

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA**

**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA Y TEXTIL**



**“PREPARACIÓN DE UNA LACA PROTECTORA PARA CUERO A BASE  
DE ACETATO BUTIRATO DE CELULOSA”**

**TESIS**

**PARA OPTAR EL TITULO PROFESIONAL DE:**

**INGENIERO QUÍMICO**

**PRESENTADO POR:**

**ALER ROMERO LUDEÑA**

**LIMA -PERU**

**2005**

## ***AGRADECIMIENTOS***

***A Dios Padre por guiar mis pasos siempre y a quien debo toda mi existencia,***

***A mi asesor Ing. Enrique Neyra,***

***A mis Padres, Carmen y Francisco, y a mis hermanos, Maya, Franz, Romy y Manuel, por su sabiduría, amor y paciencia.***

***A todas las personas que de algún modo me apoyaron para la realización de este trabajo, que sin su valiosa ayuda no hubiese podido concluir.***

## INDICE

Resumen .....	5
Introducción.....	7
 Capítulo I: Fundamento teórico de la obtención del Acetato-Butirato de Celulosa.....	 9
1.1 Materia Prima.....	9
1.2 Reacción de acilación.....	12
1.2.1 Mecanismo.....	13
 Capítulo II: Proceso de preparación.....	 17
2.1 Proceso de preparación.....	17
2.1.1. Pretratamiento.....	17
2.1.2. Acilación.....	18
2.1.3. Hidrólisis.....	20
2.1.4. Precipitación.....	22
2.1.5. Lavado.....	23
2.1.6. Secado.....	23
 Capítulo III: Desarrollo experimental.....	 27
3.1 Requerimientos.....	28
3.1.1 Materiales.....	28
3.1.2 Reactivos.....	28
3.1.3 Equipo.....	28
3.2 Procedimiento experimental.....	29
3.2.1 Condiciones de operación.....	29
3.2.2 Proceso de preparación.....	31
a) Formulación.....	31
b) Procedimiento.....	33

3.3 Evaluación de los parámetros de estudio.....	34
3.3.1 Efecto de la variación del tipo de material de partida.....	39
3.3.2 Efecto de la variación de la cantidad de material por volumen.....	45
3.3.3 Efecto de la variación de la temperatura del proceso.....	58
3.3.4 Efecto de la variación de la proporción entre los acilantes.....	59
3.4 Caracterización del acetato butirato de celulosa.....	61
3.4.1 Solubilidad.....	61
3.4.2 Degradación a la luz ultravioleta.....	66
3.4.3 Espectro infrarrojo.....	69
 Capítulo IV: Aplicación de laca sobre cuero.....	 73
4.1 Características del cuero a recubrir.....	73
4.2 Aplicaciones de la laca sobre cuero.....	79
 Capítulo V: Costo de procesamiento.....	 82
5.1 Estudio a nivel piloto.....	82
5.2 Evaluación técnica.....	82
5.3 Balance de masa, balance de energía, y costos de producción.....	82
 Capítulo VI: Conclusiones.....	 88
 Capítulo VII: Bibliografía.....	 91
 Apéndice.....	 92
Apéndice A.....	92
Apéndice B.....	96

## RESUMEN

Para la obtención de Acetato Butirato de Celulosa (ABC) el presente trabajo toma como punto de partida la formulación empleada en la elaboración del *acetato de celulosa*. Como variables del proceso se consideran: el tipo de material de partida, la cantidad de material por volumen, la variación de temperatura del proceso y, finalmente, la variación de la razón entre los reactivos acilantes.

Para definir el procedimiento general y también tipo de material de partida se formula y se elabora primeramente acetato de celulosa. Los materiales de partida a considerar son celulosa microcristalina y luego algodón hidrófilo. En el primer caso se obtiene aplicaciones de color totalmente blanco, frágiles, y de baja adherencia. Por el contrario al emplear el algodón hidrófilo, las aplicaciones obtenidas son totalmente transparentes y de buena adherencia. Observando esto se emplea algodón hidrófilo como material de partida para elaborar Acetato Butirato de Celulosa (ABC).

Una vez definidos el material de partida y el procedimiento general, se pasa a evaluar el siguiente parámetro: la cantidad de material por volumen. Respecto a la cantidad de material por volumen a emplearse en las formulaciones, se inician con una parte en peso de algodón hidrófilo, incrementando luego esta cantidad hasta cinco veces. Después de esto, se reduce la cantidad hasta llegar a los 1.5 partes, manteniendo los demás parámetros iguales (el tipo de material de partida, la variación de temperatura del proceso y, la variación de la razón entre los reactivos acilantes). Es con esta cantidad final con la que se obtiene un producto de las características deseadas. Además, debe considerarse de importancia para este fin, realizar el proceso con una agitación vigorosa, hallar el porcentaje adecuado de ácido acético en la solución de precipitación, la calidad de agua de lavado, y la temperatura y tiempo de secado.

En cuanto a variación de la temperatura del proceso (la cual es  $37.5 \pm 0.5$  °C), se incrementa a  $45 \pm 2$  °C, obteniéndose un producto cuyas aplicaciones son

semitransparentes, tienen poca adherencia y presentan estrias, características no deseables para el producto de interés.

En lo que se refiere a la variación de la razón entre los reactivos acilantes, vale decir la relación existente de 2 a 1 entre anhídrido acético y anhídrido butírico, se hacen modificaciones sobre esta proporción, siendo la primera de ellas una relación de 1 a 1 entre los reactivos acilantes. La segunda modificación consiste en mantener la relación de 1 a 1 pero se incrementa la temperatura del proceso a 45 °C. En ambos casos se obtuvieron aplicaciones no transparentes, opacas, frágiles y de una adherencia pobre.

Finalmente, para realizar las aplicaciones y así caracterizar el producto obtenido, se emplea como solventes acetona y alcohol isopropílico en una razón de producto a acetona a alcohol isopropílico de 1:15:2 respectivamente. Es con esta mezcla de solventes con la que se obtienen aplicaciones de las características deseadas, es decir transparencia, brillo, adherencia y resistencia al medio ambiente; y es con el fin de evaluar la resistencia al medio ambiente que también las mencionadas aplicaciones se someten a los rayos infrarrojo ( I.R.) y a los rayos ultravioleta (U.V.)

## INTRODUCCIÓN

El objetivo del presente trabajo es elaborar una *laca para cuero en artículos de vestir*. Esta laca se obtiene a partir de *celulosa* (líteres de algodón), que mediante una *reacción de acilación* con *anhídrido acético y anhídrido butírico* se transforma *acetato butirato de celulosa*, un éster mixto de celulosa, producto alternativo a los convencionales que son a base de *nitrate de celulosa (piroxilina)*.

La celulosa por su naturaleza química de poliol ofrece la posibilidad de la formación de ésteres con cualquier ácido orgánico. Sin embargo, la complejidad de la molécula de celulosa hace difícil el obtener un alto grado de esterificación con muchos ácidos, y también aquello limita la variedad de métodos de reacción que puedan aplicarse con éxito, de aquí que los ésteres de alto grado de esterificación hayan sido limitados en su mayoría a la serie normal de ácidos grasos y a los ácidos aromáticos más simples.

Los derivados de celulosa se preparan usualmente con el objetivo de obtener propiedades físicas no presentes en la celulosa. Los tratamientos que conducen a una celulosa ligeramente modificada, que producen derivados no solubles o de propiedades físicas no muy diferentes, son por lo tanto de menor interés. También es importante señalar que el derivado se produzca bajo condiciones que no degraden excesivamente a la celulosa.

La esterificación por anhídridos de ácido en la presencia de ácidos minerales como catalizadores, es el proceso de esterificación más ampliamente conocido debido a su uso comercial para la fabricación de acetato de celulosa. El mismo proceso general puede emplearse para operar con los *anhídridos propiónico y anhídrido butírico*, pero para anhídridos aromáticos o anhídridos alifáticos de mayor peso molecular la reactividad no es la suficiente para producir altos grados de esterificación. Los derivados de celulosa solubles, pueden, sin embargo, tratarse con anhídridos superiores en la presencia de catalizadores ácidos para esterificar los grupos hidroxil libres y así producir ésteres mixtos.

Como materiales de partida de uso común para la elaboración de ésteres de celulosa, se tienen a los linteres de algodón blanqueados y purificados y a la celulosa proveniente de la madera. Ambos materiales se tratan adecuadamente para así obtener celulosa de calidad adecuada y ser empleada en la industria química.

Los ésteres mixtos de celulosa que contienen, además de acetyl, los grupos propionil o butiril, ofrecen la oportunidad de obtener productos con ciertas propiedades físicas mejoradas sobre las del acetato de celulosa, como son la baja resistencia a la tensión y el ablandamiento.

Estos ésteres mixtos se pueden fabricar incluyendo los componentes acilo en el baño de esterificación en la forma de ácidos o anhídridos. Así, es posible esterificar empleando anhídrido butírico con ácido acético presente en la mezcla de reacción para producir un éster mixto. En cuanto al catalizador a usar, también podemos afirmar que el catalizador más práctico es el ácido sulfúrico.

Finalmente, se debe considerar en la preparación de los ésteres mixtos de celulosa de satisfactoria calidad, que la etapa de pretratamiento debe realizarse de manera que se asegure una esterificación uniforme y una fibra insoluble en el producto de reacción.



# CAPÍTULO I

## FUNDAMENTO TEÓRICO DE LA OBTENCIÓN DEL ACETATO BUTIRATO DE CELULOSA

### 1.1 MATERIA PRIMA

La celulosa es el componente principal de las fibras de madera y de las plantas: el algodón, por ejemplo, es casi celulosa pura. Es insoluble en agua e insípida, y es un carbohidrato no reductor. Estas propiedades se deben, en parte al menos, a su elevadísimo peso molecular.

La celulosa tiene la fórmula  $(C_6 H_{10} O)_n$ . La hidrólisis completa con ácidos produce D - (+) - glucosa como único monosacárido con enlace glucósido  $\beta - 1,4$ . La hidrólisis de la celulosa completamente metilada da un elevado rendimiento de 2,3,6, - tri - O - metil - D - glucosa; por lo tanto, la celulosa, como el almidón, está constituida por cadenas de unidades D - glucosa, cada una de ellas unidas por un anillo glucosídico  $\beta - 1,4$  de la siguiente, como se muestra en la Figura 1.1. Sin embargo, la celulosa difiere del almidón en la configuración de la unión glucosídica. Por tratamiento de la celulosa con anhídrido acético y ácido sulfúrico se obtiene octa - O - acetilcelobiosa. Hay pruebas de que todos los enlaces glicosídicos de la celulosa son beta, como los de la (+) - celobiosa.

Se ha encontrado, mediante métodos físicos, que el peso molecular de la celulosa oscila entre 250 000 y 1 000 000 ó más<sup>(1)</sup>. Es probable que haya por lo menos 1500 unidades de glucosa por molécula. El análisis de los grupos terminales por metilación y por oxidación con ácido peryódico indica una longitud de cadenas de 1000 unidades o más de glucosa. El análisis por rayos X y la microscopía electrónica sugieren que estas largas cadenas se agrupan de lado a lado en haces que indudablemente se mantienen unidos por medio de puentes hidrógeno existentes entre los numerosos grupos OH vecinos. Estos haces se tuercen entre sí

formando estructuras semejantes a cuerdas, que se agrupan para generar fibras visibles. En la madera, estas “cuerdas” de celulosa están encajadas en lignina, generando estructuras que han sido comparadas al hormigón armado.

La celulosa considerada con grupos hidroxilo en la estructura ofrece la posibilidad de obtener ésteres con cualquier ácido orgánico y también con anhídridos de ácido. Así, los derivados de celulosa que contienen grupos hidroxilo libres, tal como el acetato de celulosa soluble en acetona, pueden tratarse con anhídridos de ácido en la presencia de catalizadores ácidos para esterificar los grupos hidroxil libres y producir ésteres mixtos, como el acetato butirato de celulosa.

Se han empleado varios tipos de celulosa como materiales de partida para la preparación de ésteres de celulosa, siendo el más comúnmente usado los línteres de algodón blanqueados y purificados, y la celulosa purificada de madera. Como un producto secundario de la industria del algodón, los línteres están disponibles a precios razonables y de satisfactoria calidad para uso químico. La viscosidad de las soluciones que se obtienen al emplear los línteres del algodón natural es mayor que la necesaria para la realizar la esterificación y puede ajustarse durante la purificación hasta un valor adecuado, que puede variar de acuerdo al proceso de esterificación a emplearse. La celulosa de madera para el proceso de esterificación debe ser tratada adecuadamente para dar una calidad que se aproxime a la de los línteres de algodón, al mismo tiempo preservando la reactividad química uniforme y suficiente viscosidad, de manera que las condiciones de esterificación no reduzcan la viscosidad a un valor demasiado bajo.

Las características analíticas típicas de los línteres de algodón y de pulpa de madera adecuadas para la acilación se muestra en el Cuadro 1.1.

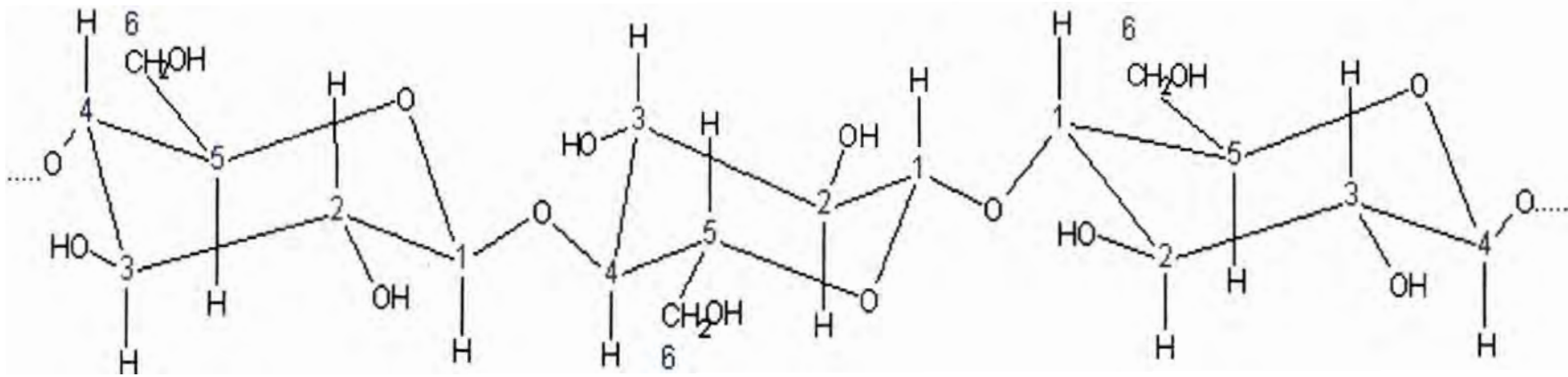


Figura 1.1. Estructura de la celulosa, enlaces glucosídicos  $\beta$ -1,4

**Cuadro 1.1. Características analíticas de los línteres de algodón y de la pulpa de madera.**

CARACTERÍSTICAS	Línteres de algodón	Pulpa de madera
Alfa – celulosa	99 %	96%
Solubilidad en NaOH al 7.1%	1.8 %	6 %
Pentosanos	0.8 %	1.5 %
Cenizas	0.08 %	0.08 %
Viscosidad en hidróxido de cupramonio al 2.5%	5000 cPo	2000 cPo

En el presente trabajo, para la elaboración de acetato butirato de celulosa, se empleó línteres de algodón hidrófilo.

## 1.2 REACCIÓN DE ACILACIÓN

Se sabe que las uniones glicosídicas de la celulosa se rompen por la acción de ácidos, con lo que cada una de sus moléculas genera muchas unidades de D – (+) – glucosa. Aquí se verán los mecanismos de dos de las reacciones de la celulosa: la acilación y la hidrólisis.

Cada unidad de glucosa en la celulosa tiene tres grupos hidroxil (-OH) libres: es en estas posiciones donde ocurren las reacciones. Como se muestra en la Figura 1.1, un grupo hidroxil libre se encuentra en la posición 6, siendo de naturaleza primaria, y aquellos ubicados en las posiciones 2 y 3 son de naturaleza secundaria. Los tres grupos hidroxilo en la celulosa reaccionan como todo alcohol para formar ésteres y así el mecanismo presente es la *sustitución acil nucleofílica* tanto en la hidrólisis (la cual es una liberación parcial de acilación) como en la acilación (la cual es la formación parcial del éster).

