

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA

INSTITUTO DE INGENIERÍA

MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS E INGENIERÍA



**DISEÑO Y PRODUCCION DE BIOLUBRICANTES EN ESTERES A
PARTIR DE PENTAERITRITOL.**

TESIS

Que para obtener el grado de:

Maestro en Ciencias

Presenta:

Natalia Isabel Alvarez Lomelí

Director:

Dr. Benjamín Valdez Salas

INDICE

CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO	4
2.1 Esterificación	4
2.2 Epoxidación	5
2.3 Síntesis por esterificación	6
2.3.1 Síntesis de esterificación y ramificación en el doble enlace.	6
2.3.2 Síntesis por esterificación de hidroxilos libre	7
2.3.3 Síntesis a partir de un ácido graso insaturado por epoxidación	8
2.4 Catalizadores de esterificación	9
2.5 Viscosidad	10
2.6 Tribología	11
2.7 Espectrofotometría de infrarrojo	12
2.8 Reología	15
2.9 Termogravimetría (TG)	16
CAPÍTULO 3. DISEÑO EXPERIMENTAL	18
3.1 Material	18
3.2 Equipo	18
3.2.1 Equipo de Esterificación	19
3.2.2 Equipo de epoxidación	20
3.3 Instrumentos de análisis	21
3.3.1 Análisis de infrarrojo	21
3.3.2 Análisis de tribología	22
3.3.3 Análisis de viscosidad	23
3.3.4 Análisis de Reología	24
3.3.5 Análisis de termogravimetría.	25
3.4 Métodos Volumétricos	25
3.4.1 Índice de acidez ASTM D664	26
3.4.2 Índice de yodo NMX-F-154-1987	27
3.4.3 Índice de epóxido NMX-F-154-1986	27
3.4.4 Índice de Saponificación NMX-F-174-SCFI-2014	28

3.4.5 Índice de Hidroxilos ASTM E 1899	29
3.5 Esterificación	30
3.6 Epoxidación	30
3.7.3 Ramificación	35
Capítulo 4 Resultados	37
4.1 Seguimiento de reacción por infrarrojo	37
4.1.1 Seguimiento de Síntesis de esterificación por infrarrojo	38
4.2 Selección del catalizador	40
4.3 Selección de temperatura	41
4.3.1 Identificación de esteres sintetizados	48
4.3.2 Síntesis partiendo de ácido oleico	49
4.3.3 Síntesis a partir de Ácido 12 Hidroxiesteárico	55
4.4 Caracterización Reológica	63
4.4.1 Viscosidad Cinemática	63
4.4.2 Reología	66
4.4.3 Tribología	69
4.4.3 Calorimetría	73
CAPITULO 5	75
CONCLUSIONES	75
Bibliografía	78
Anexos	81

CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN

La lubricación es la técnica empleada para reducir la fricción entre dos superficies en contacto y en movimiento relativo una a la otra, interponiendo una sustancia que ayude a soportar la carga y presión generada entre las superficies (Rudnick, 2013)



Imagen 1.1 - Placas en movimiento con película del lubricante.

El uso de ácidos grasos y esteres de origen vegetal se remonta a tiempos quizás anteriores a los egipcios donde las grasas animales y las vegetales se empleaban para facilitar el deslizamiento entre dos superficies (como lubricante). Sin embargo, no es sino hasta inicios del siglo XX cuando se realizan las primeras síntesis químicas de esteres. Se estima que en el siglo XX el uso de bio-bases lubricantes tuvo un crecimiento del 15% en regiones de Europa (Rudnick, 2003). Los Esteres han sido empleados en lubricación por más de 60 años. Debido a sus cualidades únicas como características que los distinguen de otros lubricantes, su bajo coeficiente de fricción, altos índices de viscosidad y bajas temperaturas de fluidez que les permiten operar en un rango más amplio de temperaturas, estabilidad oxidativa, baja volatilidad y alta compatibilidad y solvencia con aditivos. Además, poseen un rango de aplicación muy variado que va desde aplicaciones automotrices e industriales hasta marinas y aeronáuticas, como por ejemplo es la lubricación la de motores Jet (“Esters In Synthetic Lubricants,” n.d.). Sin embargo, su uso se ve limitado en muchas ocasiones por su hidrolización en presencia de humedad y su incompatibilidad con sellos (Marsh & Kandil, 2002) .

Los lubricantes Eco-amigables, son todos aquellos lubricantes que tengan como origen alguna de las siguientes fuentes: aceites vegetales, aceites derivados de fuentes renovables y esteres producto de reacciones entre ácidos grasos y alcoholes o polialcoholes sintéticos. El uso de lubricantes Eco-amigables se ha visto fomentado en años recientes, por la entrada en vigor de regulaciones ambientales cada vez más estrictas tanto en la Unión Europea así como en los Estados Unidos. Dichas regulaciones obligan al uso de lubricantes Eco-amigables en aplicaciones críticas en las cuales puede existir un posible derrame del lubricante al medio ambiente. Tan solo en la Unión Europea, se estima que el volumen total de ventas de lubricantes Eco-amigables corresponde al 1% del total de los lubricantes comercializados, presentando una tasa de crecimiento anual del 2%. (Bremmer & Plonsker, 2008).

Los esteres pueden ser clasificados con base a la cantidad de grupos éster que contienen las moléculas como: mono esteres, di esteres o poliól éster. Los mono esteres y di esteres comúnmente tienen como precursores fuentes sustentables y normalmente presentan viscosidades bajas por lo regular inferiores a los 100 cSt, en tanto que los poliól éster debido a que son de origen sintético su estructura puede ser ajustada mediante la incorporación de precursores no solo obtenidos de fuentes renovables sino que además sintéticos saturados o insaturados a fin de obtener ciertas características para cumplir una aplicación determinada.

Una de las principales ventajas que presentan los Esteres sintéticos es que, debido a la simpleza de sus precursores químicos pueden ser “afinados” con el objetivo de presentar un desempeño óptimo en cualquier aplicación (Housel T., 2014). En la literatura se encuentran ejemplos en donde se menciona la relación entre la estructura molecular y la viscosidad de estos compuestos (Colomer, 2011; Pensado, Comunas, Lugo, & Fernández, 2006). Un inconveniente del uso de esteres, es su alto costo económico, ya que permite obtener productos de mayor calidad (Booser, American Society of Lubrication Engineers., & Society of Tribologists and Lubrication Engineers., 1983) con un desempeño que puede ser tres veces mayor al de un aceite convencional.

Los esteres sintéticos pueden ser clasificados según sus precursores químicos en mono esteres, di esteres o políol éster y esteres complejos. Los mono esteres son aquellos esteres formados a partir de la reacción entre un mono alcohol y un ácido carboxílico. Los di esteres son el resultado de la reacción entre un di ácido y mono alcoholes. Los políol éster tal como su nombre lo indica, son el resultado de la reacción química entre un poli alcohol y mono ácidos carboxílicos. Finalmente, los esteres complejos, son el producto de la reacción entre polioles y di ácidos. Comparando cada una de estas clases entre sí, se observa que a medida que la estructura química de los compuestos se torna más compleja al incrementar el número de grupos éster y el peso molecular, la viscosidad se incrementa (Colomer, 2011). Debido a la gran cantidad de ácidos grasos y alcoholes disponibles, ya sean de origen natural o sintético, se pueden realizar múltiples combinaciones para cumplir cualquier requisito de viscosidad (Hill, 2000).

Normalmente en lubricación se prefieren los compuestos saturados, debido a que presentan una mayor estabilidad oxidativa por la ausencia de dobles enlaces; sin embargo, su desempeño a bajas temperaturas es pobre. Por otra parte, mediante el uso de compuestos insaturados es posible formar esteres complejos, los cuales son aptos para su uso como lubricantes debido a su elevada estabilidad oxidativa, mejor índice de viscosidad y punto de fluencia que les permiten operar tanto a temperaturas bajas como altas (Lansdown, 1982). El costo de estos productos es compensado por una mayor vida útil que un lubricante convencional. Los esteres complejos también pueden ser empleados en la síntesis de tenso activos y aditivos para combustibles (Kenneth M. Doll, Brajendra K. Sharma, & Erhan†, 2007). Es importante resaltar los esteres complejos, cumplen con el desempeño esperado de un lubricante, que es lograr el nivel requerido en las tasas de fricción y desgaste, manteniendo estos estándares a pesar de la continua degradación.

CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO

2.1 Esterificación

Por su constitución química, los esteres se consideran derivados de los ácidos carboxílicos y son el producto de la reacción entre un ácido carboxílico y un alcohol en un medio catalítico. El resultado genera como producto de la reacción un éster y la producción de agua, como se muestra en la imagen 2.1.

Debido a la naturaleza de la reacción, se requieren de elevadas temperaturas para favorecerla y una trampa de agua para prevenir la formación de los reactantes por ser una reacción reversible.

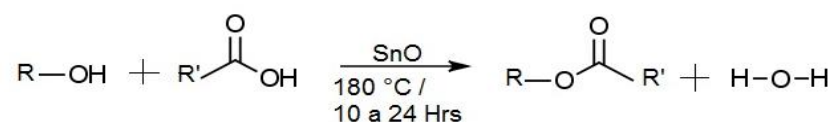


Imagen 2.1 - Reacción general de la esterificación.

Los esteres sintéticos son hidrocarburos con dos o más grupos esteres con ramificaciones, que son sintetizados a partir de un dialcohol o un poliól y un ácido o diácido orgánico.

La síntesis en una primera etapa de esterificación se desarrolla a partir de un alcohol polihídrico y un ácido carboxílico para la producción de un poliéster y agua. La imagen 2.2 muestra la reacción genera de esterificación de un alcohol polihídrico con cuatro grupos hidroxilo y un ácido carboxílico.

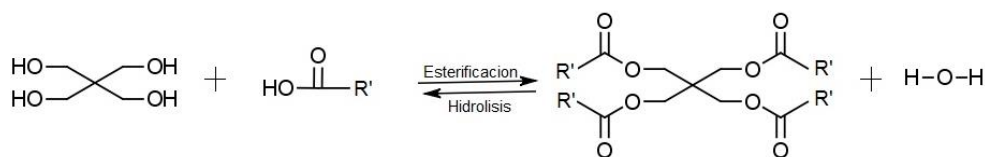


Imagen 2.2 - Reacción de esterificación e hidrolisis

2.2 Epoxidación

Los alquenos se encuentran de manera abundante en la naturaleza, por lo que más del 80 % de ácidos grasos son mono insaturados. Por este motivo se emplean en la industria como aceites bases para la formulación de lubricantes (Lafargue Pérez, Salazar Avila, Díaz Velázquez, Leiva Aguilar, & Sánchez Hechavarría, 2015), pero deben de cumplir ciertas características como una adecuada estabilidad oxidativa y un buen comportamiento a bajas temperaturas, en caso de que no sea así es necesaria una modificación química. Una de estas modificaciones es la epoxidación, reacción en la cual los dobles enlaces presentes en los ácidos grasos se remplazan por un oxígeno para transformarse en peróxido. Esta reacción es común en la industria por el incremento que produce en la estabilidad oxidativa.

Un epóxido es un ciclo de éter conformado por tres átomos (Imagen 2.3); este anillo se define como un triángulo equilátero bajo tensión, la que ocasiona que los epóxidos sean más reactivos que otros éteres (Fong & Salimon, 2012).



Imagen 2.3 - Epóxido

La formación de un epóxido se puede llevar a cabo en la insaturación de un ácido graso por distintos métodos. Uno de ellos es el tratamiento con peróxido de hidrogeno en presencia de un ácido carboxílico de cadena corta (fórmico/acético) y un ácido fuerte como catalizador que genera una reacción in situ (Meshram, Puri, & Patil, 2011). Bajo estas condiciones de reacción, al ser los epóxidos compuestos inestables, pueden presentar una apertura simultánea del heterociclo, formando un mono alcohol-acetato.

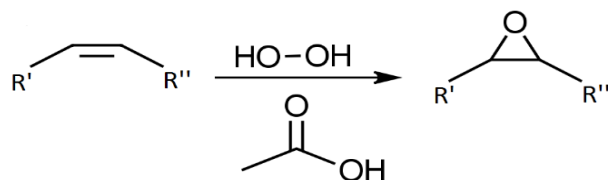


Imagen 2.4 – Epoxidación a partir de una insaturación.

En la síntesis de epoxidación con apertura simultánea, el ácido carboxílico de cadena corta (ácido acético) actúa de reactivo y catalizador. Se deben aumentar tanto la temperatura a 75 °C así como la proporción de ácido acético en condiciones de agitación constante para obtener una conversión del epóxido a mono-acetato.

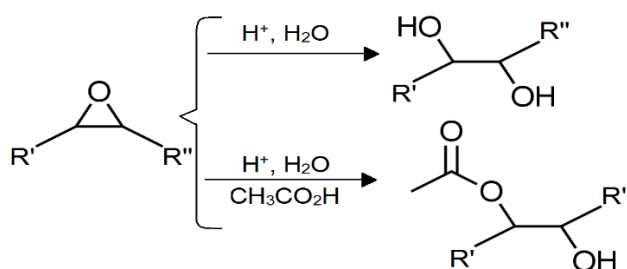


Imagen 2.5 – Posibles estrategias en la apertura de anillo oxirano.

2.3 Síntesis por esterificación

Existen diferentes rutas sintéticas, desarrolladas en un ácido graso con insaturación, un ácido graso con un hidroxilo o un ácido graso con insaturación e hidroxilo, que serán sustituidos por ramificaciones en forma de esterificaciones.

2.3.1 Síntesis de esterificación y ramificación en el doble enlace.

La imagen 2.6 muestra la ruta sintética para obtener esteres ramificados a partir de la esterificación entre el ácido oleico y el pentaeritritol. Como primera esterificación se toma como producto de partida el oleato de pentaeritritol el cual se epoxida en sus

insaturaciones; la posterior apertura del anillo oxirano se lleva a cabo mediante la adición de un ácido orgánico de cadena corta que sea soluble en agua, el cual facilita la apertura del anillo oxirano y a su vez reacciona con uno de los ya obtenido grupos hidroxilos, se continua con la ramificación en estos grupos, obteniendo una segunda esterificación con otro ácido graso (Kleinová, Fodran, Brnčalová, & Cvengroš, 2008), en función a la proporción estequiométrica de la relación.

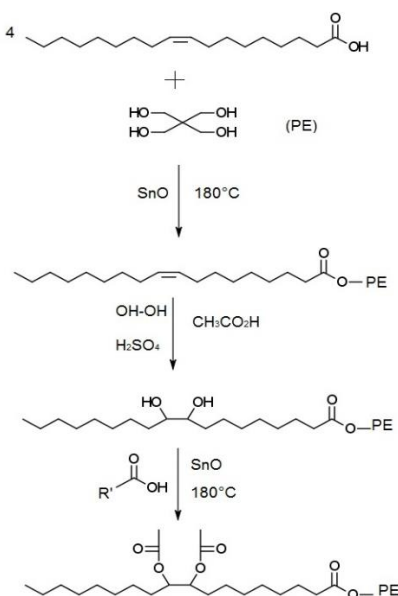
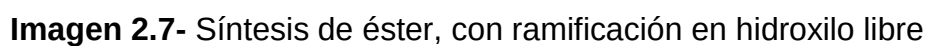


Imagen 2.6 – Síntesis de éster, con ramificación en la insaturación.

2.3.2 Síntesis por esterificación de hidroxilos libre

La imagen 2.7 muestra la ruta sintética utilizada para obtener un éster complejo por esterificación del hidroxilo libre. La síntesis comienza con la esterificación entre el pentaeritritol y el ácido 12 hidroxisteárico en una primera reacción de esterificación, dando como resultado un éster con un hidroxilo libre en el carbono 12. Este hidroxilo es tomado como base para una segunda esterificación con un ácido carboxílico.



Otra posible ruta de síntesis de esteres complejos a partir de pentaeritritol es partiendo de la epoxidación en la insaturación de un ácido graso en una primera etapa y posteriormente la apertura in situ del epóxido para formar un diol (Gamage, O'Brien, & Karunanayake, 2009). Enseguida, los hidroxilos vecinales serán esterificados con otro ácido graso, dejando al final como última etapa la esterificación con pentaeritritol. El alcohol polidrido de cuatro alcoholes se esterificará con el ácido carboxílico que partió esta ruta. La síntesis se lleva a cabo en las mismas condiciones de la síntesis a partir de pentaeritritol y ácido graso insaturado, y la ruta se muestra en la Imagen 2.8.

8

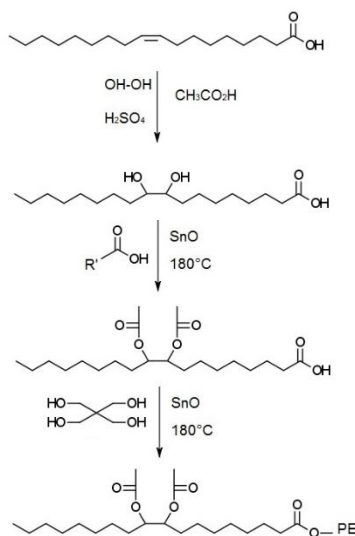


Imagen 2.8- Síntesis en éster partiendo de ácido graso insaturado

2.4 Catalizadores de esterificación

En la reacción de esterificación, los ácidos carboxílicos no son lo suficientemente reactivos para experimentar directamente la adición nucleofílica, por tanto es necesario incrementar su reactividad con un ácido fuerte o una base fuerte, ya sea de Lewis o de Brønsted (McMurry, Rodríguez Pedroza, Trujillo Chávez, & Lanto Arriola, 2012). Sin embargo, el uso a menudo de estos ácidos y bases requiere neutralización y conduce a la generación de grandes volúmenes de desechos acuosos y la consecuente corrosión que puede llegar a producirse en algunos elementos del reactor. Por estas razones muchas investigaciones se han dirigido al diseño y aplicaciones de catalizadores ácido heterogéneos (Poonjarernsilp, Sano, & Tamon, 2015; Stawicka, Trejda, & Ziolk, 2013).

Los primeros trabajos en el uso de catalizadores ácidos - heterogéneos para la síntesis de ésteres emplearon la zeolita que es un catalizador ácido sólido, sin embargo debido a que el tamaño del poro en la superficie de las partículas es relativamente pequeño, no puede emplearse en esterificación de moléculas de gran volumen (Stawicka et al., 2013).

Debido a su alta toxicidad, muchos de los catalizadores que han sido empleados en síntesis química sufren de fuertes restricciones en materia ambiental y de seguridad ocupacional. Los catalizadores heterogéneos que cumplen con las legislaciones ambientalistas son el Óxido Mixto $\text{TiO}_2\text{-MgO}$, el sulfato de circonio, las sales carboxílicas de Zinc, los óxidos de Estaño sulfatado con Fe_2O_3 y los óxidos mixtos de Hierro y Estaño. Estos catalizadores satisfacen la necesidad de catálisis a altas temperaturas y pueden ser recuperados por medio de filtración (Poonjarernsilp et al., 2015).

2.5 Viscosidad

La resistencia de un líquido a fluir se denomina viscosidad. Las moléculas mantienen su propia fuerza de atracción a una distancia ínfima en un líquido esto provoca que al fluir a través de un tubo produzca fricción. Los cambios de viscosidad en un líquido disminuyen a medida que aumenta la temperatura y decrece la presión (Rudnick, 2013).

No hay propiedad más crítica para la lubricación de una máquina que la viscosidad del aceite base. La viscosidad puede ser medida y reportada como viscosidad dinámica o viscosidad cinemática y se expresa esta propiedad en distintas unidades. El sistema internacional usa Pascales por segundo (Pas); comúnmente es la más común centistoke (cSt) para la viscosidad cinemática y centipoise (cP) para la viscosidad dinámica.

2.6 Tribología

La tribología es una ciencia relativamente nueva que se centra en el estudio de tres fenómenos; la fricción entre dos cuerpos en movimiento, el desgaste como efecto natural de este fenómeno y la lubricación como medio para evitar el desgaste. Esta ciencia es crucial para la maquinaria moderna que utiliza superficies rodantes o deslizantes (Bowden & Tabor, 2001).

La implementación de la tribología en la industria genera un ahorro de gran impacto. En Estados Unidos la pérdida obtenida era de aproximadamente el 6% del total del producto bruto (\$200 billones de dólares por año en 1966), sin embargo se estima que con una lubricación ideal se tendrían un ahorro de hasta 16 billones de dólares al año.

Cuando dos superficies solidas se acercan, el contacto entre las dos superficies se realiza en las asperezas, limitándose a un área relativamente pequeña (Imagen 2.9). La rugosidad es una cualidad de la superficie y es una medida de las irregularidades (valles y crestas) que son inherentes al proceso de fabricación de una pieza. Un valor típico de la rugosidad para el pulido de una pieza para un estudio de tribología se encuentra en el rango de 0.06 a 0.1 micrómetros.

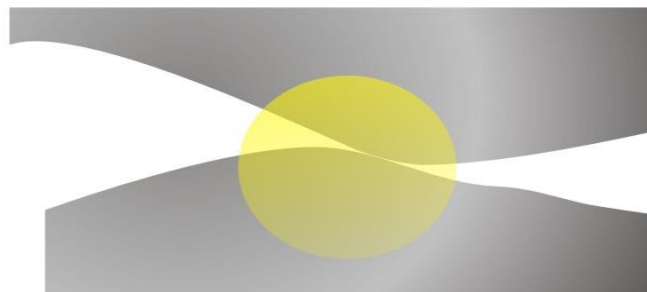


Imagen 2.9 – Contacto entre dos superficies a un movimiento relativo.

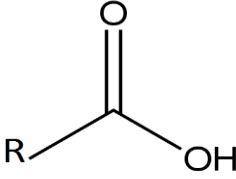
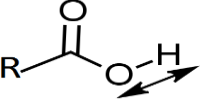
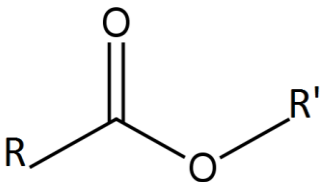
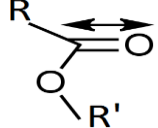
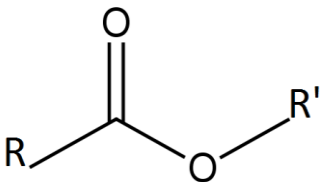
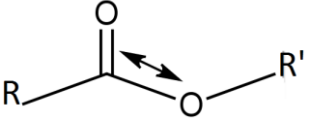
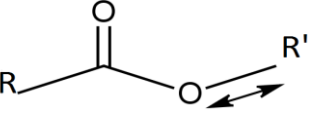
En el contacto entre dos superficies, el material más duro rompe las asperezas del material blando y a la fuerza necesaria para romper esta unión por deslizamiento, se conoce como la fuerza de fricción (Bowden & Tabor, 2001).

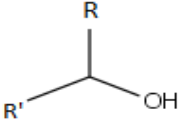
2.7 Espectrofotometría de infrarrojo

La espectroscopia de infrarrojo es un método rápido, eficiente y requiere de una pequeña cantidad de muestra para detectar con facilidad la presencia de distintos grupos funcionales. Mediante la incidencia de un haz de luz cuya longitud de onda varía entre los 4000 a los 400 nm para la región de infrarrojo medio, provoca una respuesta sobre los enlaces de las moléculas orgánicas que pueden ser detectados mediante variaciones en la absorbancia. Es considerado un método cualitativo pues la cuantificación de estos grupos es compleja, ya que requiere un modelo matemático y el calibrado con múltiples patrones y comúnmente solo se implementa en procesos donde se conoce el producto y la cinética de la reacción.

En la síntesis de esteres, la espectroscopia de infrarrojo ayuda a determinar la presencia o ausencia de distintos grupos funcionales como el hidroxilo, oxirano, insaturaciones, etc. facilitando el seguimiento de las reacciones y su culminación. Las vibraciones más significativas ligadas a los grupos funcionales presentes en un éster compuesto son los siguientes:

Tabla 2.1 Absorciones relativas a cada grupo funcional librería de IR (Charles, 1981)

Grupo	Absorción (cm ⁻¹)	
Ac Carboxílico 	1725 - 1695	Estiramiento del carbonilo 
	3335-2500	Estiramiento del OH 
	950-910	Deformación del OH
Esteres 	1760 - 1730	Estiramiento del carbonilo 
	1335-1110	Estiramiento del mono-éster 
	1030	Estiramiento de C-O 
Alcohol	3635-3335	Estiramiento del hidroxio R-CH₂-OH
R-CH₂-OH	1055-1000	Alcohol primario R-CH₂ - OH
	1110-1175	Alcohol secundario

		
Alquenos	3080-3000	Bandas por encima de los 3000 dan estiramiento del C=C
C=C	1680-1600	Flexión de C-H en el plano
Alcanos	3000-2915	Estiramiento -CH ₃
R-CH ₂ -CH ₃	2880-2845	Estiramiento -CH ₂ -
	1470-1445	Estiramiento de Carbonilo -CH ₂ -
	1385-1365	CH ₃ -unido a un carbonilo
	730-720	Longitud de cadena mayor a 4 carbonos.

2.8 Reología

Las reología se definen como el estudio de los materiales al fluir y la deformación sometida a una fuerza externa y a un tiempo. En la actualidad las propiedades reológicas son de gran relevancia en numerosos campos como el procesamiento de polímeros, dispersión de pinturas, industria alimenticia, cosmética, lubricantes, etc.

Las características reológicas son producto de la deformación del material al fluir y su comportamiento viscoelástico está relacionado con la microestructura. Los fluidos se clasifican con base en la ley de Newton en Newtonianos y no Newtonianos.

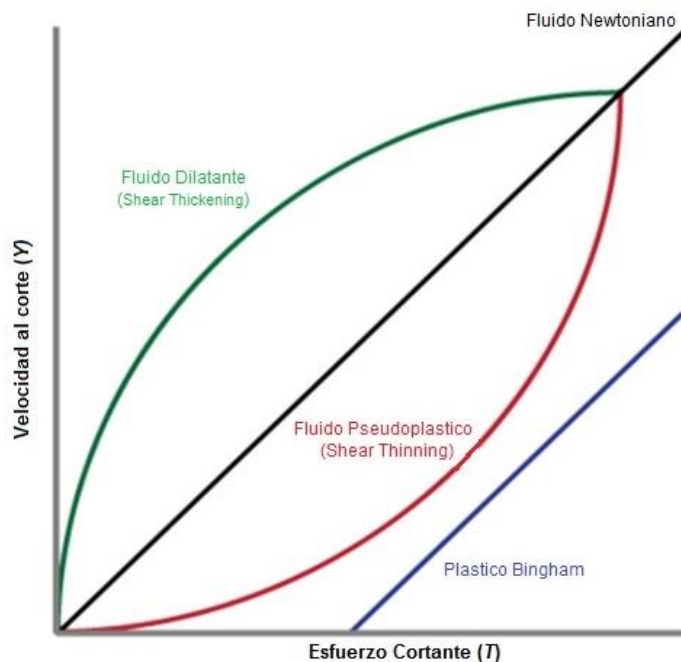


Imagen 2.10- Clasificación de fluidos reológicamente.

