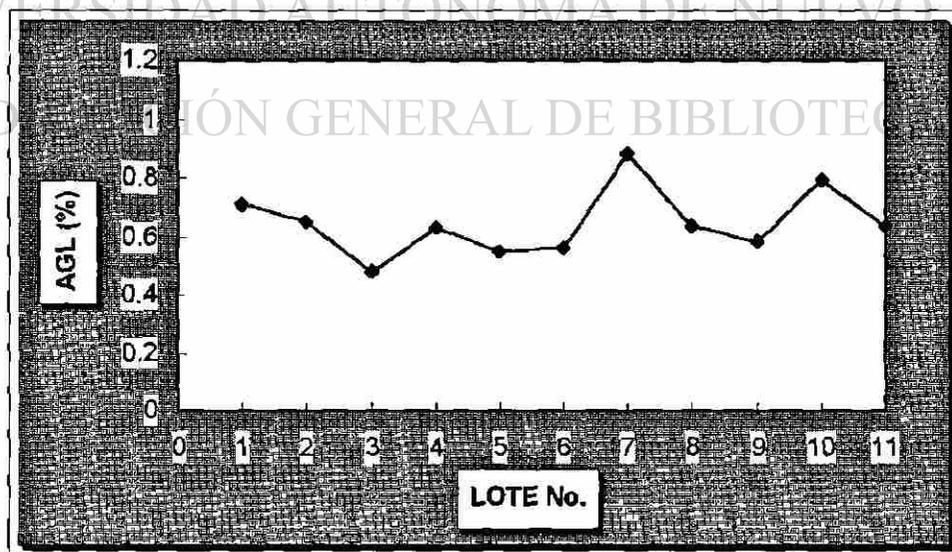
de 5, entonces en ese momento se de de alta el producto para venderlo, lo cual significa que siempre el resultado oficial de los análisis de VP será cercano a 5.

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.



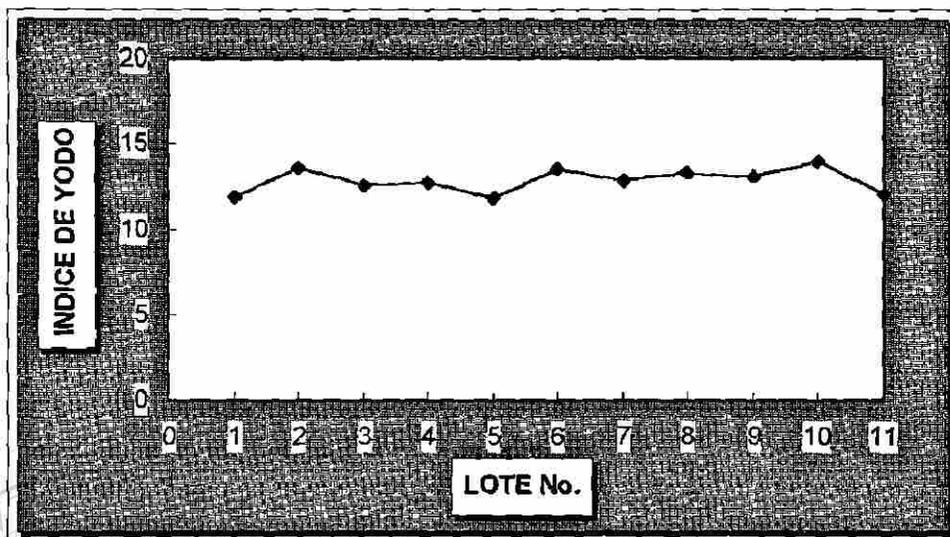
VARIACION DEL COLOR DE ABs DE 11 LOTES DE PRODUCCION RECIENTES

FIGURA No. 8.36



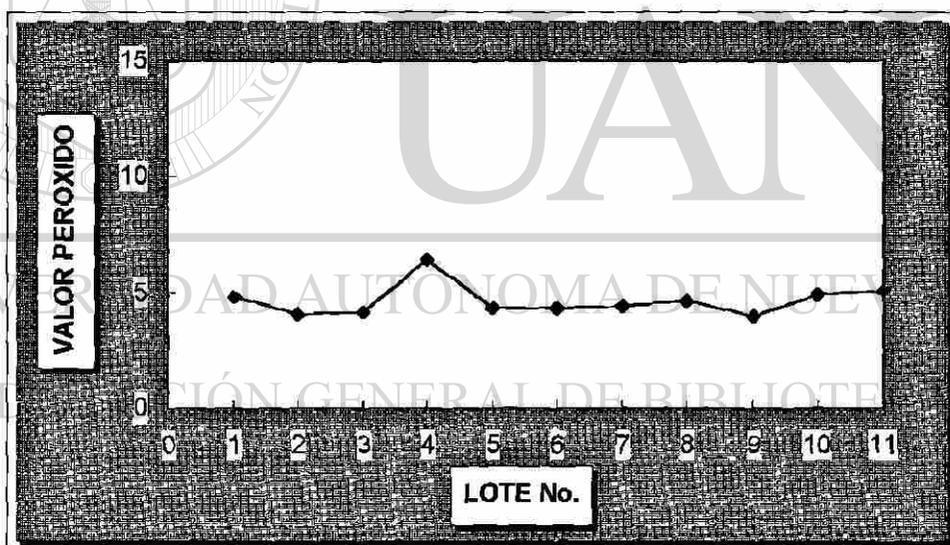
VARIACION DEL PORCENTAJE DE AGL DE ABs DE 11 LOTES DE PRODUCCION RECIENTES

FIGURA No. 8.37



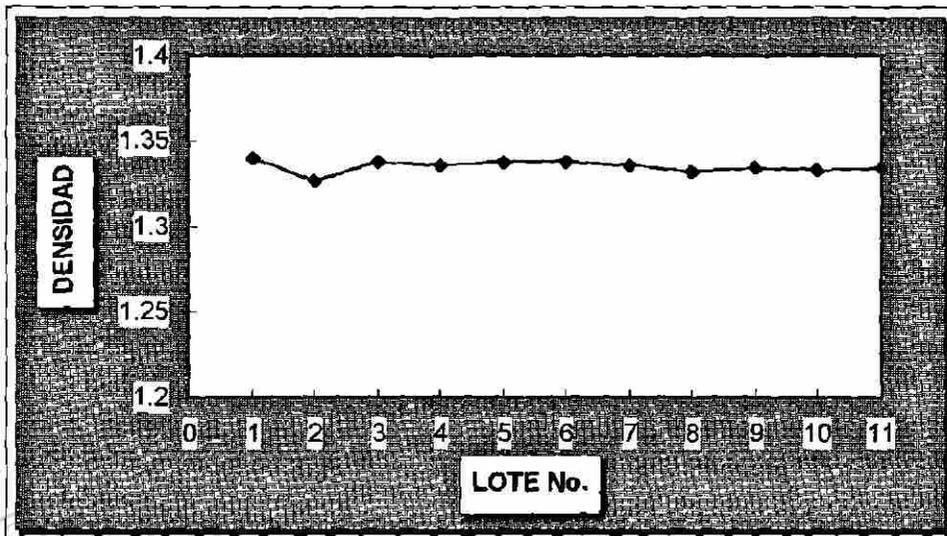
VARIACION DEL INDICE DE YODO DE ABs DE 11 LOTES DE PRODUCCION RECIENTES

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



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

®

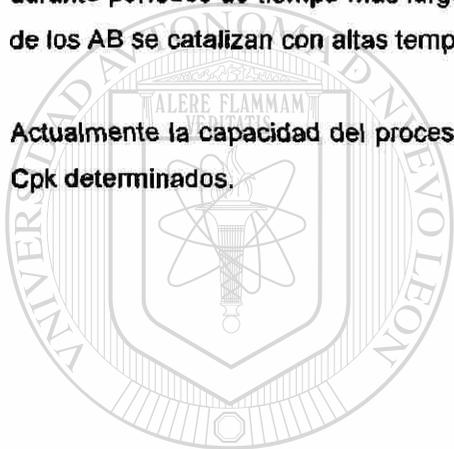
### III.- CONCLUSIONES

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.

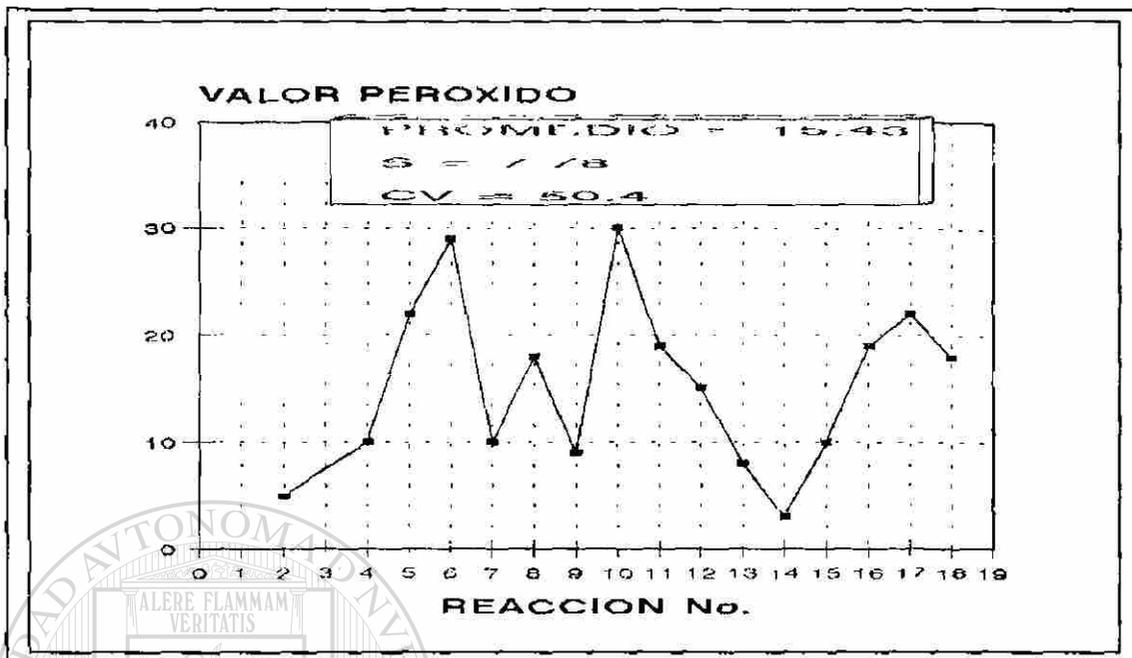


# UANL

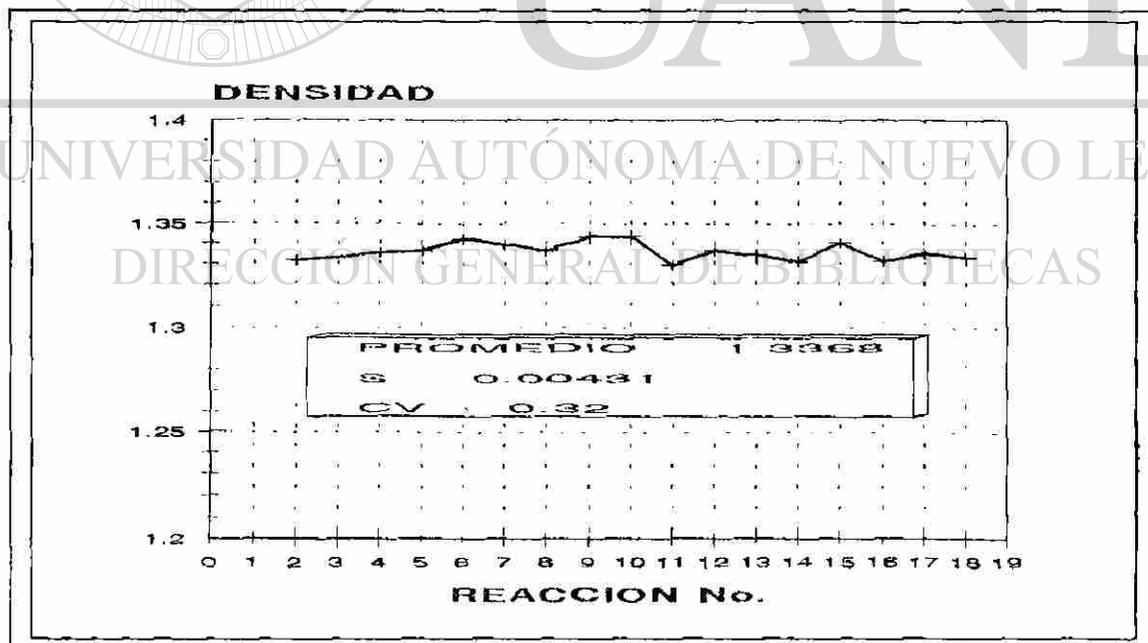
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