### 1.2.1 Mecanismo

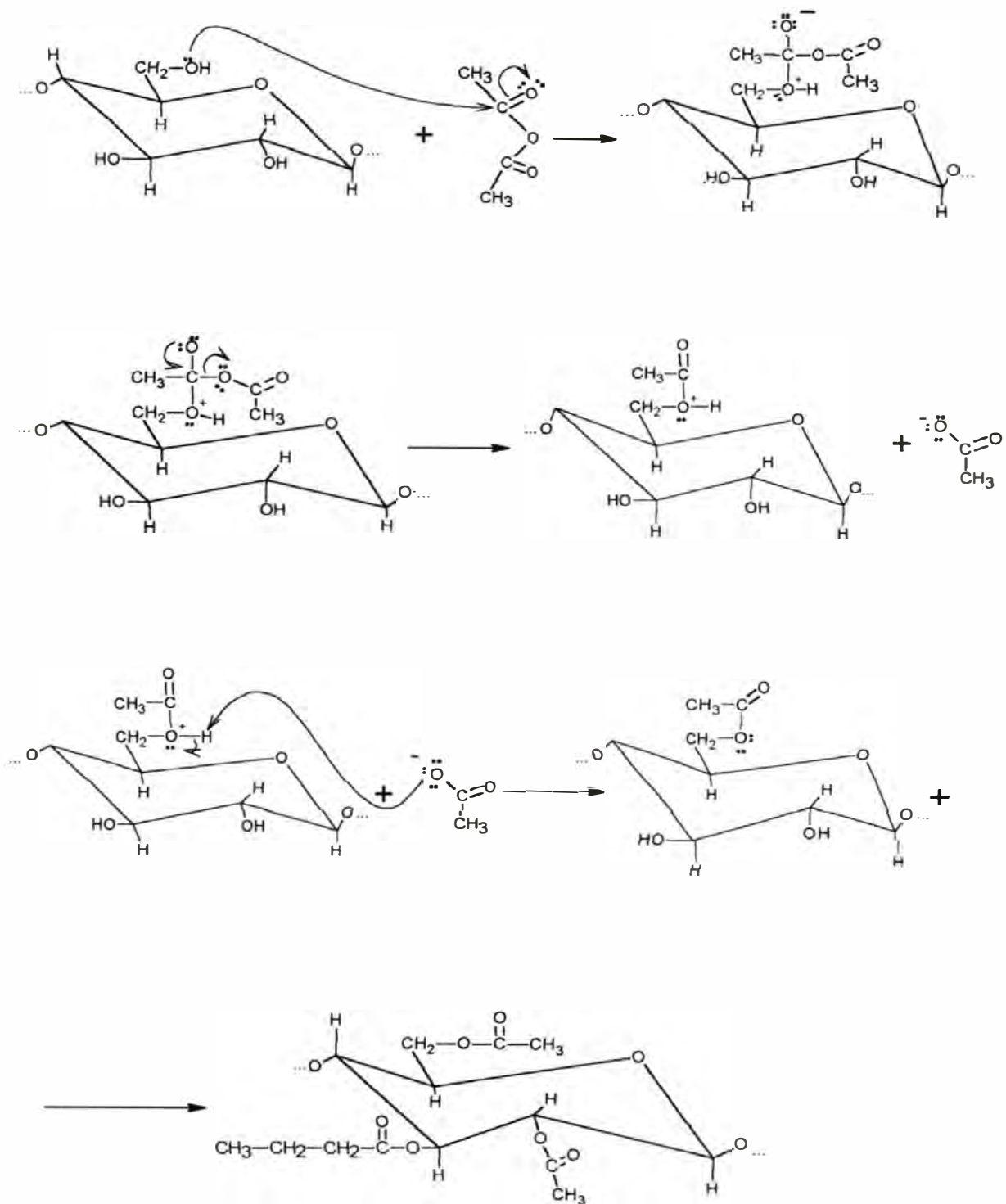
#### a) Acilación

Para mostrar el mecanismo de la acilación se emplea un anillo glucosídico, y de este un grupo hidroxilo libre, por razones de simplicidad, puesto que el mecanismo se realiza en los tres grupos hidroxilo libres. Como reactivo acilante se toma al anhídrido acético, como se muestra en la Figura 1.2.

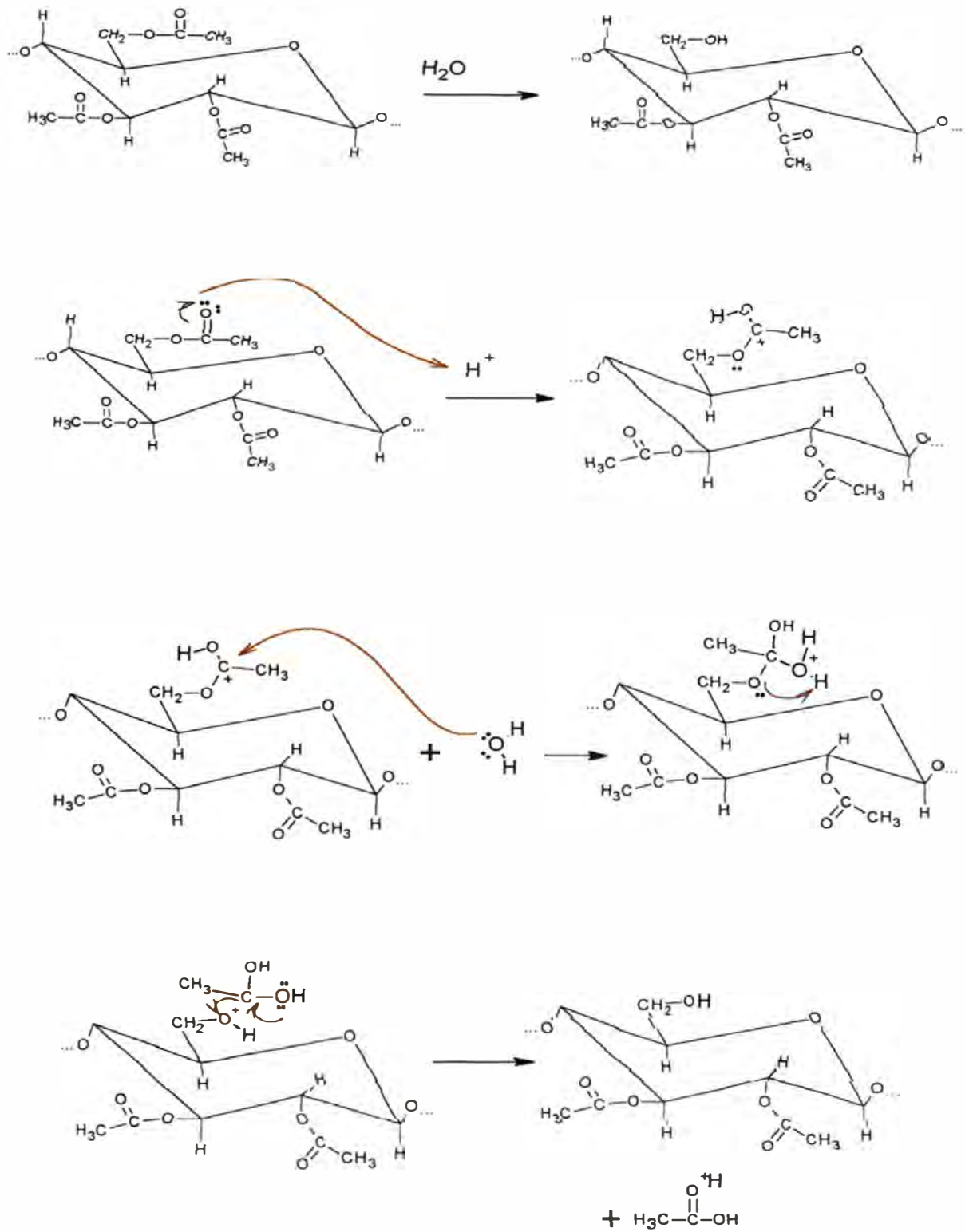
#### b) Hidrólisis

En la preparación del acetato butirato de celulosa se verifica la *hidrólisis ácida*. Como se sabe, la hidrólisis ácida es reversible, por lo que el mecanismo de la hidrólisis también es el de la esterificación (sustitución acilnucleofílica), pero considerado en sentido contrario. Toda evidencia para una de las reacciones debe ser válida para ambas. El mecanismo para la hidrólisis ácida puede observarse en los equilibrios mostrados en la Figura 1.3.

Un ácido mineral acelera ambos procesos (esterificación e hidrólisis) protonando el oxígeno carbonílico, con lo que el carbono del grupo resulta más susceptible al ataque nucleofílico. En la hidrólisis el nucleófilo es una molécula de agua, mientras que el grupo saliente es un alcohol. En la esterificación en cambio, se invierten exactamente los papeles. Se sabe que aquí también existe un intermediario tetraédrico o, quizá, varios. Se requiere más de un intermediario, debido, entre otras cosas, a la naturaleza reversible de la reacción. Considerando solo la hidrólisis, es *probable*, la formación de un intermediario II, puesto que permite la separación de la molécula débilmente básica del alcohol, en lugar del ión alcóxido fuertemente básico. En cambio, considerando la esterificación, resulta que II ciertamente *debe* estar implicado, dado que es el producto del ataque del alcohol sobre el ácido protonado.



**Figura 1.2. Mecanismo de Sustitución Acil nucleofílica**



**Figura 1.3. Mecanismo de reacción de hidrólisis en medio ácido. Sustitución Acil Nucleofílica**

La evidencia para este mecanismo es la misma que para la hidrólisis alcalina. Se ha comprobado la posición de la ruptura en  $\text{RCO} - \text{OR}'$  y  $\text{RCO} - \text{OH}$ , por medio de estudios con  $\text{O}^{18}$ , tanto para la hidrólisis como para la esterificación. La existencia de los intermediarios tetraédricos ha sido demostrada por el intercambio de  $\text{O}^{18}$  entre el oxígeno carbonílico del éster y el disolvente, como se hace en el proceso alcalino.



## **CAPÍTULO II**

### **PROCESO DE PREPARACIÓN**

#### **2.1 PROCESO DE PREPARACIÓN**

En la elaboración del acetato butirato de celulosa se considera las siguientes etapas:

Pretratamiento.

Acilación.

Hidrólisis.

Precipitación.

Lavado.

Secado.

##### **2.1.1. Pretratamiento**

Generalmente a la celulosa se da un tratamiento de activación antes de la acilación. Se seca primero la celulosa hasta que tenga determinada proporción de humedad que conviene reducir (se recomienda 5% en peso), pues el agua consume anhídrido acético y anhídrido butírico (reactivos de acilación). Por otro lado, un secado excesivo reduce la reactividad. De las muchas modificaciones que han sido recomendadas, la más común es el tratamiento con ácido acético sólo o en la presencia de parte o todo el catalizador de esterificación. El ácido acético acuoso es más efectivo que el glacial en producir una celulosa reactiva, pero como cualquier remanente de agua del pretratamiento debe ser destruido después por anhídrido acético adicional, se emplea generalmente ácido acético glacial. Se cree que en esta operación la celulosa se hincha y se destruye parcialmente la orientación de cadena al desintegrarse los enlaces de hidrógeno, lo cual permite que se difunda más rápidamente el reactivo de acilación en la fibra. La duración

de dicho tratamiento varía de una a varias horas, según el reactivo y la cantidad que de él se ponga.

Aunque la temperatura del pretratamiento puede variar desde 20°C hasta el punto de ebullición del ácido acético (118°C) o más, generalmente se mantiene debajo de los 50°C para evitar pérdidas por evaporación. En ausencia del catalizador, este tratamiento causa una ligera reducción de la viscosidad de la celulosa. En presencia del catalizador, la viscosidad de la celulosa cae rápidamente. La celulosa empleada en la acilación es generalmente mucho más viscosa que la celulosa después de la acilación, y en alguna etapa del proceso será más baja. Esta acción es causada por el catalizador y ocurrirá principalmente en la etapa de pretratamiento si el catalizador está presente, y tendrá lugar también simultáneamente con la acilación.

La capacidad de activación, la cual es necesaria, depende de la historia previa de la celulosa y de la cantidad de catalizador empleado en la acilación. Incrementos en la temperatura y en el tiempo durante la activación con ácido acético incrementa la eficiencia de la acilación. La disminución en la razón de ácido acético a celulosa también incrementará la eficiencia. Esto se debe al mayor efecto de la humedad en la celulosa sobre la concentración del ácido acético.

### **2.1.2. Acilación**

La alta reactividad de la celulosa hacia la acilación se obtiene cuando existe una absorción rápida y uniforme del catalizador, en este caso del ácido sulfúrico. La cantidad de catalizador absorbido no es tan importante como la uniformidad de su distribución en la celulosa. La acilación sucede mucho más lenta que la sulfatación. Aquí se encuentra nuevamente que los grupos hidroxil primarios reaccionan más fácilmente que los secundarios. Se debe permitir que la acilación de la celulosa proceda de manera lo suficientemente lenta de manera que la temperatura de reacción pueda controlarse, y puesto que la reacción está

acompañada de la generación de una considerable cantidad de calor, el anhídrido de esterificación debe añadirse a una temperatura relativamente baja. En general, el grado de enfriamiento que se requiere depende de la cantidad de catalizador empleado y del grado de viscosidad que se desea en el producto final.

Se añade una cantidad de anhídrido acético (algo en exceso del necesario para esterificar la celulosa y eliminar cualquier humedad presente al final del pretratamiento), después que la operación de enfriamiento haya llevado el proceso a la temperatura apropiada. Si el catalizador no ha sido previamente añadido en el pretratamiento, éste debe añadirse también en este momento.

Durante los estados iniciales de la acilación la reacción debe ser bien controlada por enfriamiento externo, para evitar una subida de temperatura demasiado rápida. Mientras procede la reacción, debe permitirse que la temperatura se incremente gradualmente hasta un máximo, lo cual debe controlarse bien para asegurar una viscosidad adecuada del producto. Una adecuada correlación de la velocidad inicial de reacción, temperatura máxima, y tiempo total de esterificación es importante en el control de la producción y deben mantenerse en balance.

La completa disolución de la celulosa indica el final de la reacción de esterificación, y entonces la temperatura se mantiene constante hasta que la viscosidad de la solución se encuentre en el punto adecuado, la cual cae lentamente bajo estas condiciones. Si se emplean pequeñas concentraciones de catalizador, se debe cuidar que la reacción no continúe por demasiado tiempo una vez completada la acilación, ya que puede ocurrir la gelación.

Esta gelación es causada por la insolubilidad de un triacetato de celulosa de alto peso molecular, que se encuentre en ácido acético o en una mezcla de ácido acético-anhídrido acético. Esto puede evitarse rompiendo uniformemente la celulosa antes de la acilación o, empleando cantidades lo suficientemente grandes de ácido sulfúrico como catalizador. Así entonces, se tiene un sulfato acetato de

celulosa completamente esterificado y de un alto contenido de ácido sulfúrico combinado, el cual es soluble en la mezcla de esterificación. Sin embargo, mientras el ácido sulfúrico combinado está siendo reemplazado por los grupos acil a través de la transesterificación al final de la esterificación, la solubilidad decrece y finalmente ocurre la gelación.

### **2.1.3. Hidrólisis**

La reacción de acilación se detiene mediante la adición de suficiente agua para destruir cualquier remanente de anhídrido acético en la mezcla de reacción y llevar el contenido de la solución generalmente de 5 a 30 %. El agua se añade mejor en solución con ácido acético glacial para evitar la precipitación del acetato. Durante la adición de esta solución, hay una considerable remoción de sulfato. Esto es especialmente efectivo si la temperatura está en 40 °C a lo más, y la adición es lenta. Existe una concentración crítica de agua a la cual el sulfato se remueve de manera más eficiente. La concentración óptima depende de la cantidad de ácido sulfúrico presente y cambia mientras el ácido sulfúrico se separa.