Los fluidos que al aumentar el esfuerzo de corte y velocidad de cizalla, mantienen una viscosidad constante son llamados fluidos newtonianos. Un ejemplo clásico de estos fluidos es el agua. Por otra parte si la viscosidad cambia conforme se varía la velocidad de cizalla, este comportamiento se denomina no newtoniano.

El comportamiento más común en un fluido no newtoniano es el corte adelgazante independiente del tiempo. La viscosidad disminuye al aumentar la velocidad de cizalla, a esto se le conoce como comportamiento pseudoplastico. Cuando el fenómeno se presenta en forma contraria, es decir, la viscosidad aumenta conforme se incrementa la velocidad de cizalla, se le denomina comportamiento dilatante. Cuando un material se comporta como un sólido y con un esfuerzo mínimo empieza a fluir se le denomina comportamiento viscoplástico(Macosko, 1994).

2.9 Termogravimetría (TG)

La industria del lubricante realiza constantes mejoras en la reducción del coeficiente de fricción y permanencia de un lubricante en servicio, para ello además busca que un lubricante trabaje a mayor temperatura de servicio, con estabilidad hidrolítica, mayor conductividad térmica a menor presión vapor, menor combustibilidad y menos emisiones al medio ambiente. Estas son las razones por las que el uso de bajas y altas temperaturas afectan las aplicaciones en un lubricante(Parajó, Villanueva, Otero, Fernández, & Salgado, 2018).

La estabilidad térmica de un lubricante está relacionada con la máxima temperatura de operación a la que puede ser sometido y esto puede variar dependiendo de las condiciones uso a las que está expuesto (Parajó et al., 2018).

La termogravimetría (TG) se define como la ciencia y arte de pesar una sustancia mientras se eleva su temperatura(Newkirk, 1960), es un método simple, económico y reproducible en la cuantificación de cambios físicos y la medida de variación de masa como pérdida o ganancia de ella. Mediante esta técnica es posible evaluar la estabilidad térmica de una sustancia, mediante la determinación de los cambios de masa como producto de cambios termodinámicos y cinéticos al someter una sustancia a un programa de temperatura (normalmente lineal con el tiempo) y una atmosfera controlada. El análisis termogravimétrico se representa por medio de un

termograma, la pérdida de peso o del porcentaje del peso en función del tiempo o la temperatura, (Niu, Zhou, Yu, Lu, & Han, 2017). Los métodos termogravimétricos están limitados por las reacciones de descomposición, de oxidación y por procesos tales como la evaporación, sublimación y desorción, (Niu et al., 2017).

CAPÍTULO 3. DISEÑO EXPERIMENTAL

3.1 Material

Los materiales empleados en las síntesis fueron obtenidos de distintas fuentes comerciales y poseen una pureza superior a los 85%. Todos estos reactivos son ampliamente utilizados en la industria de lubricantes, en síntesis de lubricantes sintéticos. En la tabla 3.1 se presentan los reactivos empleados y su procedencia.

Tabla 3.1- de reactivos para síntesis de esteres de pentaeritritol.

Reactivos	Pureza (%)	Proveedor
Ácido oleico	97	Cognis
Ácido ricinoleico	85	MEXOCHEM
Ácido caprilico	98	DVA
Acido 12 hidroxisteárico	100	CENWAX
Acido esteárico	100	UNIQEMA
Pentaeritritol	98	DVA
Cloruro de estaño	98.1	J.T Baker
Oxido de estaño	100	TIB Chemicals
Oxido mono butil estaño	100	TIB Chemicals
Ácido acético	99.8	Fermont
Ácido sulfúrico	98	Fermont
Peróxido de hidrogeno	30	Fermont

3.2 Equipo

De acuerdo a la cantidad de pasos necesarios, las síntesis se llevaron a cabo en dos configuraciones de reactor, equipo de esterificación o equipo de reacción y son descritos a continuación.

3.2.1 Equipo de Esterificación

La síntesis de esterificación es llevada a cabo en el reactor de vidrio como el que se muestra en la figura 3.1. El reactor se compone de un matraz bola de vidrio con capacidades entre los 250 mL a 1000 mL. La agitación y el calentamiento se realizaron mediante una placa de calentamiento con agitación magnética. En la parte superior fue colocado un cabezal de destilación, donde uno de los extremos se introduce en el refrigerante recto y el otro se acopla a un cabezal Claisen que permite insertar un termómetro de mercurio en la parte recta. En la parte posterior que es curva se inserta un tubo para insuflar una corriente de nitrógeno. El termómetro es utilizado para monitorear la temperatura de la reacción. En el extremo final del refrigerante se coloca un adaptador para vacío y un matraz para la recuperación del agua producida durante la reacción.

La toma de muestra se llevada a cabo retirando el cabezal Claisen e introduciendo una pipeta Pasteur de vidrio.

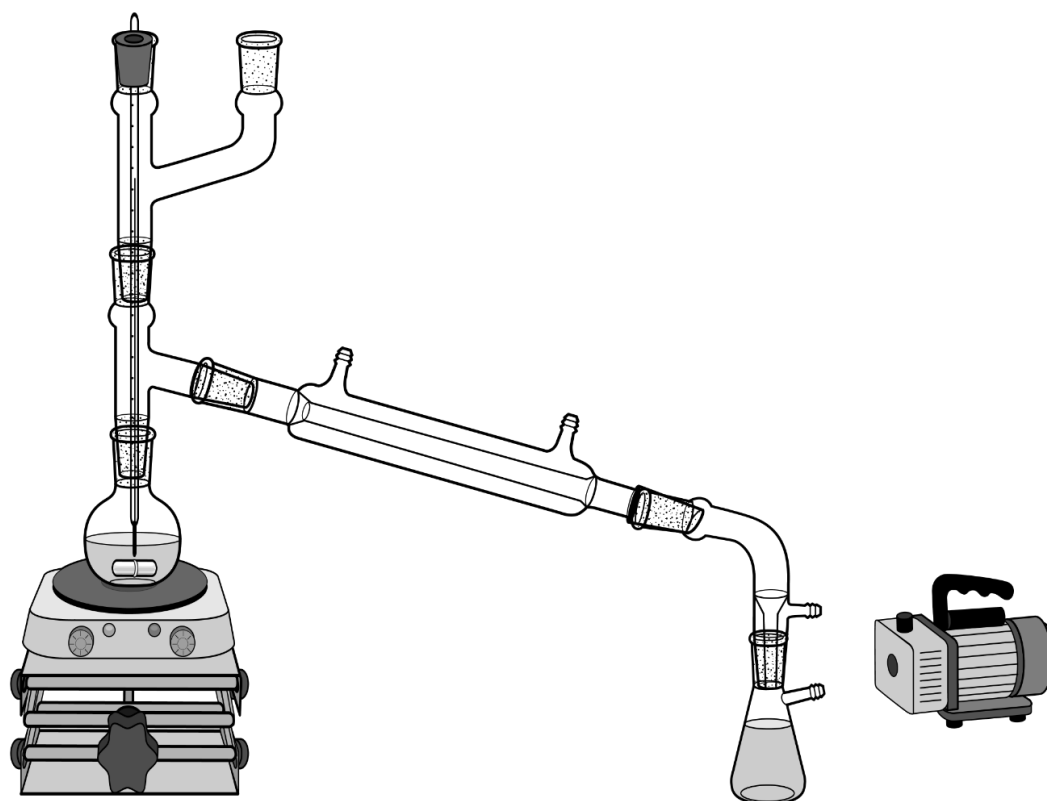


Imagen 3.1- Reactor de esterificación

3.2.2 Equipo de epoxidación

En los casos en los que se emplea un ácido que en su estructura presenta alguna insaturación, posterior a la reacción de esterificación es posible realizar la epoxidación.

Esta reacción se lleva a cabo en un matraz de vidrio con fondo cóncavo de tres cuellos con capacidad de entre 500 mL a 3 L. Para el control de la temperatura se utilizó una chaqueta de calefacción, proporcionando la agitación por medio de un agitador de hélice con regulador de velocidad acoplado al reactor a través del cuello central del matraz, mientras a los cuellos laterales se conectan en un lado un refrigerante de serpentín y en el otro un termómetro.

El termómetro se retirara al momento de agregar el peróxido de hidrogeno con una bomba peristáltica, y terminada esta operación, el termómetro se vuelve a colocar nuevamente.

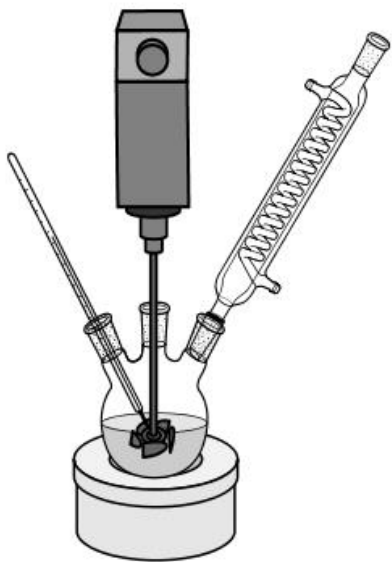


Imagen 3.2- Reactor de epoxidación

3.3 Instrumentos de análisis

Para el seguimiento de las reacciones y la posterior caracterización de las sustancias obtenidas se emplearon diferentes instrumentos analíticos mismos que son descritos a continuación.

3.3.1 Análisis de infrarrojo

- Los espectros de infrarrojo por transformadas de Furier (FT-IR) se obtuvieron en un Espectrofotómetro de la marca Perkin Elmer modelo Spectrum Two. El Espectrofotómetro tiene las siguientes características,

Rango de trabajo: 6000- 550 cm^{-1}

Detector DTGS (Sulfato de Triglicina- Deuterado)

ATR (Reflectancia total atenuada)



Imagen 3.3 – Espectrofotómetro de infrarrojo

3.3.2 Análisis de tribología

Con el fin caracterizar el rendimiento de un lubricante a una velocidad relativa con una carga, se seleccionó un tribómetro de la marca Anton Paar. Las pruebas de Coeficiente de Fricción se llevaron a cabo siguiendo el procedimiento consecutivo con una repetividad de tres ensayos por muestra.

La carga seleccionada fue de 30 N, con una frecuencia de giro de 2 Hz. La prueba cuenta con una duración de 55 minutos, para hacer un recorrido de una distancia de 3 m.

- Los análisis tribológicos se realizaron en un tribómetro Pin on Disc de la marca Anton Paar. La recolección de datos se realiza mediante el software InstrumX.



Imagen 3.4 – Tribometro

- En el equipo, la medición del coeficiente de fricción se realiza mediante sensores ubicados en el brazo del tribómetro que soporta el punzón que a su vez se encuentra en contacto con un disco que gira sobre su propio eje.
- La evaluación del volumen de material removido por el tribómetro se realiza mediante un rugosímetro de la marca TAYLOR HOBSON modelo Surtronic 25. Este equipo mide la rugosidad bajo la norma DIN 4768 que exige la medición de como mínimo 5 puntos a fin de determinar la rugosidad de una superficie.



Imagen 3.5 - Rugosímetro

3.3.3 Análisis de viscosidad

- Las mediciones de las viscosidades a 40°C y 100°C se llevó acabo en un viscosímetro de la marca Anton Paar modelo SVM300.



Imagen 3.6 - viscosimetro

3.3.4 Análisis de Reología

- Las curvas de viscosidad se realizaron en reómetro de Anton Paar. Los datos obtenidos se obtuvieron mediante un software nombrado RheoCompass.
- Las pruebas se realizaron en cilindros concéntricos.



Imagen 3.7 – Reómetro

3.3.5 Análisis de termogravimetría.

- Los análisis de termogravimétricos se obtuvieron de un equipo de técnica acoplada DSC-TGA de la marca NETZSCH modelo STA 449 F3 Jupiter.
- El equipo trabaja en una atmosfera de nitrógeno en un rango de temperatura de -150 °C a 2400°C.
- En la recopilación de datos el equipo tiene un software de TGA-BeFlat.



Imagen 3.8 - Analizador de termogravimétrico DCS- TGA

3.4 Métodos Volumétricos

El proceso para la obtención de esteres complejos involucra reacciones de esterificación, epoxidación y apertura del anillo, en ellas se encontraron distintos grupos funcionales tales como: ácidos carboxílicos, alcoholes, esteres, insaturaciones y epóxidos. En la reacción se integran distintos compuestos lo que dificulta en gran medida la caracterización y seguimiento de la síntesis, es por ello que se debe seleccionar un método analítico que permita la cuantificación de los grupos funcionales ya que con ello es posible determinar la estequiometría necesaria para obtener un rendimiento deseado. La cuantificación de estos grupos funcionales se realiza

mediante diferentes métodos analíticos mismos que son descritos a continuación en la tabla 3.2:

Tabla 3.2 – Descripción de método para su uso por grupo funcional.

Índice	Identificación grupo Funcional	Unidades
Acidez	Acido libre	mg KOH /g muestra
Yodo	Insaturación	I ₂ /100 g muestra
Epoxidación	Epóxido	mEq peróxido /Kg muestra
Saponificación	Éster	mg KOH /g muestra
Hidroxilos	Hidroxilos libres	mg KOH /g muestra

3.4.1 Índice de acidez ASTM D664

Este método expresa la cantidad de miligramos de hidróxido de potasio requeridos para neutralizar un gramo de la muestra, en una solución de tolueno y etanol añadiendo una pequeña cantidad de agua. La acidez se presenta como la cuantificación de los ácidos grasos libres que contiene un aceite y todos los ácidos presentes en la muestra.

Procedimiento:

Pesar una cantidad de muestra entre 0.5 a 2 gr en un matraz Erlenmeyer. Disolver la muestra en 100 ml con una mezcla del 50 ml tolueno, 45.5 ml alcohol isopropílico y 0.5 ml agua y valorar con una solución de Hidróxido de potasio al 0.1N hasta llegar a su color de viraje. El valor de índice de acidez se establece mediante la siguiente ecuación 1:

Ec.1

$$I.A.= \frac{5.61 * (ml \text{ Muestra} - ml \text{ Blanco (KOH)})}{\text{Peso muestra gr}}$$

3.4.2 Índice de yodo NMX-F-154-1987

Esta técnica se basa en la reacción del halógeno en un medio acético sobre la muestra, se expresa con un blanco menos la cantidad de yodo libre en función de éste se determina el grado de insaturación del aceite.

Procedimiento:

Se pesa en un matraz yodométrico 1 a 5 gramos de muestra. Se agrega volumétricamente 20 ml de cloroformo y disuelve, se continúa agregando 25 ml de reactivo de Wijs y se agita suavemente. Se deja reposar en la oscuridad por una hora. Trascurrido el tiempo se agrega 20 ml de yoduro de potasio al 15% y 100ml de agua destilada libre de dióxido de carbono. Titula con tiosulfato de sodio estandarizado hasta que tome una tonalidad de amarillo paja, posterior se adiciona el indicador 2 ml de almidón al 1% y seguir titulando hasta la desaparición de color azul. Se realiza una prueba de blanco de reactivos. El valor se calcula en base a la siguiente ecuación:

Ec.2

$$I.Y = \frac{(\text{ml Blanco} - \text{ml muestra}) * N * 12.69}{\text{Peso muestra gr}}$$

3.4.3 Índice de epóxido NMX-F-154-1986

Este método indica los miliequivalentes de oxígeno en forma de peróxido por Kilogramo de grasa o aceite, en una solución de ácido acético-cloroformo.

Procedimiento:

Se toma una muestra de 1 a 5 g en un matraz Erlenmeyer, se agregan 30 ml de solución de ácido acético – cloroformo 3:2 y se agita hasta que la muestra se disuelva totalmente. Con una pipeta se agregan 0.5 ml de yoduro de potasio saturado; se agita y se procede a reposar por un minuto en una zona sin luz, en seguida se agregan 30 ml de agua destilada. Se titula lentamente y cuidadosamente con una solución de 0.01

N de tiosulfato de sodio; con una agitación constantemente, hasta obtener una coloración ligeramente amarilla; se añade 0.5 ml de almidón al 1% como solución indicadora y se continua con la titulación hasta la desaparición del color azul. Se hace una prueba de blanco con las mismas condiciones con las que se efectuó la muestra. El valor se calcula con la siguiente ecuación 3:

$$\text{Ec.3} \quad I.P = \frac{(\text{ml Muestra} - \text{ml Blanco}) * N * 1000}{\text{Peso Muestra g}}$$

3.4.4 Índice de Saponificación NMX-F-174-SCFI-2014

Es la cantidad de hidróxido potasio, expresada en mg, que se necesita para saponificar un gramo de muestra. La muestra se calienta a reflujo con una solución alcohólica de KOH durante una hora, donde las condiciones seleccionadas dependen de la dificultad de saponificar el producto analizado.

Una vez saponificada la muestra se titula con una solución de HCl de la misma normalidad que el KOH utilizada.

Procedimiento:

Se coloca en la muestra en el matraz Erlenmeyer se le agregan 50 ml de hidróxido de Potasio al 28.57 % en solución alcohólica exactamente medido con pipeta volumétrica en un Tiempo definido.

Al matraz se le adapta el refrigerante de reflujo y se coloca en un baño María durante 30 minutos, agitándolo frecuentemente. La saponificación se prolonga de 30 a 60 minutos para que sea completa.

Una vez terminada la saponificación de 60 minutos se le agrega 1 ml de solución Indicadora de fenoltaleína al 1.0 % titulándose en frío con ácido clorhídrico 0.5 N. Para observar con claridad y precisión el punto final, considerándose como tal cuando

después de transcurrir medio minuto de que se agrega la última gota del ácido clorhídrico 0.5 N se produce la decoloración.

Se hace una prueba testigo usando la misma cantidad de reactivo, procurando que el tiempo de descartar de las pipetas sea semejante al de la muestra.

$$\text{Ec.4} \quad I.S = \frac{(\text{ml Blanco} - \text{ml Muestra}) * 28.05}{\text{Peso Muestra gr}}$$

3.4.5 Índice de Hidroxilos ASTM E 1899

La técnica de valoración de índice de hidroxilo determina la cantidad de OH^- presentes en una muestra mediante la cuantificación del ácido acético producido en la reacción del anhídrido acético con el -OH empleando como catalizador piridina formando como producto un éster y ácido acético; el exceso de anhídrido acético se transforma mediante la adición de agua en ácido acético.

En la cuantificación éste método no hace distinción entre hidroxilos primarios o secundarios y es reportado como los miligramos de hidróxido de potasio necesarios para la neutralización del ácido acético.

Procedimiento

Se coloca la muestra en el matraz Erlenmeyer con una precisión de 0.01 g, posteriormente se disuelve la muestra con 25 mL de solución catalizadora (10 g de piridina en 1L de THF) y 10 mL de solución acetilante (20 ml de anhídrido acético aforado a 250 ml con THF). Se introducen el matraz a un baño de 45°C por 60 minutos, transcurrido el tiempo se añaden 15 mL de agua destilada con un minuto de reposo, se da inicio a la titulación colocando como indicador timolftaleína y una solución de 5 N de KOH hasta llegar a un vire de tono azul. Es inevitable una prueba testigo con los mismos reactivos y proceso. El índice de hidroxilos se determina mediante la siguiente ecuación:

Ec.5

$$I.H = \frac{(ml\ Blanco - ml\ Muestra) * N * 56.1}{Peso\ Muestra}$$

3.5 Esterificación

Durante el desarrollo de esta tesis fueron empleadas esterificaciones y di-ramificación del tipo éster – éster asimétricas, todas partiendo de un alcohol polihídrico como es el pentaeritritol y tres distintos ácidos carboxílicos: ácido oleico, ácido ricinoleico y ácido 12 hidroxisteárico, a esta primera esterificación se entiende como esterificación simple, por no presentar alcoholes de alto impedimento estérico.

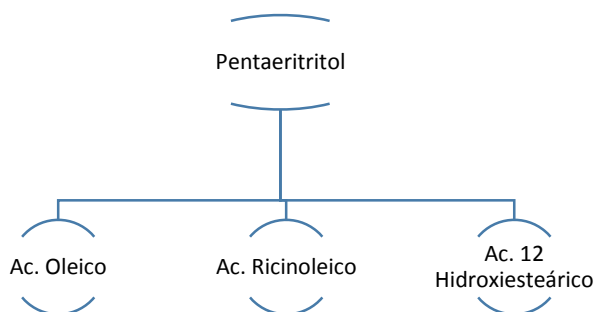


Imagen 3.9- Primeras síntesis de las que se partirá a la ramificación.

3.6 Epoxidación

En la industria de los lubricantes se emplean una gran variedad de ácidos grasos puros o químicamente modificados para ser usados como bases o aditivos, debido a que poseen buenas propiedades lubricantes. Entre estos triglicéridos se encuentran el ácido oleico y el ácido ricinoleico que en su estructura química presentan una insaturación en el carbono 9. A fin de mejorar la estabilidad oxidativa de estos dos compuestos, se les somete a una epoxidación como la mostrada en la imagen 3.10, que es la oxidación del doble enlace teniendo como producto la formación de un epóxido.

Estos compuestos se toman como punto de partida, ya que posteriormente este epóxido es posible convertirlo a un diól que puede ser epoxidado.

Previo a la reacción de epoxidación es necesario conocer la cantidad de insaturaciones presentes en la materia prima, esto es posible cuantificarlo mediante la determinación del índice de iodo.

La reacción se efectúa colocando el ácido graso en un matraz de tres bocas (imagen 3.2) a una temperatura de 70 °C y una agitación constante de 1200 RPM, condiciones cruciales para llevar a cabo la reacción (Fong & Salimon, 2012); alcanzada esta temperatura, se procede a la adición del peróxido de hidrógeno acidificado.

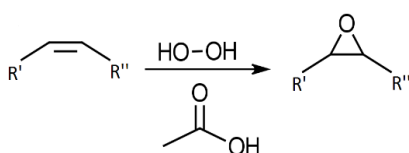


Imagen 3.10 – Síntesis de epoxidación en un doble enlace.

3.7 Procedimiento de esterificación

3.7.1 Esterificación simple

La primera esterificación en la cual es obtenido el oleato de pentaeritriol, se realiza empleando una estequiometría de reacción de 1: 4 pentaeritritol: ácido oleico con un ligero exceso de grupos hidroxilos. En este trabajo se utilizó como catalizador óxido de estaño (SnO₂), el cual fue seleccionado con base a los resultados obtenidos en un proceso de selección de catalizadores que se explica en la sección 4.2, que en una concentración del 0.15% en peso es agregado una vez que la mezcla haya alcanzado una temperatura de 80°C; simultáneamente se inyecta nitrógeno al sistema

para formar una atmosfera inerte. Posteriormente se eleva la temperatura hasta 180°C por un lapso de 7 horas. Como se muestra en la imagen 3.11.

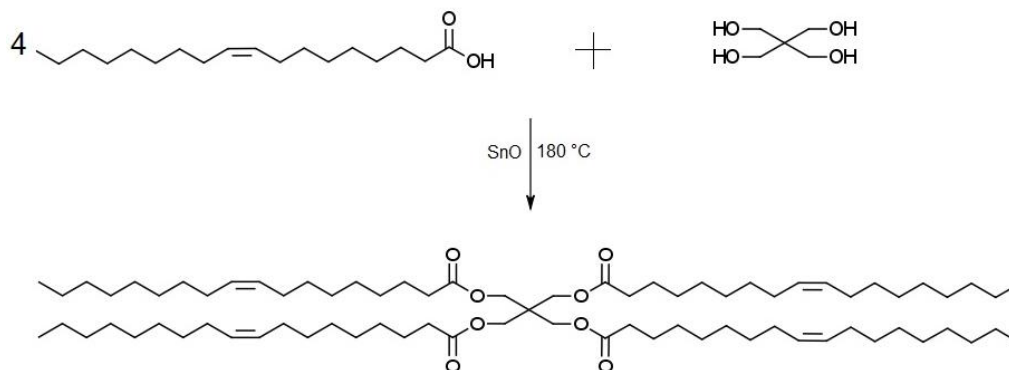


Imagen 3.11 - Esterificación simple para obtener PE-OL

3.7.1.1 Monitoreo

La evolución de la reacción se realizó mediante la evaluación del índice de acidez, hidroxilos y espectroscopia de infra rojo (IR). La reacción se continua hasta presentar un índice de acidez cercano a cero (<1 mg KOH / g) y en el espectro de IR aparezcan los picos correspondientes a la formación del grupo éster y la desaparición de los picos correspondientes al ácido carboxílico.

El índice de hidroxilos e índice de acidez deben tener el mismo valor al concluir la reacción. Sin embargo la reacción se lleva acabo con exceso del alcohol polihídrico. El índice de hidroxilos se utiliza cuando la reacción se le aplicó acido como catalizador o que presente evaporación o arrastres de reactivos.

En el monitoreo de la reacción el índice de saponificación se usa rara vez debido a su complejidad y tiempo de análisis. A pesar de ello, al concluir la reacción es necesario el índice de saponificación, tanto como el índice de hidroxilos.

3.7.2 Epoxidación

Al llevar a cabo una epoxidación con apertura, es calculada estequiometricamente por mol de insaturación de la siguiente forma: el ácido acético se adiciona en una relación de 2.2 moles por mol de insaturación, el peróxido de hidrógeno 3 moles por mol insaturación, y ácido sulfúrico como catalizador (2 % en peso de la cantidad de acético + H_2O_2 [30%]). Se lleva la mezcla de material a epoxidar y del ácido acético a una temperatura de 75°C , una vez alcanzada la temperatura se añade el ácido sulfúrico que torna la coloración de amarillo a negro, y posteriormente se adiciona mediante una bomba peristáltica el peróxido de hidrogeno al 30 % gota a gota en menos de un hora. Al inicio de la adición se le considera tiempo 0 y la reacción se lleva a cabo por 5 horas(Fong & Salimon, 2012).

Pasadas las 5 horas se da comienzo a la neutralización para la eliminación total del ácido sulfúrico remanente. Es importante evitar neutralizar los ácidos grasos que se han hidrolizado, evitando así la formación de jabones que dificultan la separación de la fase orgánica de la acuosa, para ello manteniendo la temperatura y la agitación constante, se adiciona gota a gota de una solución de NaOH al 20% hasta agregar la cantidad requerida para la neutralización del ácido sulfúrico. Una vez adicionada toda la solución de sosa se detiene la agitación, se decantan las dos fases y si el pH de la fase acuosa es próximo a 3 la fase acuosa es eliminada. El ácido restante se neutraliza con una solución saturada de carbonato de sodio (70 g/L) generando dióxido de carbono, con una agitación continua y finalmente es separada la fase acuosa. Con el ácido completamente neutralizado, se da inicio a los lavados con agua destilada para la eliminación de sales producidas.

La imagen 3.12 muestra las reacciones necesarias para la formación del diol por el método de epoxidación/apertura del anillo de oxirano in situ.