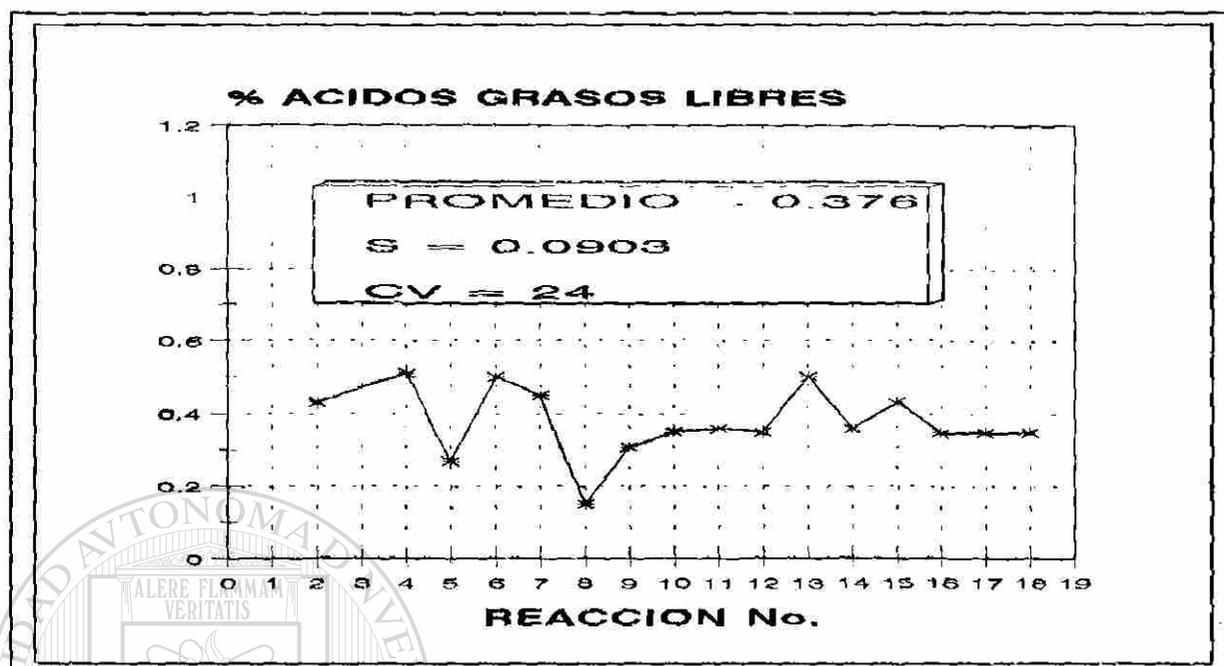




VARIACION DEL VALOR PEROXIDO  
 EN LA REACCION DE LA ANILINA CON EL AGUA OXIGENADA EN LA UNICA NUEVA  
**FIGURA No. 8.7**

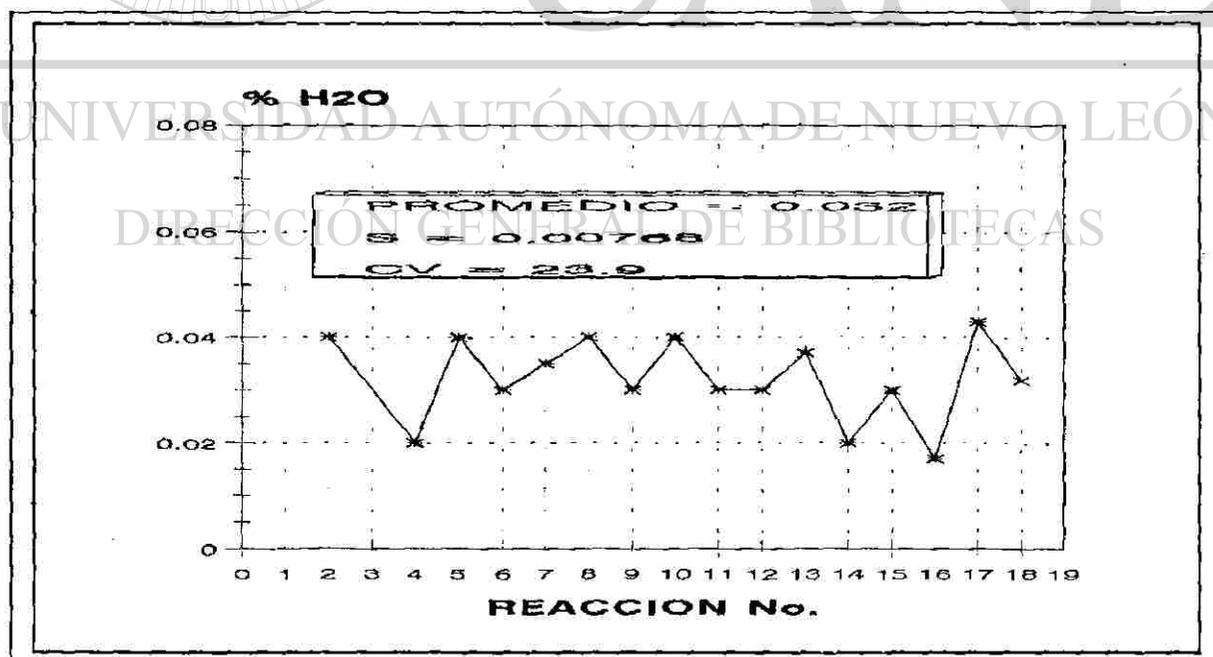


VARIACION DE LA DENSIDAD  
 EN LA REACCION DE LA ANILINA CON EL AGUA OXIGENADA EN LA UNICA NUEVA  
**FIGURA No. 8.8**



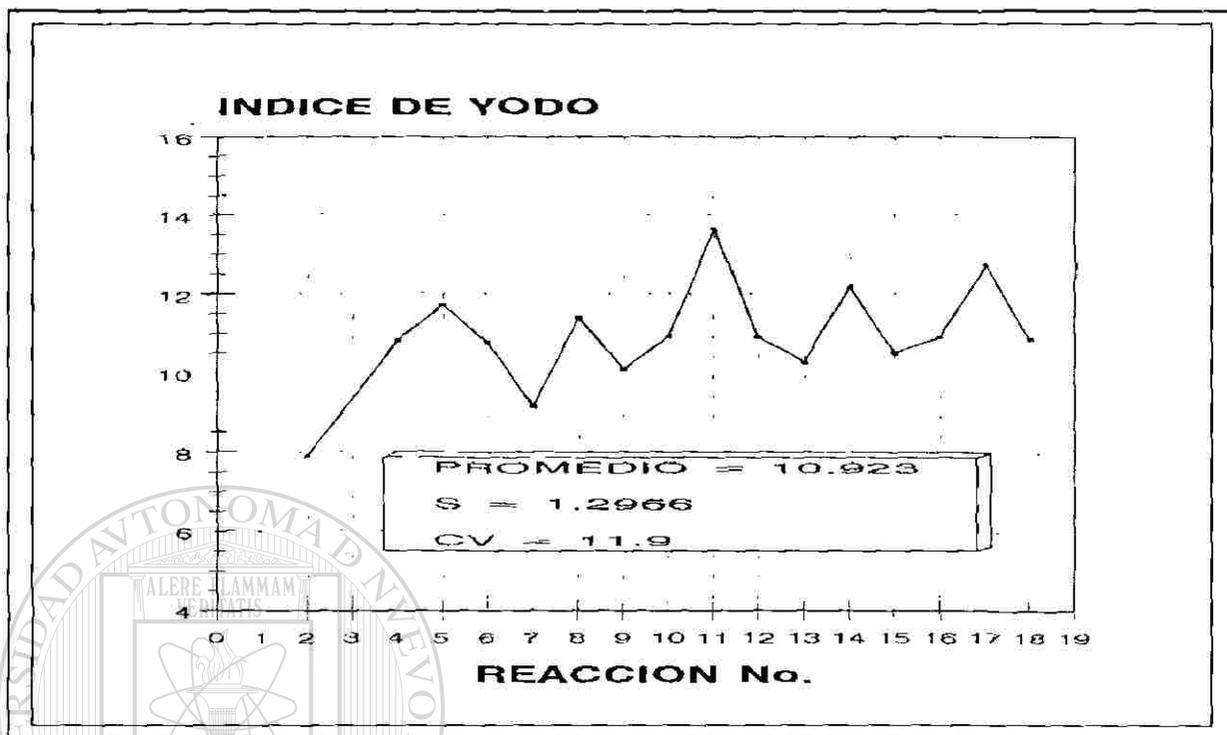
VARIACION DEL PORCENTAJE DE ACIDOS GRASOS LIBRES  
(SEGUNDA CAMPAÑA DE PRODUCCION DE AB, EMPLEANDO TECNICA NUEVA)

**FIGURA No. 8.9**

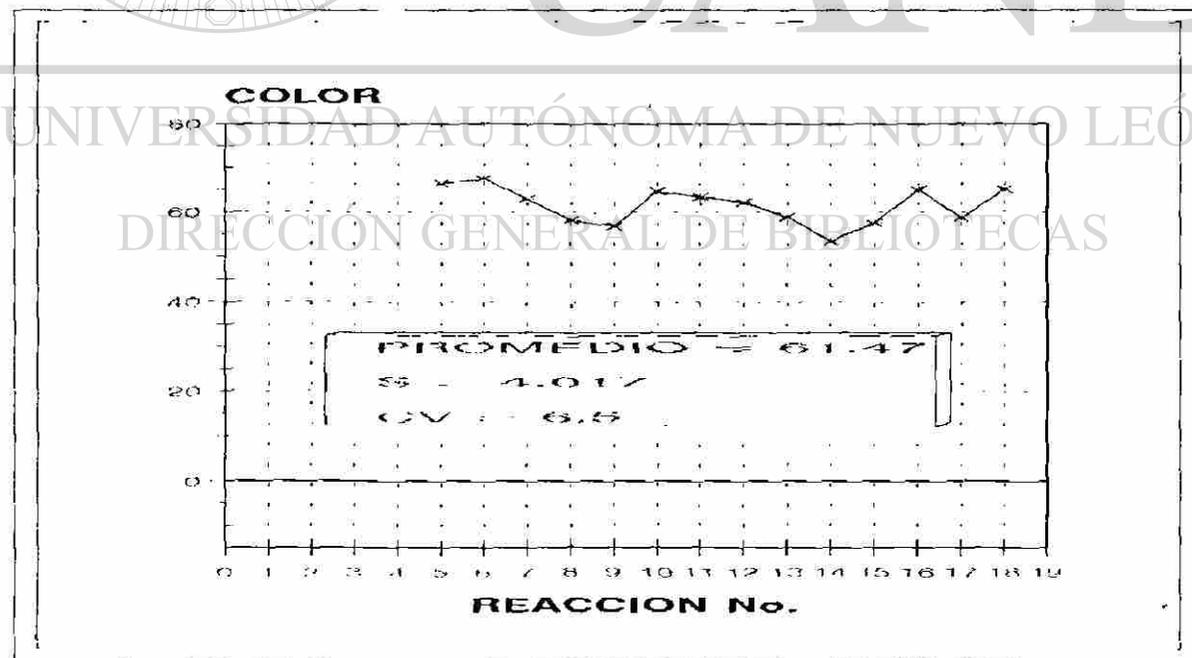


VARIACION DE PORCENTAJE DE HUMEDAD  
(SEGUNDA CAMPAÑA DE PRODUCCION DE AB, EMPLEANDO TECNICA NUEVA)