Si se desea acelerar la etapa de hidrólisis, la cual tiene que continuar, se pueden añadir cantidades adicionales de ácido sulfúrico con la solución de ácido acético. Si se emplearon grandes cantidades de ácido sulfúrico, se pueden añadir agentes neutralizantes.

La cantidad de azufre combinado presente en el producto depende de la concentración de sulfato soluble en la mezcla de hidrólisis y del grado de hidrólisis. El contenido de azufre combinado pasa por un mínimo durante la hidrólisis y se incrementa luego lentamente debido al incremento de la concentración de los grupos hidroxil de la celulosa en la mezcla de hidrólisis.

La solución de reacción, como la obtenida después de la adición del ácido acético acuoso, sufre una hidrólisis ácida al remover algo de los grupos acetil. Para que esta sea una reacción uniforme, es necesario mantener una temperatura uniforme hasta que se haya obtenido el grado de hidrólisis deseado. Para adecuar el equipo y la conveniencia del proceso se puede elegir esta temperatura, y así tenemos que cuanto más rápida es la velocidad de reacción para una concentración dada de catalizador, la temperatura es mayor.

A mayor porcentaje de agua en la solución de hidrólisis, menor será la degradación a una temperatura dada. La susceptibilidad del acetato a la degradación se incrementa con la disminución del contenido de acetil, por lo tanto si se desea una hidrólisis rápida con grandes cantidades de ácido sulfúrico o altas temperaturas, se debe añadir agua durante el proceso. Se puede llevar a cabo la hidrólisis hasta valores tan bajos como de 30% de acetil. En cuanto a este punto, las soluciones de reacción que contienen aproximadamente 10% de agua llegan a ser solvente pobres para el acetato, y empieza a tener lugar la precipitación gelatinosa. Por la adición de grandes cantidades de agua para reducir la fuerza de ácido acético a 60% o 70%, se puede continuar la hidrólisis hasta valores de acetil debajo de 20%, punto en el cual el producto llega a ser completamente soluble en agua y debe aislarse por precipitación en solventes orgánicos tales como acetona o alcohol. Si se continúa la hidrólisis debajo de aproximadamente 13% de acetil, esto conduce a la regeneración de una celulosa esencialmente desacetilada, que es insoluble en agua y solventes orgánicos.

El porcentaje de hidrólisis en el baño de hidrólisis influye en la razón de grupos hidroxil primarios a secundarios en el acetato. Esto se debe a la reesterificación parcial preferencial de los grupos hidroxil primarios durante la hidrólisis. Un incremento en la concentración del ácido acético promueve la reesterificación, resultando así un producto de bajo contenido de grupos hidroxil primarios.

Durante la hidrólisis, se deben tomar muestras de prueba, mediante las cuales se puede determinar el tiempo de hidrólisis para obtener cualquier valor de acetyl deseado. Si se desea un éster de alta claridad y pureza, la solución puede filtrarse antes de la precipitación. Esto se puede hacer neutralizando el ácido sulfúrico con acetato de magnesio bajo condiciones que forman los cristales de sulfato de magnesio de tamaño correcto y empleando éstos como una ayuda de filtrado.

#### **2.1.4. Precipitación**

Cuando las pruebas de control indican que se alcanza el grado de hidrólisis adecuado, el acetato es precipitado desde la solución.

Los objetivos más importantes de esta operación son producir un material precipitado que sea fácilmente penetrado por agua, de manera que pueda lavarse con facilidad para remover todos los ácidos no combinados, y obtener, por recuperación, ácido acético de una concentración tan alta como sea posible. Una corriente de solución viscosa vertida en agua, generalmente conducirá a la formación de “pieles” del material precipitado conteniendo solución atrapada, siendo difícil para el agua penetrar dentro de ellas. Por esta razón, si las soluciones se precipitan directamente en agua, deben diluirse primero hasta una baja viscosidad. Un procedimiento más práctico para uso comercial es precipitar la solución en ácido acético diluido, manteniendo la concentración del ácido de precipitación en el rango de 25 a 35% de ácido acético mediante la adición simultánea de solución de reacción y ácido diluido.

- Si se desea el éster en forma de polvo, se puede realizar la precipitación diluyendo la solución en una mezcla de agua y ácido acético y finalmente añadir otra mezcla de agua y ácido acético de suficiente concentración de agua para causar la precipitación. La cantidad de dilución, fuerza del ácido, y temperatura de precipitación tienen que variarse, dependiendo de la viscosidad del éster y su contenido de acetyl, para obtener óptimos resultados.

### **2.1.5. Lavado**

Se debe dar una consideración especial al proceso de lavado en la operación comercial porque es necesario recuperar el ácido acético. El costo de recuperación se incrementa con el incremento de la dilución. Se drena primero el licor de precipitación original, y se emplean medios para remover tanto como sea posible el ácido mantenido por el acetato con tan poca dilución adicional como sea posible. Después que esto se haya logrado, el producto se lava bien con agua para remover las últimas trazas de ácido acético y catalizador.

La calidad del agua empleada para el lavado es importante para la calidad del producto. Se puede obtener un producto con buena traslucidez y nada de color con el empleo de agua limpia y libre de hierro y otras sustancias causantes de color.

Para realizar el lavado del precipitado que se obtiene se emplea el sistema mostrado en la Figura 3.3. Es un arreglo para filtrado a vacío en el cual se emplea una tela de diseño cerrado (las aberturas del tejido son pequeñas) como por ejemplo *tocuyo*, permitiendo realizar el lavado de la torta hasta obtener un pH neutro.

### **2.1.6. Secado**

La operación final en la fabricación del acetato butirato es el secado. Lo último del agua del lavado se remueve por una centrifuga, prensa o equipo similar, y se seca el producto. En el presente trabajo, la torta lavada se seca en una estufa a una temperatura promedio de 60°C, obteniéndose un producto de consistencia pulverulenta como se muestra en la Figura 3.7.

Los ésteres mixtos de celulosa que contienen además de los grupos acetil, a los grupos propionil o butiril, ofrecen la oportunidad de obtener productos con ciertas

propiedades físicas mejoradas sobre las del acetato de celulosa; al mismo tiempo no tienen las desventajas de ablandamiento, baja resistencia, y la dificultad de fabricación del propionato y butirato de celulosa.

Estos ésteres mixtos son fabricados comercialmente incluyendo los componentes acil en el baño de esterificación en la forma de ácidos o anhídridos. Se ha señalado que los grupos acil del **ácido** propiónico y butírico pueden introducirse en un éster de celulosa sin emplear el anhídrido si estos ácidos están presentes en una mezcla de esterificación en la cual algún otro anhídrido activo está presente. De esta manera puede incorporarse ácido propiónico con anhídrido acético o **una mezcla de anhídrido acético y ácido acético** para producir un producto uniforme de buena calidad que contenga ambos grupos acil. Es también posible esterificar con anhídrido propiónico o anhídrido butírico con ácido acético presente en la mezcla de reacción para producir un éster mixto. La razón de ácido acético a ácido propiónico o ácido butírico obtenido en el derivado de celulosa será proporcional a la concentración de los grupos acil correspondientes en la mezcla de esterificación, haciendo posible un control preciso en la fabricación.

Se ha encontrado que existe una relación entre el porcentaje del acil superior en el éster mixto resultante completamente esterificado. Esta relación varía ligeramente con extremas variaciones en razones de la mezcla de esterificación a celulosa. Por razones económicas es, por supuesto, mejor usar tanto anhídrido acético como poco anhídrido superior sea posible; sin embargo, para la activación de la celulosa previa a la esterificación, debe emplearse tanto ácido acético como poco ácido superior sea posible para obtener mejores resultados. Las proporciones adecuadas de estos reactivos deben seleccionarse en cada caso y depende de la composición y viscosidad del éster a prepararse y de la reactividad de la celulosa empleada.

En la fabricación de los ésteres mixtos, el ácido sulfúrico es el catalizador más práctico; sin embargo, con el incremento en el contenido de acil superior en la mezcla de esterificación, la eficiencia catalítica del ácido sulfúrico disminuye,



porque es más difícilmente absorbido por la celulosa desde la mezcla de esterificación.

El anhídrido butírico y el anhídrido propiónico reaccionan con menor facilidad con la celulosa que el anhídrido acético, cuando se emplea ácido acético como catalizador. La menor absorción de ácido sulfúrico de los *ácidos superiores* bajo condición anhidra y la menor reactividad de los *anhídridos superiores* conducen a una reacción más lenta y causa más ruptura de la celulosa antes que sea cubierta por los grupos acil.

Para superar estos obstáculos es recomendable disminuir la proporción líquido a celulosa en la mezcla de esterificación, con lo cual se incrementa las concentraciones del anhídrido y del catalizador pero se mantienen todavía las mismas proporciones de ambos respecto a la celulosa, obteniéndose así una aceleración de la reacción. La celulosa es esterificada y cubierta por los grupos acil antes que llegue a degradarse demasiado, resultando productos de mayor viscosidad y propiedades físicas mejoradas. El pretratamiento es una etapa importante en la preparación de los ésteres mixtos de celulosa de satisfactoria calidad, el cual se debe realizar con el fin de asegurar una esterificación uniforme y así evitar obtener fibras no disueltas en el producto de reacción.

Los ésteres mixtos que contienen muy altas proporciones de grupos propionil o butiril requieren procedimientos especiales para su fabricación. Se ha encontrado un método que requiere de 5-20% de agua, basada en el peso de celulosa, en las mezclas de pretratamiento, en la cual ácidos de 3 a 4 carbonos predominan<sup>(2)</sup>. La presencia de esta cantidad de humedad es muy efectiva en causar una reacción de esterificación uniforme.

La hidrólisis de los ésteres mixtos completamente esterificados que contienen al menos 15% de grupos butiril o propionil han sido reportados, por presentar

cambios en la solubilidad y en las propiedades físicas, lo cual hace al producto más útil que los ésteres no hidrolizados.

### **REFERENCIAS**

- (1) Morrison y Boyd, Química Orgánica. Quinta Edición, 1998. Capítulo 39, página 1317.
- (2) Ott E. Cellulose and Cellulose Derivatives N.Y. 1943. Tomo I Capítulo IX, página 780.

## **CAPÍTULO III**

### **DESARROLLO EXPERIMENTAL**

Al tomar como punto de partida la formulación de la elaboración de **Acetato de Celulosa** para elaborar **Acetato Butirato de Celulosa** se hace necesario definir, para el desarrollo experimental, los parámetros de estudio que afectan directamente dicho desarrollo. Es así que, teniendo alternativas como celulosa microcristalina y algodón hidrófilo disponibles para la experimentación (este último de mayor disponibilidad), surge la necesidad de determinar el tipo de material de partida que nos proporcione **Acetato Butirato de Celulosa** de las características deseadas y obtener una laca para cueros de artículos de vestir.

Una vez definido el tipo de material de partida, se hace necesario considerar la parte cuantitativa de ese material de partida definido que reacciona con los reactivos de acilación. El siguiente factor que influye en los derivados de celulosa es la temperatura del proceso. Esta temperatura debe ser la adecuada para que se produzca el acondicionamiento del material de partida a los reactivos acilantes y también no ser excesiva, a fin de evitar su degradación. Con la temperatura de proceso ya definida, lo siguiente a considerar es el efecto de la variación de la proporción de los reactivos de acilación que reaccionen con una cantidad ya definida de material de partida.

Por lo anterior, los parámetros de estudio a considerar son los siguientes:

1. Tipo de material de partida
2. Relación carga de material por volumen
3. Temperatura del proceso.
4. Relación entre anhídridos acilantes.

### **3.1 REQUERIMIENTOS**

#### **3.1.1 Materiales**

a) Celulosa microcristalina.

b) Algodón medicinal, hidrófilo, de fibra larga; el que se reduce de tamaño hasta una dimensión de aproximadamente 1mm de largo para conseguir una distribución uniforme de los reactivos.

#### **3.1.2 Reactivos**

a. Ácido acético glacial

b. Ácido sulfúrico 0.88% en peso basado en el peso de celulosa

c. Anhídrido acético al 98% en peso

d. Anhídrido butírico

e. Ácido sulfúrico al 6.12% en peso basado en el peso de celulosa, diluido con igual peso de ácido acético glacial (SOLUCIÓN I).

f. 01 parte de agua y 02 partes de ácido acético glacial (SOLUCIÓN II)

g. Solución de ácido acético glacial al 30% en peso (agua como solvente)

#### **3.1.3 Equipo**

Se emplea el siguiente equipo (Figura 3.1 y Figura 3.2)

a) 01 vaso de precipitado de 400 mL.

b) Baño María.

c) 01 agitador eléctrico de 200 watts de potencia

d) 01 termostato de 0 – 100 Watts.

e) 01 termómetro de mercurio graduado de 0 – 50 °C.

f) Equipo de lavado (Figura 3.3)

## **3.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL**

### **3.2.1 Condiciones de operación.**

La experiencia se realiza en un sistema cerrado, sin considerar la variable **presión**, puesto que ésta es la atmosférica; es decir se considera un proceso isobárico.

#### **a) Temperatura**

Durante la experiencia se logró determinar que un estricto control de temperatura durante el proceso permite la recuperación del producto. El rango de temperatura varía desde 15°C a 37.8°C. Otro factor a considerar es el **tiempo** empleado en cada etapa del proceso. Su estricto cumplimiento determina el grado de acilación y por ende su calidad.

#### **b) Proporción de anhídrido acético y anhídrido butírico**

Los reactivos empleados en la experiencia han sido puros, de grado analítico. La relación de anhídrido acético a anhídrido butírico para la etapa de acilación ha sido de 2 a 1.

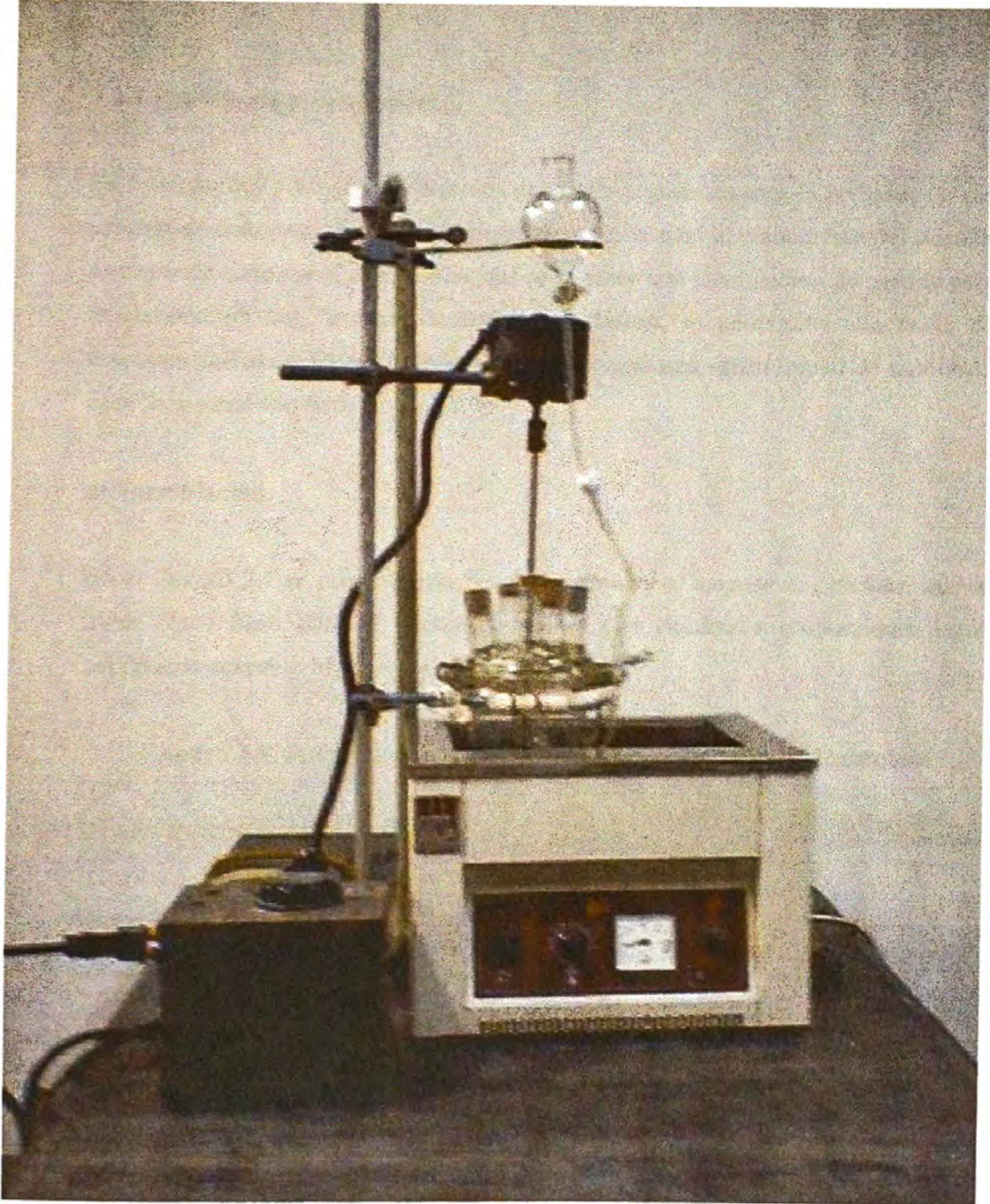


Fig.3.1 Reactor para la elaboración de Acetato Butirato de Celulosa

### 3.2.2 Proceso de preparación

La formulación y los procedimientos generales siguientes para la preparación del *acetato de celulosa*, sirven como punto de partida para la elaboración del *acetato butirato de celulosa*. Cabe señalar que para tener una formulación de partida para la elaboración del *acetato butirato de celulosa*, se necesitaba una razón de reactivos acilantes. Considerando esto, se escogió una razón inicial de anhídrido acético a anhídrido butírico de 2 a 1

#### a) Formulación.

En el Cuadro 3.1 se presenta una formulación para el *acetato de celulosa*, que se toma como base para el presente trabajo. Las siguientes proporciones están expresadas respecto al peso de celulosa.