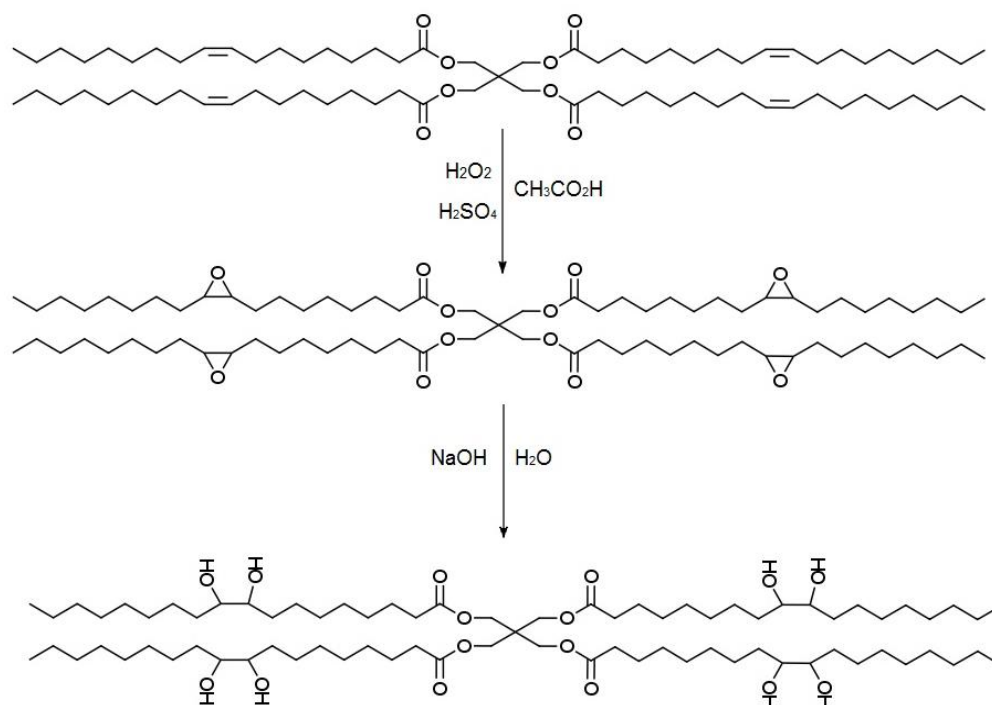


Imagen 3.12- Reacción de epoxidación con su apertura.

Al concluir los lavados con agua destilada, se elimina el agua presente, para evitar una hidrólisis en el éster en un rotavapor.

3.7.2.1 Monitoreo

Al inicio de la reacción al reactivo se le determina su índice de yodo, ya que la reacción depende de la cantidad de dobles enlaces presentes en el aceite.

Cuando el producto de la reacción se encuentra deshidratado el índice de yodo es evaluado nuevamente y en esta ocasión su valor debe ser prácticamente nulo por la desaparición de los dobles enlaces; de igual forma el resultado del índice de epóxido debe ser nulo debido a la apertura del anillo oxirano y la formación del di-alcohol.

En este punto el éster presenta hidroxilos libres, que serán cuantificados mediante el índice de hidroxilos y en caso de que el aceite presente una reacción por hidrolisis, se determina el índice de saponificación, para validar que el éster siga presente.

3.7.3 Ramificación

Concluida la reacción de epoxidación, el siguiente paso es la ramificación mediante la sustitución de uno o los dos grupos hidróxidos producidos en la apertura del anillo de oxirano y posteriormente se continúa con la ramificación de los grupos hidroxilos. Estos grupos hidroxilos presentes un alto impedimento estérico lo cual provoca una baja velocidad de reacción y tiempos de reacción mayor a las 24 horas. Los hidróxidos libres reaccionaran con un ácido carboxílico para formar una ramificación por esterificación. La reacción se lleva a cabo a una temperatura de 80 °C empleando como catalizador óxido de estaño 0.15% en peso, después se eleva la temperatura a 180°C con una atmosfera inerte de nitrógeno. El proceso es similar al descrito en la sección 3.7.1.

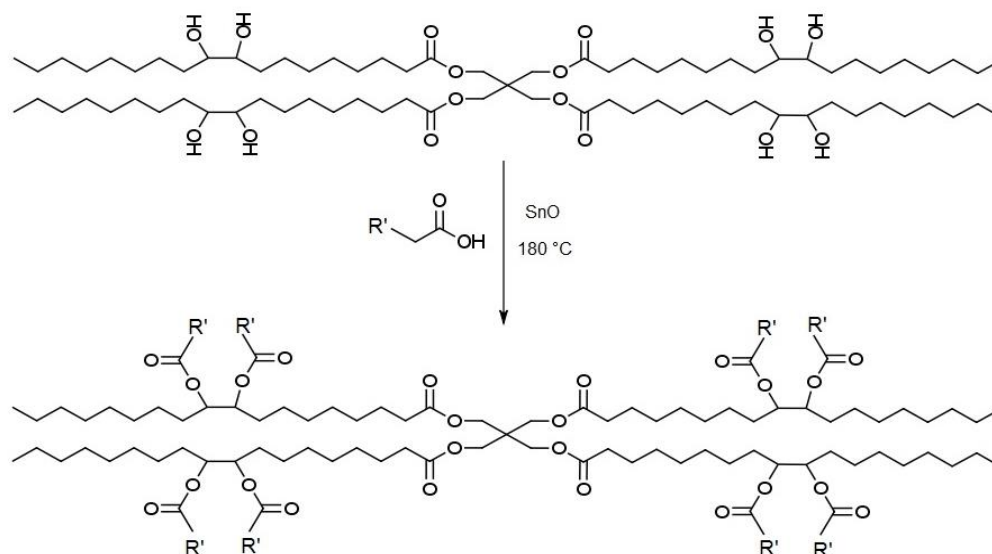


Imagen 3.13 - Ramificación por medio de alcoholes impedidos.

3.7.3.1 Monitoreo

Antes de realizar la adición del ácido carboxílico, se toma una muestra para determinar los hidróxidos disponibles para después proceder con la segunda esterificación. La reacción se continúa hasta obtener un índice de acidez prácticamente nulo. Al término de la reacción se analiza el éster complejo obtenido mediante la determinación del índice de saponificación el cual tendrá un valor elevado debido a que éste depende de los grupos éster obtenidos.

Capítulo 4 Resultados

4.1 Seguimiento de reacción por infrarrojo

La espectroscopia de infrarrojo es una herramienta especialmente atractiva en el seguimiento de una reacción ya que es un método rápido y eficiente, sin embargo esta técnica no es infalible y es necesario complementar con una combinación de técnicas quimiométricas e instrumentales a fin de un correcto seguimiento a la evolución de las reacciones.

En un análisis cualitativo por infrarrojo se determina la presencia de los grupos funcionales que intervienen en la formación de un éster, comprobando la presencia o ausencia de grupos ácidos, hidroxilos y en el caso de esteres complejos insaturaciones.

En la imagen 4.1 se muestra la transformación del pico correspondiente al estiramiento del carbonilo presente en los ácidos carboxílicos a 1717 cm^{-1} el cual desaparece y comienza la formación de un pico a 1740 cm^{-1} que corresponde al estiramiento del carbonilo pero en el éster formado.

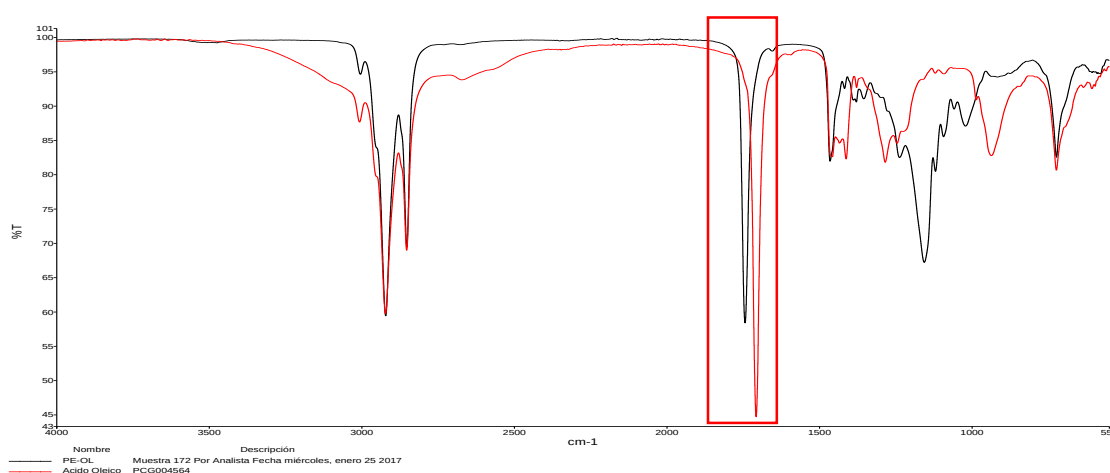


Imagen 4.1- FTIR evolución del grupo carbonilo de ácido carboxílico a éster

4.1.1 Seguimiento de Síntesis de esterificación por infrarrojo

La imagen 4.2 muestra un seguimiento a la reacción de esterificación con pentaeritritol y ácido oleico, en ella se muestra la evolución de los picos correspondientes a las especies químicas presentes en los compuestos. A medida que los grupos hidroxilo y carboxilo reaccionan entre si, es posible apreciar la conversión del pico del grupo carbonilo en 1717 cm⁻¹ a 1740cm⁻¹ por la formación del éster. La transformación del hidroxilo resulta menos evidente ya que se muestra como la disminución en la transmitancia en la región de 2500 a 3335 cm⁻¹.

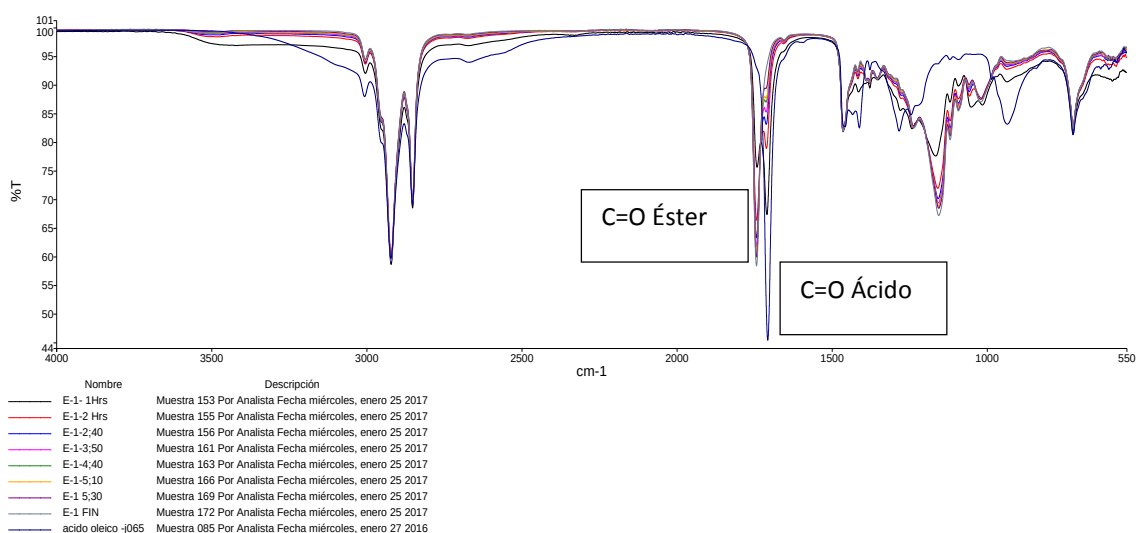


Imagen 4.2- Seguimiento de esterificación por FTIR

La absorción provocada por el grupo carbonilo en 1717cm⁻¹ es más sencillo de identificar por su alargamiento intenso y su cercanía con respecto a la banda del grupo carbonilo del éster a 1740cm⁻¹. Mediante la disminución de la banda del ácido carboxílico y el crecimiento de la banda del éster, se determina la evolución de la reacción debido a que es una vibración lo suficientemente exacta y confiable para establecerlo como método cualitativo como se muestra en la imagen 4.3.

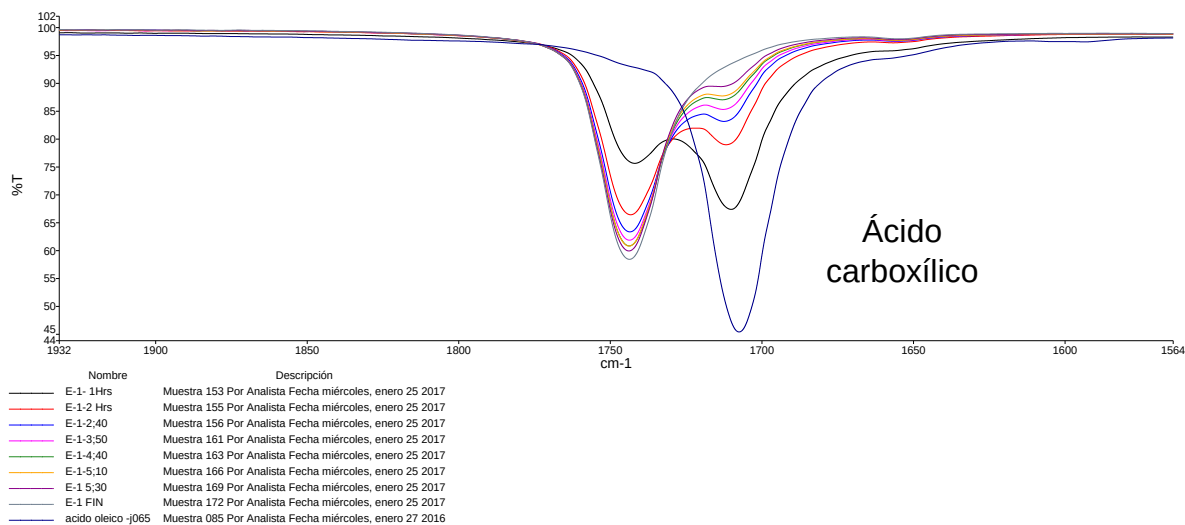


Imagen 4.3 - Transformación del carbonilo de ácido carboxílico a éster

En la región conocida como la “huella digital de la molécula” se consigue observar las vibraciones de los enlaces C-O en la Imagen 4.4. Esta última región corresponde a movimientos acoplados que dependen de la naturaleza del ácido y el alcohol que forman el éster. El incremento de la banda en la longitud de onda de 1156 cm-1 es debida a la vibración del enlace entre el carbono alfa y el oxígeno ($O=\underline{C-O-C}$) y en la longitud de 1092cm-1 el enlace de ($O=C-\underline{O-C}$) en el éster.

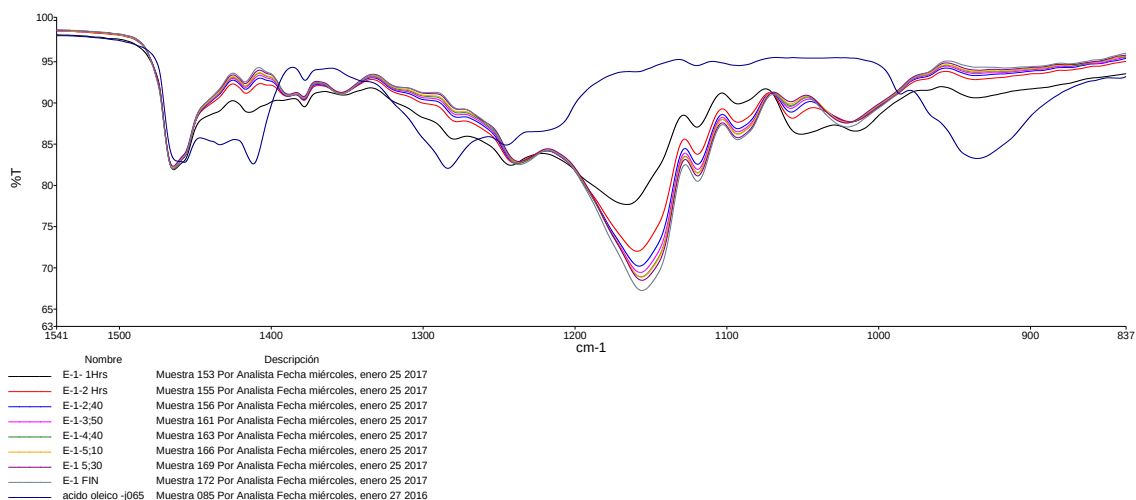


Imagen 4.4 – Vibración entre el C-O en la región de huella digital de la molécula.

4.2 Selección del catalizador

Los catalizadores juegan un papel importante en una reacción ya que aceleran la velocidad de reacción e incrementan la conversión de reactivos a productos. La adecuada selección del catalizador en los procesos de esterificación es fundamental ya que una inadecuada elección puede generar tiempos de reacción prolongados, mayor generación de residuos, un mayor uso de catalizador y otros procesos de separación adicionales.

En el presente trabajo fueron seleccionados tres diferentes catalizadores a partir del estaño, los cuales pueden ser empleados en catálisis de altas temperaturas y no requieren ser filtrados ni neutralizados al final del proceso.

Catalizadores:

- Cloruro de estaño
- Oxido de monobutil de estaño
- Oxido de estaño

A fin de evaluar el desempeño de los catalizadores, fueron realizadas varias reacciones empleando diferentes concentraciones de catalizador desde 0.05 -0.2% en peso y empleando como reactivos 4 moles de ácido oleico y 1 mol de pentaeritritol a 180 °C siguiendo la conversión de productos a reactivos mediante la evolución del TAN y continuándolas hasta obtener un valor de menor a 5 mg KOH/g. Los tiempos que tomaron las reacciones son resumidos en la tabla 4.1.

Para evaluar el progreso de la reacción mediante el TAN se toma una alícuota cada 30 minutos. En el caso particular del Cloruro de estaño, debido a que después 6 horas los valores de TAN permanecían elevados (>100 mg KOH/g) el seguimiento de la reacción se realizó de una forma menos puntual.

Tabla 4.1- Tiempos de reacción a diferentes concentraciones de catalizadores.

Concentración %	Cloruro de estaño [CE]	Oxido de monobutilestaño [OMBE]	Oxido de estaño [OE]
0.05	32 h	7.5 h	8 h
0.1	28 h	6.5 h	7 h
0.15	24 h	5.5 h	6 h
0.2	18 h	4 h	5 h

Como es posible apreciar en la Tabla 4.1, el tiempo de reacción del cloruro de estaño es mucho mayor al de los otros dos catalizares, motivo por el cual en el presente trabajo se descartó su uso.

4.3 Selección de temperatura

La temperatura juega un papel relevante en la velocidad de reacción de todas las reacciones químicas. En esterificación ya que es una reacción es endotérmica es de suma importancia establecer la temperatura óptima de reacción.

En la prueba de selección de la temperatura de reacción se continuo con el uso de la reacción pentaeritritol - ácido oleico y se evaluó el desempeño de los catalizadores Óxido monobutil estaño y Óxido de estaño determinando el impacto que tienen la temperatura de reacción y la concentración de los catalizadores en la conversión de la reacción. Las temperaturas probadas fueron de 180, 200 y 220 °C en cada una de ellas evaluando concentraciones de 0.05, 0.10, 0.15 y 0.20 % en peso. En el seguimiento de la reacción se tomó una muestra cada 30 minutos para la valoración del TAN.

En la mayoría de los casos la mayor parte de la reacción se llevó a cabo en menos de 100 minutos. Sin embargo, el uso de temperaturas arriba de los 180°C provoca que el rendimiento de la reacción disminuye hasta un 85.5% (Tabla 4.2). La

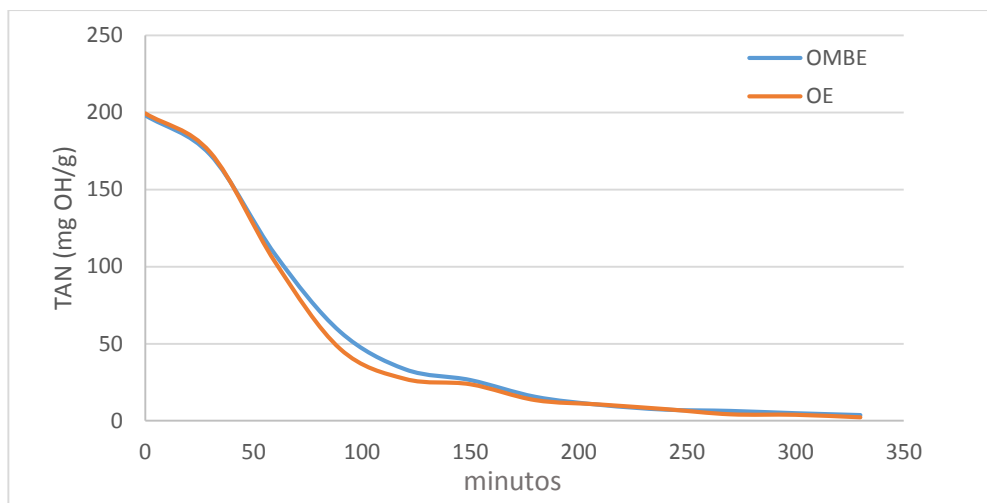
pérdida del rendimiento es debido al desequilibrio estequiométrico producido en la reacción por la pérdida por evaporación del polihidroxialcohol y un TAN de >5 (mg KOH/g) debido al exceso de ácido.

Tabla 4.2 - rendimientos en concentración y temperatura

Catalizador	Concentración	180°C	200°C	220°C
OMBE	0.05%	97.41		85.51
OMBE	0.1%	98.77	97.57	97.01
OMBE	0.15%	98.92	98.27	97.33
OMBE	0.2%	97.03		99.45
OE	0.05%	98.52	98.65	98.11
OE	0.1%	98.59	98.22	
OE	0.15%	98.92	97.90	96
OE	0.2%	98.04	97.11	94.42

Tanto el OMBE y el OE mostraron un desempeño similar a diferentes concentraciones y temperaturas de reacción.

Como se muestra en la imagen 4.1 al 0.15% de OMBE y de OE la reacción a 180°C termina aproximadamente a los 330 min con un rendimiento del 98.9% en ambas reacciones; a mayor temperatura aun y cuando se le agregaba más pentaeritritol para suplir el material evaporado, tomó más de 480 min en finalizar la reacción alcanzando un rendimiento de solamente el 96%.



Grafica 4. - Seguimiento de reacción por TAN con 0.15% de catalizador a 180°C

Con una temperatura de reacción de 180 °C, comparando el comportamiento de las reacciones empleando concentraciones de catalizador de 0.15 % y 0.20 % se observó que el tiempo de reacción se alargó en casi 1.5 hrs para el OMBE y 1 hr para el OE; sin embargo también se observó que a mayor concentración de catalizador mayor es la precipitación.



Oxido de Estaño



MonoButil Estañoso

Imagen 4.5 - Comparación de la apariencia de la síntesis de PE-OL a 180 °C con una concentración del 0.15%

Al final se eligió el Óxido de Estaño al 0.15% y con una temperatura de 180°C como catalizador debido a que como se aprecia en la imagen 4.5, la generación de residuos es mayor en volumen en el Óxido de MonoButil Estaño.

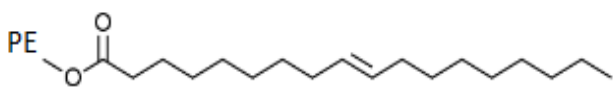
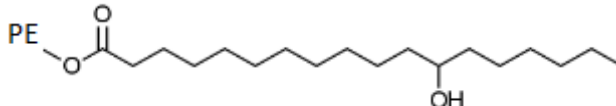
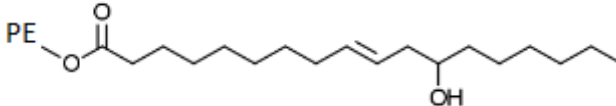
4.3 Síntesis a partir de pentaeritritol

4.3.1 Introducción

A fin de evaluar el impacto que tiene la estructura en las propiedades físicas y químicas de esteres sintéticos a partir de pentaeritritol fueron sintetizados esteres de pentaeritritol con ácidos de diferentes longitudes de cadena. En la primera síntesis se llevaron a cabo de acuerdo al procedimiento presentado en la sección 3.7.1 y fueron empleados solamente tres ácidos de 18 carbonos de longitud con variaciones como insaturaciones e hidroxilos.

En la tabla 4.3 se ejemplifican las ramificaciones obtenidas con el uso de los diferentes ácidos carboxílicos en la primera etapa de esterificación con pentaeritritol (PE).

Tabla 4.3 – Estructuras de esteres a partir de una esterificación simple

Nombre	estructura
Pentaeritritol de oleato (PE-OL)	
Pentaeritritol 12 hidroxí estearato (PE-12)	
Pentaeritritol de ricinoleato (PE-RIC)	

El uso de diferentes reactivos en la síntesis de esteres tiene un impacto en una de las principales cualidades de un lubricante que es la viscosidad. Cuando un éster de cadena larga presenta una insaturación en la cadena, como sucede en el Pentaeritritol de oleato y el Pentaeritritol de ricinoleato, tiende a ser líquido a temperaturas inferiores a 0 °C y su viscosidad se pueden determinar por viscosidad

cinemática. En la primera esterificación, el PE-OL presentó una viscosidad de 120 cSt a 40°C y el PE-RIC de 705 cSt (tabla 4.4). Por el contrario, al no tener insaturaciones en la cadena, el pentaeritritol de 12 hidroxiestearato tiende a ser un material sólido a temperatura ambiente que se comporta como una cera. En la imagen 4.6 se observa el PE-12 del lado izquierdo de color blanco y sólido a una temperatura de 25°C, y del lado derecho el PE-OL que es un líquido cristalino a la misma temperatura.

Tabla 4.4 - Viscosidades de los esteres por esterificación simple

Compuesto	Viscosidad 40°C
Oleato de pentaeritritol	120
12 hidroxí estearato de pentaeritritol	cera
Ricinoleato de pentaeritritol	705



Imagen 4.6 - Estado físico a 25 °C de Pentaeritritol de 12 hidroxiestearato y Pentaeritritol de oleato.

La comparación de las propiedades fisicoquímicas de distintos compuestos permite determinar el impacto de la estructura química de las ramificaciones sobre las propiedades lubricantes. Un ejemplo de esto es el punto de fusión que proporciona una idea de las posibles características que se obtendrán en los esteres sintetizados. Es de esperar que compuestos saturados con un punto de fusión mayor generen esteres sólidos a temperatura ambiente en tanto que compuestos con mayor número de insaturaciones produzcan esteres de menor viscosidad.

Tabla 4.5 – Propiedades físicas de los materiales empleados en las síntesis.

Acido	Nombre común	Estructura	Abreviación	Punto de fusión C°
Saturados	Pelargonico	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_7\text{-COOH}$	(C9:0)	12.5
	Esteárico	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{16}\text{-COOH}$	(C18:0)	70
	12 Hidroxi esteárico	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_5\text{-CH-OH-}$ $\text{(CH}_2\text{)}_{10}\text{-COOH}$	(C18OH:0)	75
Insaturados	Oleico	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_7\text{-CH=CH-}$ $\text{(CH}_2\text{)}_7\text{-COOH}$	(C18:1)	13
	Ricinoleico	$\text{CH}_3\text{(CH}_2\text{)}_5\text{CH(OH)CH}_2\text{CH=}$ $\text{CH(CH}_2\text{)}_7\text{COOH}$	(C18OH:1)	15

En la imagen 4.7, se presentan los diferentes caminos seguidos en el presente trabajo en las síntesis de esteres complejos partiendo del pentaeritritol y empleando tres diferentes ácidos con la misma longitud de cadena como primera etapa. Dependiendo del ácido inicial utilizado, en la segunda etapa de reacción es posible seguir diferentes caminos ya sea la esterificación directa o en algunos casos mediante la epoxidación para su siguiente ramificación en la formación de otro éster en la misma molécula.