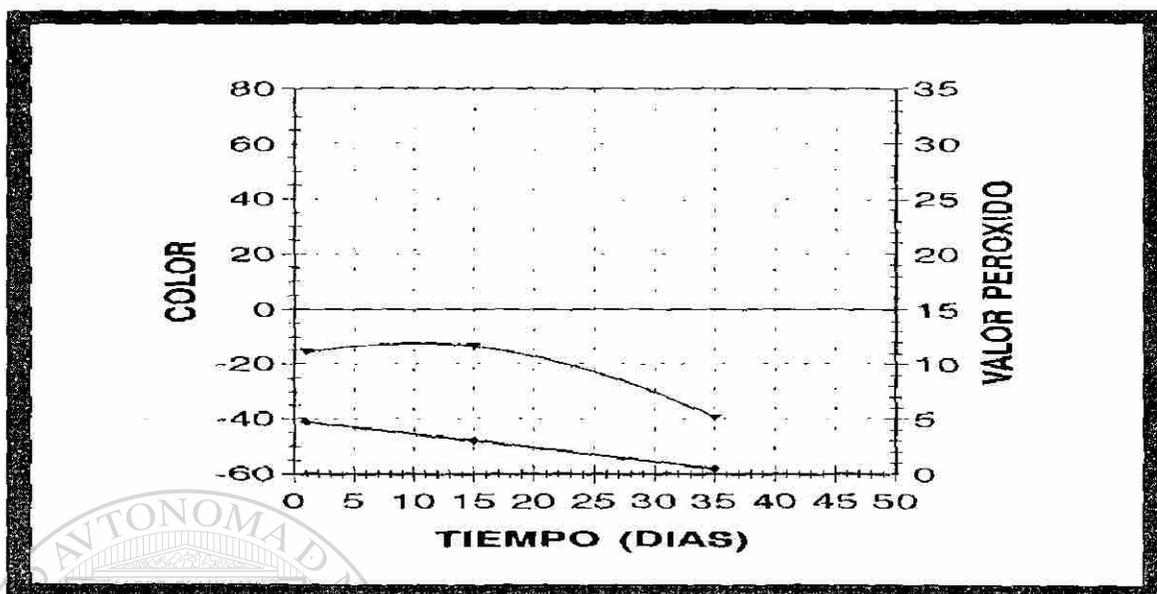
**FIGURA No. 8.10**



VARIACION DE INDICE DE YODO  
 EN LA REACCION DE AB, EM, AN, EN, EN SA, N, VA,  
**FIGURA No. 8.11**

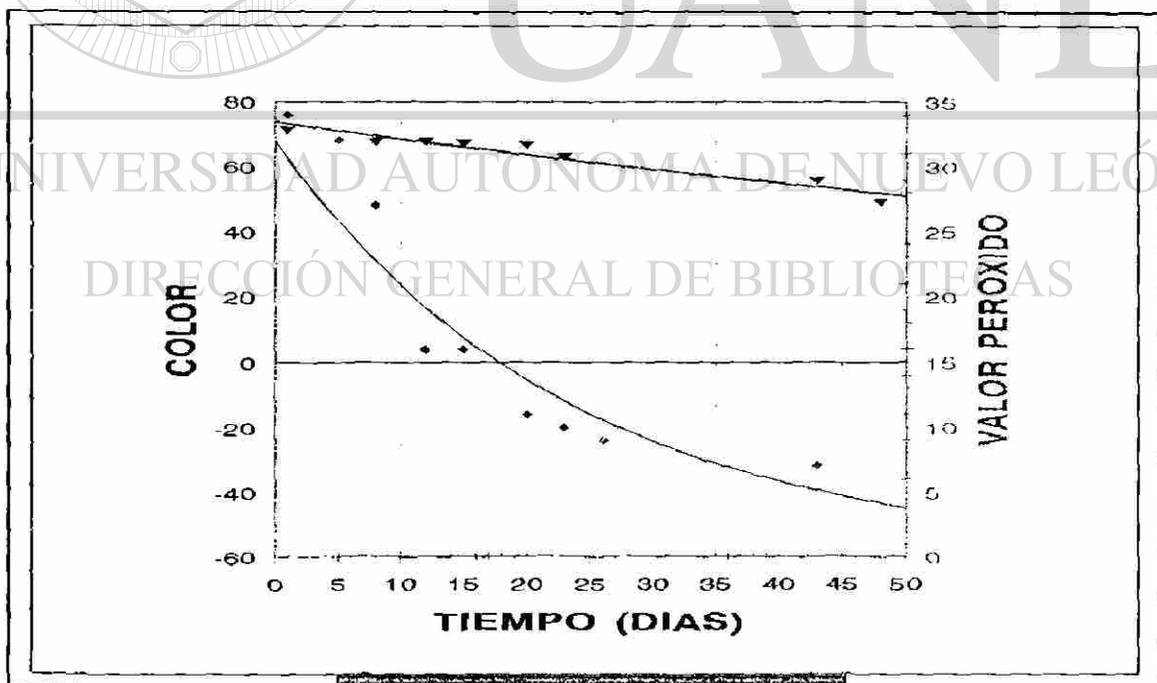


VARIACION DE COLOR  
 EN LA REACCION DE AB, EM, AN, EN, EN SA, N, VA,  
**FIGURA No. 8.12**



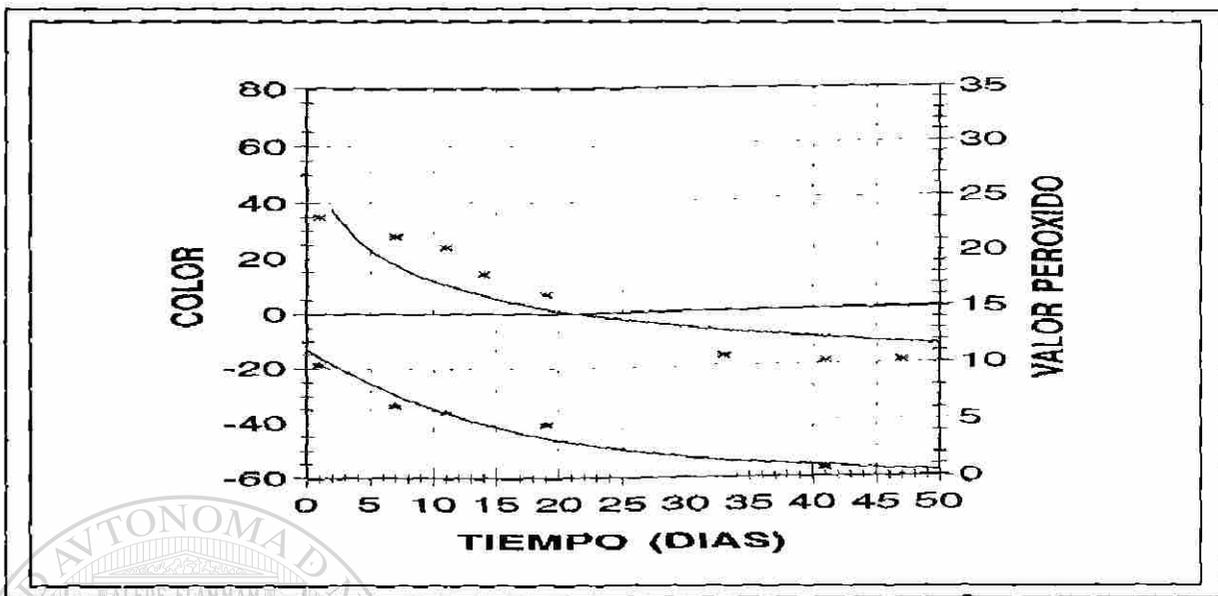
— COLOR — VP

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



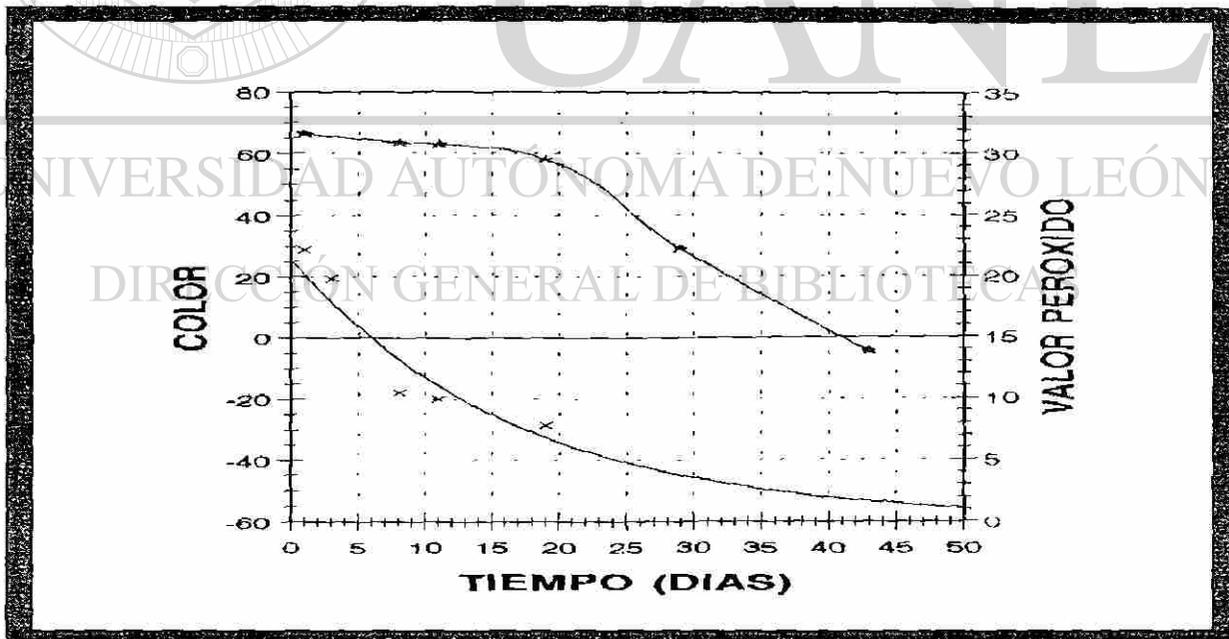
— COLOR — VP

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



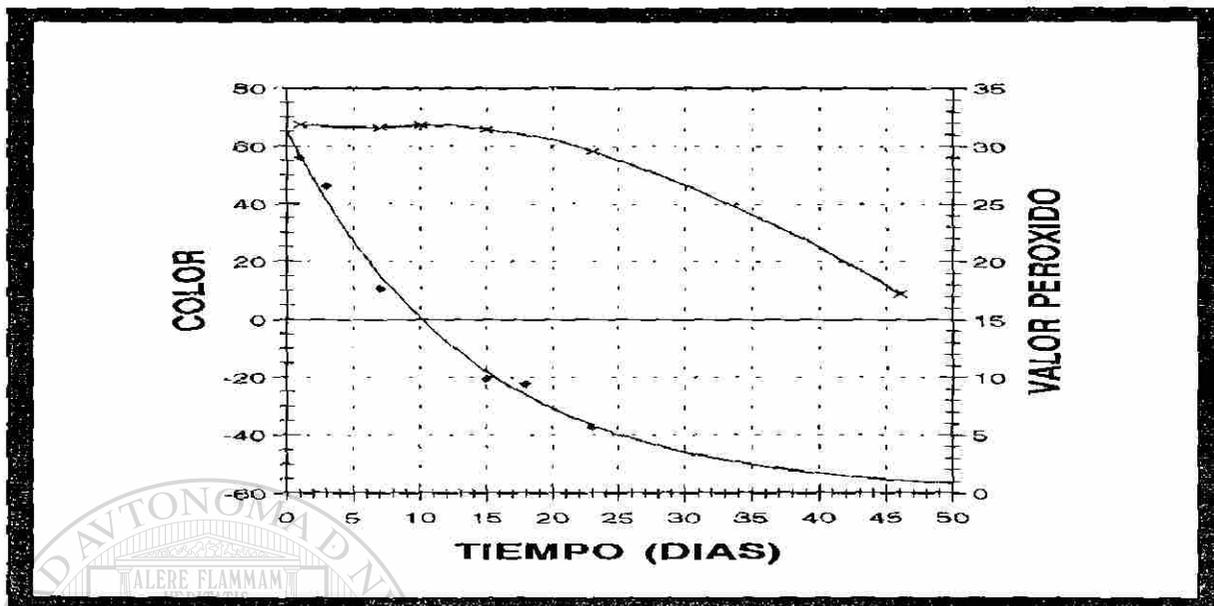
• COLOR • VP

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



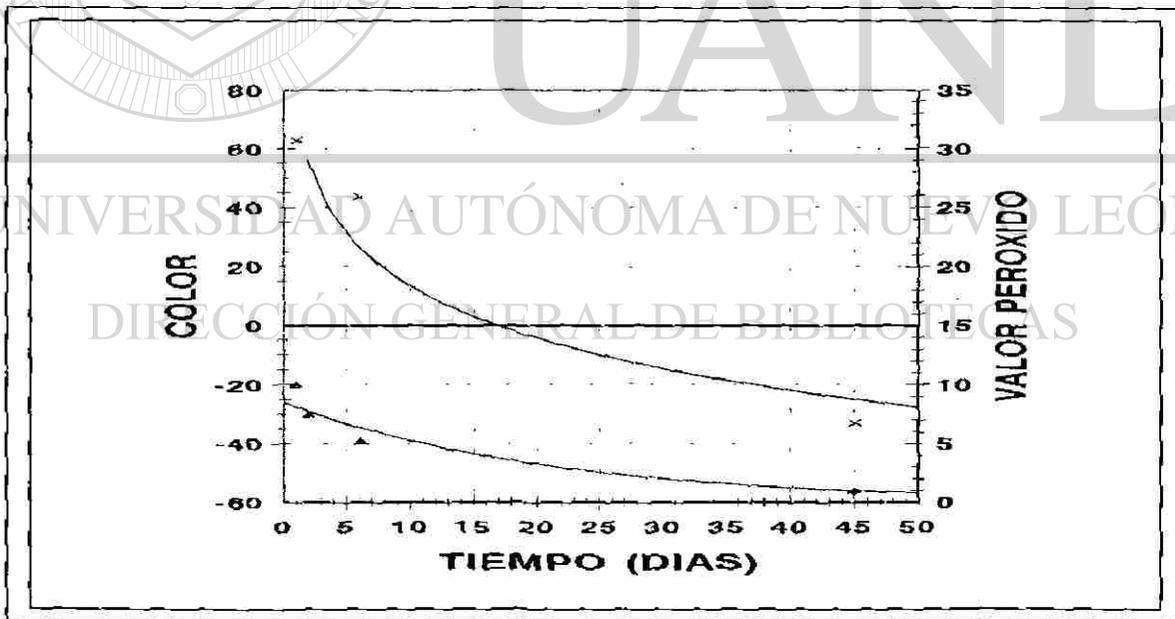
• COLOR • VP

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



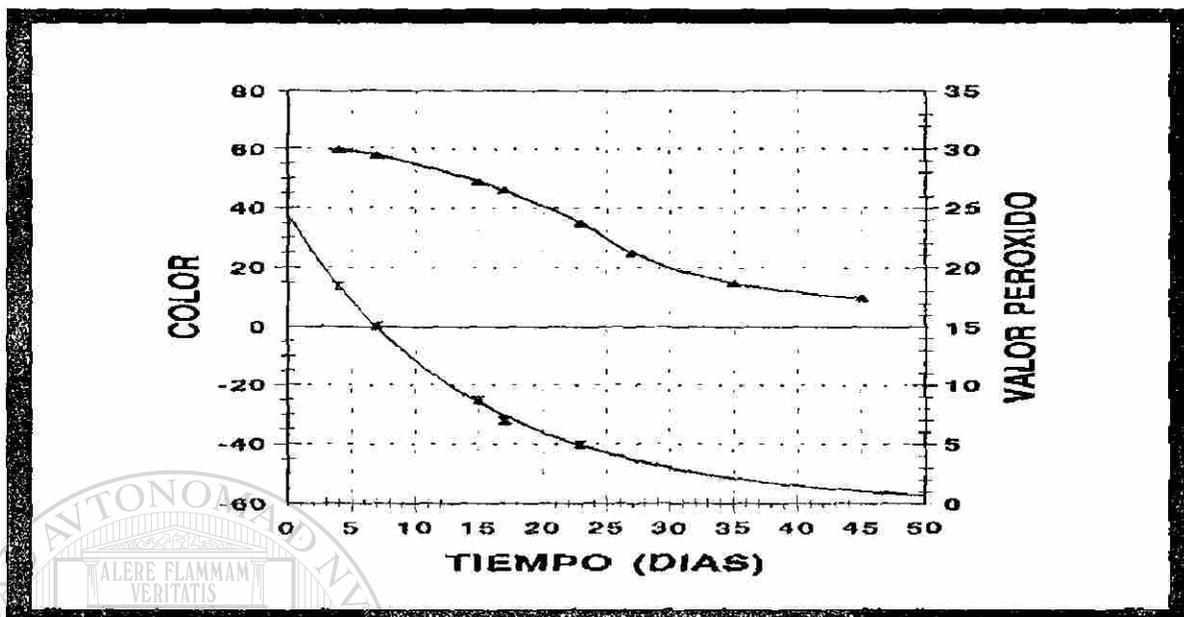
→ COLOR ← VP

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



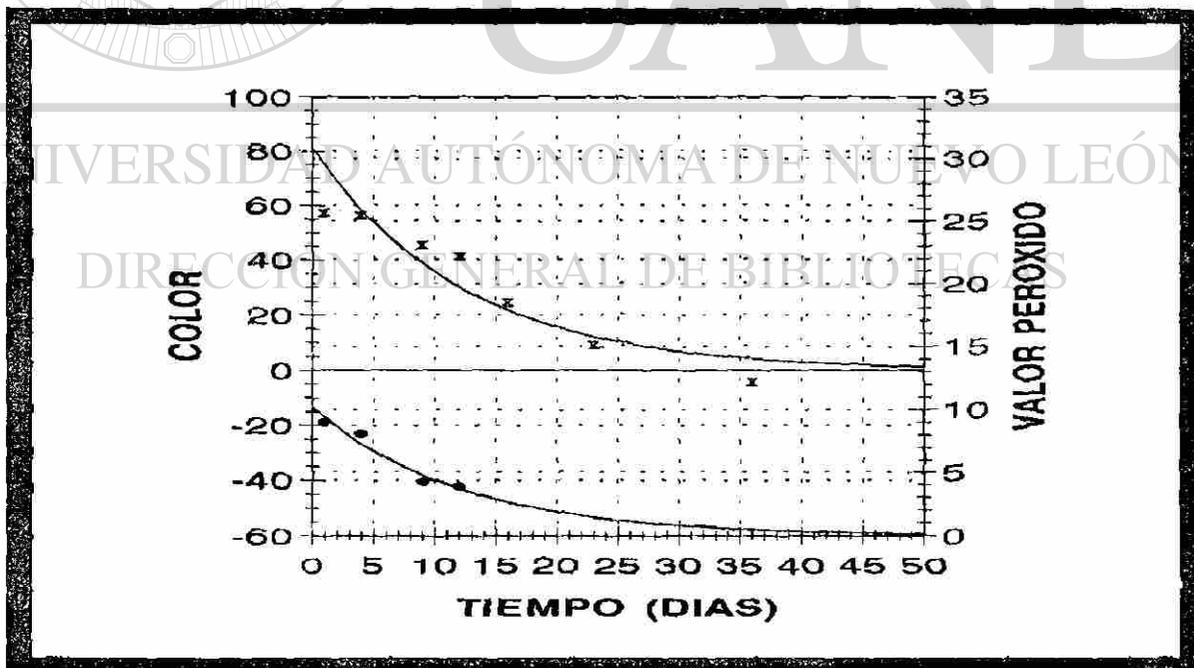
→ COLOR ← VP

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



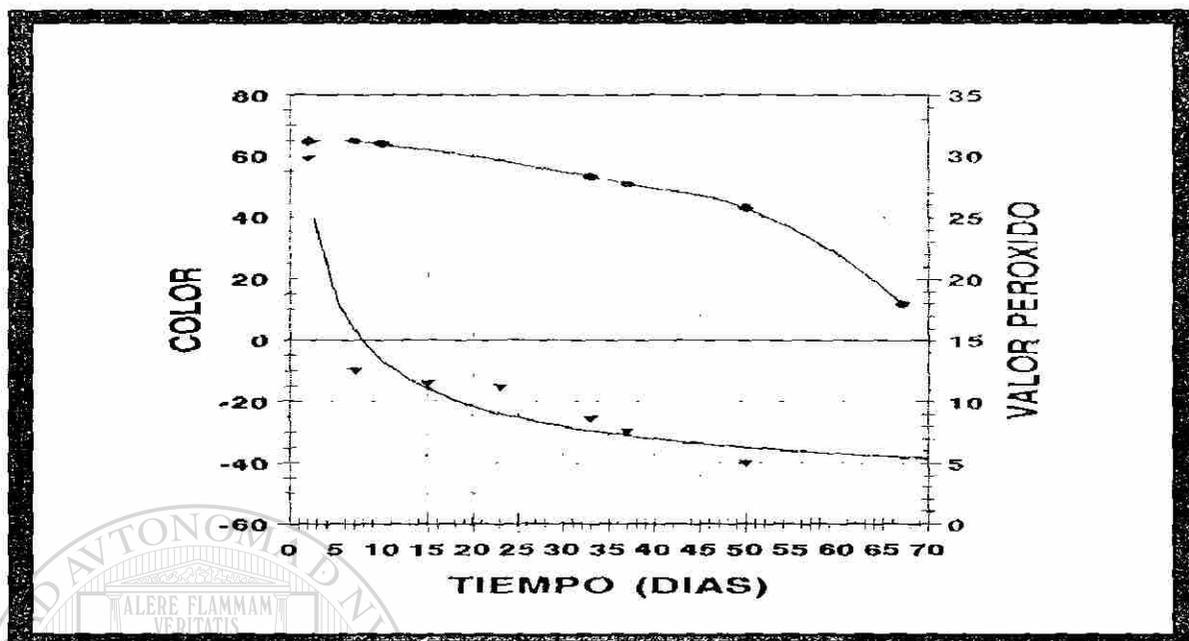
★ COLOR    ▲ VP

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



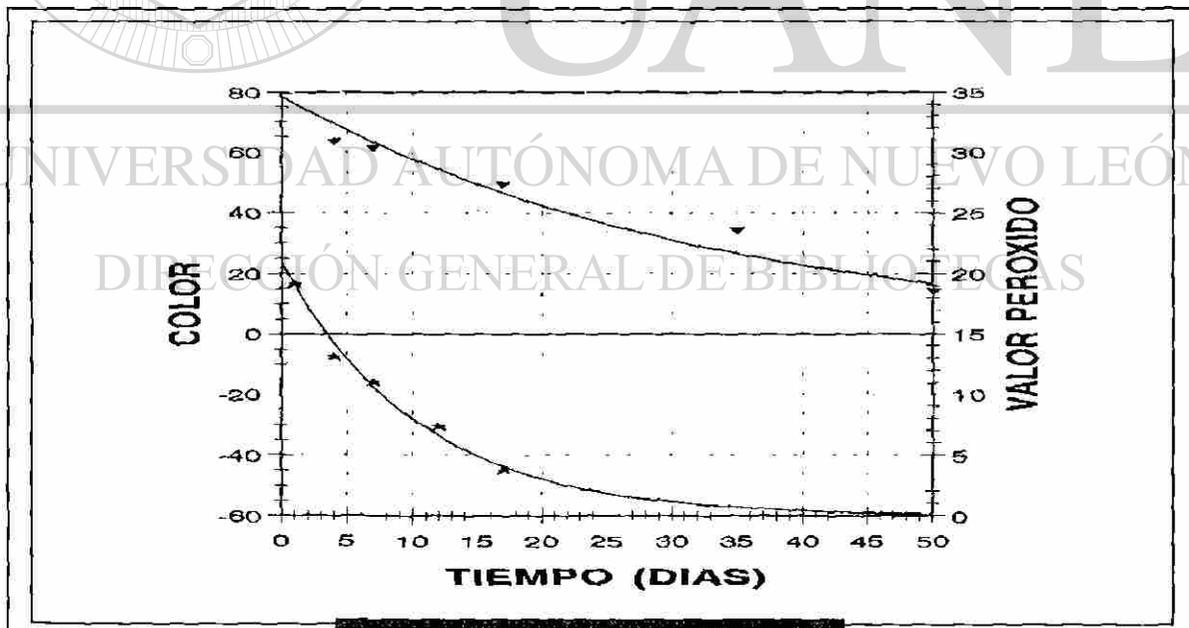
★ COLOR    ▲ VP

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



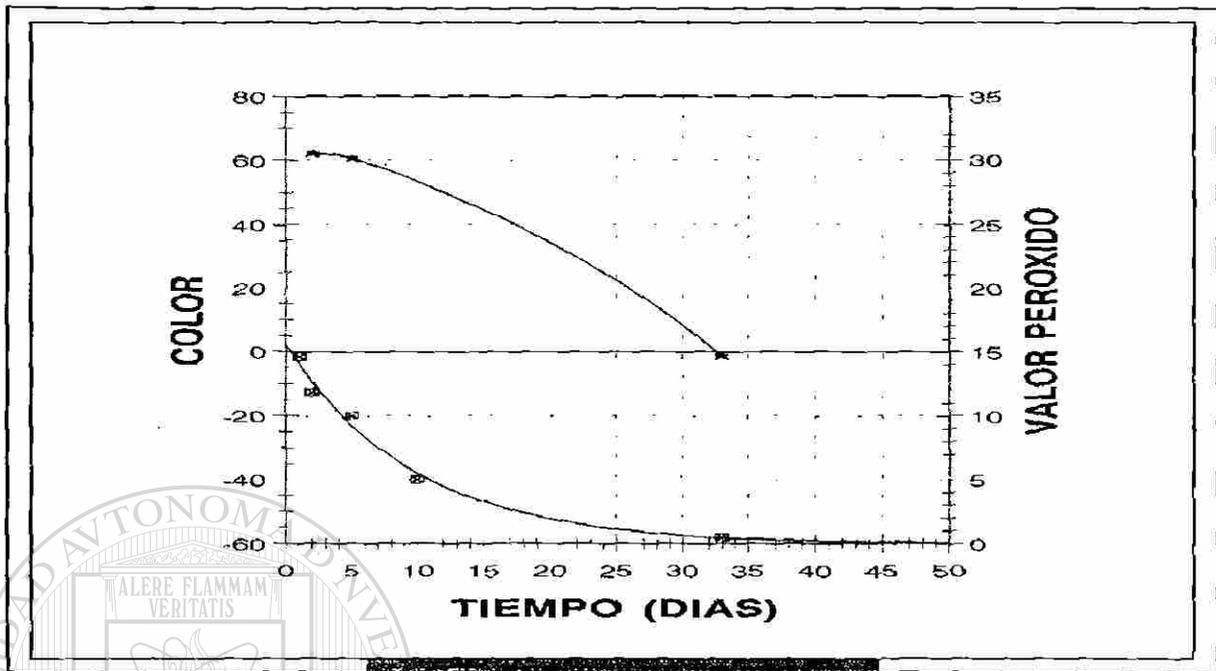
◀ COLOR → VP

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



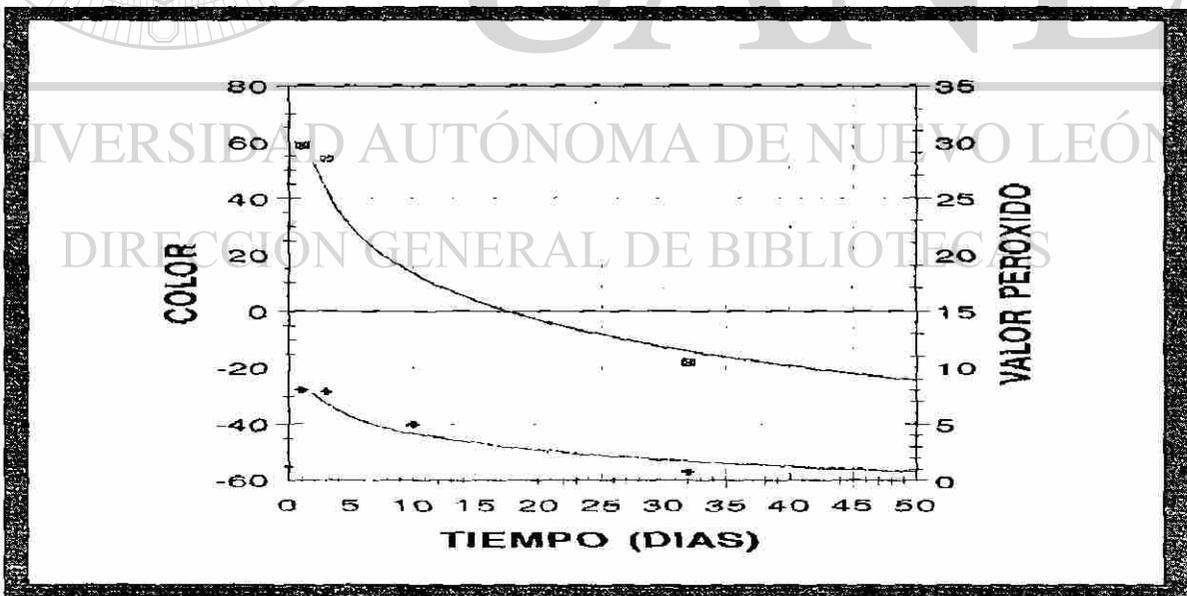
▶ COLOR ★ VP

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



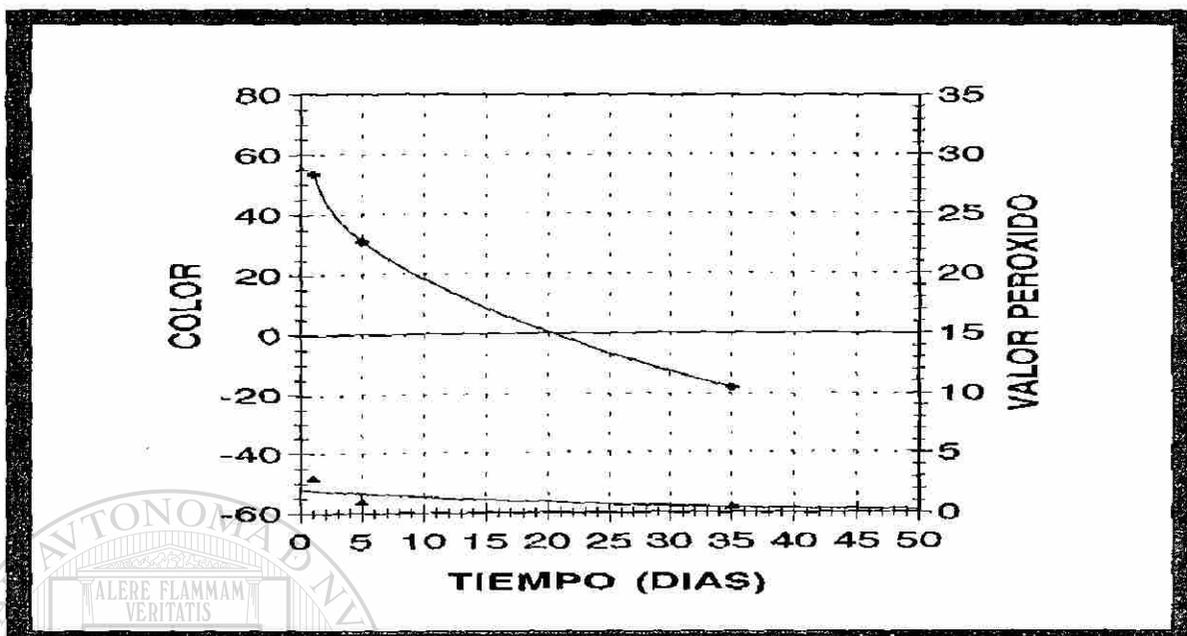
▲ COLOR    ■ VP

CORRELACION ENTRE VP Y COLOR  
 (REACCION No. 19, SEGUNDA CAMPAÑA DE PRODUCCION DE ALB)  
**FIGURA No. 8.23**



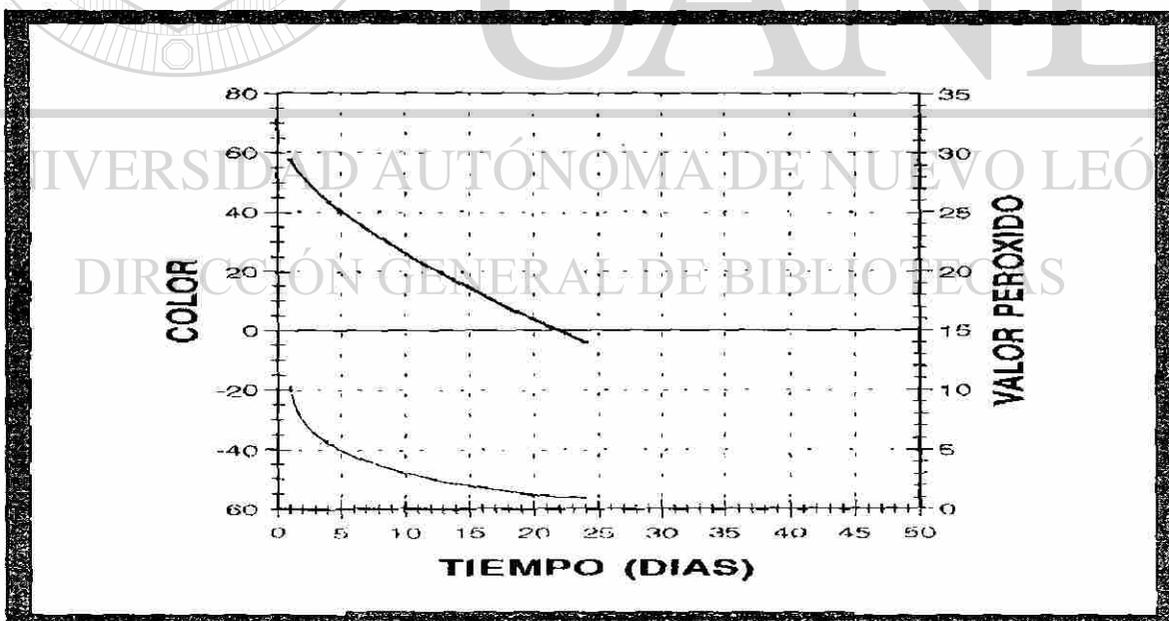
■ COLOR    ▲ VP