**Cuadro 3.1. Formulación para la elaboración de acetato de celulosa**

Material	Partes	Observaciones
Celulosa con aproximadamente 5% de humedad	01	-----
Ácido acético glacial	2.4	-----
Ácido acético glacial	04	-----
Ácido sulfúrico 0.88% basado en el peso de celulosa	-----	-----
Anhídrido acético al 98 %	2.7	-----
Ácido sulfúrico al 6.12 % basado en el peso de celulosa, diluido con igual peso de ácido acético	-----	Solución I
Agua destilada	01	Solución II
Ácido acético	02	

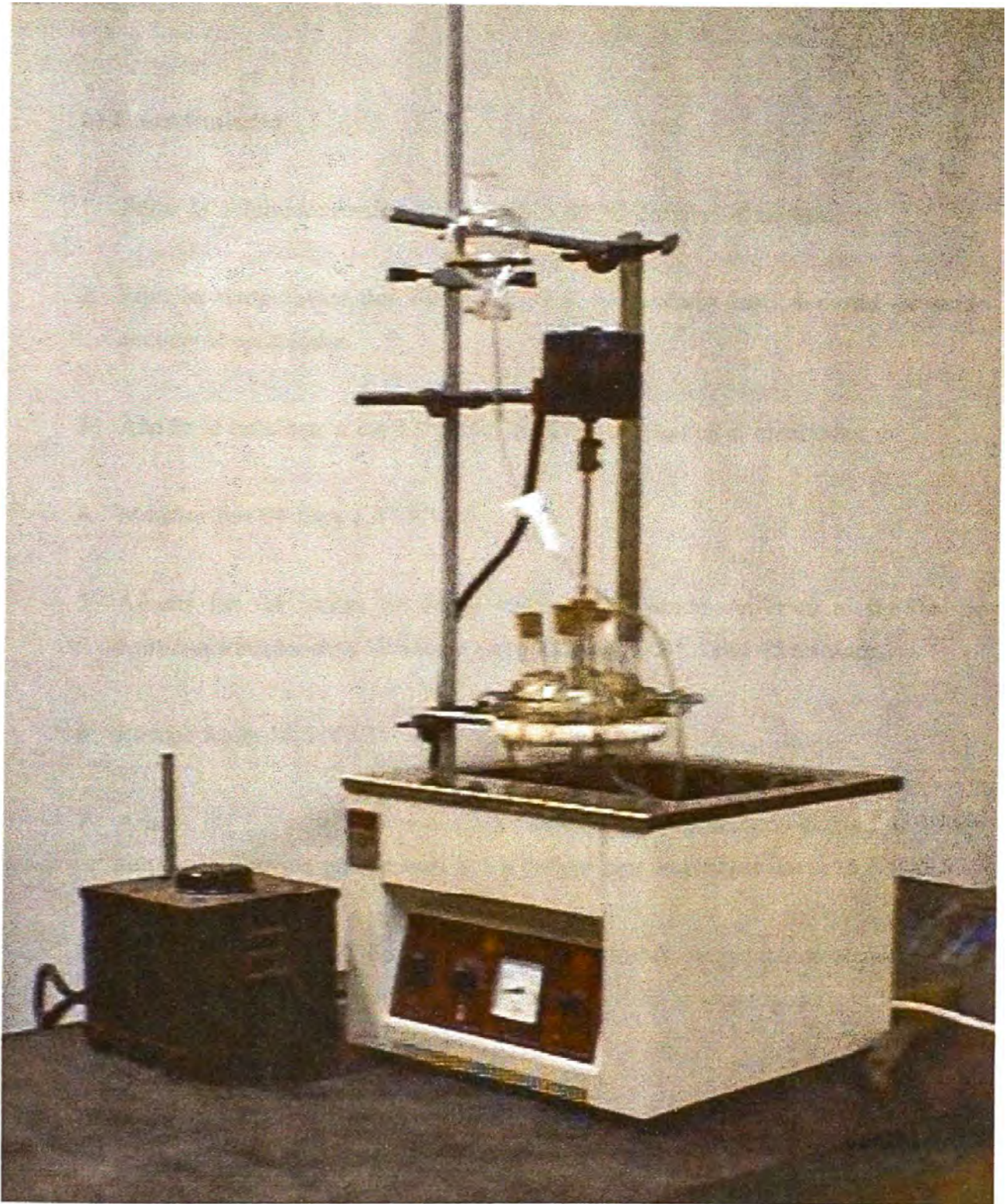


Fig. 3.2. Reactor para la elaboración de Acetato Butirato de Celulosa (perfil).



**b) Procedimiento**

1. Secar la celulosa previamente pesada a 60 °C durante 30 minutos.
2. Fijar la temperatura del sistema a 37.8 °C y añadir las 2.4 partes de ácido acético al mezclador.
3. Añadir la celulosa a las 2.4 partes de ácido acético en el mezclador.
4. Mezclar por 01 hora a 37.8 °C.
5. Añadir las 04 partes de ácido acético y el ácido sulfúrico al 0.88%. Se continua mezclando a la misma temperatura (37.8°C) por 45 minutos.
6. Enfriar hasta 18.3 °C.
7. Añadir las 2.7 partes de la mezcla constituida de anhídrido acético al 98% y anhídrido butírico en relación 2: 1 y enfriar continuamente hasta 15.6°C.
8. Añadir la Solución I. Se dejará subir la temperatura gradualmente de 15.6°C hasta 32-35 °C durante un intervalo de 1.5 a 2 horas. En este estado la mezcla de reacción es muy viscosa y sin fibras.
9. Añadir la Solución II durante 01 hora. La reacción del anhídrido acético en exceso con el agua producirá una elevación de temperatura definida de aproximadamente 5°C.
10. Mezclar bien la solución y ajustar la temperatura hasta 37.8 °C.
11. Transferir la solución al recipiente de hidrólisis y mantener la temperatura en 37.8 °C hasta obtener un éster de un contenido de acetyl deseado.

En base a la formulación de *acetato de celulosa* presentada, se realiza los ensayos correspondientes para la elaboración del *Acetato Butirato de Celulosa (ABC)*, considerando la variación de los parámetros del proceso mencionados anteriormente. La Figura 3.4 muestra el diagrama de flujo del proceso de elaboración del éster.

### 3.3 EVALUACIÓN DE LOS PARÁMETROS DE ESTUDIO

Se evalúan los parámetros de estudio para la elaboración del *acetato butirato de celulosa*; que como se sabe son los siguientes:

1. Tipo de material de partida
2. Relación carga de material por volumen
3. Temperatura del Proceso
4. Relación entre anhídridos acilantes.

Para cada parámetro evaluado se presenta una descripción de los ensayos que se realizan.

En los cuadros correspondientes se muestran los resultados que se obtienen en la experimentación para una cantidad determinada de material de partida ( $M_P$ ). Se indica el aspecto del producto al precipitarse y después del secado, y también observaciones obtenidas durante el proceso. Estas observaciones involucran aspectos de la etapa de precipitación como volumen de la solución de precipitación ( $V_{SP}$ ), su porcentaje de acidez ( $A_c$ ), pH de la solución después de la precipitación ( $PH_{SP}$ ), temperatura de la solución de precipitación ( $T_{sp}$ ) aspectos del lavado, como volumen de lavado ( $V_L$ ), y aspectos del secado, como por ejemplo tiempo de secado ( $t_s$ ) y temperatura de secado ( $T_s$ ).

La evaluación consiste en disolver el producto seco en un solvente y luego hacer una aplicación en una placa de vidrio. Se observan el aspecto, la adherencia y la

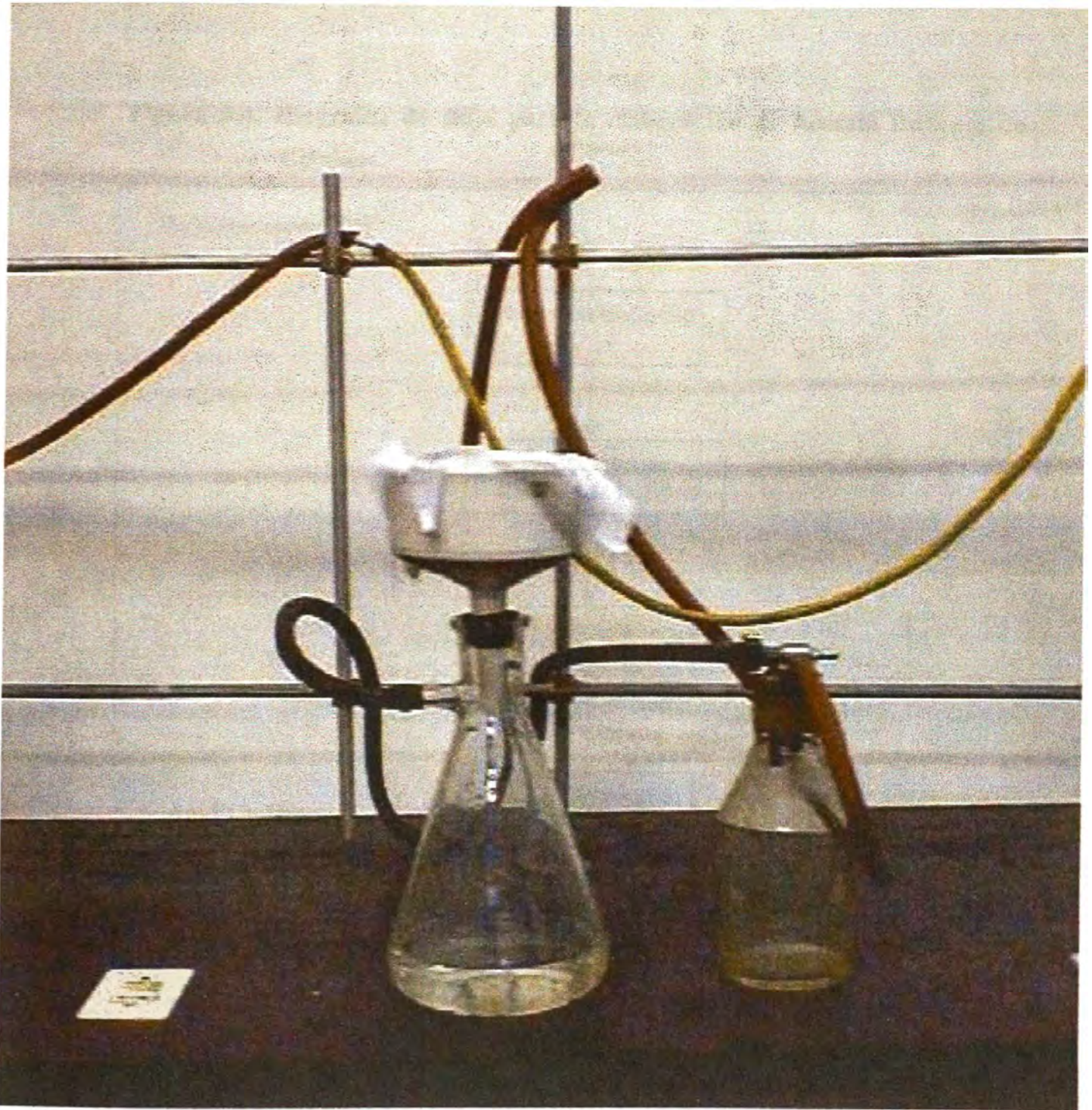
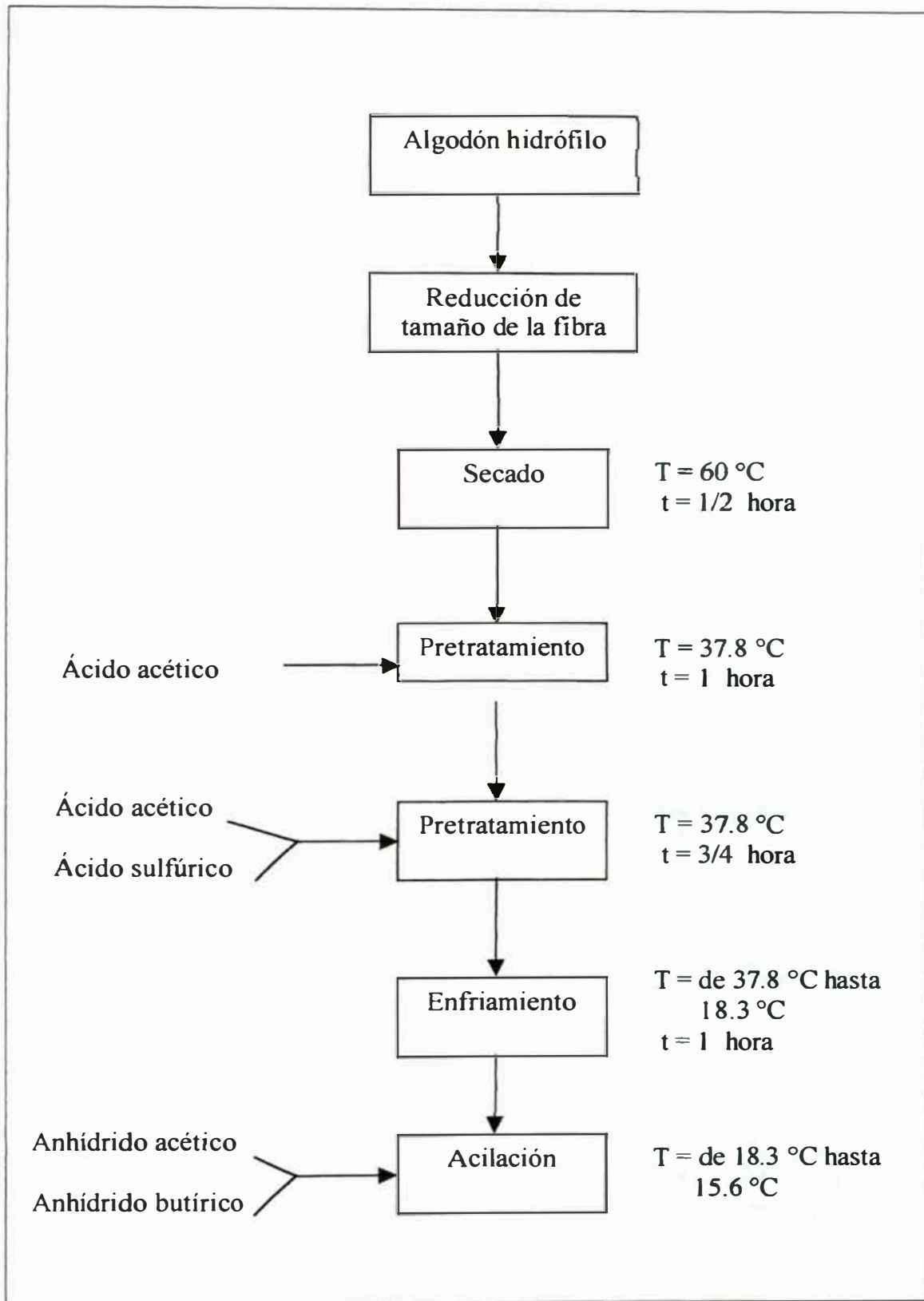
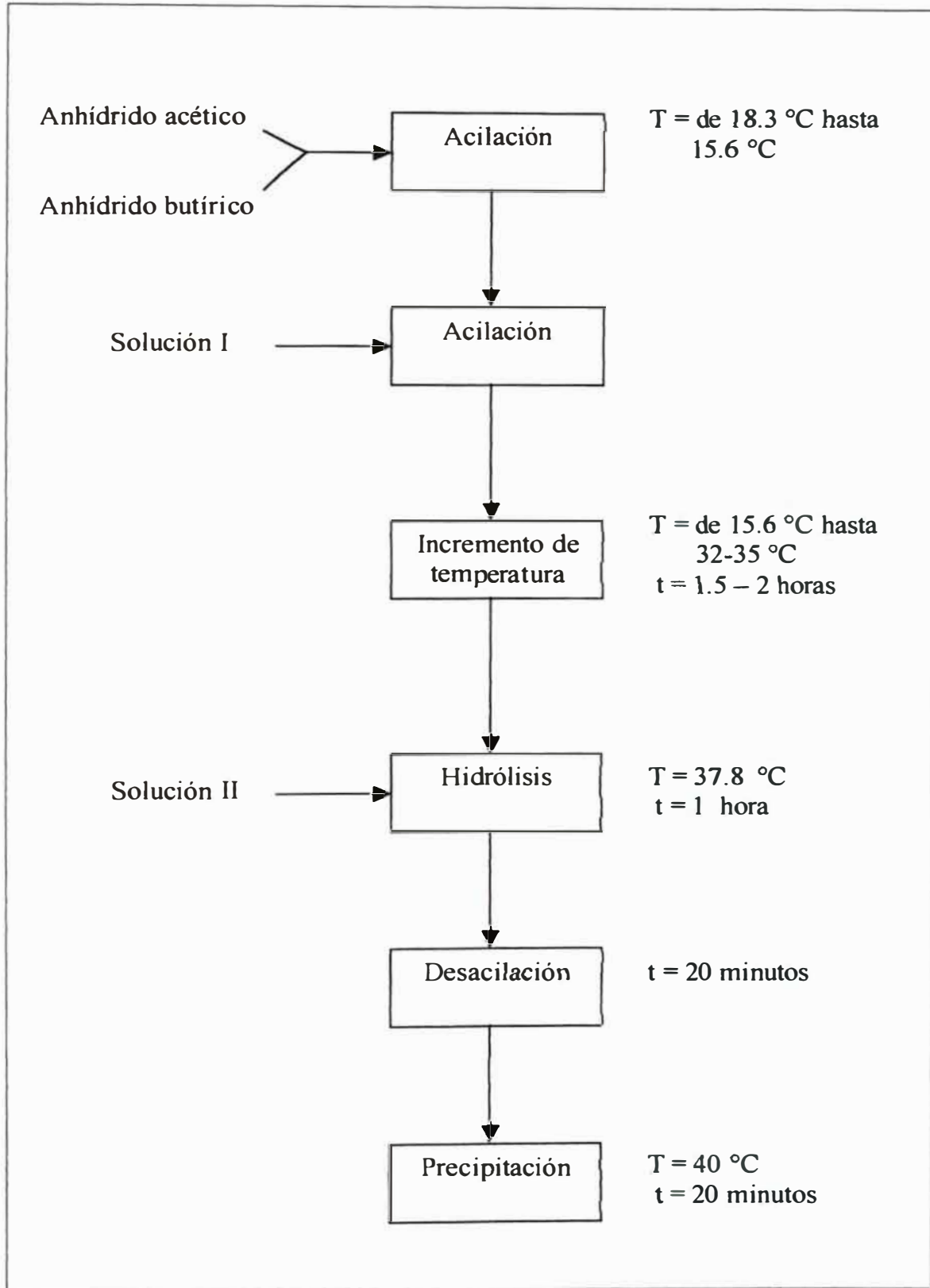