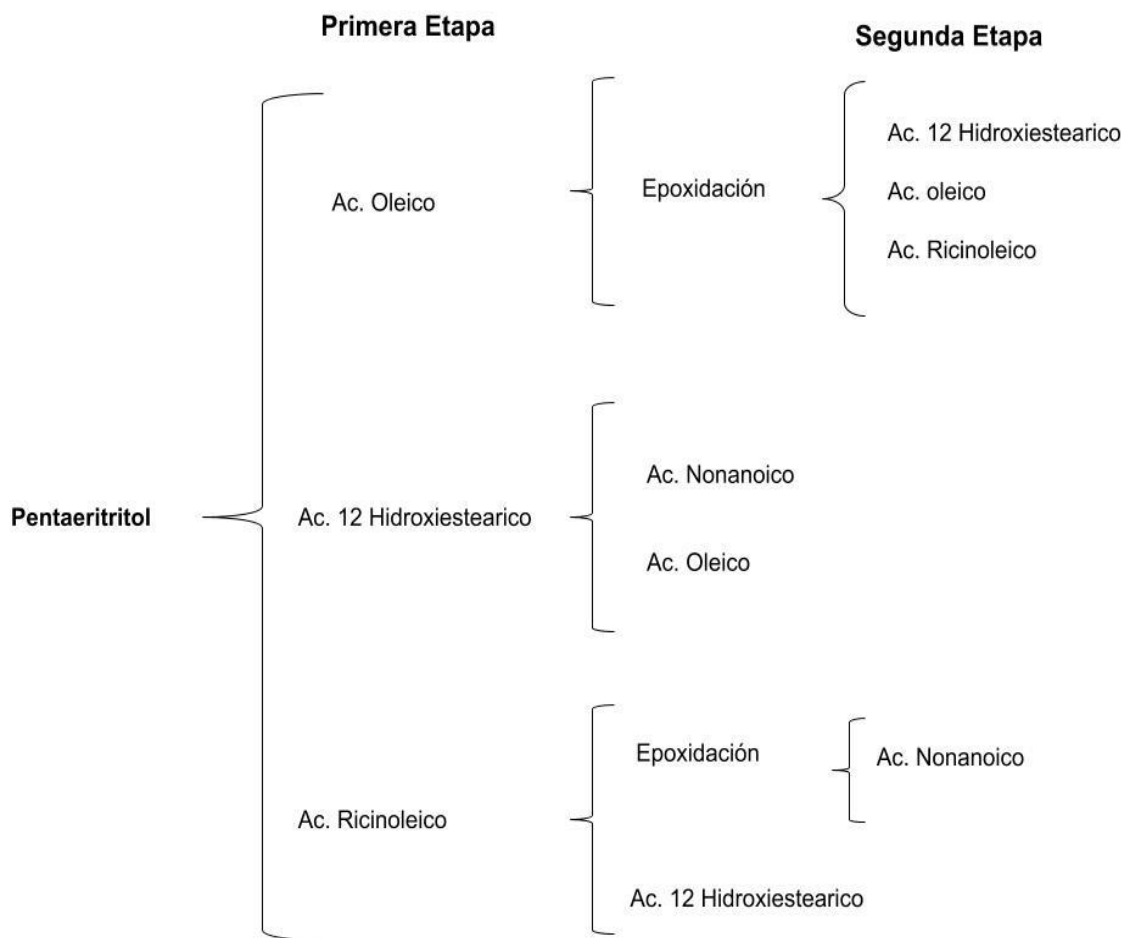


Imagen 4.7 - Ruta de síntesis partiendo del pentaeritritol

4.3.1 Identificación de esteres sintetizados

Todos los esteres complejos desarrollados fueron nombrados con las primeras letras de su nombre, iniciando por PE respecto al pentaeritritol, siguiendo por su primera esterificación y concluyendo con el número de hidroxilos libres que fueron esterificados con el ultimo acido carboxílico. La identificación se muestra en la tabla 4.13.

Tabla 4.6 – Identificación por abreviación de los esteres desarrollados en este trabajo

1°Esterificacion del pentaeritritol con Ac. graso	Síntesis	2° Esterificación con Ac. graso	Nombrado
Ac. Oleico			PE-OL
	Epoxidación	Ac. Oleico	PE-OL-8 OL
	Epoxidación	Ac 12 hidroxiesteárico	PE-OL-8 12
	Epoxidación	Ac. Ricinoleico	PE-OL-8 RIC
Ac. 12 Hidroxiesteárico	Directa	Ac Pelargonio	PE-12-4 NON
	Directa	Ac. Oleico	PE-12 -4 OL
Ac. Ricinoleico			PE-RIC
	Directa	Ac 12 Hidroxiesteárico	PE-RIC- 4,12
	Epoxidación	Ac. Pelargonico	PE-RIC-12 NON

4.3.2 Síntesis partiendo de ácido oleico

La primera vertiente seguida fue la síntesis a partir de pentaeritritol reaccionando con ácido oleico. El ácido oleico el cual cuenta con una insaturación en el carbono 9 que lo hace un compuesto líquido traslucido, este doble enlace es utilizado para realizar una epoxidación a fin que obtiene una ramificación en la apertura del epóxido siguiendo el procedimiento descrito en la sección 3.5.1, que se muestra la síntesis en la imagen 3.1.1 y la estructura química del PE-OL en la imagen 4.8.

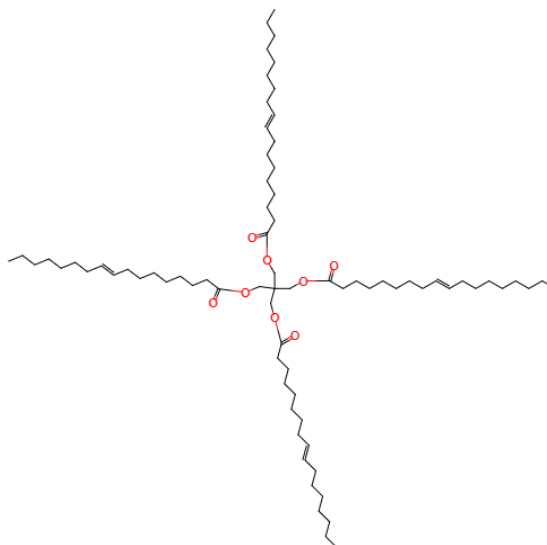


Imagen 4.8 – Estructura del Oleato de pentaeritritol

La reacción se prolongó por 5.5 h al final de las cuales se obtiene el éster y se corrobora el fin de la reacción mediante un espectro de infrarrojo y la valoración del índice de acidez que debe de tener un valor menor a 5 mg KOH/g.

La imagen 4.9 presenta la reacción de epoxidación/apertura del epóxido para la formación del diol.

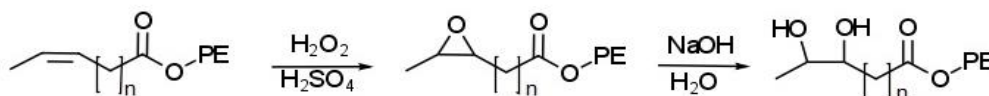


Imagen 4.9 - Epoxidación del pentaeritritol de oleato con formación de diol por apertura del anillo de oxirano

Uno de los pasos más críticos en la reacción de epoxidación es la neutralización del ácido sulfúrico que funge como catalizador en la formación del anillo de oxirano. La neutralización de los ácidos libres se debe llevar a cabo paulatinamente, primero mediante la neutralización con hidróxido de sodio hasta obtener un valor de pH de 5 y posteriormente se concluye la neutralización con carbonato de Sodio el cual debe ser agregado lentamente a fin de evitar una explosión violenta por la liberación de CO₂. Es importante evitar un exceso de la solución de hidróxido de sodio debido a que puede provocar una saponificación del éster.

En la Imagen 4.10, se muestran imágenes correspondientes a los tres pasos del proceso de epoxidación/formación del diol: a) formación del epóxido; b) neutralización y c) lavados con agua destilada para la obtención de un di-alcohol.

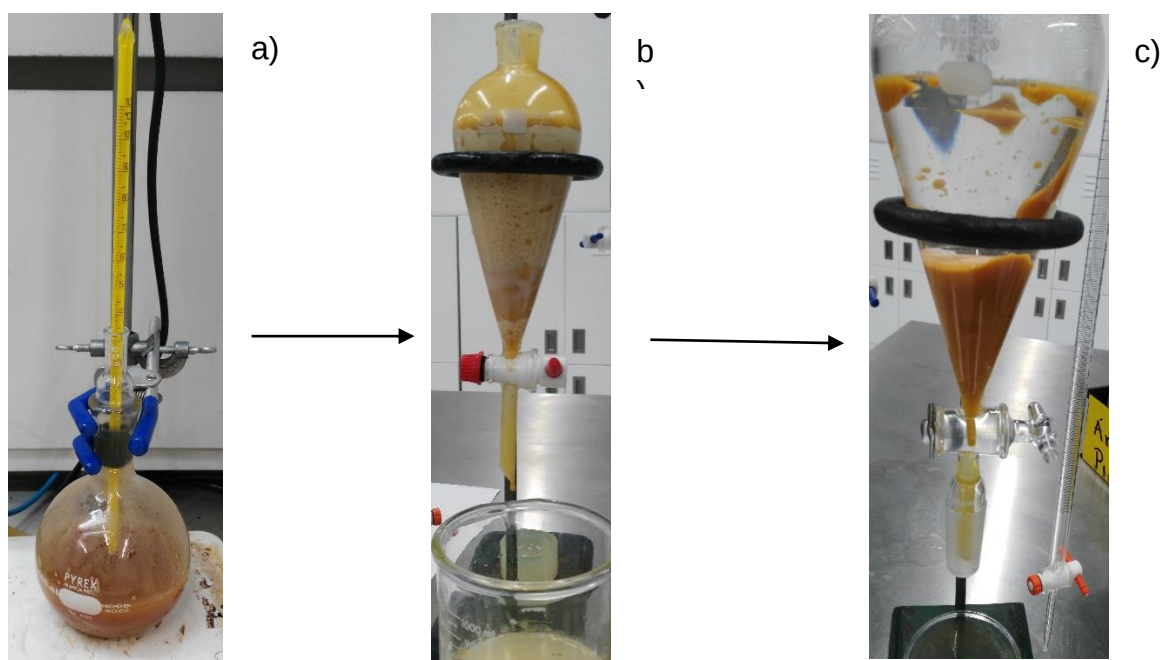


Imagen 4. 10 – Tres fases en la síntesis de epoxidación hasta obtener la apertura en de diol:
a)Epoxidación , b)Neutralización y c)Lavados con agua

Los lavados son importantes para retirar las sales solubles y restos del catalizador. Al concluir los lavados, es necesario valorar el índice de yodo para cuantificar el contenido de compuestos saturados. Antes de epoxidar, el recién formado oleato de pentaeritritol cuenta con un valor de índice de yodo cercano a 85 g I /100 g. Una vez terminados los lavados el valor del índice debe ser prácticamente nulo. El agua remanente se eliminó en un rotavapor y se cuantifico el peso final. A través del índice de hidroxilos fue posible determinar la cantidad de OH^- disponibles para la ramificación del éster complejo por la apertura del epóxido. Fue común obtener valores de entre 305 a 290 mg de KOH (Tabla 4.6). Con base al peso y al contenido de hidroxilos libres fueron determinas las cantidades necesarias de ácido para la formación del éster complejo.

Tabla 4.7 Índice de hidroxilo de PE-OL.

Molécula	Reacción posterior	Moles de -OH libres	índice de Hidroxilos
PE-OL	Apertura del epóxido	8	305.88

Las esterificaciones del di-alcohol para la formación de un éster complejo por ramificación se realizaron en base al procedimiento 3.5.3. Fueron probados tres diferentes ácidos grasos: ácido 12 hidroxisteárico, ácido oleico y ácido ricinoleico. El catalizador empleado en todos los casos fue el óxido de estaño bajo una atmósfera inerte de nitrógeno. En la tabla 4.7 se encuentra la estequiometría en gramos necesarios de los diferentes ácidos carboxílicos empleados en la ramificación, para reaccionar 8 moles de hidróxidos libres de 9,10-Dihidroxi oleato de pentaeritritol en la formación del éster complejo.

Tabla 4.8- Proporción de peso para la esterificación de alcoholes impedidos.

Ac. para ramificación con PE-OL-2OH	1g de PE-OL-2OH por gramo de Ac.
Ac. 12 Hidroxisteárico	1.7978 g
Ac. Oleico	1.6984 g
Ac. Ricinoleico	1.7946 g

La imagen 4.11 presenta las estructuras de los productos obtenidos de la reacción a partir 9,10 dihidroxilo oleato de pentaeritritol con los tres distintos ácidos grasos. A causa del impedimento estérico, las tres reacciones presentaron una baja velocidad de reacción extendiéndose por un poco más de las 24 horas. Los esteres complejos obtenidos son mostrados en la imagen 4.11.

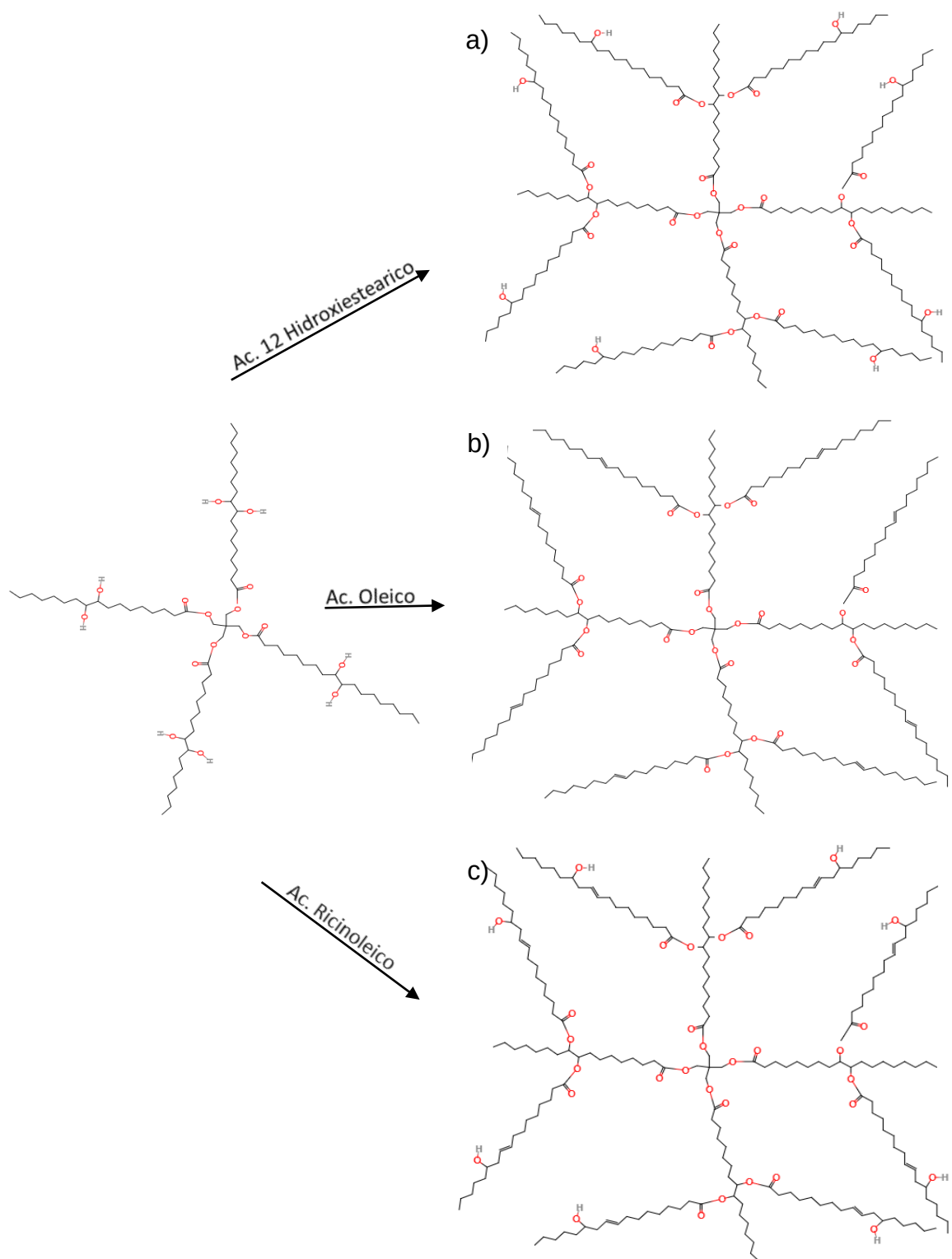


Imagen 4.11 - Estructuras de compuestos sintetizados a partir de PE-OL-8OH, PE-OL-8 12, PE-OL-8OL y PE-OL 8 RIC

A cada una de estas sustancias se le realizó una prueba por medio de infrarrojo para la verificación del fin de la reacción, al no encontrar en sus espectros de infrarrojo la presencia de ácidos carboxílicos mismos que se presentan en una longitud de onda de $1725 - 1695 \text{ cm}^{-1}$ se considera la reacción como terminada. La formación del éster se presenta como un nuevo estiramiento delgado a una longitud de onda de $1750 - 1730 \text{ cm}^{-1}$, el estiramiento C-O entre $1335-1110 \text{ cm}^{-1}$ en el área de la huella digital permanece pero modificando su morfología la cual después de la reacción se presenta como 3 picos adyacentes, la imagen 4.12 se encuentran los espectros a partir de la ruta de oleato de pentaeritritol (PE-OL) con los diferentes ácidos.

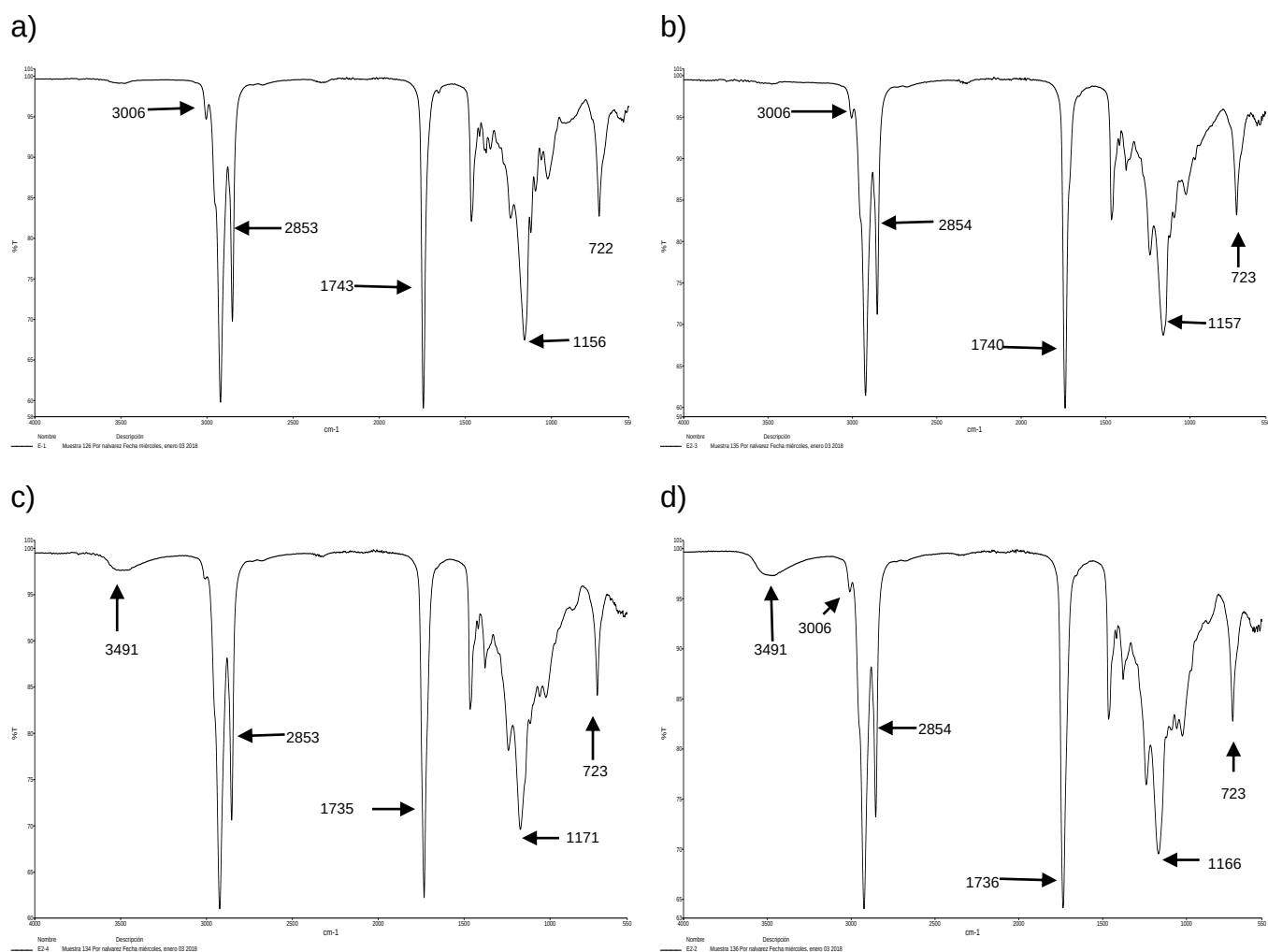


Imagen 4.12 – Espectros obtenidos por IR de compuestos sinterizados a partir de a) PE-OL como son b) PE-OL-2OL, c) PE-OL- 2,12 y d) PE-OL-2,RIC

4.3.3 Síntesis a partir de Ácido 12 Hidroxiesteárico

La segunda ruta fue a partir del ácido 12 hidroxiesteárico. Éste ácido en su estructura contiene un grupo hidróxido en el carbono 12 el cual posteriormente es empleado para ramificar la estructura. En la primera reacción de esterificación entre el ácido 12 hidroxiesteárico y pentaeritritol se genera un compuesto sólido a temperatura ambiente en forma de cera debido a la carencia de insaturaciones en la cadena alifática. En la imagen 4.13 la estructura química del PE-12.

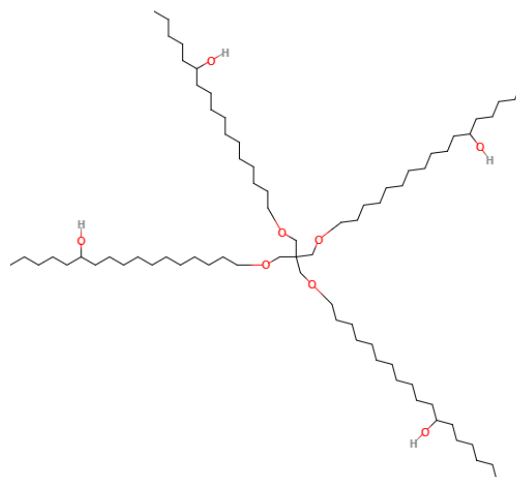


Imagen 4.13 - Estructura del 12 hidroxiesteárate pentaeritritol (PE-12).

El procedimiento para el desarrollo de esta reacción fue por la ruta descrita en la sección 3.5.1 con un tiempo de reacción muy semejante al PE-OL de alrededor de 6 horas y la ruta para su ramificación se encuentra en 2.3.1.

El índice de hidroxilos resultante una vez terminada la reacción del PE-12 fue de 142 mg KOH en la primera esterificación debido a los -OH provenientes del ácido 12 hidroxiesteárico (tabla 4.8), y que son la base para las siguientes esterificaciones con el ácido oleico (PE-12-OL) y el ácido nonanoico (PE-12-NON). A diferencia del PE-12 los esteres complejos PE-12-OL y PE-12-NON son sustancias líquidas a

temperatura ambiente (Imagen 4.14) aunque menos traslucidas que los esteres complejos de ácido oleico.

Tabla 4.9 - Índice de hidroxilos de 12 hidroxiestearato de pentaeritritol.

Molécula	Reacción posterior	Moles de OH^- libres	Índice de Hidroxilos
PE-12	Ninguna	4	141.69

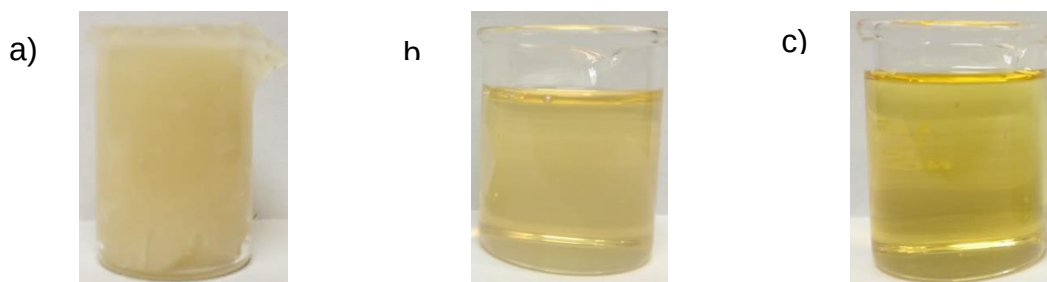


Imagen 4.14 – Apariencia física de los esteres a) PE-12, b) PE-12-4NON y c) PE-12-4OL.

La tabla 4.9 muestra las cantidades de ácidos oleico y ácido nonanoico que fueron empleadas en las reacciones de esterificación. A diferencia de la reacción de formación de los esteres complejos con ácido oleico, en estas reacciones no se emplea la reacción de epoxidación y en su lugar se ramifican los hidroxilos libres y por lo tanto se requiere de un menor tiempo para su reacción de alrededor de 24 h para la obtención de los productos.

Tabla 4.10 - Estequiometria por gramo de PE-12 necesario para esterificar los hidroxilos libres con ácidos carboxílicos respetivamente

Ac. para ramificación con PE-12	1g de PE-12 por gr de Ac.
Ac. Nonanoico	0.677
Ac. Oleico	0.92

Todas las reacciones de esterificación tanto de la primera etapa como de la formación del éster complejo se dan por terminadas una vez alcanzado un valor

menor a 5 mg KOH en el índice de acidez. Las estructuras de los esteres obtenidos son mostradas en la imagen 4.15.