CORRELACION ENTRE VP Y COLOR  
 (REACCION No. 19, SEGUNDA CAMPAÑA DE PRODUCCION DE ALB)  
**FIGURA No. 8.24**



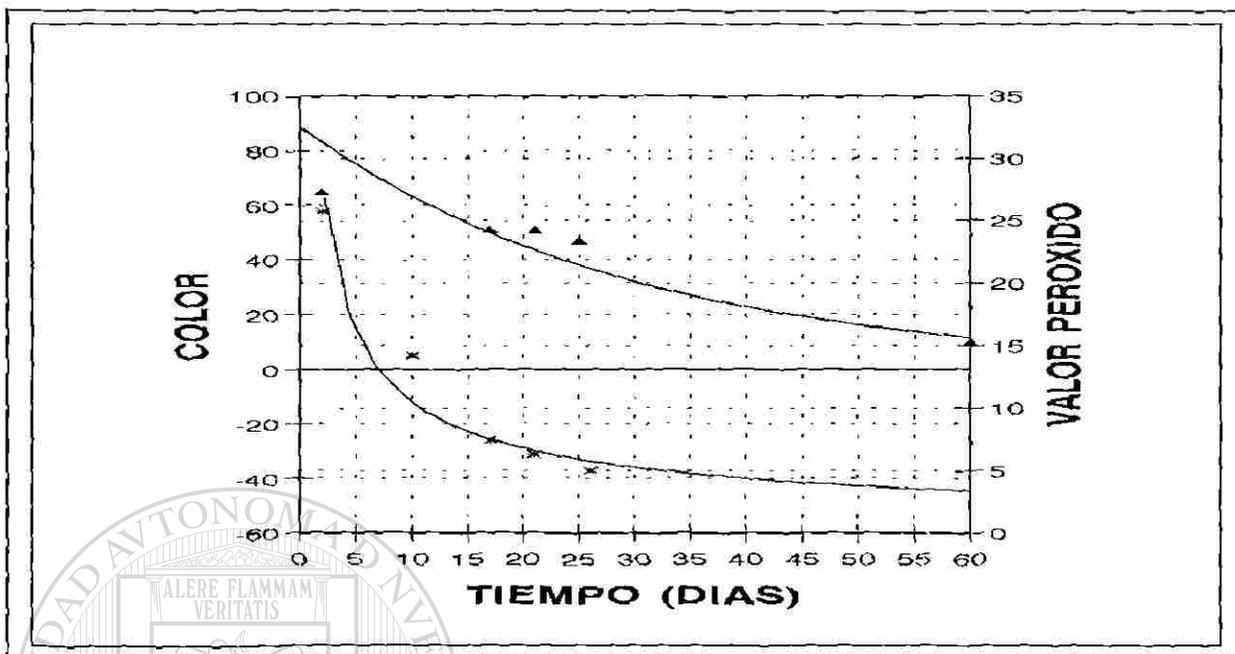
• COLOR ▲ VP

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



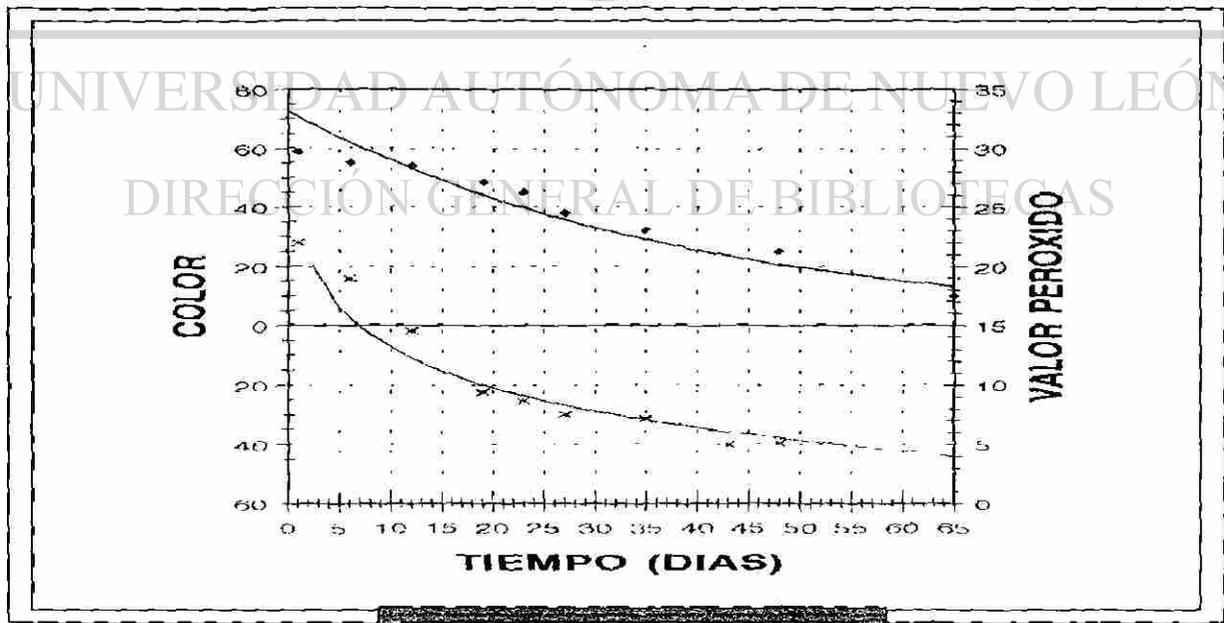
• COLOR ▲ VP

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



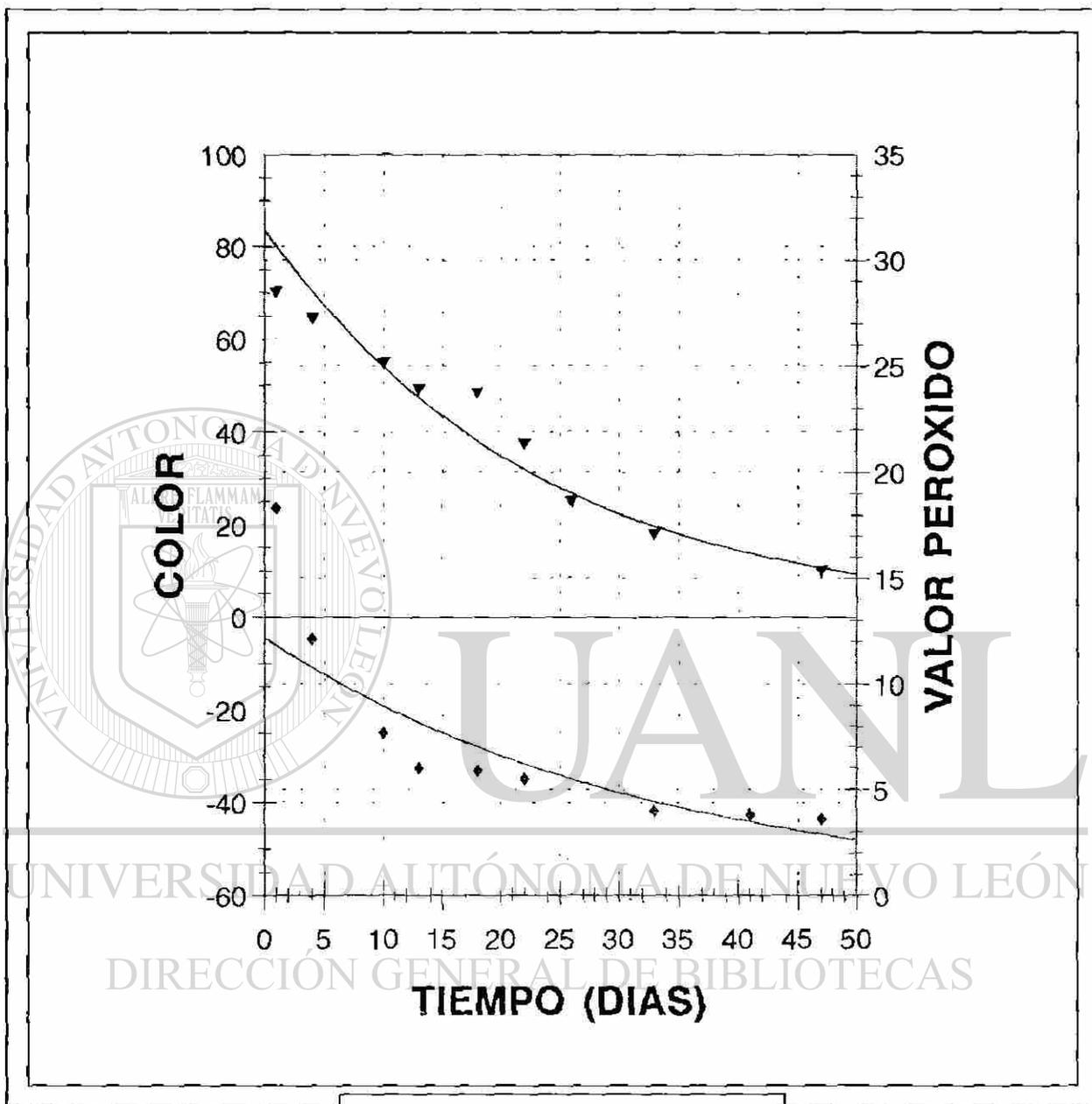
▲ COLOR × VP

COORRELACION ENTRE VP Y COLOR  
 (RE ACCION No. 16) SI GUNDA CAMPANA DE PRODUCCION DE A13  
**FIGURA No. 8.27**



▲ COLOR × VP

COORRELACION ENTRE VP Y COLOR  
 (RE ACCION No. 16) SI GUNDA CAMPANA DE PRODUCCION DE A13  
**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**

## CONCLUSIONES GENERALES

Las conclusiones más importantes derivadas del presente trabajo de tesis fueron las siguientes:

La reacción de adición electrófila entre el bromo líquido y los triglicéridos de los AVs siempre procede simultáneamente con reacciones de deshidrobromación; la evidencia más clara de esto es el desprendimiento de bromuro de hidrógeno y las estructuras correspondientes a los componentes identificados en los ésteres metílicos de los AB, mediante CG-EM.

La posición alílica de los átomos de bromo presentes en los ABs, le confieren a estos una gran susceptibilidad para sufrir reacciones de degradación, preferentemente de deshidrobromación. Estas reacciones producen compuestos con alto grado de insaturaciones conjugadas, lo cual provoca el oscurecimiento característico de los ABs.

Para evitar la degradación de los aceites bromados vegetales se deben usar sustancias que eliminen del medio de reacción, en el menor tiempo posible, el bromuro de hidrógeno que se libera como subproducto durante la reacción de bromación de los aceites vegetales.