Fig.3.3. Sistema de lavado para el precipitado de Acetato Butirato de Celulosa: filtrado a vacío

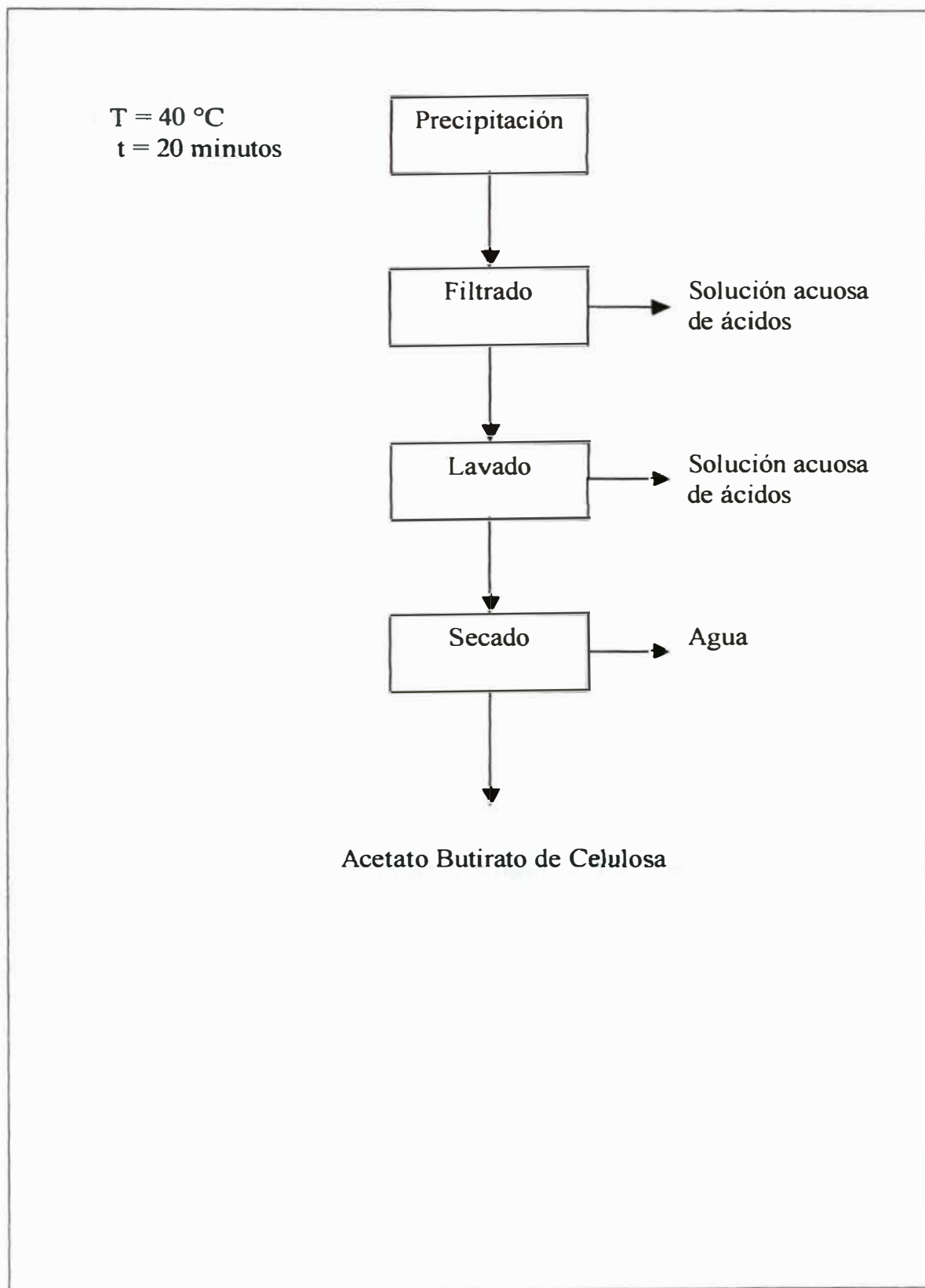
**Figura 3.4. Diagrama de flujo para la elaboración de Acetato Butirato de Celulosa.**



**Figura 3.4. Diagrama de flujo para la elaboración de Acetato Butirato de Celulosa (continuación)**



**Figura 3.4. Diagrama de flujo para la elaboración de Acetato Butirato de Celulosa (continuación)**



fragilidad de la película. El solvente a emplearse es acetona grado analítico y en otros ensayos además acetato de metilo. La proporción de solvente a producto (**R**) es de 9 a 1 en peso, salvo otra indicación.

### **3.3.1 Efecto de la variación del tipo de material de partida**

Se realiza ensayos empleando primero celulosa microcristalina y luego se emplea algodón hidrófilo. El procedimiento es el mismo que el de la preparación de acetato de celulosa, así como también para ambos ensayos.

#### **a) Formulación con celulosa microcristalina**

La formulación se muestra en el Cuadro 3.2, y el procedimiento que se sigue al emplear celulosa microcristalina y algodón hidrófilo, es:

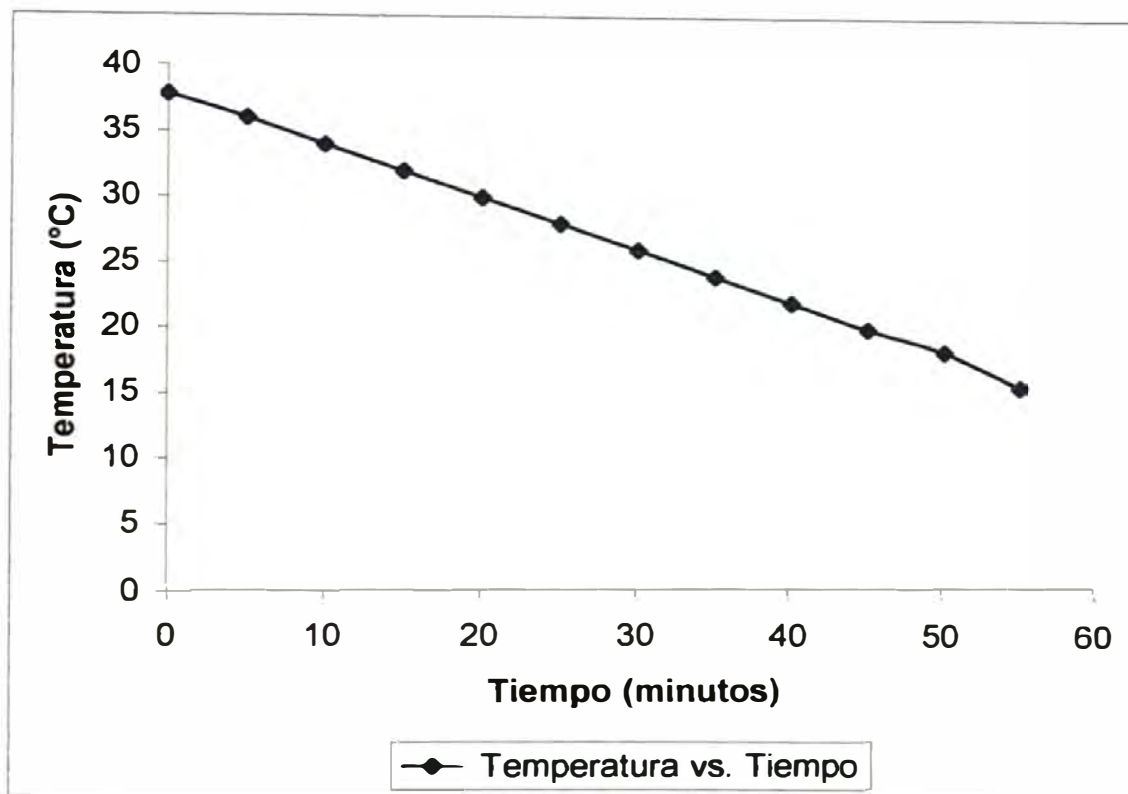
- Se añade el gramo de celulosa previamente secada a 60 °C durante 30 minutos, al ácido acético que se encuentra en el balón. El sistema se encuentra a la temperatura de operación de 37.8°C.
- Se mezcla por una hora a la temperatura de operación.
- Se añade las cuatro partes del ácido acético y el ácido sulfúrico previamente mezclados. Se continúa mezclando a la temperatura de operación por 45 minutos.

**Cuadro 3.2. Formulación con celulosa microcristalina**

Componente	General (partes)		Peso (gramos)
Celulosa "microcristalina" (aprox.5% humedad)	1		1
Ácido acético	2.4		12
Ácido acético	4		20
Ácido sulfúrico 0.88% base en peso de celulosa	1		0.044
Anhídrido acético al 98%	2.7		9
Anhídrido butírico			4.5
Ácido Sulfúrico 6.12% base en peso de celulosa	1	SOLUCION I	0.306
Ácido acético	1		0.306
Agua	1	SOLUCION II	5
Ácido acético	2		10
TOTAL PESO			66.156

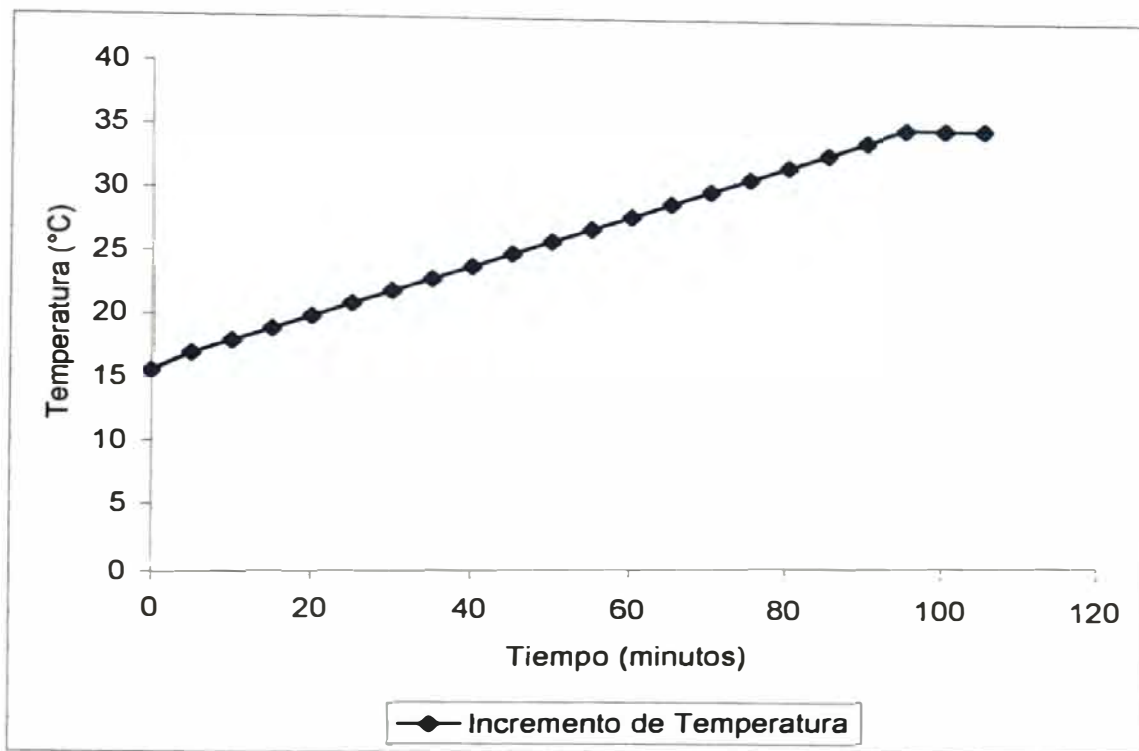


- Se realiza la etapa de enfriamiento hasta llegar a 18.3°C. El enfriamiento se realiza durante una hora, como se grafica en la Figura 3.5.