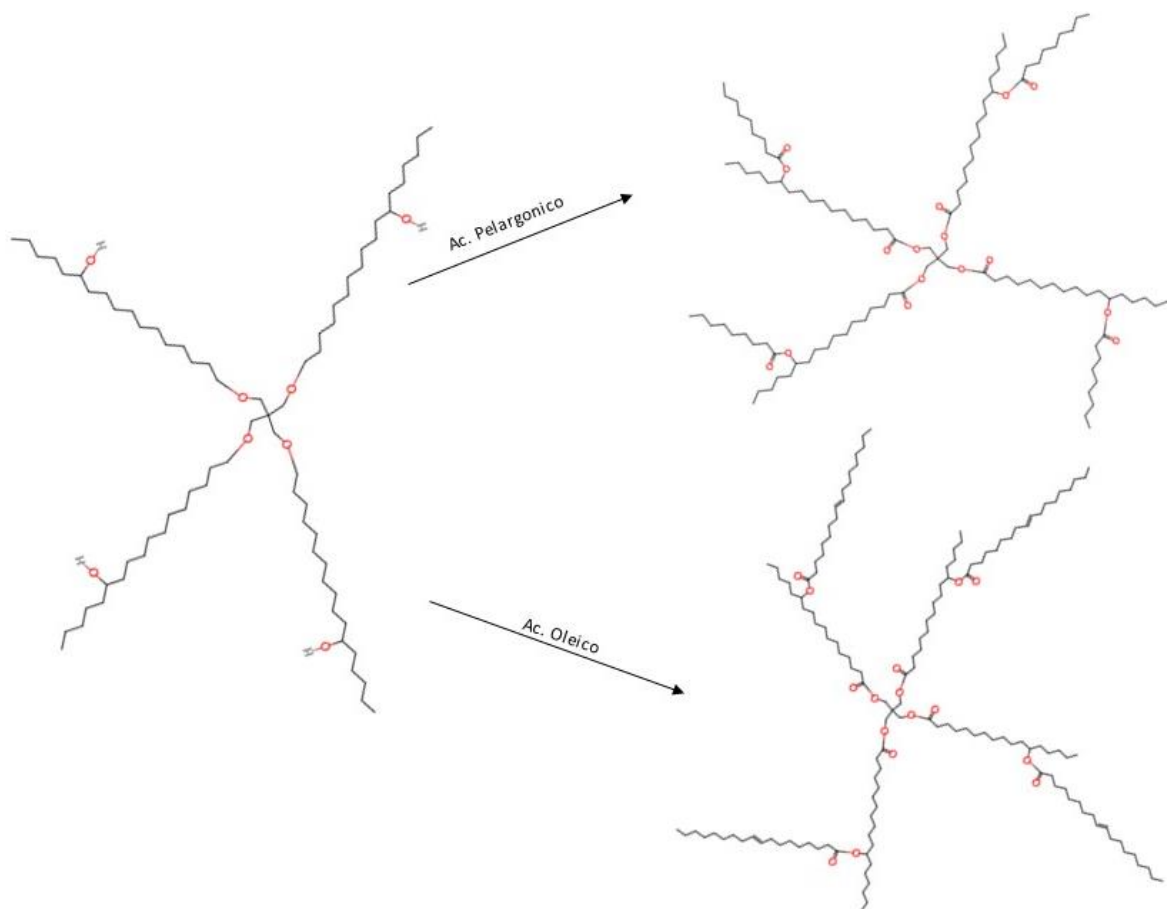
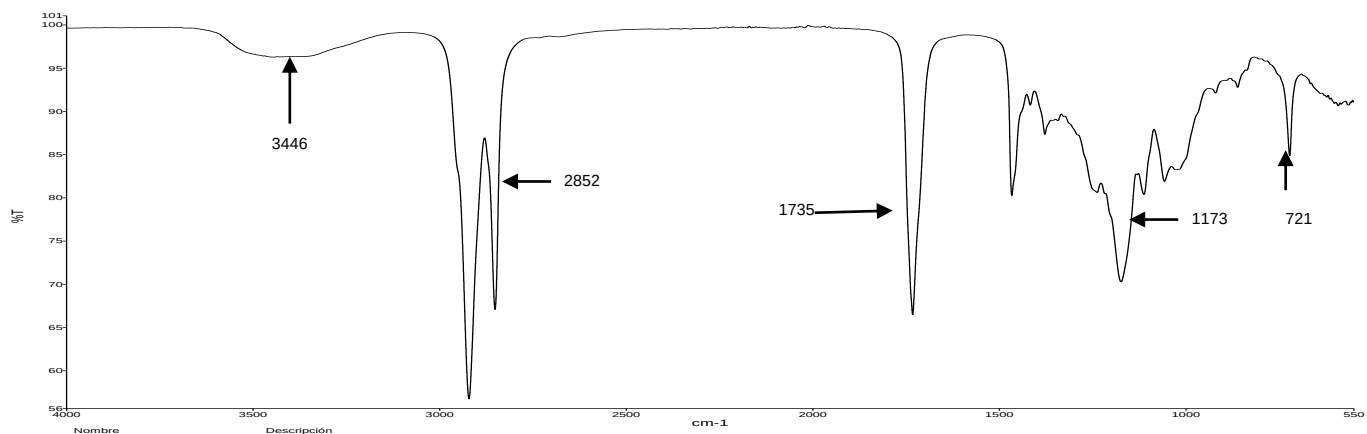


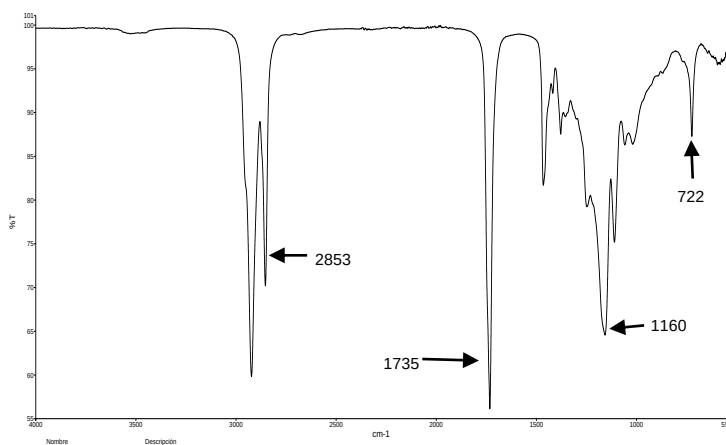
Imagen 4.15 - Estructura química de los esteres sintetizados a partir de PE-12

Al igual que en la reacción para la formación de los esteres complejos de PE-OL, se empleó el análisis de infrarrojo para determinar el final de la reacción. En el espectro correspondiente al PE-12 (Imagen 4.16 - a) se observa una onda ancha a 3446 cm^{-1} perteneciente al grupo hidroxilo que se atenúa en los espectros del PE-12-2NON y PE-12-2OL por la esterificación del grupo hidroxilo y un estiramiento de grupo carbonilo en forma delgada a 1735 cm^{-1} con un porcentaje menor de transmitancia.

a)



b)



c)

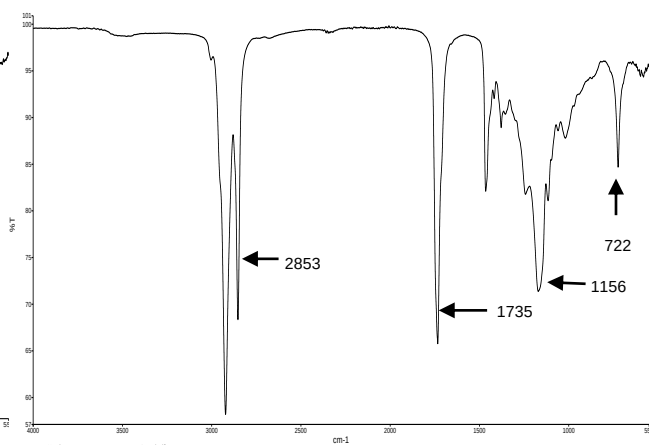


Imagen 4.16 – Espectros por FTIR con las longitudes de ondas señales, las de mayor relevancia de los compuestos a) PE-12, b) PE-12-2NONA y c) PE-12 -2 OL.

4.3.4 Pentaeritritol Ac. Ricinoleico

El ácido ricinoleico es un omega 9 ligeramente opaco que difiere del ácido oleico en la presencia de un hidroxilo en el carbono doceavo (Imagen 4.17). Éste grupo adicional provoca que la viscosidad del material sea de 100 cSt a 40°C y que durante la primera esterificación con Pentaeritritol la viscosidad llegara a alcanzar 705 cSt a 40°C.



Imagen 4.17 - Apariencia física del ricinoleato de pentaeritritol a 25 °C (PE-RIC).

La primera etapa de reacción se llevó a cabo en alrededor de 6 h bajo las mismas condiciones que las reacciones anteriormente descritas en el procedimiento de la sección 3.5.1 como esterificación simple. La estructura del Ricinoleato de Pentaeritritol se muestra en la imagen 4.18.

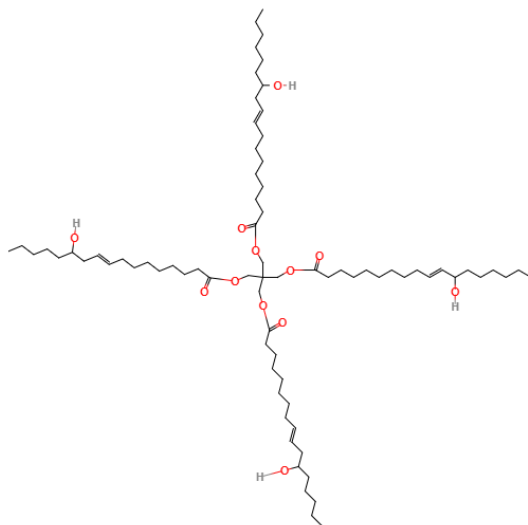


Imagen 4.18 – Estructura química del Ricinoleato de pentaeritritol (PE-RIC).

La formación de un éster complejo se desarrolló por tres rutas, siendo la más rápida y sencilla la esterificación por la ruta descrita en la sección 2.3.1, que parte de la epoxidación del grupo hidroxilo del pentaeritritol ricinoleato (Imagen 4.19), ya que solo involucra 4 ramificaciones y requiere de aproximadamente 24 h para la formación del producto. Las ramificaciones fueron efectuadas con ácido 12

hidroxiesteárico y la estructura del éster complejo producido se muestra en la imagen 4.20.

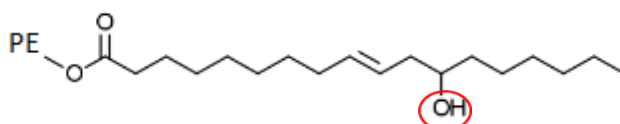


Imagen 4.19 - Ramificación por el grupo hidroxilo en PE-RIC.

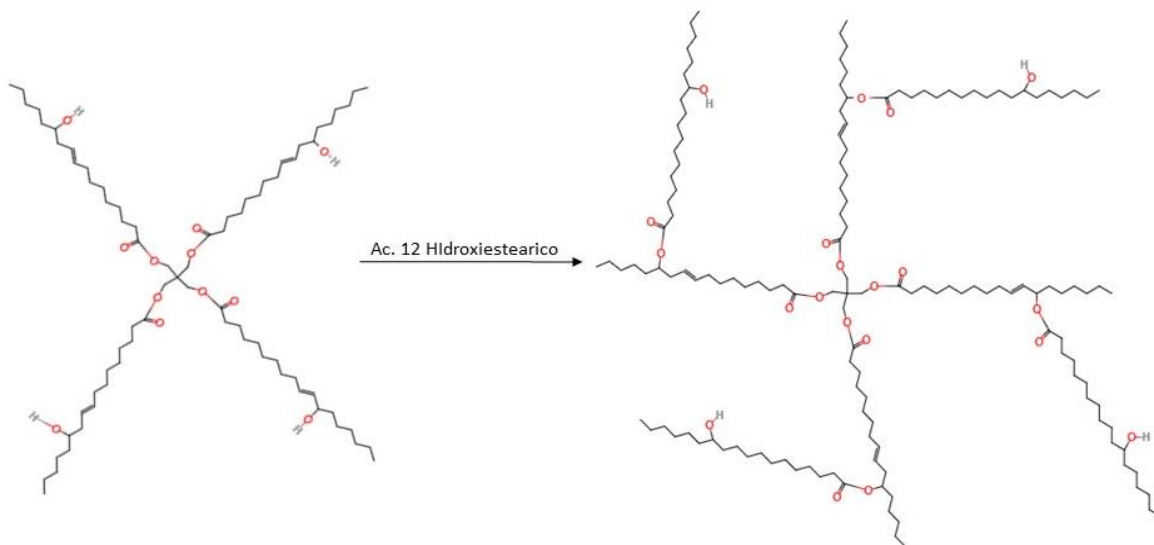


Imagen 4.20 - Síntesis a partir del hidroxilo libre, esterificado por ácido 12 hidroxiesteárico.

En la tabla 4.10 se presenta la estequiometría en gramos de ácido 12 hidroxiesteárico necesarios para reaccionar 4 moles de hidróxidos libres del ricinoleato de pentaeritritol para la formación del éster complejo.

Tabla 4.11 - Estequiometría por gramos de PE-RIC para reaccionar con ácido 12 hidroxiesteárico.

PE-RIC ramificación con	OH libres	1g de por gramo de Ac.
Ac. 12 hidroxiesteárico	4	0.955

Como segunda opción se opta por la ruta de epoxidación del doble enlace y la apertura del epóxido para la formación de un diol (Imagen 4.21) y finalmente se da inicio a la esterificación de los 12 grupos hidroxilos de la molécula.

La cuantificación de los hidroxilos presentes en a PE-RIC y al 9,10,12 trihidroxi ricinoleato de pentaeritritol se realizó mediante la valoración del índice de hidroxilos y los resultados se presentan en la tabla 4.11

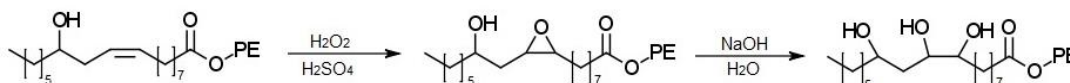


Imagen 4.21 – Síntesis de epoxidación con apertura del epóxido en forma de diol para el ricinoleato de pentaeritritol.

Tabal 4.12- Valor inicial y posterior a la síntesis de epoxidación con apertura del epóxido en forma de diol.

Molécula	Reacción posterior	Moles de OH libres	índice de Hidroxilos
PE-RIC	Ninguna	4	147.48
PE-RIC	Apertura del epóxido	12	388

En la tabla 4.12 se muestra la estequiometría en gramos necesaria para la esterificación de los doce moles de hidroxilos presentes en la molécula de PE-RIC-12- OH con ácido nonanoico que fue obtenido en base al procedimiento descrito en la sección 3.5.3.

Tabla 4.13 – Estequiometria por gramos de PE-RIC-3OH para esterificar los OH presentes con ácido nonanoico.

PE-RIC-3OH ramifica con	OH libre	1g de PE-RIC-3OH con
Ac. Nonanoico	12	1.845

Ambas reacciones de ramificación se llevaron a cabo hasta llegar a un índice de acidez menor a 5 mg KOH/g mismo que fue complementando con un análisis de infrarrojo. La imagen 4.22 presenta la estructura química antes y después de esterificar los hidróxidos presentes. Esta esterificación debido a un mayor impedimento estérico por la cercanía de sus grupos hidroxilos transcurre más

lentamente llegando a tomar hasta 32 h. Se esterificó con 12 moles de ácido nonanoico para producir el éster complejo.

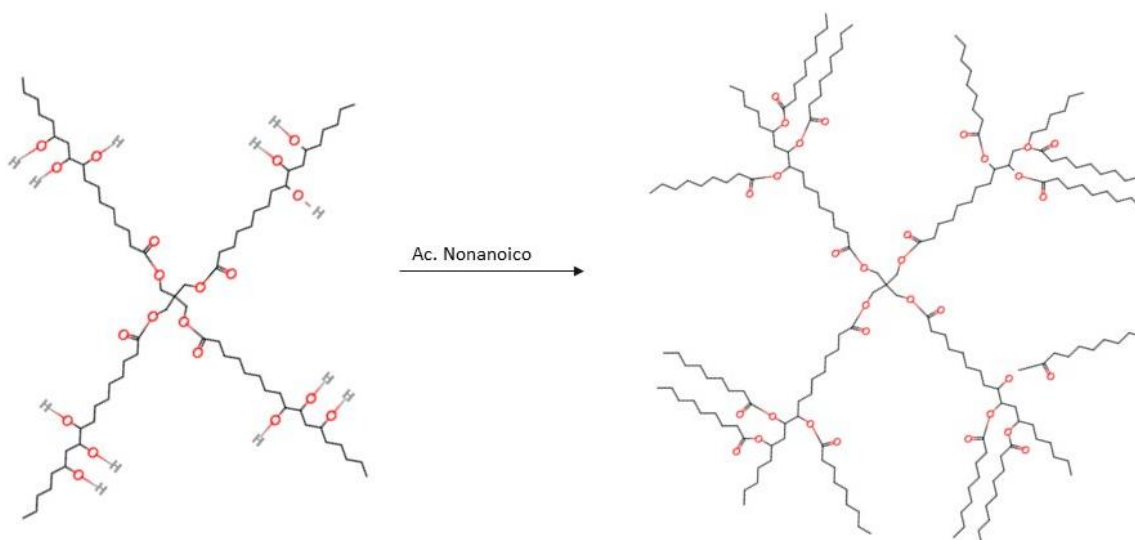


Imagen 4.22 – Estructura química del compuesto PE-RIC-12 OH que se sintetiza a partir de los hidroxilos con ácido nonanoico.

La imagen 4.2.3, muestra los espectros obtenidos a partir del Ricinoleato de pentaeritritol (4.2.3 a), el cual presenta el estiramiento del alqueno (3005 cm^{-1}) y del grupo hidroxilo (3444 cm^{-1}), donde es evidente la disminución del pico correspondiente a los hidroxilos (3444 cm^{-1}). En el caso del éster PE-RIC-3NON (4.2.3 b) además se observa una disminución en la transmitancia debida al incremento del número de carbonilos en la molécula (1734 cm^{-1}).

a)

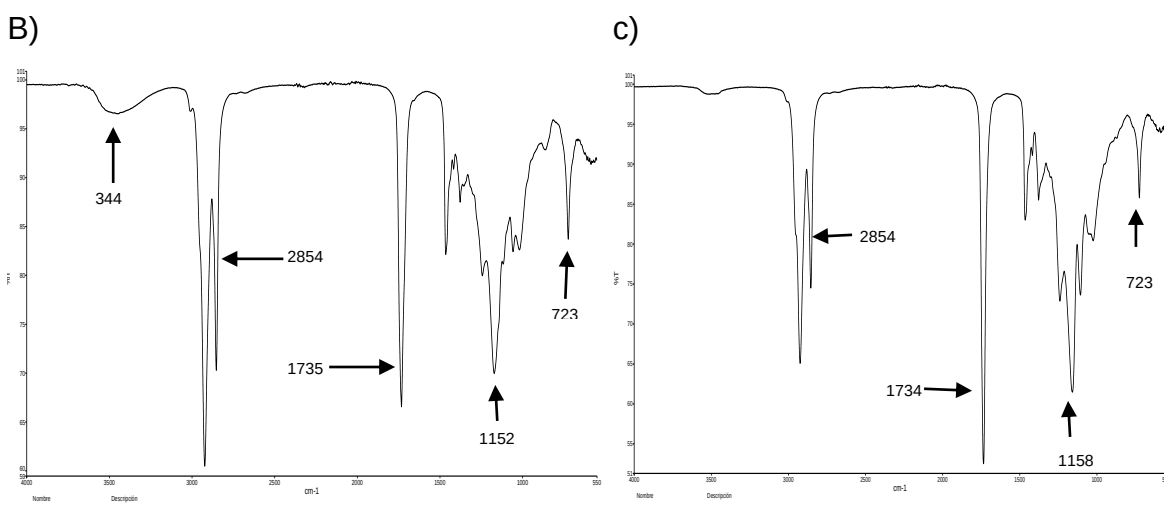
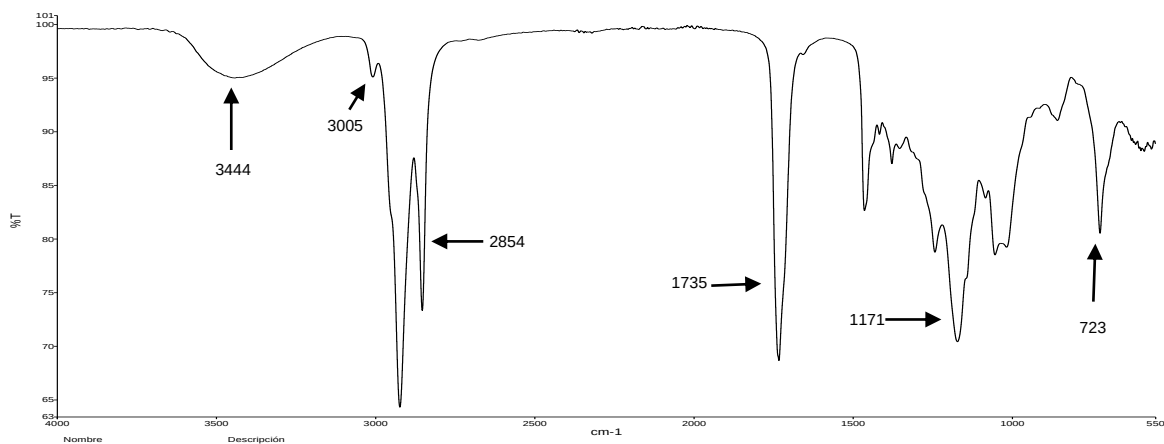


Imagen 4.23- Espectros por FTIR de esteres que parten del a)PE-RIC para ramificarse como b) PE-RIC-12 y c) PE-RIC-3 NON

4.4 Caracterización Reológica

4.4.1 Viscosidad Cinemática

La viscosidad es la resistencia que tiene un fluido a fluir, es una de las propiedades de mayor importancia en los aceites lubricantes que comúnmente se clasifican de acuerdo a su viscosidad cinemática a una temperatura determinada. En la imagen 4.24 se presentan las viscosidades cinemáticas a 40°C y 100 °C para todos los éteres sintetizados, en ella se observa que la viscosidad cinemática de 40°C del PE-OL es de 92.5 cSt con respecto a PE-RIC de 705.8 cSt aun y cuando

ambos son producto de una esterificación simple, la principal diferencia entre ambos compuestos es debida a que el PE-RIC en su estructura contiene hidroxilos libres que ayudan a un incremento de viscosidad por la formación de puentes de hidrogeno. En la síntesis simple del PE-12 debido a que es un sólido a temperatura ambiente por su cadena lineal saturada e hidroxilos libres no fue factible un análisis de viscosidad cinemática, en cambio en los productos obtenidos por ramificación de PE-12, al eliminar los hidroxilos y sustituirlos por esteres, ya no muestra intenciones de puentes de hidrogeno lo que produce una caída en la viscosidad cinemática del PE-12-4, NON y el PE-12-4 OL.

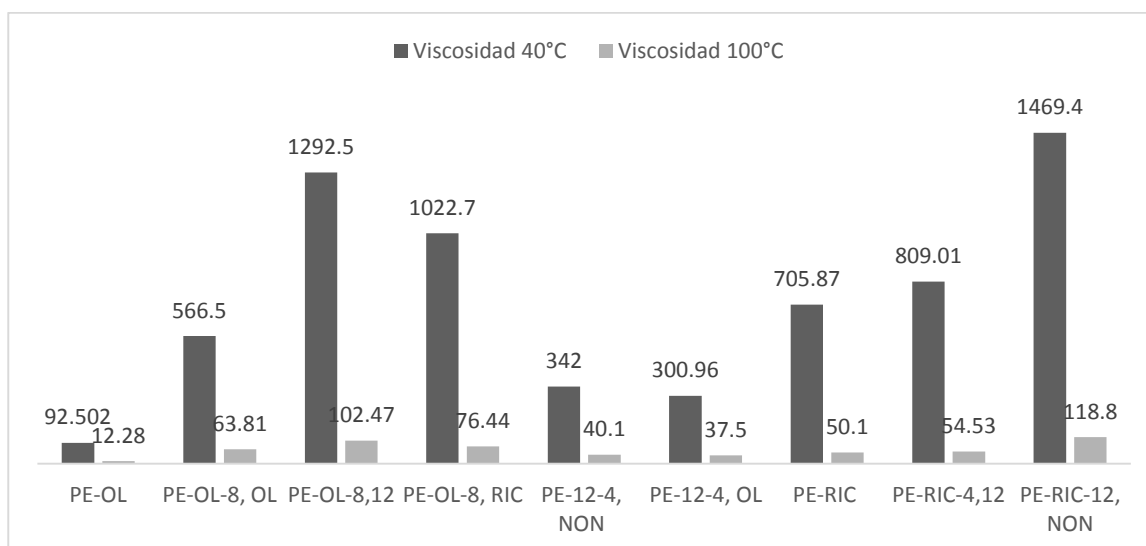


Imagen 4.24 - Viscosidad cinemática de los esteres sintetizados a 40°C y 100°C.

En muchos casos durante la esterificación y al obtener un producto, la viscosidad cinemática se ve afectada con el porcentaje de ácido carboxílicos libres, a mayor presencia de ácidos la viscosidad disminuye. El PE-RIC-12, NON muestra una viscosidad mayor al resto de todos los esteres desarrollados y una menor acides.

El índice de viscosidad es una propiedad muy utilizada en el campo de la lubricación que indica la estabilidad térmica del lubricante y se calcula a partir de las viscosidades obtenidas a 40 y 100°C bajo la norma ASTM D2270. Un índice de

viscosidad más alto indica una menor disminución en la viscosidad cinemática al aumentar la temperatura de un lubricante.

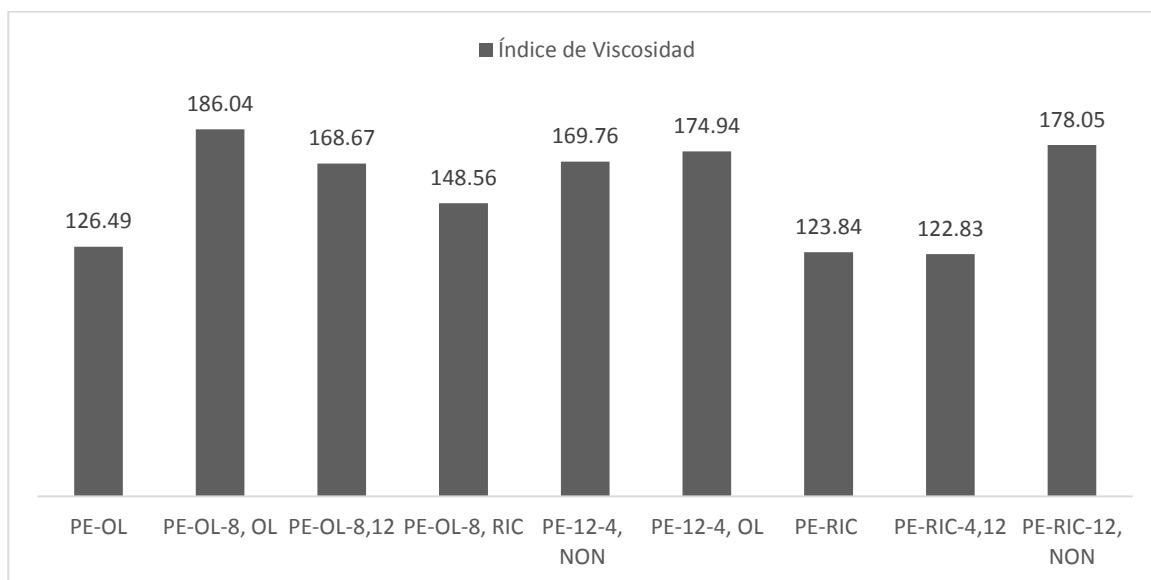


Imagen 4.25 – Índice de viscosidad de los esteres sintetizados

Todos los compuestos sintetizados presentan un índice de viscosidad superior a los aceites derivados del petróleo. Los aceites a base de petróleo tienen un I.V. inferior a 120, en tanto los aceites sintéticos superior a 120.