Los métodos que mejor funcionan para eliminar el bromuro de hidrógeno sin alterar las propiedades características de los aceites bromados son: (a) uso de solventes en el medio de reacción de bromación, tales como alcoholes o éteres mezclados con agua, (b) uso combinado de peróxido de hidrógeno en solución acuosa y aceite vegetal epoxidado.

Las condiciones de reacción que dan mejores resultados para retardar la degradación de los aceites bromados fueron: (a) bajas temperaturas de reacción (menores de 25 °C), (b) altas relaciones en peso AV/bromo, el nivel máximo lo define la mínima densidad permitida para los ABs (1.325 g/mL) (c) bajas temperaturas de almacenamiento de los aceites bromados (entre 5 y 15 °C).

Las propiedades recomendadas para que los aceites bromados permanezcan por más tiempo estables son: valor peróxido entre 10 a 15, índice de yodo cercano al nivel superior de 16 y porcentaje de ácidos grasos libres lo más bajo posible. Con este nivel de valor peróxido se obtiene un producto con valores de color mayores a 50 lo que corresponde a un color amarillo y además se logra la permanencia de dicho color por un tiempo prolongado. El bajo contenido de ácidos grasos libres se recomienda, debido a que esta propiedad presenta tendencia a aumentar con el tiempo.

## RESUMEN

Norma Nelly Treviño Flores

Fecha de graduación: Septiembre, 1995

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del estudio: **ESTUDIO DE ACEITES VEGETALES BROMADOS  
PREPARACION, PROPIEDADES Y COMPOSICION**

Número de páginas: 392

Candidato para el grado de Doctor en  
Ciencias con especialidad en Química