**Figura 3.5. Cambio de Temperatura durante en enfriamiento**

- Se añade la mezcla de anhídrido acético y anhídrido butírico a los 18.3 °C y se enfría continuamente hasta 15.6 °C.
- Se añade la solución I. Seguidamente se deja incrementar la temperatura gradualmente de 15.6 °C hasta 32-35 °C durante un intervalo de 1.5 a 2 horas. En este estado la mezcla de reacción es muy viscosa y sin fibras. El incremento de temperatura se muestra en la Figura 3.6.



**Figura 3.6. Incremento de Temperatura con el tiempo**

- Se añade la solución II durante una hora. Se espera que la reacción del anhídrido acético en exceso con el agua produzca una elevación de temperatura definida de aproximadamente 5 °C. Luego se hace un ajuste de temperatura a 37.8 °C y se mantiene esta temperatura durante toda la adición de la solución II.
- Se mezcla bien la solución de reacción y se mantiene la temperatura a 37.8 °C.
- La hidrólisis se realiza en el mismo balón dejando que la reacción continúe por veinte minutos. Después de este tiempo se procede a la precipitación.
- Se vierte el producto en 300 mL de una solución de ácido acético de 4.68% de acidez que se encuentra aproximadamente a 40 °C, durante 20 minutos con agitación constante.

**b) Formulación con algodón hidrófilo**

Se prepara **Acetato Butirato de Celulosa** empleando algodón hidrófilo. La cantidad que se emplea es también en este caso de 1 gramo. (En la precipitación se emplearon 300 ml de una solución de ácido acético de 3.098% de acidez que se encontraba aproximadamente a 38°C)

Los resultados que se obtienen (Cuadro 3.3) al elaborarse *acetato butirato de celulosa (ABC)* y *acetato de celulosa (AC)* empleando celulosa microcristalina muestran aplicaciones de color blanco, frágiles y de baja adherencia. Por el contrario, al emplear algodón hidrófilo en la elaboración de *acetato de celulosa (AC)* se obtiene una aplicación totalmente transparente y de buena adherencia.

Considerando lo anterior, se decide preparar *acetato butirato de celulosa (ABC)* empleando como material de partida algodón hidrófilo.

La aplicación de *acetato butirato de celulosa (ABC)* obtenida se presenta en partes transparente y en partes blanquecina. El aspecto blanquecino en la película se debe a la humedad remanente en la muestra como consecuencia de un secado incompleto y no por otras razones relacionadas a la variable tipo de material.

Ante este resultado se procede a trabajar en la siguiente etapa: la cantidad de material por volumen. Con este fin se realiza el siguiente ensayo incrementando la cantidad de material de partida al doble (2 g).



**Fig. 3.7. Acetato Butirato de Celulosa**

**Cuadro 3.3. Resultados de los ensayos realizados de acuerdo al Tipo de Material.**

N°	RESULTADOS	OBSERVACIONES
01	<ul style="list-style-type: none"> <li>- El producto se disolvió en acetona.</li> <li>- La aplicación es de color blanco, frágil y de baja adherencia.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Material de partida: celulosa microcristalina.</li> <li>- <math>M_p = 1 \text{ g}</math></li> <li>- R: 9 a 1</li> <li>- <math>V_{SP}: 300 \text{ mL}</math>, <math>Ac: 4.68</math>, <math>PH_{SP}: 3.0</math></li> <li>- <math>V_L: 5600 \text{ mL}</math></li> <li>- <math>t_s = 40 \text{ minutos}</math>, <math>T_s = 60 \text{ }^\circ\text{C}</math></li> </ul>
02	<ul style="list-style-type: none"> <li>- El producto se disolvió en acetona completamente.</li> <li>- La aplicación es transparente en partes y blanquecina en otras. La película no es frágil.</li> <li>- La película es quebradiza y débil al emplear un exceso de solvente.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Material de partida: algodón hidrófilo.</li> <li>- <math>M_p = 1 \text{ g}</math>.</li> <li>- R: 9 a 1</li> <li>- <math>V_{SP}: 300 \text{ mL}</math>, <math>Ac: 3.10</math>, <math>PH_{SP}: 3.0</math></li> <li>- <math>V_L: 4200 \text{ mL}</math></li> <li>- <math>t_s = 4 \text{ horas}</math>      <math>T_s = 40 \text{ }^\circ\text{C}</math></li> <li>- La razón de exceso de solvente fue R: 15 a 1</li> </ul>

### 3.3.2 Efecto de la variación de la cantidad de material por volumen.

Se emplea la formulación mostrada en el Cuadro 3.2, de la cual se varía la cantidad de algodón hidrófilo desde 2 gramos, incrementando hasta 5 gramos, para finalmente emplear 1.5 gramos.

El porcentaje de ácido acético empleado para la precipitación también se varía incrementándose a lo largo de las mencionadas formulaciones. Cabe mencionar que para algunas formulaciones la temperatura de la solución de precipitación es casi similar a la temperatura del proceso.

El siguiente Cuadro 3.4 muestra las modificaciones mencionadas, donde:

**N°** : número de formulación

**Carga** : cantidad de algodón hidrófilo en la formulación

**V<sub>SP</sub>** : volumen de la solución de precipitación

**W<sub>AAC</sub>** : porcentaje en peso de ácido acético en la solución de precipitación.

**T<sub>SP</sub>** : temperatura de la solución de precipitación

**PH<sub>SDP</sub>** PH resultante de la solución de precipitación al finalizar la precipitación

**t<sub>HID</sub>** tiempo de hidrólisis

**Cuadro 3.4 Evaluación de la Cantidad de Material por Volumen**

Nº	Carga (g)	t <sub>HID</sub> (min)	V <sub>SP</sub> (mL)	W <sub>AAC</sub> (%)	T <sub>SP</sub> (°C)	PH <sub>SDP</sub>	OBSERVACIONES
01	2	20	1800	1.94	20	2.0	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Precipitado fibroso con producto de reacción en su interior.</li> <li>- Deducción: único inconveniente, condiciones de precipitación no adecuadas. Se necesita mayor acidez</li> </ul>
02	3	20	2000	1.78	20	2.0	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Precipitado fibroso con producto de reacción en su interior.</li> <li>- Deducción: único inconveniente, condiciones de precipitación no adecuadas. Se necesita mayor acidez.</li> </ul>
03	3	20	300	30	20	---	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Precipitado fibroso con producto de reacción en su interior.</li> <li>- Deducción: único inconveniente, condiciones de precipitación no adecuadas. Excesiva acidez.</li> </ul>
04	5	20	300	25	20	---	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Precipitado fibroso con producto de reacción en su interior.</li> <li>- Deducción: único inconveniente, condiciones de precipitación no adecuadas.</li> </ul>

**Cuadro 3.4 Evaluación de la Cantidad de Material por Volumen (continuación)**

N°	Carga (g)	t <sub>HID</sub> (min)	V <sub>SP</sub> (mL)	W <sub>AAC</sub> (%)	T <sub>SP</sub> (°C)	PH <sub>SDP</sub>	OBSERVACIONES
05	5	20	300	25	21	---	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Precipitado fibroso con producto de reacción en su interior y partes de materia prima sin reaccionar. Durante la precipitación se añadió simultáneamente 100 mL de agua destilada.</li> <li>- Deducción: único inconveniente, condiciones de precipitación no adecuadas. Interferencia del agua de caño.</li> </ul>
06	5	20	300	30	38	---	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Se empleó un motor para la agitación.</li> <li>- Precipitado de fibras mucho más cortas y de forma de copos de nieve que no envolvían producto de reacción y sobrenada en la misma (dos fases).</li> <li>- Hasta aquí las reacciones se realizan en un balón de fondo redondo de 250 mL. En adelante se emplea un vaso de precipitado de 400 mL.</li> </ul>



**Cuadro 3.4 Evaluación de la Cantidad de Material por Volumen (continuación)**

Nº	Carga (g)	t <sub>HID</sub> (min)	V <sub>SP</sub> (mL)	W <sub>AAC</sub> (%)	T <sub>SP</sub> (°C)	PH <sub>SDP</sub>	OBSERVACIONES
07	5	15	200	30	38	---	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Precipitado de fibras cortas sin producto de reacción en su interior.</li> <li>- Precipitado sobrenada en la solución de precipitación ( dos fases)</li> </ul>
08	5	15	200	30	35	---	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Precipitado de fibras cortas sin producto de reacción en su interior.</li> <li>- Precipitado sobrenada en la solución de precipitación ( dos fases)</li> </ul>
09	5	15	200	30	40	---	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Precipitado de fibras cortas sin producto de reacción en su interior.</li> <li>- Precipitado sobrenada en la solución de precipitación ( dos fases)</li> </ul>
10	3	15	200	30	40	2.5	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Precipitado de aspecto esponjoso, sin producto de reacción en su interior. El precipitado está completamente sedimentado.</li> </ul>

**Cuadro 3.4 Evaluación de la Cantidad de Material por Volumen (continuación)**

N°	Carga (g)	t <sub>HID</sub> (min)	V <sub>SP</sub> (mL)	W <sub>AAC</sub> (%)	T <sub>SP</sub> (°C)	PH <sub>SDP</sub>	OBSERVACIONES
11	2.5	15	200	30	40	---	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Precipitado de aspecto esponjoso sin producto de reacción en su interior.</li> <li>- El precipitado está completamente sedimentado.</li> </ul>
12	2	15	200	30	40	---	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Precipitado de aspecto esponjoso sin producto de reacción en su interior.</li> <li>- El precipitado está completamente sedimentado.</li> </ul>
13	1.5	15	200	30	40	---	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Precipitado de aspecto esponjoso sin producto de reacción en su interior.</li> <li>- El precipitado está completamente sedimentado.</li> </ul>

Respecto a los ensayos se observa que, al realizar la precipitación, se forman fibras que envuelven el producto de reacción a semejanza de pequeñas bolsitas, lo que se verifica al presionar el precipitado durante las etapas de lavado y secado. La formación de fibras se debe a una acidez no adecuada de la solución de precipitación (1.6% menor con respecto al primer ensayo). Para el ensayo donde se considera 3 gramos de material de partida se lleva la acidez de la solución de precipitación de 3.1 % a 8.8% y después a 30 %, obteniéndose también un producto con fibras e insoluble. Se realiza un incremento de material de partida a 5 gramos y se reduce la acidez a 25%. Se obtiene así un producto fibroso, una disolución pobre y una aplicación blanquecina y quebradiza. También se observa que el material de partida reacciona parcialmente. Considerando esto, se incrementa la acidez de la solución de precipitación al 30% y se eleva la temperatura de la solución de precipitación a aproximadamente 38 °C, obteniéndose un precipitado con mucho menos fibras. Estos cambios (incremento de acidez y de la temperatura de la solución de precipitación) dan un producto con disolución parcial y una aplicación con presencia de partículas sólidas. Se repite el ensayo con las mismas condiciones de operación teniendo cuidado de realizar una agitación vigorosa, ya que existe evidencia que la falta de reacción del producto se debe a la falta de agitación. Como resultado de esto se obtiene un producto sin fibras ni producto de reacción en su interior. La aplicación resultante presenta un aspecto blanquecino y frágil. El aspecto blanquecino se atribuye a la presencia de humedad debido a un secado incompleto. Se repite nuevamente el ensayo bajo las mismas condiciones de operación. Se realiza el lavado con agua de caño y se enjuaga finalmente con agua destilada para evitar la dureza temporal de la misma. Al realizar la disolución con el solvente, ésta es completa pero aún turbia. La turbidez se atribuye a que parte del material no reacciona. Para confirmar lo anteriormente mencionado se deja reposar y se aplica la parte sobrenadante y ésta resulta transparente. Se realiza un nuevo ensayo bajo las mismas condiciones y el lavado también se realiza con agua de caño y enjuague con agua destilada, pero de una mayor muestra. Se obtiene así una disolución amarillenta y turbia. Se centrifuga la disolución. La aplicación muestra un aspecto blanquecino, no

transparente. El aspecto amarillento se atribuye al empleo de agua de caño que puede contaminar la muestra durante el lavado a pesar de enjuagarla con agua destilada. El aspecto blanquecino se atribuye a un secado incompleto de la muestra.

Debido a los resultados obtenidos hasta este momento, se puede afirmar que existe aún materia prima con la cantidad de reactivos de las formulaciones propuestas, por lo tanto se decide reducir la cantidad de muestra a 3 gramos para el siguiente ensayo.

En los ensayo en los que se emplea 3 gramos como material de partida, se toman dos muestras de producto final para ser evaluadas. Con la primera muestra se obtiene una disolución casi completa del producto, pero con una coloración parda oscura. Esta coloración se debe a que se emplea acetona de grado técnico. Con la segunda muestra, se emplea acetona de grado analítico. Si bien las disoluciones de ambas muestras son casi completas, se observa además que aplicaciones de ambas muestras presentan un aspecto blanquecino y opaco, el cual se debe a un secado incompleto del producto final. Se observa también en ambas disoluciones, así como en las aplicaciones respectivas, la presencia de ciertas partículas sólidas, atribuidas a que la materia de partida no reacciona completamente, por lo que se decide reducir el material de partida a 2.5 gramos.

En los ensayos posteriores la presencia de partículas sólidas en las aplicaciones hace suponer que aún la cantidad de material de partida para la cantidad de reactivos empleada en las formulaciones es excesiva. Es con este criterio, que la cantidad de material de parida se reduce sucesivamente a 2.5, 2.0 y finalmente a 1.5 gramos. Es con esta última cantidad, un secado conveniente y la proporción de disolución de 9 a 1 de solvente a muestra, con que se obtiene una aplicación completamente transparente y de buena adherencia. Este resultado permite la evaluación de la variable **Temperatura del Proceso**.

Los resultados que se obtienen de todos los ensayos correspondientes a la variación de la cantidad por volumen se muestran en el Cuadro 3.5

**Cuadro 3.5. Resultados de las evaluaciones del parámetro Cantidad de Material por Volumen.**

N°	RESULTADOS	OBSERVACIONES
01	<ul style="list-style-type: none"> <li>- El producto tiene aspecto fibroso.</li> <li>- En el interior de las fibras existe producto de reacción.</li> <li>- No se disolvió en acetona.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- <math>M_P = 2 \text{ g}</math></li> <li>- R: 9 a 1</li> <li>- <math>V_{SP}: 300 \text{ mL}</math>, Ac: 3.10, <math>PH_{SP}: 3.0</math></li> <li>- <math>V_L: 2500 \text{ mL}</math></li> <li>- <math>t_s = 60 \text{ minutos}</math> <math>T_s = 60 \text{ }^\circ\text{C}</math></li> </ul>
02	<ul style="list-style-type: none"> <li>- El producto tiene aspecto fibroso.</li> <li>- En el interior de las fibras existe producto de reacción.</li> <li>- No se disolvió en acetona</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- <math>M_P = 3 \text{ g}</math></li> <li>- R: 9 a 1</li> <li>- <math>V_{SP}: 400 \text{ mL}</math>, Ac: 8.8, <math>PH_{SP}: 3.0</math></li> <li>- <math>V_L: 2600 \text{ mL}</math></li> <li>- <math>t_s = 60 \text{ minutos}</math> <math>T_s = 60 \text{ }^\circ\text{C}</math></li> </ul>
03	<ul style="list-style-type: none"> <li>- El producto tiene aspecto fibroso.</li> <li>- En el interior de las fibras existe producto de reacción.</li> <li>- No se disolvió en acetona.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- <math>M_P = 3 \text{ g}</math></li> <li>- Se lava una pequeña muestra</li> <li>- <math>V_{SP}: 300 \text{ mL}</math> Ac: 30.0, <math>PH_{SP}: 3.0</math></li> <li>- <math>V_L: 400 \text{ mL}</math></li> <li>- <math>t_s = 60 \text{ minutos}</math> <math>T_s = 60 \text{ }^\circ\text{C}</math></li> </ul>

Cuadro 3.5. Resultados de las evaluaciones del parámetro Cantidad de Material por Volumen (continuación).