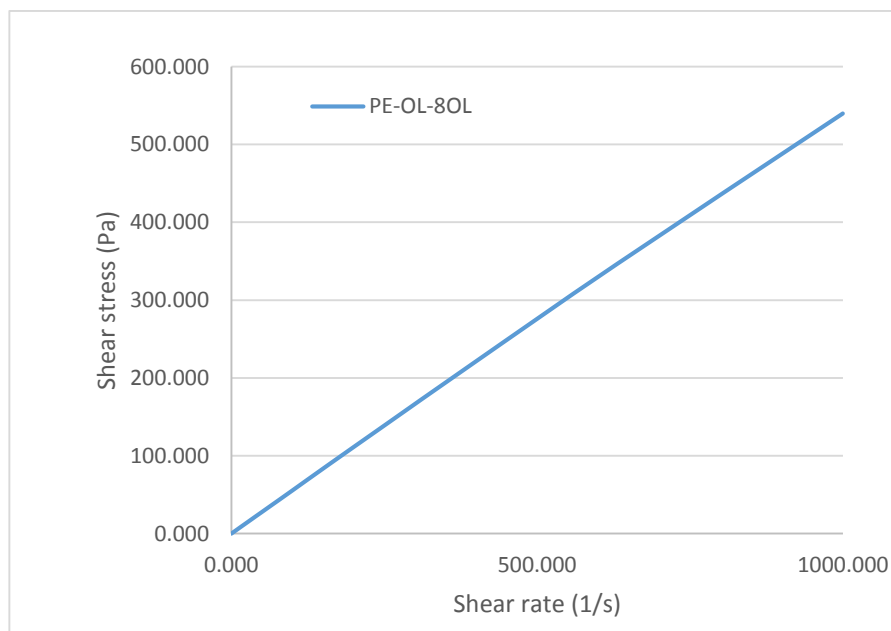
Los mayores I.V. de los esteres complejos desarrollados se obtuvieron en el PE-OL-8 OL con 186.04 y PE-RIC-12NON con 178.5.

Los compuestos como PE-RIC Y PE-RIC-4,12 muestran el peor índice de todos los sintetizados, debido que al aumentar la temperatura desaparece la interacción entre los puentes de hidrogeno.

4.4.2 Reología

Un fluido en reología se entiende como el material que se deforma continuamente cuando se sujeta a una fuerza. En este trabajo se determinó la viscosidad de los esteres sintetizados con una rampa de razón de corte de 0.1s^{-1} a 1000s^{-1} en las temperaturas de 40°C y 100°C .

Los fluidos desarrollados a partir de pentaeritritol mostraron un comportamiento Newtoniano, por su curva de shear rate contra shear stress donde forman una línea recta interceptando en cero y con un valor de la pendiente constante como se aprecia en la gráfica 4.2 del éster PE-OL-8OL, las demás se encuentran en anexos. La mayoría de los aceites lubricantes tienden a presentar este comportamiento Newtoniano.



Grafica 4.2 - Comportamiento Newtoniano de PE-OL-8 OL

En los esteres a partir de oleato de pentaeritritol también muestran con un comportamiento aproximadamente newtoniano a 40°C a bajas razones de corte y la viscosidad baja a nivel que el corte aumenta, sin embargo a 100°C se observa

que la viscosidad de los compuestos PE-OL-8 12 y PE-OL-8 RIC disminuye conforme aumenta la razón de corte y posteriormente su viscosidad se mantiene constante. Esta disminución de su viscosidad es provocada por la pérdida de su interacción entre sus puentes hidroxilos en temperaturas mayores a 40°C.

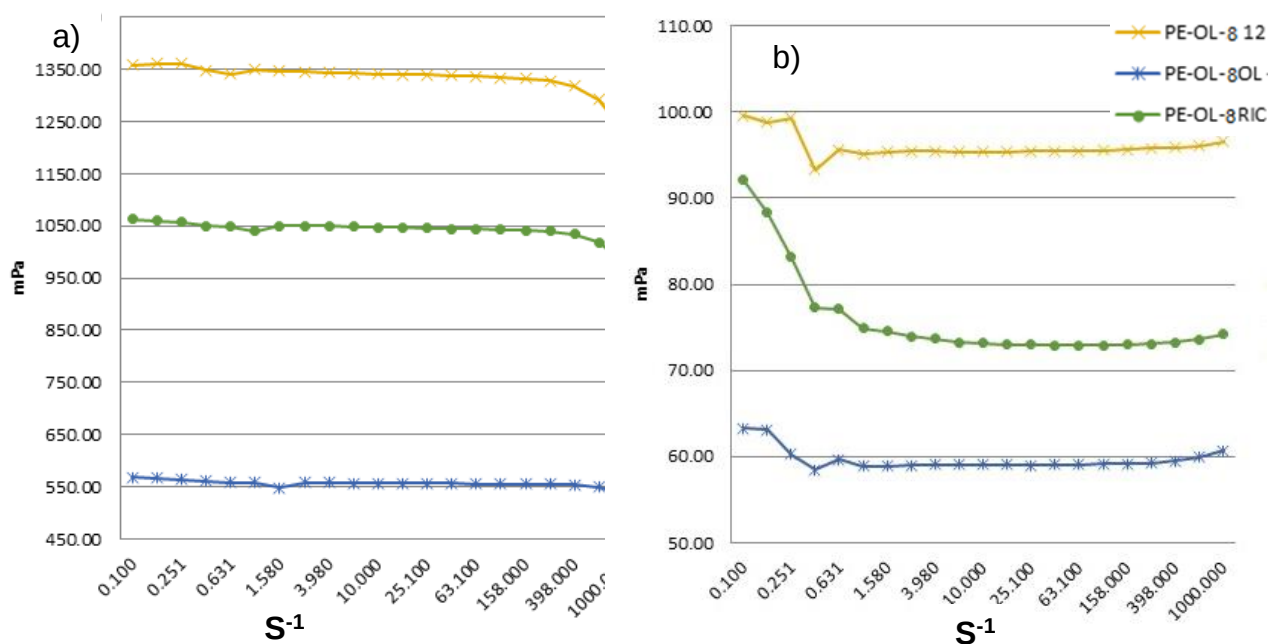


Imagen 4.26 – Curvas de viscosidad / Shear Rate a) 40° y b) 100°C de esteres a partir de PE- OL.

Los esteres derivados del PE-12 presentan un comportamiento no newtoniano (4.2.7). Algunos factores que afectan la estabilidad de los fluidos, como es el caso de PE-12-4 NON y PE-12-4OL, al someterse a cizallamiento es la disminución del orden en la estructura con lo cual disminuye su viscosidad, esto provoca que no obedezca una relación lineal entre el estrés aplicado y el flujo.

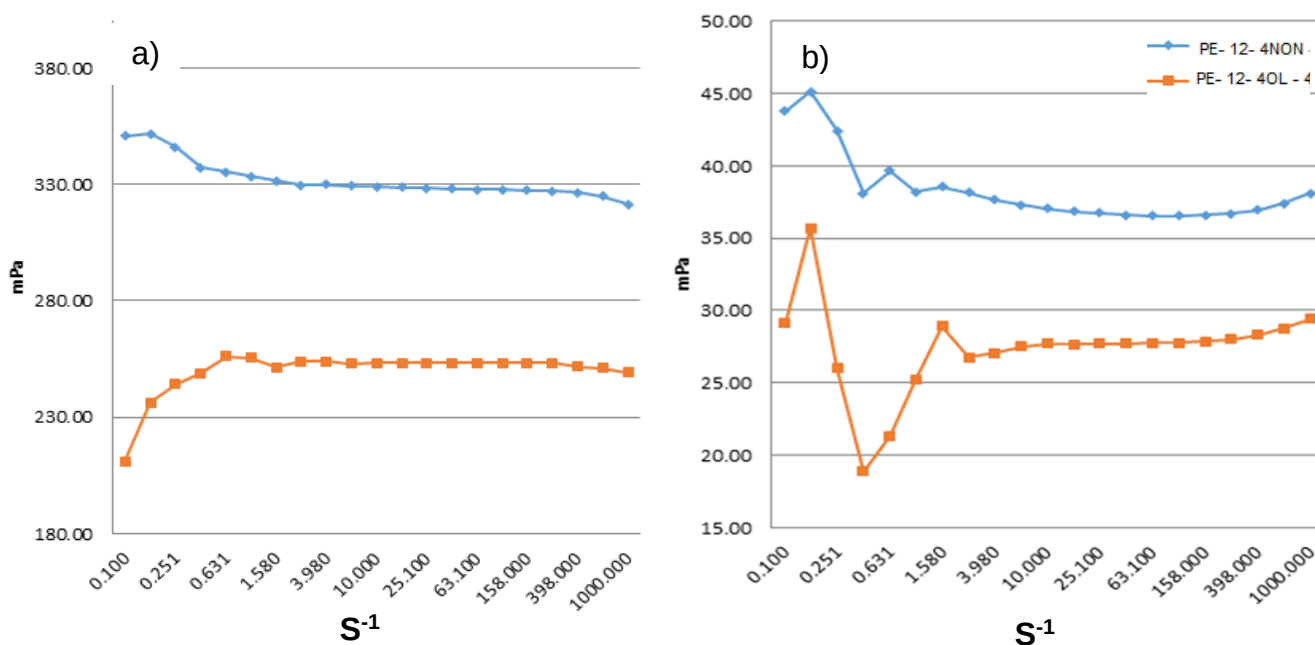


Imagen 4.27 - Curvas de viscosidad / Shear Rate a) 40° y b) 100°C de esterres a partir de PE-12.

En la imagen 4.28 se encuentran las curvas de viscosidad de los esterres que partieron de ricinoleato de pentaeritritol. El PE-RIC y PE-RIC- 4 12, a 40°C muestran un comportamiento de disminuci3n lineal de la viscosidad, al aplicar estr3s; este comportamiento corresponde a un fluido pseudoplastico y es provocado por la intenci3n intermolecular ya que al aplicar una velocidad de cizallamiento provoca que se alineen entre ellas en sentido del corte. A pesar de ello a las tres viscosidades a 100°C presentan una regi3n de disminuci3n de la viscosidad al ir aumentando la velocidad de corte y posterior alcanza su estabilidad. Esto es estimulado por las mol3culas que se estorban entre si y al alinearse en direcci3n del flujo la viscosidad decae.

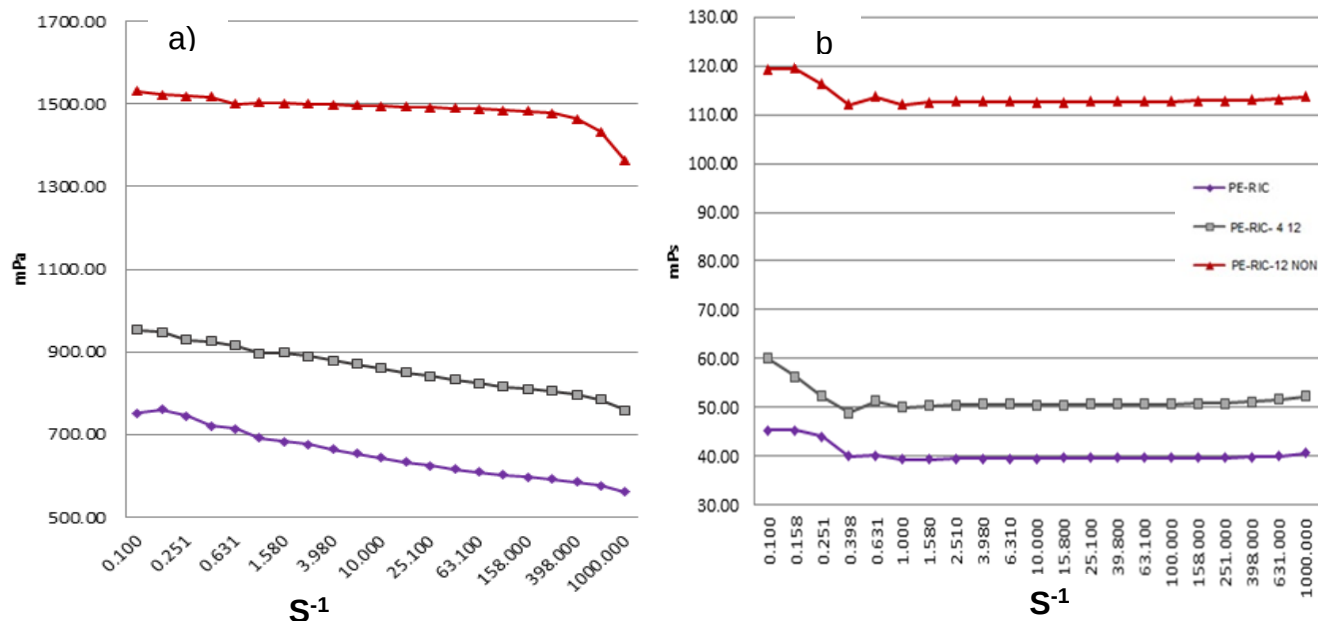


Imagen 4.28 – Curvas de viscosidad / Shear Rate a) 40° y b) 100°C de esteres a partir de PE-RIC.

4.4.3 Tribología

Con el fin de contar con una amplia caracterización sobre el desempeño de un lubricante, se efectuaron pruebas tribológicas para medir el coeficiente de fricción.

El Coeficiente de fricción se define como la relación entre una fuerza normal y la fuerza necesaria para desplazar un objeto a una velocidad uniforme y está relacionada con la velocidad de desplazamiento.

Para esta prueba se empleó un par mecánico de contacto pin on disk de acero inoxidable que se encontraba sumergido en el éster a evaluar tal como se muestra en la imagen 4.29. La carga empleada fue de 30 N, a una frecuencia de 2 Hz con una duración de 55 minutos o hasta hacer un recorrido de 3 m, realizando 3 repeticiones de cada éster. La huella dejada por el análisis se analizó en la superficie de la placa con un perfilómetro tomando 8 lecturas por huella.

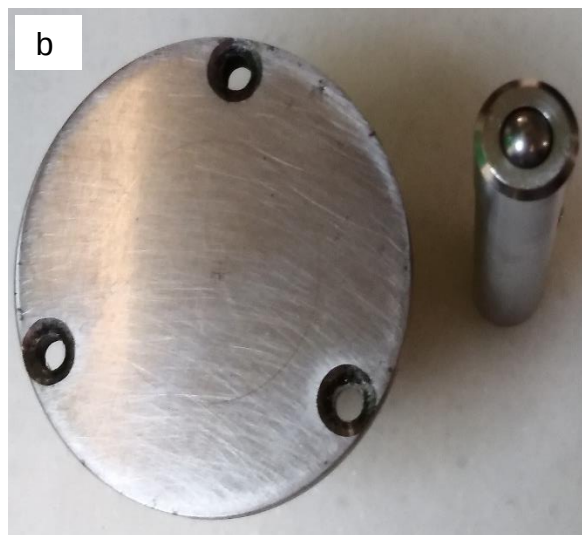
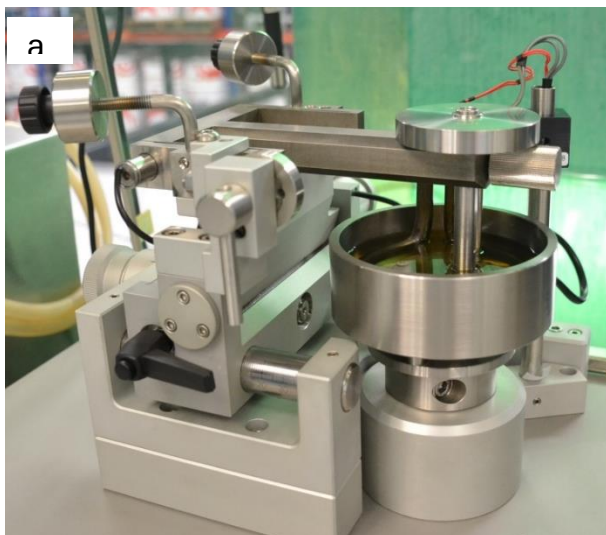


Imagen 4.29 – Metodo de de implementacion a) brazo del tribometro que sostiene el pin con la pesa de 30N y b) placa que muestra el desgaste provocado por la prueba.

La Imagen 4.30 se muestra la evolución del coeficiente de fricción durante el experimento del éster de PE-OL-8OL. Al inicio del experimento el coeficiente de fricción es elevado debido a la deformación de las asperezas en el contacto entre la bola y el disco. A medida que estas asperezas disminuyen, se consigue un coeficiente de fricción constante.

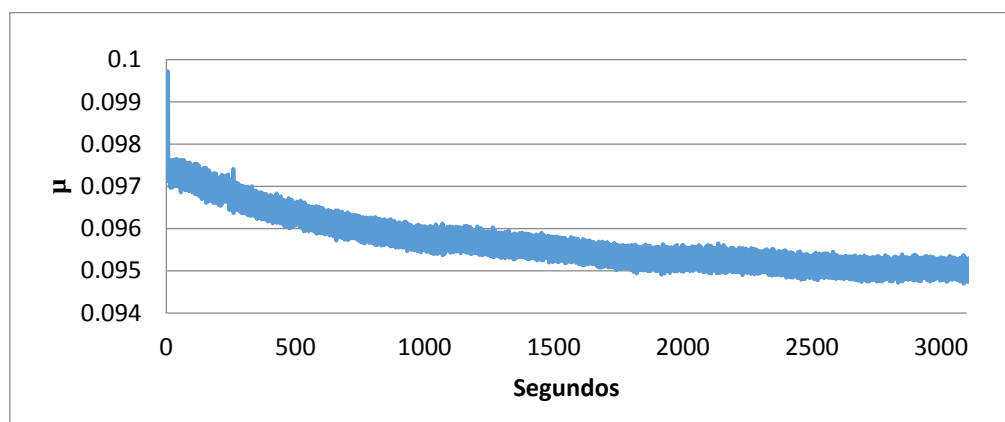


Imagen 4.30 - curva del coeficiente de fricción correspondiente a PE-OL-8 OL.

En la imagen 4.31 se presenta el coeficiente de fricción promedio de los ésteres sintetizados. Como es posible observar en ella, los compuestos que en su estructura contienen cadenas lineales derivadas del ácido 12 hidroxiesteraico (PE

RIC 12 NON, PE 12 4 NON y PE OL 8 12) muestran coeficientes de fricción más elevados con respecto al resto.

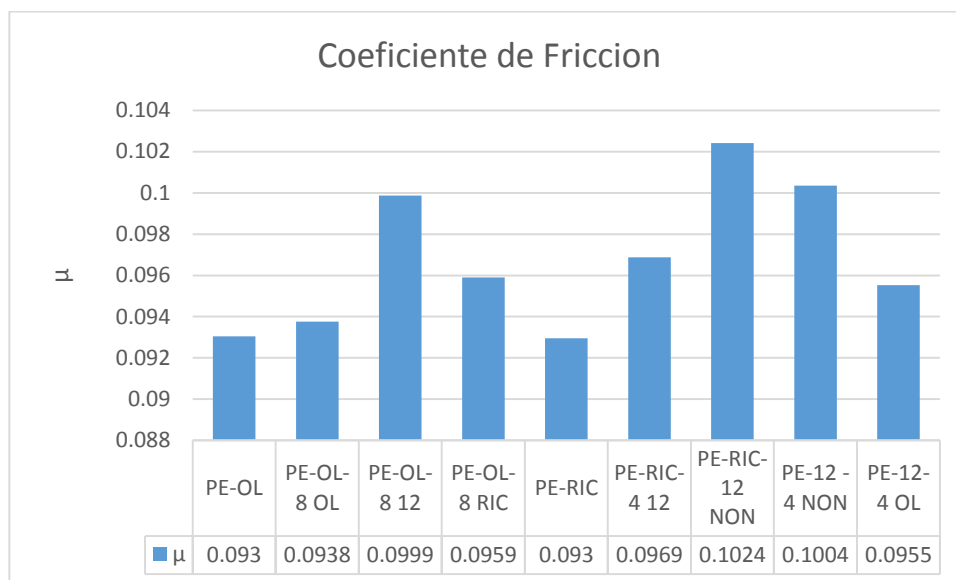


Imagen 4.31 – Coeficientes de fricción de todos los esteres desarrollados.

El área del desgaste en la placa y la bola por el contacto entre la placa y bola se muestran en las gráficas de las imágenes 4.32 y 4.33. Como se aprecia, el PE-OL es el material que muestra una mayor área desgastada en tanto que los derivados de PE-RIC-12 presentan una menor área de desgaste debido a la generación de una película lubricante que es más persistente y viscosa que la del PE-OL.

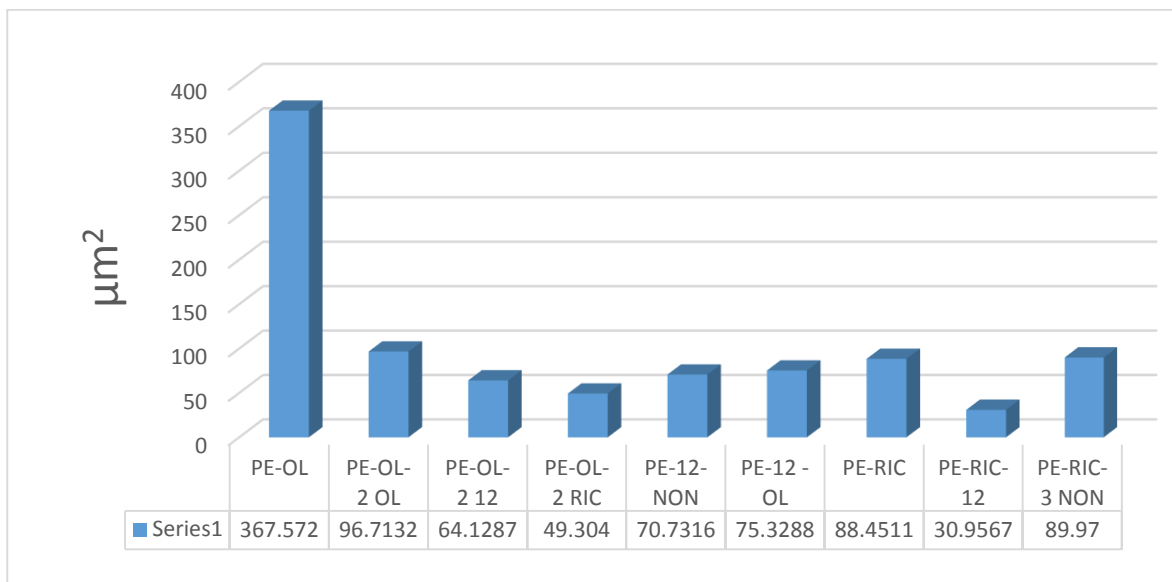


Imagen 4.32- Profundidad de desgaste de la huella en placa.

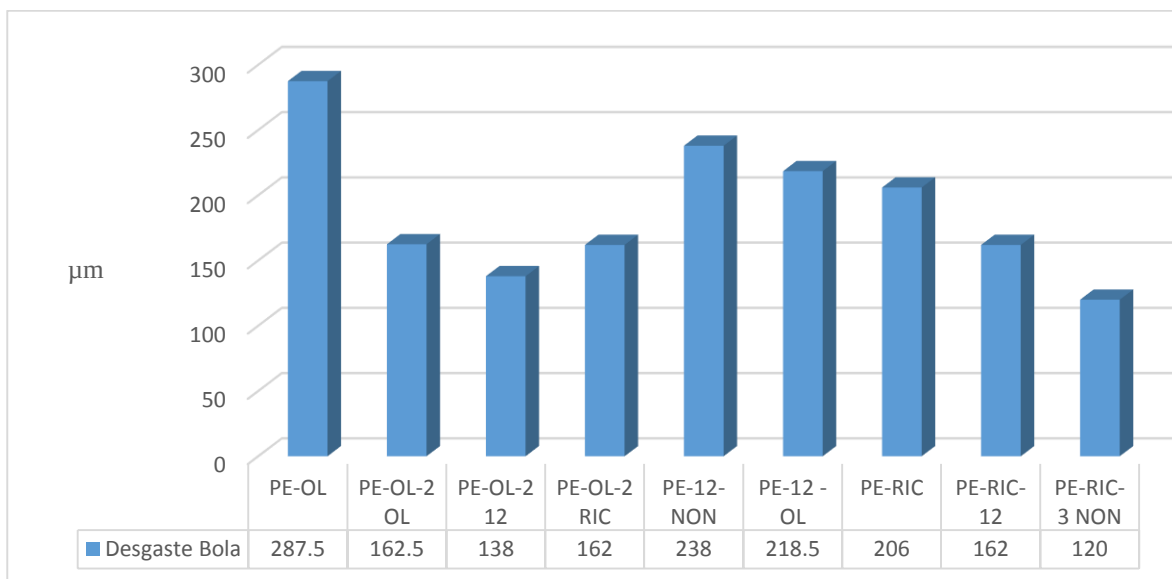


Imagen 4.33– Profundidad de desgaste en la huella en bola.

4.4.3 Calorimetría

En la caracterización de esteres complejos, la termogravimetría juega un papel relevante ya que denota la estabilidad térmica de un material mediante la pérdida de masa en función de la temperatura y la cantidad de residuos después del proceso y ambas son cantidades importantes en la aplicación a un proceso industrial.

Los termogramas de cada uno de los esteres complejos se muestran en anexos como la imagen 4.34. Estos termogramas fueron obtenidos mediante una rampa de temperatura entre 25 a 500°C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min bajo una atmósfera inerte de nitrógeno. Los termogramas muestran la temperatura a la cual comienza la evaporación (onset) y el porcentaje de masa remanente al término del análisis.

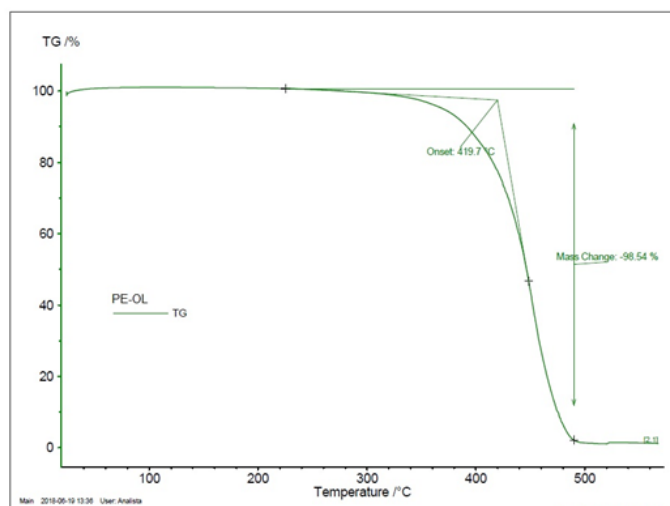


Imagen 4.34 – Termograma de PE-OL con onset y porcentaje de pérdida de masa.

Todos los esteres tuvieron onsets por encima de los 330°C sin embargo el que presenta el onset más elevado fue el PE-OL con 419.7°C y los más bajos fueron el PE-OL-8 12 y el PE-12-4-NON con 339.7 y 339.9°C respectivamente, como se muestra en la imagen 3.35.