**Próposito y Método de estudio:** Los aceites vegetales bromados son productos de la reacción de adición electrófila del bromo a los dobles enlaces carbón-carbón de los triglicéridos que son los componentes principales de los AVs. Los ABs tienen una gran aplicación en la industria de bebidas cítricas; se usan mezclados con aceites cítricos para formar emulsiones estables con el agua de las bebidas y a la vez les confieren a éstas una turbidez que les da un aspecto natural. En el mercado existen dos tipos de ABs en cuanto a su color, unos de aspecto oscuro y otros de color amarillo. El aspecto oscuro constituye un problema para las industrias que lo fabrican, ya que disminuye la demanda de este producto por parte de los consumidores. Revisando la literatura no se encontró una explicación satisfactoria de las causas del problema del oscurecimiento de los ABs; esto dió origen al presente trabajo, cuyo objetivo general fue realizar un estudio profundo sobre propiedades, preparación y composición de ABs, con el fin de aplicar los resultados obtenidos del estudio en el desarrollo de tecnología a nivel de laboratorio e industrial para la producción de ABs de buena calidad y bajo costo. La metodología de este estudio consistió de las siguientes etapas: (1) preparación de ABs a partir de diversos AVs y mediante diferentes métodos; (2) optimación de la preparación de ABs, aplicando métodos de optimación sistemáticos; (3) estudio de estabilización de ABs; (5) caracterización de los ABs mediante CG-EM, CLAR y RMN  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ ; (5) aplicación industrial de una técnica nueva de preparación de ABs.