N°	RESULTADOS	OBSERVACIONES
04	<ul style="list-style-type: none"> <li>- El producto tiene aspecto fibroso.</li> <li>- En el interior de las fibras existe producto de reacción.</li> <li>- Muy poca disolución del producto en acetona.</li> <li>- La aplicación de la disolución es muy quebradiza y blanquecina.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- <math>M_p = 5 \text{ g}</math></li> <li>- Se lavó una pequeña muestra.</li> <li>- Se empleó agua de caño para el lavado.</li> <li>- <math>V_{SP}: 300 \text{ mL}</math>, <math>Ac: 25.0</math>, <math>PH_{SP}: 3.0</math></li> <li>- <math>V_L: 1200 \text{ mL}</math>.</li> <li>- <math>t_s = 60 \text{ minutos}</math> <math>T_s = 60 \text{ }^\circ\text{C}</math></li> </ul>
05	<ul style="list-style-type: none"> <li>- El producto tiene aspecto fibroso.</li> <li>- En el interior de las fibras existe producto de reacción.</li> <li>- Se nota la presencia de materia de partida que no reaccionó.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- <math>M_p = 5 \text{ g}</math></li> <li>- <math>V_{SP}: 300 \text{ mL}</math>, <math>Ac: 25</math>.</li> <li>- No se secó ni evaluó el producto resultante.</li> </ul>
06	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Producto con fibras más cortas, pero con algo de producto de reacción.</li> <li>- Disolución parcial en acetona.</li> <li>- La aplicación presenta partículas sólidas.</li> <li>- No hubo disolución en acetato de amilo</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- <math>M_p = 5 \text{ g}</math></li> <li>- R: 10 a 1 con acetona</li> <li>- R: 9 a 1 con acetato de amilo</li> <li>- <math>V_{SP}: 300 \text{ mL}</math>, <math>Ac: 3.10</math>, <math>PH_{SP}: 3.0</math></li> <li>- <math>T_{sp} = 38 \text{ }^\circ\text{C}</math></li> <li>- <math>V_L: 300 \text{ mL}</math> agua de caño y <math>100 \text{ mL}</math> de agua destilada para una muestra no secada de <math>2.1 \text{ g}</math></li> <li>- Peso muestra seca = <math>0.2 \text{ g}</math></li> <li>- <math>t_s = 2 \text{ horas}</math> <math>T_s = 60 \text{ }^\circ\text{C}</math></li> </ul>

**Cuadro 3.5. Resultados de las evaluaciones del parámetro Cantidad de Material por Volumen (continuación).**

N°	RESULTADOS	OBSERVACIONES
07	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Producto sin fibras ni producto de reacción en su interior.</li> <li>- Disolución con un R de 9 a 1 con acetona. La aplicación presenta un aspecto lechoso y frágil.</li> <li>- Disolución con un R de 4.5 a 1 con acetona. La aplicación presenta un aspecto lechoso pero más resistente que en el caso anterior (R: 9 a 1).</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- <math>M_p = 5 \text{ g}</math></li> <li>- <math>V_{SP}: 200 \text{ mL}, Ac: 30, PH_{SP}: 3.0</math></li> <li>- <math>T_{sp} = 38 \text{ }^\circ\text{C}</math></li> <li>- <math>V_L: 400 \text{ mL}</math> agua de caño y 100 mL de agua destilada para una muestra no secada de 4.5 g</li> <li>- Peso muestra seca = 0.8 g</li> <li>- <math>t_s = 35 \text{ minutos}</math></li> <li>- <math>T_s = 60 \text{ }^\circ\text{C}</math></li> </ul>
08	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Producto sin fibras ni producto de reacción en su interior.</li> <li>- Disolución completa con acetona.</li> <li>- La disolución se presenta turbia.</li> <li>- La aplicación se presenta opaca, no transparente.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- <math>M_p = 5 \text{ g}</math></li> <li>- R : 5 a 1</li> <li>- <math>V_{SP}: 200 \text{ mL}, Ac: 30</math></li> <li>- <math>PH_{SP}: 3.0; T_{sp} = 35 \text{ }^\circ\text{C}</math></li> <li>- <math>V_L: 400 \text{ mL}</math> agua de caño y 200 mL de agua destilada para una muestra no secada de 16.5 g</li> <li>- Peso muestra seca = 1.8 g</li> <li>- <math>t_s = 33 \text{ minutos } T_s = 60 \text{ }^\circ\text{C}</math></li> </ul>

**Cuadro 3.5. Resultados de las evaluaciones del parámetro Cantidad de Material por Volumen (continuación).**

N°	RESULTADOS	OBSERVACIONES
09	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Producto sin fibras ni producto de reacción en su interior.</li> <li>- Disolución completa con acetona a una R : 5 a 1.</li> <li>- La disolución se presenta amarillenta y turbia. Se obtiene una aplicación lechosa.</li> <li>- Disolución completa con acetona a una R : 7 a 1.</li> <li>- La disolución se presenta amarillenta y turbia. Se obtiene una aplicación lechosa.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- <math>M_p = 5 \text{ g}</math></li> <li>- <math>V_{SP}: 200 \text{ mL}, Ac: 30</math></li> <li>- <math>PH_{SP}: 3.0; T_{sp} = 40 \text{ }^\circ\text{C}</math></li> <li>- <math>V_L: 1600 \text{ mL}</math> agua de caño y <math>2500 \text{ mL}</math> de agua destilada para una muestra no secada de <math>53.8 \text{ g}</math>.</li> <li>- Peso muestra seca = <math>3.0 \text{ g}</math></li> <li>- <math>t_s = 1.25 \text{ horas } T_s = 60 \text{ }^\circ\text{C}</math></li> </ul>
10	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Producto sin fibras ni producto de reacción en su interior.</li> <li>- Disolución completa con acetona a una R : 10 a 3.</li> <li>- La disolución se presenta un color pardo oscuro.</li> <li>- Se obtiene una aplicación opaca y blanquecina.</li> <li>- Disolución completa con acetona a una R : 7 a 1. Se obtiene una aplicación transparente y la presencia de ciertas partículas sólidas.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- <math>M_p = 3 \text{ g}</math></li> <li>- <math>V_{SP}: 200 \text{ mL}, Ac: 30.</math></li> <li>- <math>PH_{SP}: 2.5; T_{sp} = 40 \text{ }^\circ\text{C}</math></li> <li>- <math>V_L: 1500 \text{ mL}</math> de agua destilada para una muestra no secada de <math>8.0 \text{ g}</math>.</li> <li>- Peso muestra seca = <math>2.0 \text{ g}</math></li> <li>- <math>t_s = 72 \text{ minutos } T_s = 60 \text{ }^\circ\text{C}</math></li> </ul>



**Cuadro 3.5. Resultados de las evaluaciones del parámetro Cantidad de Material por Volumen (continuación)**

N°	RESULTADOS	OBSERVACIONES
11	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Producto sin fibras ni producto de reacción en su interior.</li> <li>- Disolución completa con acetona a una R: 9 a 1. La disolución se presenta opaca.</li> <li>- Se obtiene una aplicación opaca y la presencia de partículas sólidas.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- <math>M_P = 2.5 \text{ g}</math></li> <li>- <math>V_{SP}: 200 \text{ mL, Ac: } 30\%</math></li> <li>- <math>PH_{SP}: 2.5; T_{sp} = 40 \text{ }^\circ\text{C}</math></li> <li>- <math>V_L: 1500 \text{ mL de agua destilada}</math></li> <li>- <math>t_s = 60 \text{ minutos.}</math></li> <li>- <math>T_s = 60^\circ\text{C}</math></li> </ul>
12	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Producto sin fibras ni producto de reacción en su interior.</li> <li>- Disolución completa con acetona a una R: 9 a 1. La disolución se presenta opaca.</li> <li>- Se obtiene una aplicación ligeramente transparente con ciertas partículas sólidas.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- <math>M_P = 2.0 \text{ g}</math></li> <li>- <math>V_{SP}: 200 \text{ mL, Ac: } 30\%</math></li> <li>- <math>PH_{SP}: 2.5; T_{sp} = 40 \text{ }^\circ\text{C}</math></li> <li>- <math>V_L: 1500 \text{ mL de agua destilada}</math></li> <li>- <math>t_s = 60 \text{ minutos}</math></li> <li>- <math>T_s = 60 \text{ }^\circ\text{C}</math></li> </ul>
13	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Producto sin fibras ni producto de reacción en su interior. Presenta forma de gránulos.</li> <li>- Disolución completa con acetona a una R: 9 a 1. La disolución se presenta opaca y viscosa.</li> <li>- Se obtiene una aplicación transparente.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- <math>M_P = 1.5 \text{ g}</math></li> <li>- <math>V_{SP}: 200 \text{ mL, Ac: } 30\%</math></li> <li>- <math>PH_{SP}: 2.5; T_{sp} = 40 \text{ }^\circ\text{C}</math></li> <li>- <math>V_L: 1500 \text{ mL de agua destilada.}</math></li> <li>- <math>t_s = 72 \text{ minutos}</math></li> <li>- <math>T_s = 84 \text{ }^\circ\text{C}</math></li> <li>- <math>\text{Peso muestra exprimida} = 5.2 \text{ g}</math></li> <li>- <math>\text{Peso muestra seca} = 0.8 \text{ g}</math></li> </ul>

### 3.4.3 Efecto de la variación de la temperatura del proceso

De los resultados anteriores, se fija la cantidad de 1,5 gramos de algodón hidrófilo en todas las formulaciones para evaluar las variaciones de los parámetros de estudio.

#### FORMULACIÓN 1

La temperatura de operación durante el proceso es de  $45 \pm 2^\circ\text{C}$  obteniéndose aplicaciones semitransparentes, con poca adherencia y con estrías. El evaluar este parámetro entre esos niveles es con la finalidad de observar el comportamiento del material de partida ante esta modificación. El resultado (Cuadro 3.6) se atribuye a que el producto de reacción ha sido degradado por el exceso de temperatura respecto a la inicial que es de  $37.8^\circ\text{C}$ .

**Cuadro 3.6. Resultados de las evaluaciones realizadas considerando el efecto de la variación de la Temperatura del Proceso.**

Nº	RESULTADOS	OBSERVACIONES
01	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Producto sin fibras ni producto de reacción en su interior. Presenta la forma de gránulos.</li> <li>- Disolución parcial con acetona a una R de 9 a 1. La disolución es opaca y con gránulos.</li> <li>- Se obtiene una aplicación semitransparente con estrías y con poca adherencia.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- <math>M_p = 1.5 \text{ g}</math></li> <li>- <math>T_{\text{operación}} = 45 \pm 2^\circ\text{C}</math></li> <li>- <math>V_{\text{SP}}: 200 \text{ mL}, \text{Ac}: 30\%</math></li> <li>- <math>\text{PH}_{\text{SP}}: 2.5, T_{\text{SP}} = 38^\circ\text{C}</math></li> <li>- <math>V_L: 1500 \text{ mL}</math> de agua destilada.</li> <li>- El secado se aplicó a una muestra lavada en forma de pasta.</li> <li>- <math>t_s = 3.7 \text{ horas}</math> <math>T_s = 84^\circ\text{C}</math></li> <li>- El peso de la pasta húmeda es <math>60.5 \text{ g}</math>.</li> <li>- Peso muestra seca = <math>0.5 \text{ g}</math></li> </ul>

### **3.3.4 Efecto de la variación de la proporción entre los acilantes.**

Esta variación se realizan con el fin de evaluar el comportamiento del material de partida ante la modificación de la proporción entre los reactivos acilantes y con un incremento significativo de temperatura.

#### **FORMULACIÓN 1**

La razón entre el anhídrido acético y el anhídrido butírico es de 1 a 1.

Como resultado de esta variación, al hacer la disolución con el solvente, se obtiene una disolución turbia y se observa partículas sedimentadas. La aplicación es no transparente, opaca y frágil. Todo esto se atribuye a que existe un exceso de anhídrido acético. Cabe mencionar que la temperatura de operación es de 37.8 C.

#### **FORMULACIÓN 2**

Para la siguiente variación se mantiene la proporción de reactivos acilantes de anhídrido acético a anhídrido butírico de 1 a 1, pero además la temperatura de operación del proceso se incrementa a 45 °C. Se obtienen los mismos resultados del ensayo anterior. Esto se atribuye a que aparece el efecto combinado del exceso de anhídrido acético y el de la degradación del producto por efecto de la temperatura.

Los resultados de ambas formulaciones se muestran en el Cuadro 3.7.

**Cuadro 3.7. Resultados de las evaluaciones considerando el efecto de la variación en la Proporción de los Reactivos Acilantes.**

N°	RESULTADOS	OBSERVACIONES
01	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Producto sin fibras ni producto de reacción en su interior. Aspecto pulverulento.</li> <li>- Disolución pobre con acetona a una R : 9 a 1. La disolución se presenta blanquecina. Partículas de la muestra se asientan.</li> <li>- Se obtiene una aplicación blanquecina, opaca y frágil.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- <math>M_p = 1.5 \text{ g}</math></li> <li>- <math>T_{\text{operación}} = 37.8 \text{ °C}</math></li> <li>- <math>V_{\text{SP}}: 200 \text{ mL, Ac: } 30\%</math>.</li> <li>- <math>\text{PH}_{\text{SP}}: 2.5; T_{\text{sp}} = 40 \text{ °C}</math></li> <li>- <math>V_L: 1800 \text{ mL}</math> de agua destilada.</li> <li>- El secado se aplicó a una muestra lavada en forma de pasta.</li> <li>- <math>t_s = 3 \text{ horas } T_s = 84 \text{ °C}</math></li> <li>- El peso de pasta húmeda es <math>147.6 \text{ g}</math>.</li> <li>- Peso muestra seca = <math>0.7 \text{ g}</math></li> </ul>
02	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Producto sin fibras ni producto de reacción en su interior. Aspecto pulverulento.</li> <li>- Disolución pobre con acetona a una R: 9 a 1. La disolución se presenta blanquecina. Partículas de la muestra se asientan.</li> <li>- Se obtiene una aplicación blanquecina, opaca y frágil.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- <math>M_p = 1.5 \text{ g}</math></li> <li>- <math>V_{\text{SP}}: 200 \text{ mL, Ac: } 30\%</math>.</li> <li>- <math>\text{PH}_{\text{SP}}: 2.5; T_{\text{sp}} = 45 \text{ °C}</math></li> <li>- <math>V_L: 1100 \text{ mL}</math> de agua destilada</li> <li>- El secado se aplicó a una muestra lavada en forma de pasta.</li> <li>- <math>t_s = 5 \text{ horas } T_s = 77 \text{ °C}</math>.</li> <li>- El peso de pasta húmeda es <math>50.2 \text{ g}</math>.</li> <li>- Peso muestra seca = <math>0.7 \text{ g}</math></li> </ul>

## TERIZACIÓN DEL ACETATO BUTIRATO

rización del acetato butirato que se obtiene como producto final, se to propiedades físicas como químicas. Entre las propiedades físicas pariencia, la solubilidad, el tiempo de secado, la adherencia, y la Entre las propiedades químicas tenemos la degradación a la luz la aplicación de I.R. A continuación se describe alguna de ellas.

nes de las propiedades se resumen en el Cuadro 3.9

### dad

de revestimientos de todo tipo, es de vital importancia el diseño del solventes. Se debe crear un sistema de solventes que facilite la una película continua, estéticamente aceptable y que se encuentre tos defectos que las películas de los revestimientos pueden presentar to, flóculos, piel de naranja, cráteres, enrojecimiento). Es decir, se el mejor balance práctico de solventes que proporcionará la más d de trabajo al mínimo costo y permita la aplicación de una película a calidad y dentro de las restricciones de un tiempo de secado a aplicación particular. También es muy importante considerar para e selección, la medida de la solubilidad de la resina o polímero entre lventes disponibles, puesto que un solvente puede ser bueno para un o no. También se presenta el hecho de que dos líquidos que no son rdo se mezclan, se convierten en un buen sistema de solventes para ue no se disuelve en ninguno de los líquidos originales cuando se

polímero en un solvente o en un sistema de solventes, se tiene que neramente que el polímero seco es una masa amorfa de intrincadas