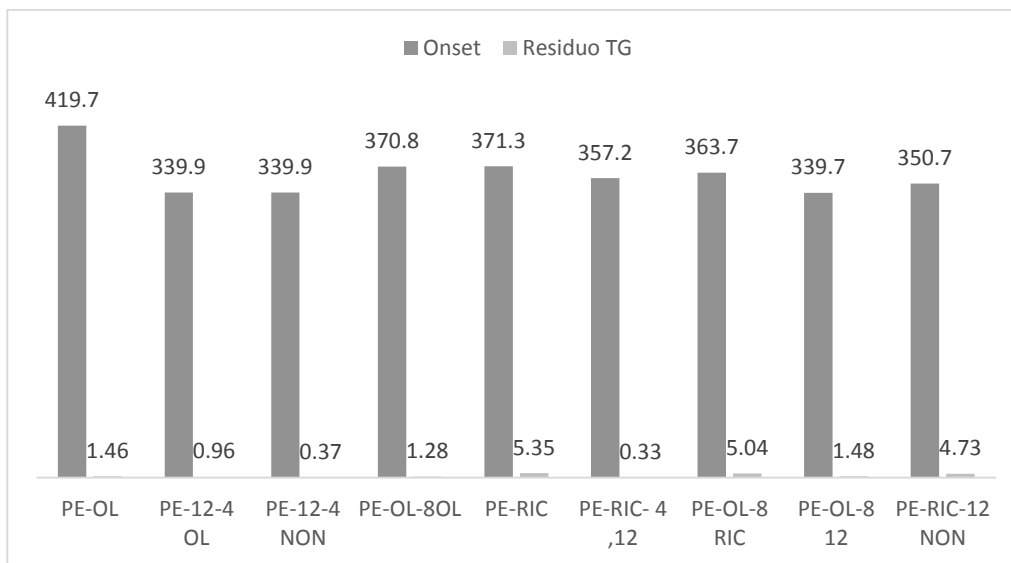


Imagen 4.35 - Onset de los esteres sintetizados, a una temperatura de 25 a 500°C y el residuo de muestra después del proceso.

La pérdida de masa en la gran mayoría de los casos supero el 98% salvo en el PE-RIC, el PE-OL-8-RIC y el PE-RIC-12 NON con residuos de 5.35, 5.04 y 4.73 respectivamente.

CAPITULO 5

CONCLUSIONES

5.1 Síntesis

Se implementó el uso de catalizadores inorgánicos que no interfieren con el producto, evitando un paso adicional de neutralización y filtrado o decantación del catalizador debido a la naturaleza de los catalizadores más comunes que son ácidos o alcalinos.

En la ejecución de este trabajo, se desarrollaron tres vías de síntesis para la obtención de esteres complejos, con tres rutas: síntesis de esterificación y ramificación en el doble enlace, síntesis por esterificación de hidroxilos libre y la síntesis a partir de un ácido graso insaturado por epoxidación. La ruta con menores pasos fue la esterificación solo de grupos hidroxilos libres, la cual permite evitar la síntesis de epoxidación y la apertura del mismo.

Una de las principales condiciones en la síntesis de esteres deben presentar un índice de acidez casi nulo, ya que la presencia de ácidos grasos libres afecta las propiedades físicas como la viscosidad, el índice de viscosidad y la corrosión. El uso de métodos analíticos como la espectroscopia de infrarrojo, permite conocer rápida y eficientemente el seguimiento de la reacción, además ayuda a identificar la etapa y el comportamiento de la reacción.

Se obtuvo una familia de esteres de pentaeritritol con ácidos grasos de 18 carbonos como esterificación simple, ramificados con ácidos grasos que van de 9 a 18 carbonos, por medio de la ramificación de hidroxilos libres o por la conversión de la insaturación en diol.

Los esteres producidos bajo una atmosfera de nitrógeno o vacío, muestran un aspecto cristalino amarillento y una velocidad de reacción mayor por el desplazamiento de vapores que aquellos que se obtienen en a presión atmosférica.

Esta nueva estrategia sintética, presenta por primera vez una importante mejora para la fabricación de esteres con propiedades lubricantes altamente eficientes, ya que el eliminar los pasos de síntesis aumenta el rendimiento y eficiencia de la reacción.

5.2 Caracterización

La viscosidad de un éster complejo se ve influenciada por el número de esterificaciones presentes en la molécula. El PE-OL fue el compuesto sintetizado que presenta la menor viscosidad además de tener el menor peso molecular y contar con 4 esterificaciones. En forma opuesta el PE-RIC-12NON fue el compuesto con la mayor viscosidad, en su estructura cuenta con 16 esterificaciones y es además el compuesto con el mayor peso molecular.

Los esteres desarrollados mostraron ser capaces de generar coeficientes de fricción similares entre sí aun en cargas de 30N. El PE-OL fue el éster con mayor desgaste tanto en la bola como en la placa debido principalmente a su baja viscosidad.

Todos los esteres sintetizados muestran un comportamiento Newtoniano a 40°C. Sin embargo, los esteres que en su estructura presentan hidroxilos libres, cuentan con un comportamiento pseudo plástico que afecta la caída de viscosidad a medida que se incrementa la velocidad de cizalla. De igual manera la viscosidad cinemática a 40°C en esos mismos compuestos en comparación a compuestos de peso molecular similares saturados. Sin embargo los índices de viscosidad de los esteres con hidroxilos libres, resultaron ser los más bajos.

Tabla 5.1 –Resultados de análisis más relevantes de esteres desarrollado

Nombre	Esterificaciones por molecula	Insaturaciones	P.M	Viscosidad 40°C	Viscosidad 100°C	Índice de Viscosidad	μ	Onset	Residuo TG
PE-OL	4	4	1192.2	92.502	12.28	126.49	0.09305	419.7	1.46
PE-OL- 8OL	12	4	3009.7	566.5	63.81	186.04	0.09375	370.8	1.28
PE-OL-8 12	12	0	3576.15	1292.5	102.47	168.67	0.09987	339.7	1.48
PE-OL-8 RIC	12	4	3571.83	1022.7	76.44	148.56	0.09589	363.7	5.04
PE-12-4 NON	8	0	2051.39	342	40.1	169.76	0.10036	339.9	0.37
PE-12-4 OL	8	4	2323.87	300.96	37.5	174.94	0.09552	339.9	0.96
PE-RIC	4	4	1258	705.87	50.1	123.84	0.09295	371.3	5.35
PE-RIC- 4 ,12	8	4	2382	809.01	54.53	122.83	0.09688	357.2	0.33
PE-RIC- 12 NON	16	0	4698	1469.4	118.8	178.05	0.10242	350.7	4.73

Bibliografía

- Booser, E. R., American Society of Lubrication Engineers., & Society of Tribologists and Lubrication Engineers. (1983). *CRC handbook of lubrication : theory and practice of tribology*. CRC Press. Retrieved from <https://www.crcpress.com/CRC-Handbook-of-Lubrication-Theory-and-Practice-of-Tribology-Volume-II/Bruce/p/book/9780849339028>
- Bowden, F. P., & Tabor, D. (2001). *The friction and lubrication of solids*. Clarendon Press. Retrieved from https://books.google.com.mx/books/about/The_Friction_and_Lubrication_of_Solids.html?id=OQ7FCKNixK0C&redir_esc=y
- Bremmer, B., & Plonsker, L. (2008). Bio-based lubricants: a market opportunity study update. *Omni Tech International, LTD. Prepared for the United Soybean Board*.
- Charles, J. P. (1981). The Aldrich library of infrared spectra. *Edition III*, 644.
- Colomer, A. G. (2011). *Diseño, selección y producción de nuevos biolubricantes*. Universitat Ramon Llull.
- Esters In Synthetic Lubricants. (n.d.). Retrieved April 26, 2015, from <http://www.bobistheoilguy.com/esters-in-synthetic-lubricants/>
- Fong, M. N. F., & Salimon, J. (2012). Epoxidation of palm kernel oil fatty acids. *Journal of Science and Technology*, 4(2)
- F.P. Bowden and D. Tabor. (1963). *The Friction and Lubrication of Solids I* (Oxford: Physics and Chemistry of Solid Cavendish Laboratory, Cambridge.
- Gamage, P. K., O'Brien, M., & Karunanayake, L. (2009). Epoxidation of some vegetable oils and their hydrolysed products with peroxyformic acid - Optimised to industrial scale. *Journal of the National Science Foundation of Sri Lanka*, 37(4), 229–240. <https://doi.org/10.4038/jnsfsr.v37i4.1469>
- Hill, K. (2000). Fats and oils as oleochemical raw materials. *Pure and Applied Chemistry*, 72(7), 1255–1264. <https://doi.org/10.1351/pac200072071255>
- Housel T. (2014, March). Synthetic Esters: Engineered to Perform. Retrieved April 25, 2015, from <http://www.machinerylubrication.com/Read/29703/synthetic-esters->

perform

- Kenneth M. Doll, *,†, Brajendra K. Sharma, †,‡ and, & Erhan†, S. Z. (2007). Synthesis of Branched Methyl Hydroxy Stearates Including an Éster from Bio-Based Levulinic Acid. <https://doi.org/10.1021/IE070127Y>
- Kleinová, A., Fodran, P., Brnčalová, L., & Cvengroš, J. (2008). Substituted esters of stearic acid as potential lubricants. *Biomass and Bioenergy*, 32(4), 366–371. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2007.09.015>
- Kopyshev, M. V., Khasin, A. V., Minyukova, T. P., Khassin, A. A., & Yurieva, T. M. (2016). Esterification of pentaerythritol by carboxylic acids. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 117(2), 417–427. <https://doi.org/10.1007/s11144-015-0964-7>
- Lafargue Pérez, F., Salazar Avila, O., Díaz Velázquez, M., Leiva Aguilar, I., & Sánchez Hechavarría, J. (2015). *Tecnología Química. Tecnología Química* (Vol. 35). [publisher not identified]. Retrieved from http://scielo.sld.cu/scielo.php?pid=S2224-61852015000300009&script=sci_arttext&tlng=en
- Lansdown, A. R. (1982). *Lubrication, a practical guide to lubricant selection*. Pergamon Press.
- Macosko, C. W. (1994). *Rheology: principles, measurements, and applications*. Wiley-vch.
- Marsh, K. N., & Kandil, M. (2002). Review of thermodynamic properties of refrigerants + lubricant oils. *Fluid Phase Equilibria*, 199(1–2), 319–334.
- McMurry, J., Rodríguez Pedroza, M. del C., Trujillo Chávez, G., & Lanto Arriola, M. A. (2012). *Química orgánica*. Cengage Learning. Retrieved from https://books.google.com.mx/books/about/Quimica_Orgánica.html?id=OVqalwEACAAJ&redir_esc=y
- Meshram, P. D., Puri, R. G., & Patil, H. V. (2011). Epoxidation of wild safflower (Carthamus oxyacantha) Oil with peroxy acid in presence of strongly acidic cation exchange resin IR-122 asCatalyst”. *Int J Chem Tech Res*, 3(3), 1152–1163.
- Newkirk, A. E. (1960). Thermogravimetric measurements. *Analytical Chemistry*, 32(12), 1558–1563.
- Niu, S., Zhou, Y., Yu, H., Lu, C., & Han, K. (2017). Investigation on thermal degradation

properties of oleic acid and its methyl and ethyl esters through TG-FTIR. *Energy Conversion and Management*, 149, 495–504.

<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.07.053>

Parajó, J. J., Villanueva, M., Otero, I., Fernández, J., & Salgado, J. (2018). Thermal stability of aprotic ionic liquids as potential lubricants. Comparison with synthetic oil bases. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 116, 185–196.

<https://doi.org/10.1016/j.jct.2017.09.010>

Pensado, A. S., Comunas, M. J. P., Lugo, L., & Fernández, J. (2006). High-pressure characterization of dynamic viscosity and derived properties for squalane and two pentaerythritol éster lubricants: pentaerythritol tetra-2-ethylhexanoate and pentaerythritol tetranonanoate. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45(7), 2394–2404.

Poonjarernsilp, C., Sano, N., & Tamon, H. (2015). Simultaneous esterification and transesterification for biodiesel synthesis by a catalyst consisting of sulfonated single-walled carbon nanohorn dispersed with Fe/Fe₂O₃ nanoparticles. *Applied Catalysis A: General*, 497, 145–152.

Rudnick, L. R. (2003). *Lubricant additives : chemistry and applications*. M. Dekker.

Rudnick, L. R. (2013). *Synthetics, mineral oils, and bio-based lubricants : chemistry and technology*. CRC Press.

Stawicka, K., Trejda, M., & Ziolk, M. (2013). The production of biofuels additives on sulphonated MCF materials modified with Nb and Ta—Towards efficient solid catalysts of esterification. *Applied Catalysis A: General*, 467, 325–334.

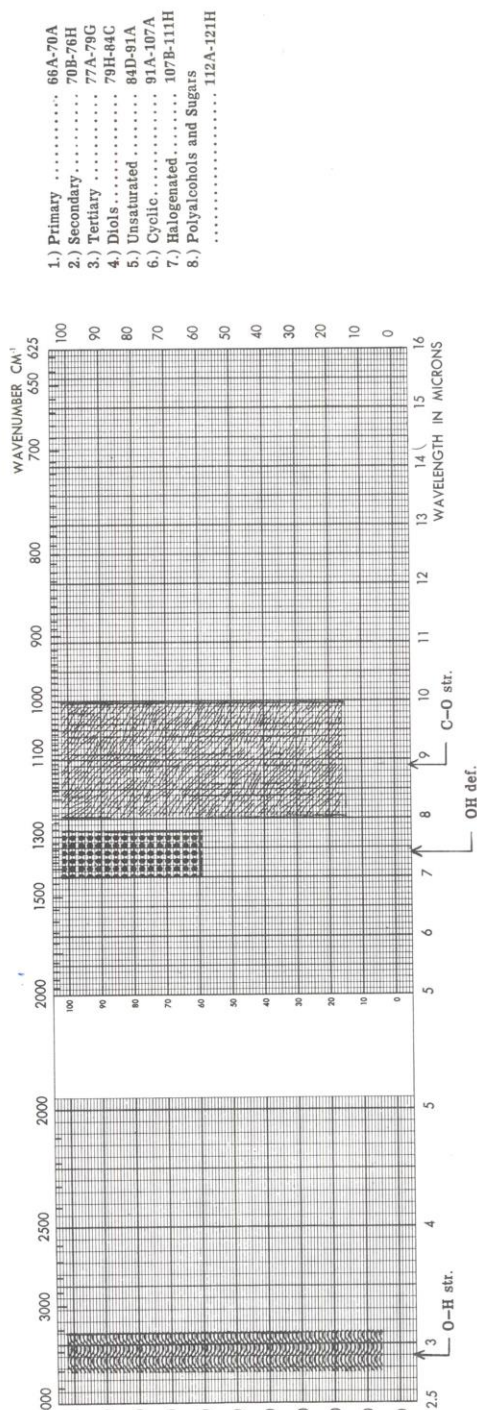
<https://doi.org/10.1016/J.APCATA.2013.07.036>

Anexos

1. Tablas de infrarrojo

65

NON-AROMATIC ALCOHOLS



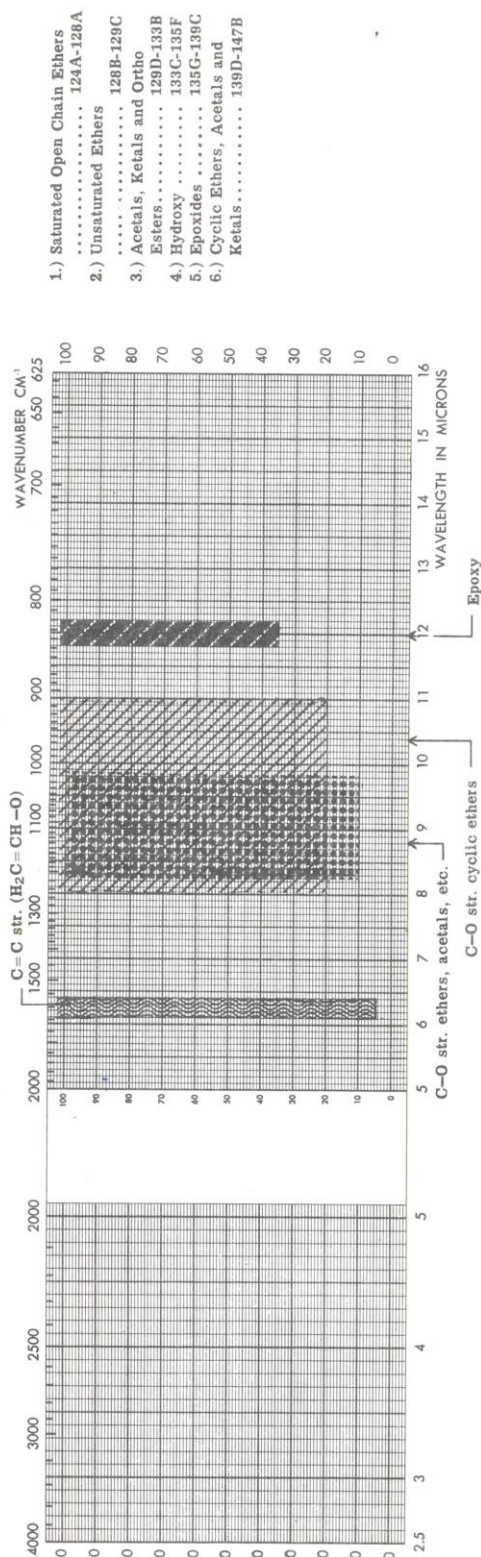
The stretch vibrations of the oxygen-hydrogen and the carbon-oxygen bonds are responsible for the characteristic absorptions in this section. The first vibration causes strong absorption close to 3μ (3335 cm^{-1}). As can be seen from practically every example, the shape, intensity and position of the OH stretch absorption are very uniform. The broadness is due to hydrogen bonding. The sharp absorption appearing in some cases at 2.75μ (3635 cm^{-1}) is attributable to the presence of molecules without this hydrogen bonding. (See spectra 67E-68A, 72H-73B, etc.)

The carbon-oxygen stretch appears between 8 and 10μ ($1250 - 1000 \text{ cm}^{-1}$), depending on the substitution of the carbon atom. For simple saturated alcohols the absorption moves from the vicinity of 9.5μ (1055 cm^{-1}) in primary alcohols to 9μ (1110

as nujol mulls. The $\text{CH}_2\text{-O}$ absorption will shift above 9.5μ (1055 cm^{-1}) to almost 10μ (1000 cm^{-1}) when the methylene group is attached to an unsaturated carbon atom (see spectra 84D, E, 90F & H) or often when attached to a tertiary carbon. Although the principal absorption of the secondary and tertiary alcohols can be found in broad bands at 9μ (1110 cm^{-1}) and 8.5μ (1175 cm^{-1}) respectively, the bands are usually joined by a profusion of other absorptions of similar or of slightly less intensity from 9.5 to 12μ ($1055 - 835 \text{ cm}^{-1}$).

The absorptions observed in the various simple alcohols are combined into broad bands with various maxima in the polyalcohol and sugar spectra (see spectra 112G-121H). Of course sugars do not display an aldehyde carbonyl due to their cyclic

NON-AROMATIC ETHERS, ACETALS AND EPOXIDES



The aliphatic ethers display a strong C-O stretch absorption at 9 μ (1110 cm^{-1}), which varies only slightly from ether to ether. The absorption is quite broad and is the only characteristic absorption of the primary ether ($\text{RCH}_2\text{OCH}_2\text{R}$).

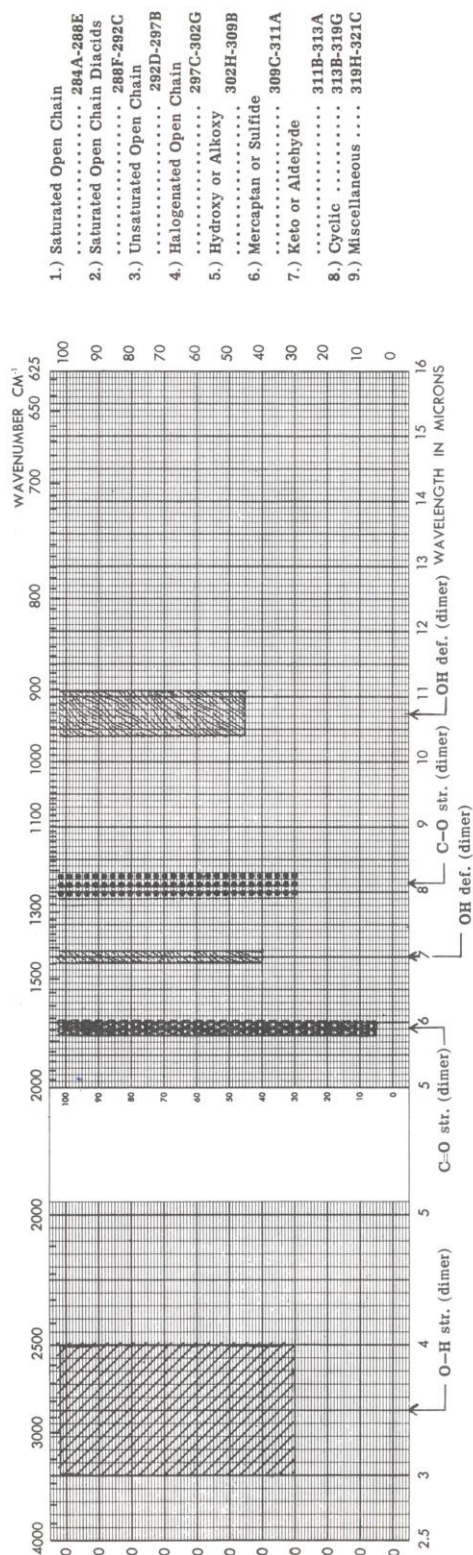
In spectra 128B-E, 129A-C see the effect of the ether oxygen attached to a vinyl group. The two absorptions of the vinyl group at 10 and 11 μ (1000 and 910 cm^{-1}) have now shifted to 10.4 μ and 12.2 μ (960 and 820 cm^{-1}) respectively. Also note that the strength of the C-C absorption at 6.2 μ (1615 cm^{-1}) approaches the intensity of a carbonyl band, and the strong ether absorption no longer appears at 9 μ (1110 cm^{-1}) but is instead shifted to 8.3 μ (1205 cm^{-1}).

The acetals and ketals absorb between 8.5 and 9.5 μ (1175 - 1055 cm^{-1}) with a much broader band displaying at least two maxima.

The C-O stretch of cyclic ethers also shows up as several bands but they are more widely separated and appear over a greater range, between 8 and 11 μ (1250 - 910 cm^{-1}), among the other skeletal vibrations of the ring. The three-membered epoxide ring C-O stretch vibration at 8 μ (1250 cm^{-1}) is weak and in a region of the spectrum where many other functional groups absorb, making it difficult to use for identification. Of more importance are the epoxy ring vibrations in the vicinity of 12 μ (835 cm^{-1}).

NON-AROMATIC CARBOXYLIC ACIDS

283



Carboxylic acids usually exist as dimers and display their carbonyl bands between 5.8 and 5.9 μ (1725 – 1695 cm^{-1}). The effect of α, β -unsaturation on this absorption is less than that observed in the ketones and aldehydes and shifts the carbonyl absorption to a slightly higher wavelength.

There are four other outstanding characteristic absorptions of the carboxylic acid function. The first is the oxygen-hydrogen stretch band between 3 and 4 μ (3335 – 2500 cm^{-1}). Its position, shape and intensity is consistent throughout this series and is due to the strong hydrogen bonding of the acid dimer. It is interesting to see the CH stretch band around 3.4 μ (2940 cm^{-1}) increase in intensity relative to the OH stretch absorption as the chain length increases in spectra 284A–285D.

The second is the carbon-oxygen stretch vibration which appears around 8 μ (1250 cm^{-1}) and is as intense as the 3 to 4 μ

(3335 – 2500 cm^{-1}) band. The longer chain compounds, run in the solid phase, have this band broken into a number of sharp peaks which increase in number as the length of the chain increases.

The third is a broad and medium intensity OH deformation band between 10.5 and 11 μ (950 – 910 cm^{-1}).

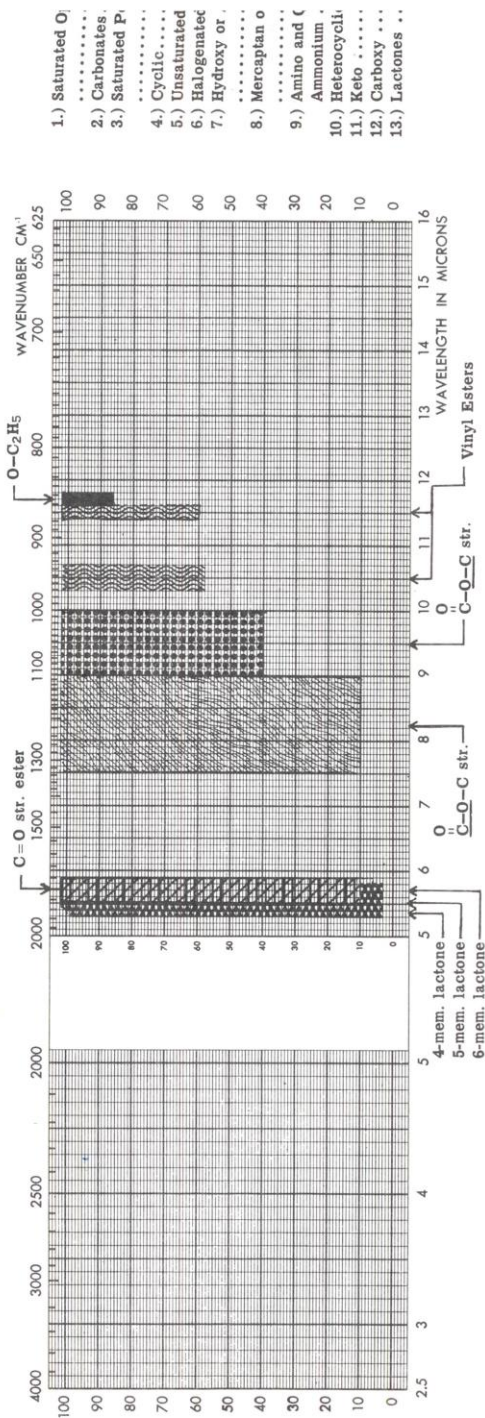
A fourth absorption (OH deformation) near 7 μ (1430 cm^{-1}) appears within the CH₂ bending bands.

In nujol mulls the long-chain acids (C₁₆ or higher) display a split in the CH₂ wag absorption around 13.8 μ (725 cm^{-1}).

The α -hydroxycarboxylic acids have their carbonyl stretch absorption shifted from the usual 5.8 μ (1725 cm^{-1}) region to a lower wavelength. This α -hydroxyl group has its very sharp OH stretch band at 2.8 μ (3570 cm^{-1}). (See spectra 303G–305A).



NON-AROMATIC ESTERS AND LACTONES



The carbonyl stretch band of the unconjugated ester lies very close to 5.75μ (1740 cm^{-1}). It is accompanied by the stretch bands of the carbon-oxygen single bond ($-\text{C}-\text{O}-\text{R}$) between 8 and 10μ ($1250 - 1000 \text{ cm}^{-1}$).