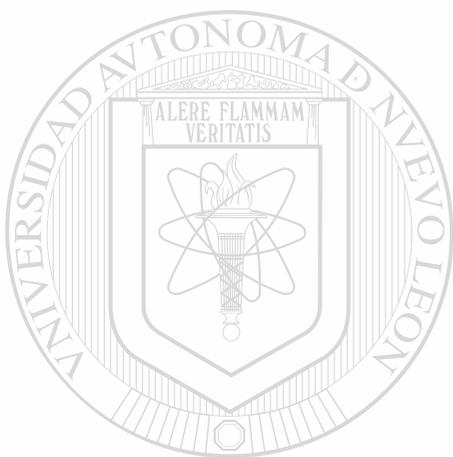
**Contribuciones y Conclusiones:** Las hipótesis planteadas y confirmadas en este estudio fueron las siguientes: (1) el mejor método para preparar ABs es usando solventes en el medio de reacción; esto considerando la calidad del producto y no el costo del proceso; (2) usando peróxido de hidrógeno en el tratamiento final de los ABs se logra que éstos presenten un color de amarillo a ámbar claro; (3) los compuestos formados por la adición del bromo a los triglicéridos sufren reacciones de deshidrobromación, el bromuro de hidrógeno generado cataliza las subsecuentes reacciones de deshidrobromación principalmente en los derivados bromados que poseen átomos de bromo en posiciones alílicas que le confieren a los ABs alta reactividad ante posteriores reacciones de deshidrobromación; estas últimas producen polienos conjugados que imparten a los ABs coloraciones desde rojo a café muy oscuro. Adicionalmente, durante la realización del presente trabajo se estableció lo siguiente: (a) un método basado en la determinación del índice de refracción que se aplica para calcular el contenido de bromo en ABs; (b) mediante irradiación con luz UV se logra que ABs tratados con peróxido de hidrógeno permanezcan por más tiempo con coloración amarilla; (c) los ABs preparados en presencia de éter etílico dan prueba negativa ante el ensayo "Ames"; (d) la estructura de los ésteres metílicos de los ABs, derivados de ácidos grasos de 18 carbonos, mediante el patrón de fragmentación de los correspondientes espectros de masas; (e) el OM y LM durante su paso a través de la columna de CG, sufren degradación térmica formando productos de deshidrobromación y desbromación, la degradación es más notable en el LM. Actualmente la tecnología desarrollada en este trabajo se aplica para fabricar AB en la empresa Haarmann & Reimer S.A. sucursal Monterrey, N.L.

## BIBLIOGRAFIA

### INTRODUCCION

(1) Bornfleth, Lansing, M. H., "Brominating Higher Fatty Acids y Esters", P. US. 3,240,794, Mar. 15, (1966), 3 pp.

(2) Singer, K.; Lubisch, H. J.; Raubach, H.; Adamski, R.; Doehring, D. y Quast, O., "Storage-Stable Partially Brominated Tung Oil", P. Ger. Offen. DE 3,928,646, 15 Mar. (1990), 5 pp.



# UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

## CAPITULO I

(1) Velasco, J.R. y Oliver Ruíz, J. "Study of Vegetables Oils I. Absortion of Bromine by Olive Oil" *Analés Real Soc. España Fis. y Quim. Ser. B.*, **44** (1948) 275-318.

(2) Siva Ramaiah, D. y Kulkarni, B.S. "Bromine Saturation of Safflower Oil and its Estimation by Refractive Index Method", *J. Proc. Oil Technologists Assoc. India, Kanpur*, **13**, PT. 1,2 (1957) 6 - 8.

(3) Mehlenbacher, V.C., *Análisis de Grasas y Aceites*, Ediciones Urmo, (1973) 330.

(4) Food Chemicals Codex, Ed. National Academy Press, 3a. Edición, (1981) 505.

(5) Food Chemicals Codex, Ed. National Academy Press, 3a. Edición, (1981) 504.

(6) Food Chemicals Codex, Ed. National Academy Press, 3a. Edición, (1981) 513.

(7) Food Chemicals Codex, Ed. National Academy Press, 3a. Edición, (1981) 850.

(8) Helrich K. editor, *Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemist*, 15a. edición, (1990) 956.

(9) Food Chemicals Codex, Ed. National Academy Press, 3a. Edición, (1981) 40-41.

(10) Helrich K. editor, *Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemist*, 15a. edición, (1990) 645.

(11) Egan, H; Kirk, R.S. y Sawyer, R., *Análisis Químicos de Alimentos de Pearson*, Tercera edición, (1981) 536.

(12) Helrich K. editor, *Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemist*, 15a. edición, (1990) 963-964.

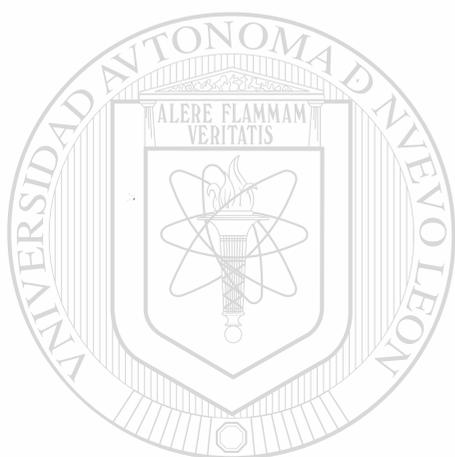
(13) Helrich K. editor, *Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemist*, 15a. edición, (1990) 1166.

(14) Ware, M.L., Argentine, A.D. y Rice, G.W., "Potentiometric Determination of Halogen Content in Organic Compounds Using Dispersed Sodium Reduction", *Anal. Chem.*, **60**(4), (1988) 383-384.

(15) Helrich K. editor, *Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemist*, 15a. edición, (1990) 993.

(16) Egan H., Kirk R.S. y Sawyer R., *Análisis Químico de Alimentos de Pearson*, Tercera edición, (1981) 529.

(17) Ricks D.J., "Functional Natural Oils", *Cosm. Toiletries*, **106**(2), (1991) 77-79.



# UANL

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

## CAPITULO II

(1) Velasco, J.R. y Ruíz, J. O., "Study of Vegetables Oils I. Absortion of Bromine by Olive Oil" *Anales Real Soc. España Fis. y Quim. Ser. B.*, **44**, (1948) 275 - 318.

(2) Conacher, H. B. S., Chadha, R. K. y Sahasrabudhe, M. R.; "Determination of Brominated Vegetable Oils in Soft Drinks by Gas Liquid Chromatography", **46**, (1969) 558 - 560.

(3) Sgoutas D. y Kummerow F. A.; "Thin-Layer Chromatografic Separation of Some Bromo and Hydroxyderivatives of Stearic Acid", *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, **40**, (1963) 138 - 140.

(4) Vigo, M.S. y Cattaneo, P., "Bromine Compounds Insoluble in Ethyl Ether at 0 °C from Seed Oils", *An. Asoc. Quim. Argent.*, **71(1)**, (1983) 149 - 158.

(5) Kovac, S. "Bromination of Sunflower Seed and Linseed Oils", *Sb. Prac. Chem. Fak. SVST.* **1**, (1962) 47 - 54.

(6) Ramaiah, D. S. y Kulkarni, B.S., "Bromine Saturation of Safflower Oil and its Estimation by Refractive Index Method", *J. Proc. Oil Technologists Assoc. India, Kanpur*, **13**, PT. 1, 2, (1957) 6 - 8.

(7) Fritz, E.; Bornfleth, Lansing, M. H. y Becketl, J. M., "Halogenating Organic Materials", **P. US. 3,028,403**, Apr. 3, (1962), 3 p.

(8) Bornfleth, Lansing, M. H., "Brominating Higher Fatty Acids and Esters", **P. US. 3,240,794**, Mar. 15, (1966), 3 p.

(9) Naudet, M., Siouffi A. M. y Ucciani, E., "Halogenation of Allylic Position of Alifatic Unsaturated Chains. VII. Halogenation of Various Derivatives of Oleic Acid", *Bull. Soc. Chim. France*, **5**, (1964) 1350 - 1354.

(10) Deno, N.C. y Potter, N.H. "The Mechanism and Synthetic Utility of the Oxidative Cleavage of Ethers by Aqueous Bromine", *J. Am. Chem. Soc.*, **89(14)**, (1967) 3550 - 3554.

(11) Sin autor, sin titulo, *Chemical Weekly*, May. 1, **35 (34)**, (1990) 76.

## CAPITULO III

(1) Chubb, F.L., Edward, J.T y Wong, S.Ch. "Simplex Optimization of Yields in the Bucherer-Bergs Reaction" *J. Org. Chem.* **45**, (1980) 2315-2320.

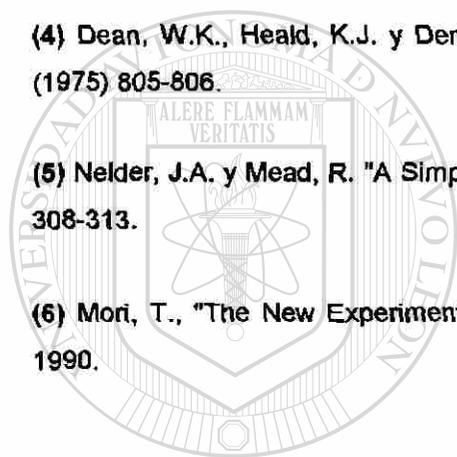
(2) Hendrix, C.D., "Empirical Optimization in Research and Development" Reporte interno para Union Carbide Corporation, South Charleston, West Virginia, U.S.A., 1970.

(3) Morgan, S.L. y Deming, S.N. "Simplex Optimization of Analytical Chemical Methods", *Anal. Chem.* **45**, 1170 - 1181 (1974).

(4) Dean, W.K., Heald, K.J. y Deming, S.N. "Simplex Optimization of Reacton Yiels", *Science* **189**, (1975) 805-806.

(5) Nelder, J.A. y Mead, R. "A Simplex Method for Function Minimization", *Computer Journal*, **7**, (1964) 308-313.

(6) Mori, T., "The New Experimental Design Taguchi's Approach to Quality Engineering", Asi Press, 1990.



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

## CAPITULO IV

(1) Ames, B. N., McCann J. y Yamasaki, E. "Methods for Detecting carcinogens and mutagens with the Salmonella/Mammalian-Microsome Mutagenicity Test", *Mutation res.*, **31**, 64, (1975) 347-364.

(2) Munro, I.C.; Hand, B.; Middleton, E.J.; Heggveit, H.A. and Grice, H.C., "Toxic Effects of Brominated Vegetable Oils in Rats", *Toxicol. Appl. Pharmacol.* **22(3)**, (1972) 432-439.

(3) Farber, T. M.; Ritter, D.L.; Weinberger, M. A.; Bierbower, G.; Tanner, J.T.; Friedman, M.H.; Carter, C.J.; Earl, F.L. y Van Loon, E.J., "The Toxicity of Brominated Sesame Oil in Miniature Swine", *Toxicology*, **5(3)**, (1976) 319-35

(4) Conacher, H.B.S.; Chadha, R. K.; Lawrence, J.F.; Charbonneau, S. M. and Bryce, F., "Mammary Transfer and Metabolism in the Rat of Halogenated Fatty Acids of Halogenated Olive Oil", *Lipids*, **19(9)**, (1984) 637-642.

(5) Bernal, C.; Basílico M.Z. and Lombardo, Y.L., "Toxicological Effects Produced by the Chronic Intake of Brominated Vegetable Oils", *Archivos Latinoamericanos de Nutrición*, Vol. XXXVI, No. 3, (1986) 432-442.

(6) James, S.P. y Kestell, P., "The Fate of Brominated Soya Oil in the Animal Body" *Xenobiotica*, **8(9)**, (1978) 557-564.

(7) Ames, B.N. y Yanofsky Ch., *Chemical Mutagens, Principles and Methods for Their Detection*, Volumen 1, Alexander Hollaender, Editor, Editorial Plenum Press, (1971) 267-282.

(8) De Serres, F.J. y M.D., "Shelby Recommendations on Data Production and Analysis Using the Salmonella/microsome Mutagenicity Assay", *Mutation Res.*, **64**, (1979) 9-165.

(7) Roy, R.K. "A Primer on the Taguchi Method", Van Nostrand Reinhold, 1990.

## CAPITULO V

(1) Du Plessis, L. M., De Villiers, J. B. M. y Van Der Walt, W. H. "Stability Studies on Methyl and Ethyl Fatty Acid Esters of Sunflowerseed Oil ", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **62(4)**, (1985) 748-752.

(2) N.E. Bednarczyk, "Edible Oils and Fats ", *Food Proceeding Review*, **No. 5**, (1969) 284-86.

(3) Budavari, S. editor, *The Merck Index and Encyclopedia of Chemicals, Drugs and Biologicals*, 11a. edición, Merck & Co. Inc., (1989) 354, 1363.

(4) Sundstrom, D.W., Weir, B.A. y Keil, H.E. "Destruction of Aromatic Pollutants by UV Light Catalyzed Oxidation with Hydrogen Peroxide", *Environ. Prog.*, **8(1)**, (1989) 6-11.

(5) Milano, J.C. y Vemet, J.L. "Photolytic Degradation of 1,2-dibromopropane present in trace amount in Water. Effect of Hydrogen Peroxide", *Chemosphere*, **17(5)**, (1988) 963-971.

(6) Bandemer, T Y Thiemann, W., "Degradation of Organo Chlorine Pollulants in Water by Ultraviolet Irradiation and the Addition of Hydrogen Peroxide", *BBR, Brunnenbau, Bau Wasser Werken, Rohrleitungsbau*, **37(11)**, (1986) 413-417.

(7) Bandemer, T Y Thiemann, W., "Combination of UV Irradiation and Hydrogen Peroxide Addition for Removal of Organic Substances from Raw Water", *DBGW-Schiffner, Wasser*, **107(11)**, (1988) 129-146.

(8) Whittaker M.R. *Química General*, 1a. edición, Ed. C.E.C.S.A., (1981), 87.

## CAPITULO VI

(1) Conacher, H.B.S.; Merenger, J.C. y Leroux, J., "Determination of Levels of Brominated Vegetable Oils in Soft Drinks by X-Ray Fluorescence Spectrometry and Gas-Liquid Chromatography", *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* **53(3)**, (1970) 571-575.

(2) Xirau, F.; Vayreda, M. y Garcia Gallego, R., "Determination of Bromine and Chlorine in Varieties of Lemons and Oranges (cultivated) in Spain. Study of Refreshing Beverages", *Circ. Farm.*, **35(256)**, (1977) 327-337.

(3) Tumer, D.L., "Determination of Brominated Vegetable Oil Concentrations in Softs Drinks Using a Specific Ion Electrode", *J. Food Sci.*, **37(5)**, (1972) 791-792.

(4) Hagashi, T.; Watanabe, H.; Takamura, K. y Tanimura, A., "Microdetermination of Brominated Oil in Soft Drinks", *Shokuhin Eiseigaku Zasshi*, **13(1)**, (1972) 74-77.

(5) Conacher, H.B.S.; Chadha, R.K. y Lacroix, G., "Comparison of Three Sample Preparation Techniques for Determination of Organic Bromide and Chloride in Halogenated Lipids by X-Ray Fluorescence Spectroscopy" *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* **63(4)**, (1980) 709-712.

(6) Green, M.S. y Keen, G., "Routine Method for the Detection of Brominated Vegetable Oils in Beverages", *J. Ass. Pub. Anal.* **9(3)**, (1971) 96-9.

(7) Landowne, R.H. y Lipsky S.R., "Detection of Certain Brominated Long-Chain Fatty Acid Esters by Gas Liquid Chromatography", *Nature.*, **182**, (1958) 1731-1732.

(8) Conacher, H.B.S.; Chadha, R.K. y Sahasrabudhe, M. R.; "Determination of Brominated Vegetable Oils in Soft Drinks by Gas Liquid Chromatography", **46**, (1969) 558 - 560.

(9) Lawrence, J.F.; Conacher, H.B.S. y Chadha, R.K., "Acid Methanolysis and Gas Chromatographic Determination of Brominated Vegetable Oils in Soft Drinks", *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **66(6)**, (1983) 1385-1389.

(10) James, S.P. y Kestell, P., "The Fate of Brominated Soya Oil in the Animal Body" *Xenobiotica*, **8(9)**, (1978) 557-64.

(11) Chadha, R.K.; Lawrence, J.F. y Conacher, H.B.S., "Use of Capillary Gas Chromatography for the Identification of Brominated Vegetable Oils", *J. Chromatogr.*, **356**(3), (1986) 441-4.

(12) Lawrence, J.F.; Conacher, H.B.S. y Chadha, R.K., "Characterization of Brominated Vegetable Oils by Normal and Reversed Phase Liquid Chromatography", *J. Liq. Chromatogr.*, **10**(1), (1987) 205-14.

(13) Gusakova S.D. y Umarov, A.U., "Dibromo- and Tetrabromostearic Acids of the Oil from *Erremostachys Molucceloides* Seeds", *Khim. Prir. Soedin.* (6), (1976) 717-23.

(14) Tyshchenko, A.A.; Gusakova, S.D. y Stepanichenko, N.N., "Carbon-13 NMR Spectra of Bromine Derivatives of Aliphatic Acids", *Khim. Prir. Soedin.* (1), (1977) 26-30.

(15) Silbert, L.S. "Facile Dehydrobromination of Vic-dibromo Fatty Acids; A One-Vessel Bromination-Dehydrobromination of Oleic Acid to Stearolic Acid", *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **61**(6), (1984).

(16) Gosselin, L. y De Graeve, J.; "Preparation and Thin-Layer Chromatography of Bromo-Derivatives of Unsaturated Fatty Acid Esters. A Simple and Rapid Procedure for Fatty Acid Analysis", *Journal of Chromatography*, **110**, pp. 117 - 124, (1975).

(17) Helrich, K. editor, *Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemist*, 15a. edición, p-1166, (1990).

(18) Helrich K. editor, *Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemist*, 15a. edición, (1990) 963-964.

(19) Silvestein, R.M.; Clayton B., G. y Morrill, T.C.; *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, Fifth Edition, John Wiley & Sons, Inc., (1991) 35.

## CAPITULO VII

- (1) Horning, E. C., Editor, *Organic Syntheses*, Coll. Vol. 3. John Wiley & Sons, (1955) 105, 123, 127, 209, 350, 526, 531, 731 y 785.
- (2) Blatt, A. H., Editor, *Organic Syntheses*, Coll. Vol. I. John Wiley & Sons, (1941) 521.
- (3) Blatt, A. H., Editor, *Organic Syntheses*, Coll. Vol. II. John Wiley & Sons, (1948) 171, 177 y 270.
- (4) Wingrove A.S. y Caret, R.L., *Química Orgánica*, Editorioal Harla, Harper & Row Latinoamericana, (1984) 363.
- (5) Neckers D.C. y Doyle, M.P., *Química Orgánica*, Ed. Compañía Editorial Continental S. A., (1980) 696.
- (6) March, J., *Advanced Organic Chemistry, Reactions, Mechanisms, and Structure*, Cuarta edición, John Wiley & Sons Inc., (1992) 671, 673, 669, 678, 689, 734-741 y 746.
- (7) Bellucci, G.; Chiappe, C. y Marioni, F. "Evidence for a Reversible Electrophilic Step in Olefin Bromination. The Case of Stilbenes", *J. Am. Chem. Soc.*, **109**(2) (1987) 515-522.
- (8) Anderson, F. D. y McKenzie, D.A., "Mechanism of the Thermal Stabilization of Poly (vinyl chloride) with Metal Carboxilates and Epoxy Plasticizers", *J. Polymer Sci. part A -1*, **8**, (1970) 2905-2922.
- (9) Rasuvaev, G.A.; Troitskaya, L. S. y Troitskii, B.B., "Mechanism of Action of Some Stabilizers in the Thermal Degradation of Poly(vinyl Chloride)", *J. Polymer Sci. part A -1*, **9**, (1971) 2673-2688.
- (10) Ureta, E. "Estabilizadores Térmicos para PVC y Otros Aditivos", Curso CIQA para la industria, Centro de investigación en Química Aplicada, (1989).
- (12) Ramaiah, D. S. y Kulkarni, B.S., "Bromine Saturation of Safflower Oil and its Estimation by Refractive Index Method", *J. Proc. Oil Technologists Assoc. India, Kanpur*, **13**, PT. 1, 2, (1957) 6 - 8.
- (13) Frenkel, M.; Krauz, Z. y Garti, N., "Brominated Surfactants as Emulsifiers and Weighting Agents. Part. I: Preparation and Surface Properties", *Colloids and Surfaces*, **5**, (1982) 353-362.

(14) Kahn, N.A., "Acetylenic Compounds. I. The Dehydrohalogenation Reactions by Sodamide in Liquid Ammonia and preparation of Some Mono-Acetylenic Substances and Their Derivatives", *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, **30**, (1953) 355 - 358.

(15) Kahn, N.A., "Acetylenic Compounds. II. Preparation and Properties of Stearolic Acid and the Related Substances", *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, **33**, (1956) 219 - 221.

(16) March, J., *Advanced Organic Chemistry, Reactions, Mechanisms, and Structure*, Cuarta edición, John Wiley & Sons Inc., (1992) 1008.

(17) Barton, D.H.R. "The Kinetics of the Dehydrochlorination of Substituted Hydrocarbons. Part I. Induced Dehydrochlorination" *J. Chem. Soc.*, (1949) 148-155.

(18) Barton, D.H.R. y Howlett, K.E., "The Kinetics of the Dehydrochlorination of Substituted Hydrocarbons. Part II. The Mechanism of the Thermal Decomposition of 1:2-Dichloroethane. Part III. The Mechanism of the Thermal Decomposition of Ethyl Chloride and of 1:1-Dichloroethane", *J. Chem. Soc.*, (1949) 155-169.

(19) Petrov, D.L. "Dependence Between the Amount of Liberated Hydrogen Bromide and Structure of Olefins Undergoing Bromination", *Zhur. Obshcheci Khim.* **23**, (1953) 1896-1899.

(20) Allara, D.L. y Hawkins, W.L. Editores., *Stabilization and Degradation of Polymers*, Advances in Chemistry Series, 169, American Chemical Society, Washington, D.C. (1978) 314 - 320.

## RESUMEN AUTOBIOGRAFICO

Norma Nelly Treviño Flores

Candidato para el Grado de

Doctor en Ciencias con Especialidad en Química

**Tesis: ESTUDIO DE ACEITES VEGETALES BROMADOS  
PREPARACION, PROPIEDADES Y COMPOSICION**

### **Biografía:**

**Datos Personales:** Nacida en Monterrey, Nuevo León el 27 de Diciembre de 1955, hija de Jesús Cristelo Treviño Hinojosa y Felipa Flores Flores.

**Educación:** Egresada de la Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ciencias Químicas, grados obtenidos Químico Industrial en 1976 y Maestro en Ciencias con Especialidad en Química Orgánica en 1983.

**Experiencia Profesional:** Auxiliar del Laboratorio de Química Orgánica de la Universidad Autónoma de Nuevo León de Marzo de 1975 a Agosto de 1978; Auxiliar del Laboratorio en la Secretaría de Recursos Hidráulicos de Mayo de 1976 a Junio de 1977; Maestra docente e Investigador de la Universidad Regiomontana de Septiembre de 1977 a Septiembre de 1984; Maestra de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León de Septiembre de 1978 a Enero de 1984; Maestra de Tiempo Completo de la Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Nuevo León desde Febrero de 1984; Jefe del Laboratorio de Química Orgánica de Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Nuevo León de Agosto de 1984 a Febrero de 1985; Maestro Investigador del Departamento de Síntesis Orgánica desde Julio de 1984 a Marzo de 1990; Asistente de Gerente de Producción, Asistente de Gerente de Laboratorio Analítico y Desarrollo de la empresa Haarmann & Reimer S.A. de Noviembre de 1992 a Julio de 1995 de la empresa Haarmann & Reimer S.A.

**Distinciones:** Primer Premio de Tecnología Química en el Certamen del año 1982 convocado por Celanese Mexicana S.A. por el trabajo "Aplicaciones del Hierro Esponja en Síntesis Orgánica" en Abril de 1983; Mejor Trabajo de Investigación de 1982 en el área de Ciencias Químicas convocado por la Universidad Autónoma de Nuevo León, por el trabajo "Aplicaciones del Hierro Esponja en Síntesis Orgánica" en Octubre de 1983.

**Asociaciones:** Socio Activo de la Sociedad Química de México desde 1976; Socio de la Sociedad de ex-alumnos de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León desde 1989.