Generally, the spectra of the smaller molecules in a series differ from those of the higher members. Here also, the formates do not show the $\text{O}-\text{CH}_2$ stretch as clearly as other esters. Furthermore, the acetate carbonyl-oxygen stretch vibration appears very close to 8μ (1250 cm^{-1}) whereas other esters absorb near 8.5μ (1175 cm^{-1}). In this case, the vibration is very useful in identifying the acetate group.

The carbon-oxygen stretch band of the ethyl and higher esters is at 9.7μ (1030 cm^{-1}), whereas the methyl esters absorb at slightly higher wavelengths close to 9.85μ (1015 cm^{-1}). The ethyl esters display a weak but characteristic absorption at

10.5μ and 11.5μ (950 and 870 cm^{-1}) in the spectra of the vinyl esters (see spectra 376C-378C).

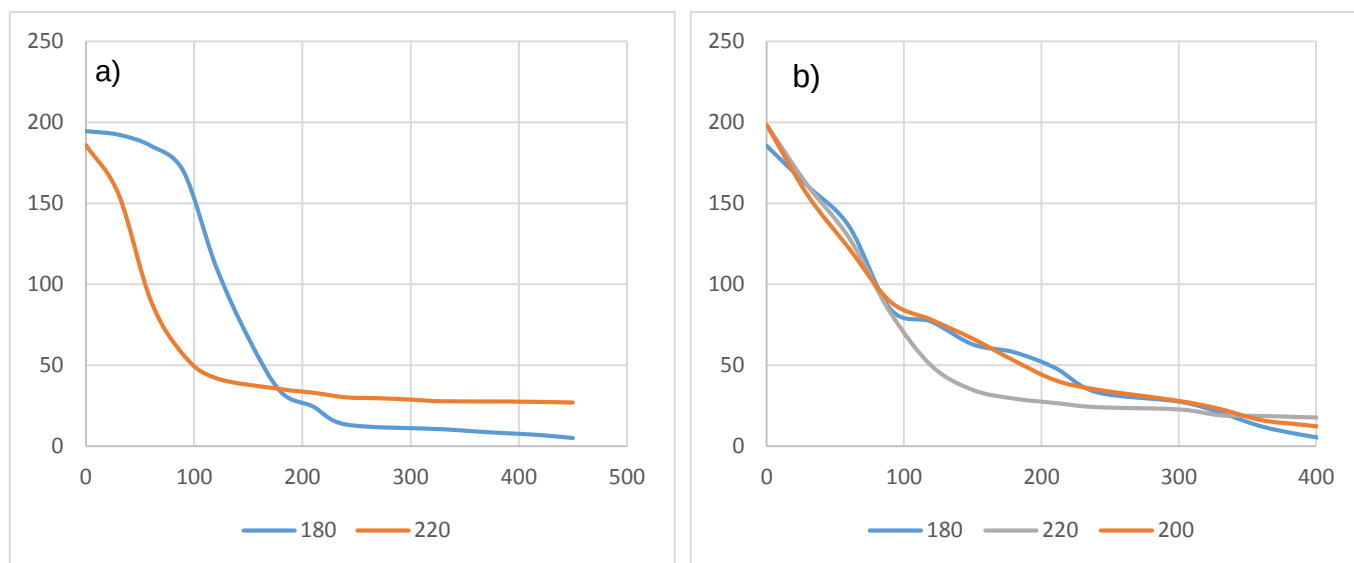
Diesters such as those of spectra 366C-369H are quite similar to the monoesters except the malonates where the $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ stretch absorption appears as a very broad band between 7.5 and 9μ ($1335 - 1110 \text{ cm}^{-1}$).

The β -keto esters display bands in the carbonyl region reflecting their enol-keto tautomerism as previously seen in the β -diketones of the non-aromatic ketone section (spectra 401H-405B). The enol content of the compounds ranges from a estimated 10 - 15% in spectra 401H-402E to nearly 100% spectrum 404G.

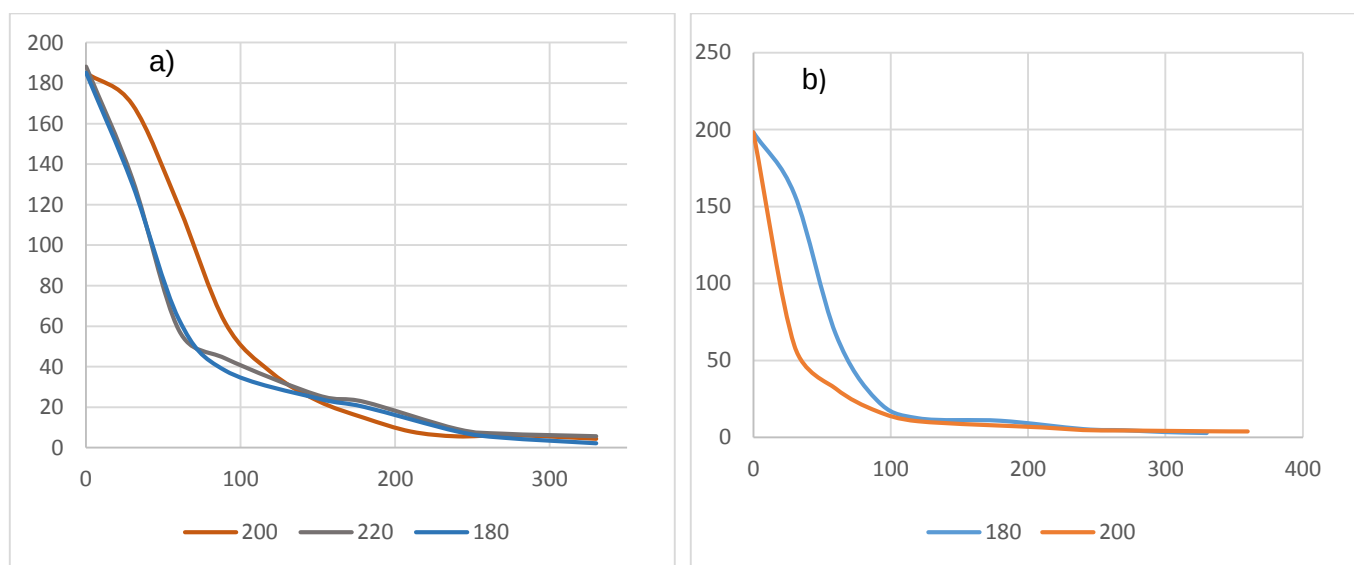
The final spectra of this section are of internal esters. Lactones. Their $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ stretch absorptions lie in close proximity

2. Tablas de seguimiento de reacción por índice de acidez

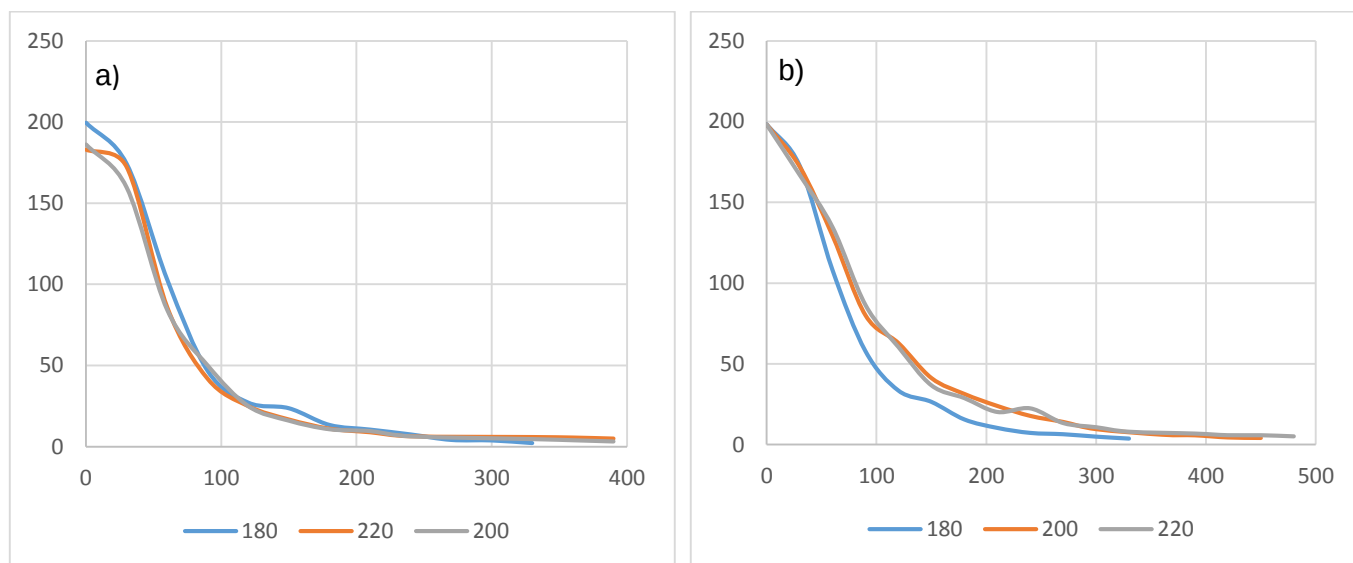
En las siguientes gráficas se muestra el comportamiento de la reacción a distintas temperaturas.



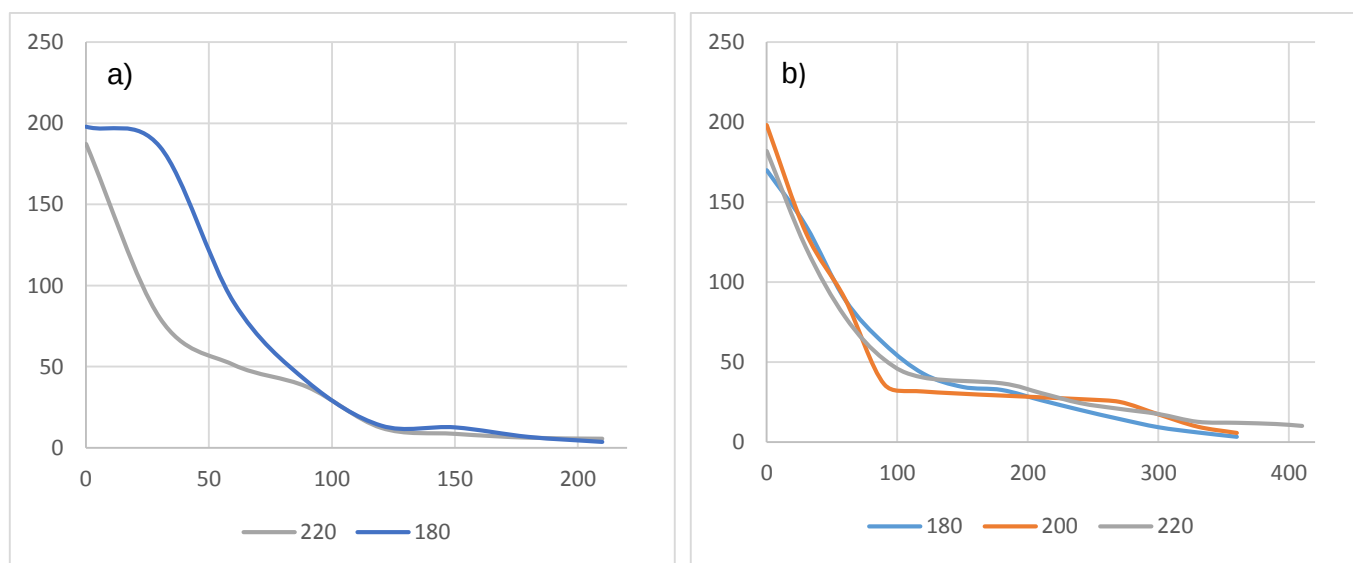
Grafica 6.1 - Seguimiento de reaccion en concentracion de 0.05 % de catalizador: a) OMBE; b) OE



Grafica 6.2 - Seguimiento de reacion en concentracion de 0.1% de catalizador: a)OMBE;b) OE



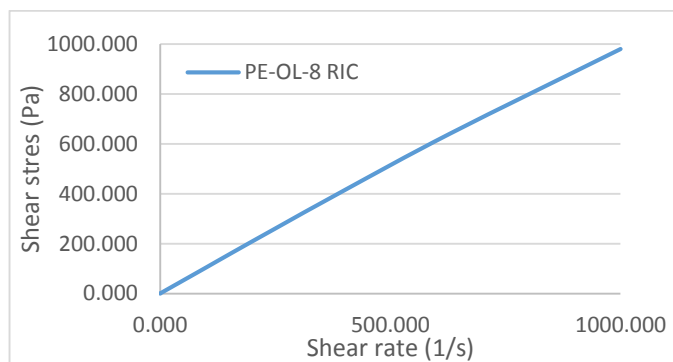
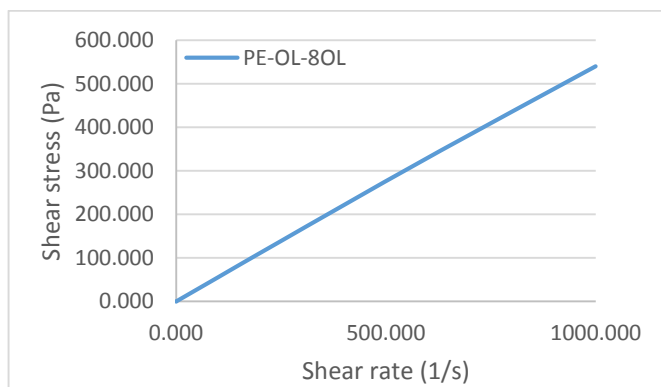
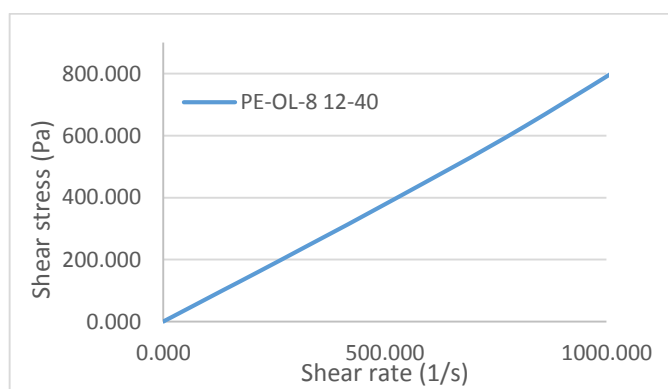
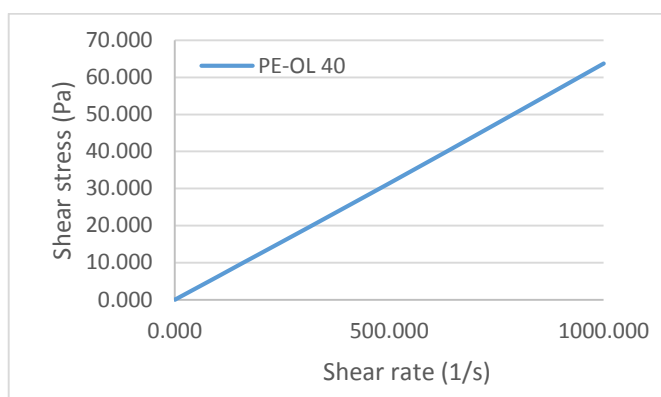
Grafica 6.3 - Seguimiento de reacion en concentracion de 0.15% de catalizador: a)OMBE;b) OE

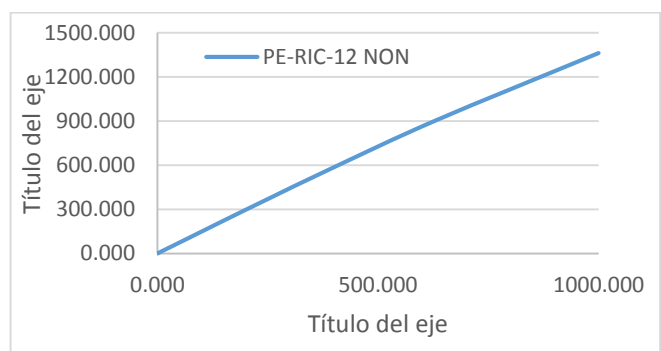
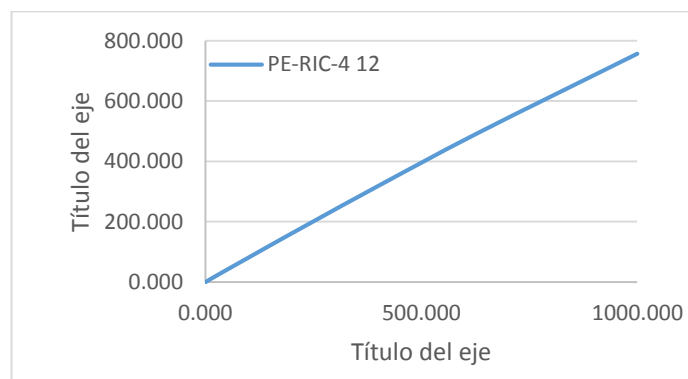
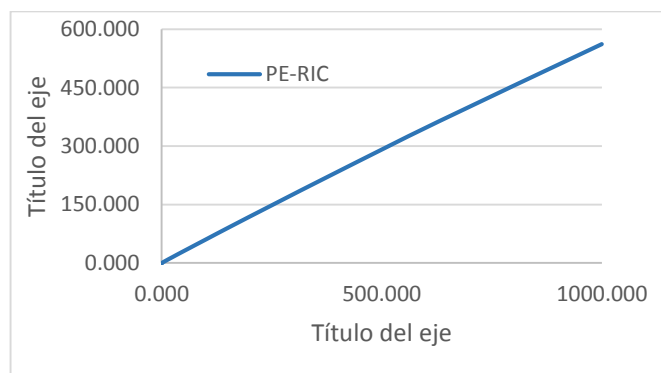
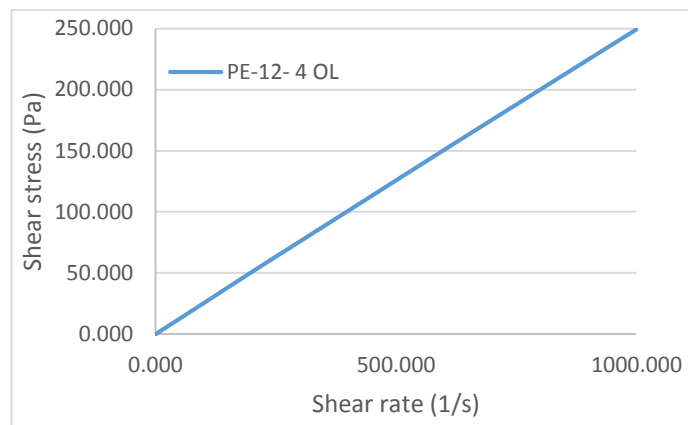
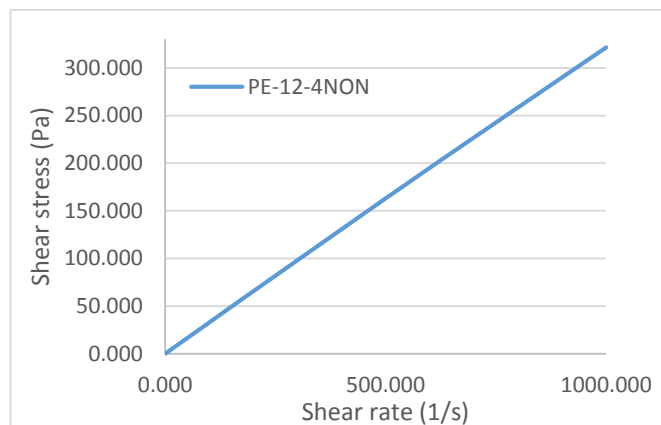


Grafica 6.4- Seguimiento de reacion en concentracion de 0.2% de catalizador: a)OMBE;b) OE

3. Curvas de comportamiento Reológico.

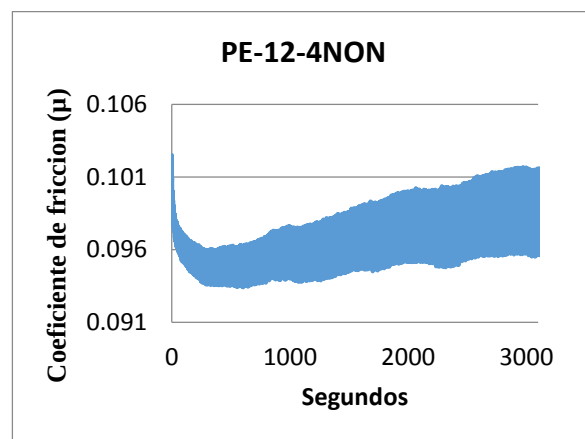
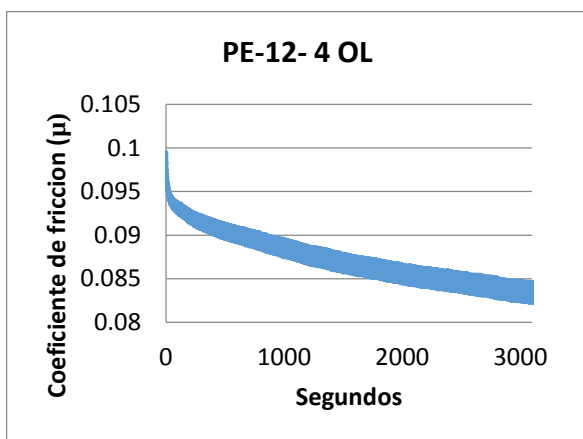
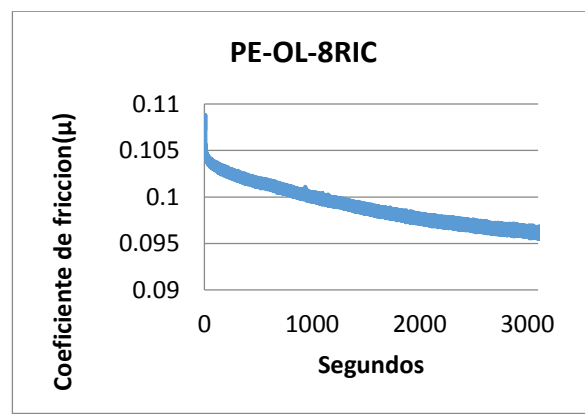
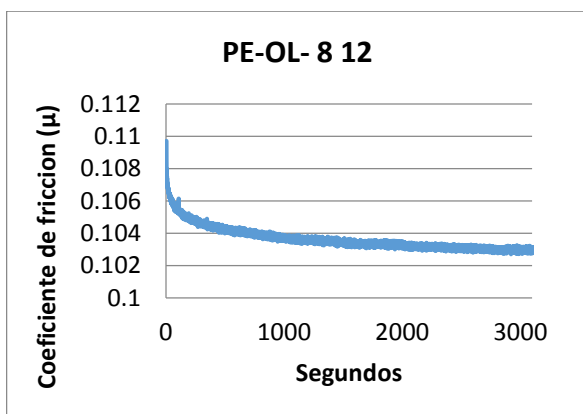
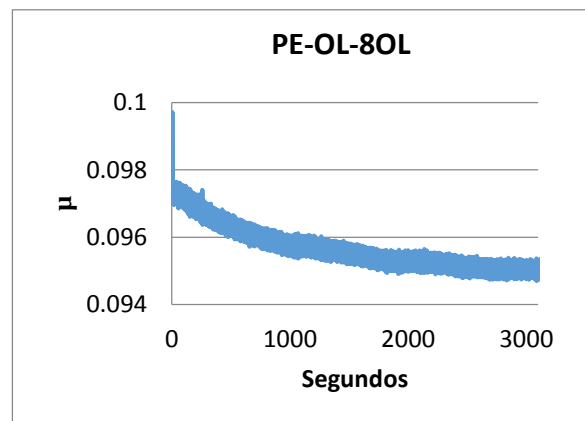
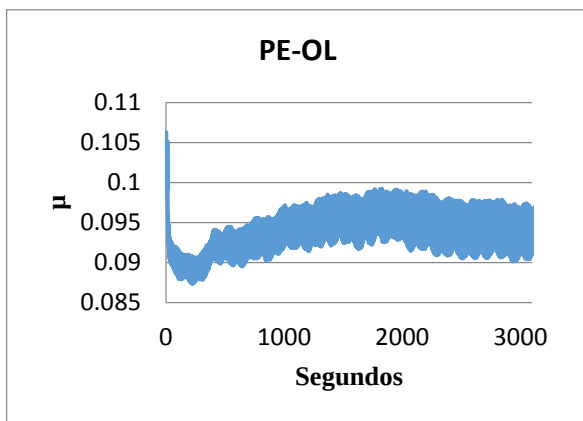
Curvas con comportamiento Newtoniano de todos los esteres desarrollados a 40°C.

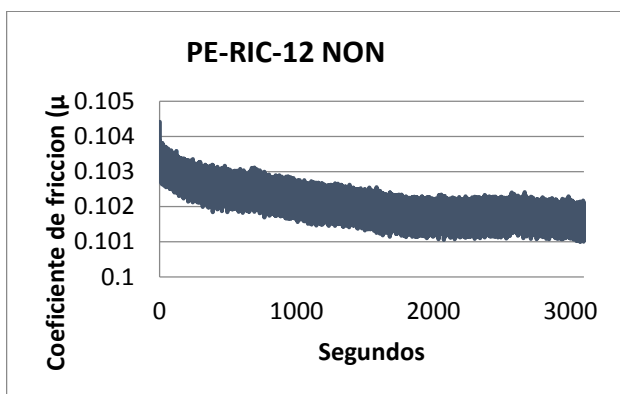
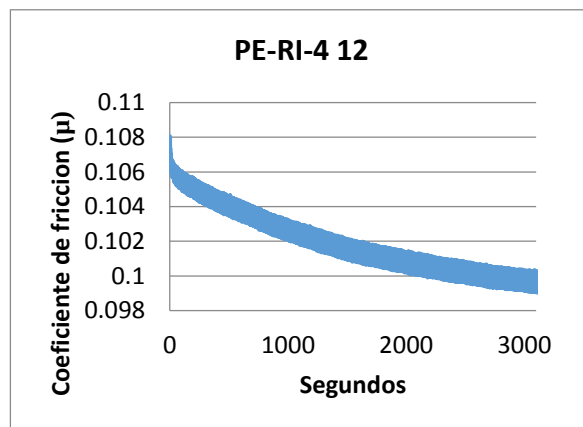
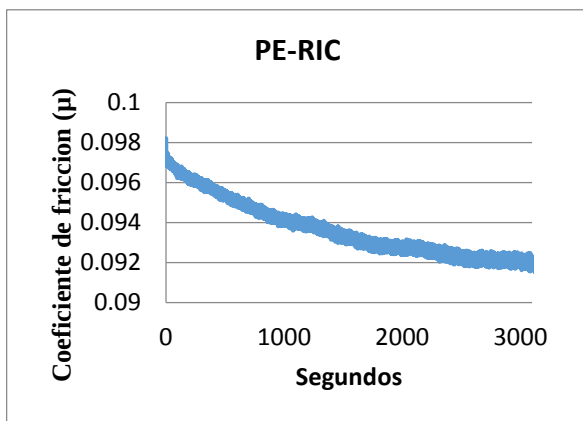




4. Graficas de coeficiente de fricción por Tribología

Las curvas del coeficiente de fricción correspondiente a cada ensayo se muestran en las graficas





5. Curvas de termogravimetría (TGA/DSC)

Termogramas de los compuestos sintetizados