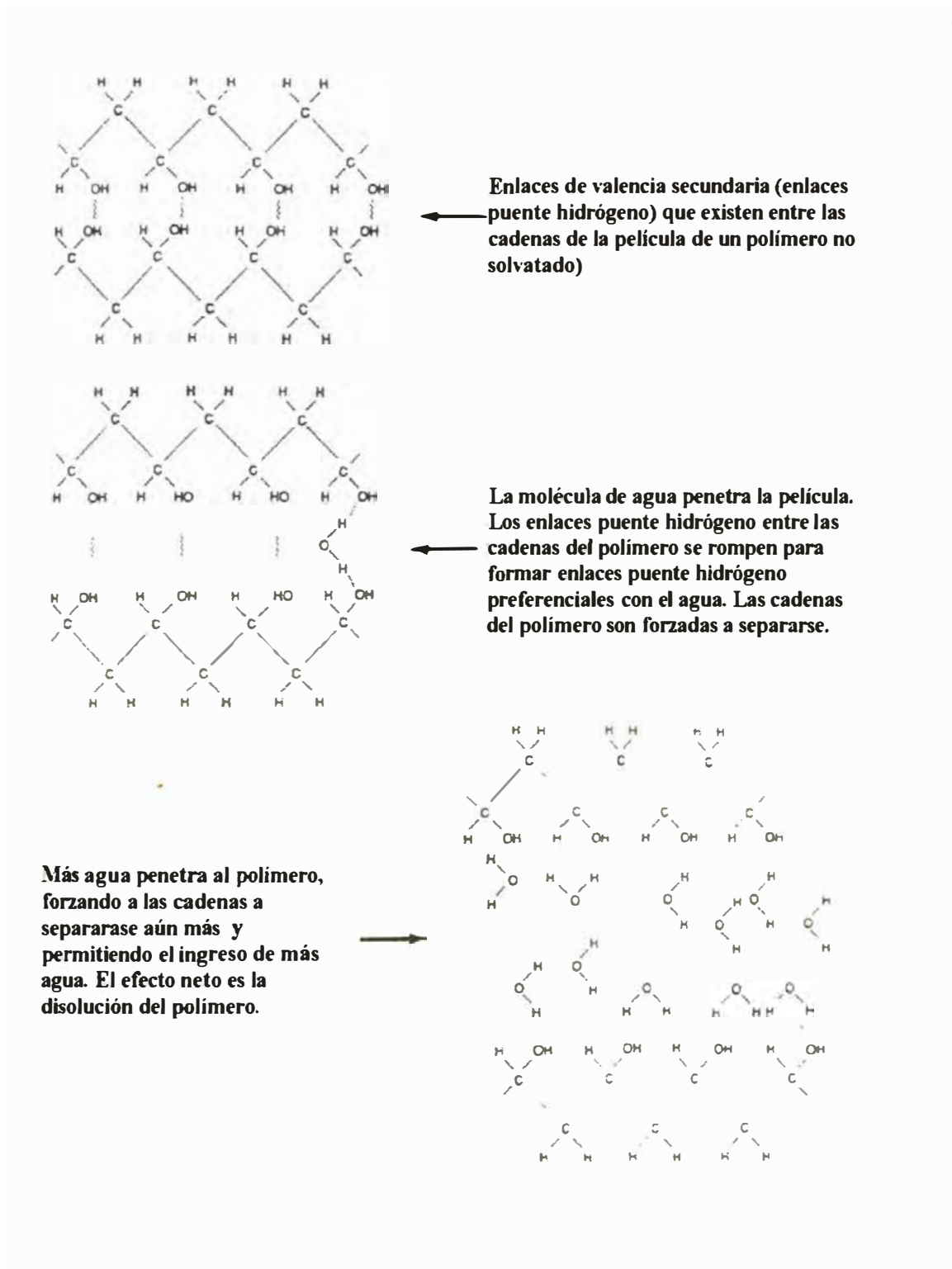
denas moleculares y unidas por atracciones de valencia secundaria. Estas acciones intermoleculares e intramoleculares tienen valores finitos.

energía cinética (que poseen todas las moléculas a temperaturas sobre el cero absoluto) vencerá localmente estas fuerzas de valencia secundaria que mantienen unidas las cadenas adyacentes del polímero. Esto produce que la masa del polímero se mueva y vibre. En lugares cerca de la superficie de la masa del polímero pequeñas moléculas del solvente pueden penetrar la masa (Figura 3.8).

Si las atracciones intermoleculares entre las cadenas adyacentes de la molécula del polímero son mayores que aquellas entre la molécula del polímero y la molécula del solvente, no ocurrirá ninguna disolución. En este caso, el líquido no es un solvente para ese polímero.

Considérese la situación para un solvente, que tiene una atracción más fuerte para el polímero que la que el polímero tiene entre sus cadenas. Mientras los lugares de valencia secundaria se rompen localmente bajo la energía cinética de la molécula, una molécula del solvente “invasor” desplazará la molécula de la resina fuera de la cadena vecina, y las dos cadenas serán separadas una de la otra. La combinación se evita debido a la presencia de la molécula del solvente.

Mientras este proceso continúa, las moléculas adicionales del solvente penetrarán en la masa del polímero entre las cadenas, forzando a las cadenas a alejarse y rompiendo los enlaces de valencia secundaria adicionales entre las cadenas para separarlas. El efecto neto no es diferente a la disolución de un líquido muy viscoso con un líquido similar de mucho menor viscosidad. Esta analogía apoya el dicho de la formulación: “lo semejante disuelve lo semejante”. Por ejemplo, los alcoholes disuelven los polímeros que contienen muchos grupos hidroxil; los hidrocarburos disuelven polímeros basados en largas cadenas hidrocarbono-carbono como los aceites vegetales y el caucho clorado.



**Figura 3.8 Enlaces de valencia secundaria en una película de un polímero no solvatado rotas por una molécula de agua.**

Para comprender como trabajan las fuerzas moleculares en la solubilidad de un polímero es necesario mencionar los tipos de fuerzas de atracción intermoleculares que existen entre las moléculas del líquido y el polímero. Estas son de tres tipos: enlaces puente-hidrógeno, fuerzas polares (Fuerzas de Keesom y Debye), y las fuerzas de dispersión (Fuerzas de London).

Los enlaces puente-hidrógeno resultan cuando un átomo de hidrógeno enlaza directamente a un átomo electronegativo (por ejemplo oxígeno) que se encuentra próximo o que se aproxima mediante un segundo átomo electronegativo. El segundo átomo electronegativo (que puede ser otra molécula u otra parte de la cadena del polímero) forma un enlace débil con el átomo de hidrógeno. Las fuerzas polares resultan de los dipolos permanentes naturales que existen en las moléculas polares, extremos opuestos débilmente cargados de moléculas similares o disímiles que se atraen una a la otra como los polos sur y norte de una barra magnética alineada adecuadamente. Este tipo de fuerzas son conocidas como las Fuerzas de Keesom. Adicionalmente, en la proximidad de una molécula fuertemente polar, el núcleo y los electrones de una molécula no polar pueden autodesplazarse de manera que el momento dipolar se introduce también en la molécula no polar. Las atracciones extremadamente débiles que ocurren entre estos dipolos inducidos y / o entre las moléculas polares se conocen como las Fuerzas de Debye.

Las fuerzas de dispersión o las fuerzas de London, son más difíciles de comprender sin la aplicación de la mecánica cuántica. Sin embargo, ellas representan las fuerzas que surgen naturalmente en todas las moléculas, incluso las moléculas no polares que no exhiben dipolos ni permanentes ni inducidos. Tales fuerzas explican aún la capacidad de los gases inertes a licuarse y a solidificarse a temperaturas suficientemente bajas (esto es evidencia de la existencia de alguna clase de fuerza intermolecular que debe ser vencida). Se piensa que estas fuerzas están relacionadas a variaciones temporales de la



densidad electrónica que resultan cuando los electrones rotan alrededor del núcleo de todos los átomos.

**Cuadro 3.8. Proporciones de los constituyentes de la laca de acetato butirato de celulosa (ABC)**

Nº	ABC	ACETONA	IPA	RAZÓN	CARACTERÍSTICAS
01	0.5	9	2	1:18:4	Poco brillo, poca adherencia
02	0.5	5	1	1:10:2	Brillo, poca adherencia
03	0.5	5	2	1:10:4	Brillo, poca adherencia
04	0.5	7.5	2	1:15:4	Brillo, poca adherencia
05	0.1	1.8	0.2	1:18:2	Brillo, poca adherencia
06	0.1	1.5	0.2	1:15:2	Brillo y buena adherencia

Los solventes empleados para la caracterización del acetato butirato obtenido en el presente trabajo son acetona y alcohol isopropílico. En el Cuadro 3.8 se muestra las proporciones de polímero, acetona y alcohol isopropílico (IPA) que se emplean en la evaluación. Las cantidades se expresan en gramos. Los cueros sobre el que se aplican las diferentes soluciones son cueros de vacuno y de caprino previamente curtidos, pintados, y listos para la confección de prendas de vestir.

### 3.4.2 Degradación a la luz ultravioleta

Moléculas de todo tipo son excitadas y absorben selectivamente energía radiante (energía de la radiación) a longitudes de onda específicas a través del espectro electromagnético. El vidrio, el cual permite pasar la luz visible a través de él sin absorción, no es transparente a la luz ultravioleta y es virtualmente opaco a la luz ultravioleta de longitudes de onda más cortas. Esta es una razón porqué las películas de los revestimientos duran más tiempo en interiores que en exteriores.

Mientras las longitudes de onda son más cortas, la energía de la radiación se incrementa hasta el punto que es suficientemente energético para romper los enlaces de las sustancias químicas y producir profundos cambios en cualquier material sobre el cual cae la radiación. Los rayos de alta energía como los rayos x, los rayos gamma, y los rayos cósmicos son radiaciones tan poderosas que pueden ionizar los gases e inducir cambios potencialmente fatales en el tejido animal. Mientras la luz visible no es tan energética y representa poca amenaza a los seres humanos, inducirá ciertas reacciones químicas, tales como la irradiación de sales de plata en el proceso fotográfico.

La luz ultravioleta, sin embargo, tiene suficiente energía para dividir y romper los enlaces covalentes de las moléculas orgánicas. Esta propiedad puede emplearse en ciertos métodos de curado a radiación (la energía radiante es usada para activar iniciadores reactivados fotoquímicamente, los que luego inician las reacciones de polimerización). La luz ultravioleta, junto con el oxígeno y el agua, es uno de los tres principales agentes que inducen la lenta degradación (envejecimiento) de muchos polímeros orgánicos. Estos polímeros orgánicos incluyen a aquellos que unen a las películas de las pinturas y a aquellos que constituyen el tejido humano.

Los efectos de la luz ultravioleta se incrementan directamente con la intensidad de la radiación e inversamente con la longitud de onda de la radiación.

Para enfocar adecuadamente el problema de la degradación por luz ultravioleta, debemos entender el mecanismo de la fotodegradación. Primero consideraremos su efecto sobre películas no pigmentadas. La degradación fotoquímica procede en etapas, como se ve en la Figura 3.9. la primera fase es conocida como fotólisis, donde el polímero absorbe la radiación ultravioleta, llega a excitarse y alcanza un mayor estado de energía que el normal. Este exceso de energía debe eliminarse.

### FOTÓLISIS

Absorción y excitación del vehículo u otro componente de la película.



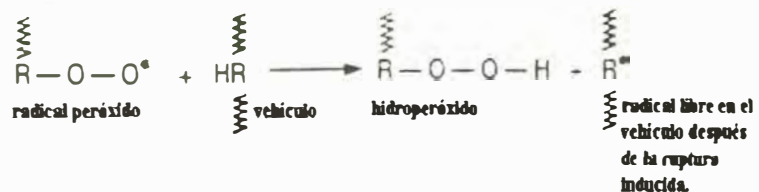
Disipación de energía y ruptura del enlace con formación de radicales libres.

### AUTOXIDACIÓN

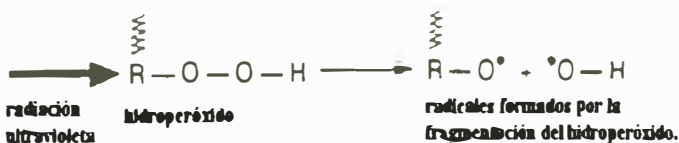
Formación del radical peróxido



El ataque del radical peróxido a la cadena del polímero con sustracción de hidrógeno para formar hidroperóxido y el radical libre.



Fragmentación del hidroperóxido por la radiación ultravioleta.



### RESQUEBRAJAMIENTO

Enlace intercadenas entre los radicales libres de las cadenas adyacentes y el consiguiente resquebrajamiento.

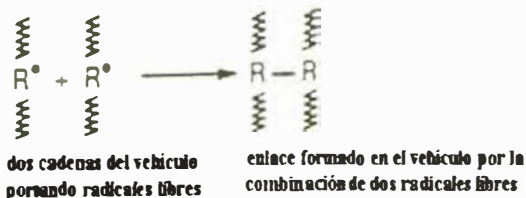


Figura 3.9 Fotólisis, autoxidación, y resquebrajamiento de una película de revestimiento.

Una forma de que se logre esta eliminación es mediante la escisión de la estructura enlazada primaria del polímero para formar radicales libres altamente reactivos. La facilidad con la cual esos enlaces covalentes son escindidos depende de la fuerza del enlace (por ejemplo, los enlaces -C-C- tienen mayor fuerza de enlace que los enlaces -C=C-). Los polímeros constituidos completamente de enlaces más fuertes tiene más resistencia a la ruptura inducida ultravioleta a cualquier longitud de onda dada. Sin embargo, estos polímeros llegan a ser más vulnerables cuando la longitud de onda disminuye.

Después del ataque de la fotólisis, la segunda fase en la degradación fotoquímica del polímero, la autooxidación, puede luego proceder mediante la reacción de radicales libres con el oxígeno para formar radicales peróxido.

El radical peróxido puede entonces reaccionar con la cadena principal removiendo un átomo de hidrógeno para formar un hidroperóxido y otro radical libre. Debido a que el hidroperóxido es extremadamente vulnerable a la fotólisis, fácilmente se fragmentará para proporcionar más radicales libres. Luego estos radicales libres atacarán otros lugares de la cadena principal del polímero.

También es posible la fotólisis de otros átomos del revestimiento, produciendo nuevamente mitades excitadas de alta energía y luego radicales libres. A un mayor nivel de energía, los radicales libres pueden reaccionar con oxígeno, agua y otros átomos no asociados con el ligante. Todas estas reacciones producen más radicales libres e igualmente peligrosos, que pueden subsecuentemente iniciar reacciones, y que finalmente pueden producir ataque y escisión de las moléculas del polímero.

El incremento de la producción de los radicales libres altamente reactivos dentro de la película pueden conducir a la ocurrencia de muchas reacciones intrapoliméricas complejas. Estas reacciones pueden comprender escisión de la cadena (ruptura), despolimerización, y aún la volatilización (evaporación) de

pequeños fragmentos del polímero. Por el contrario, también es posible un eslabonamiento intercadenas, que conduzca a una excesiva densidad de eslabonamiento y luego un resquebrajamiento.

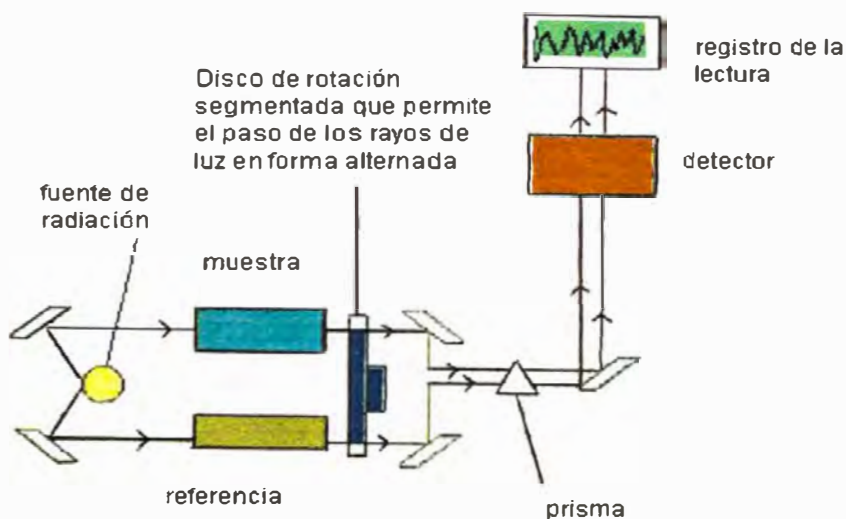
Mientras que la naturaleza exacta de los cambios dependerá de la estructura del polímero, el efecto neto es un marcado cambio (deterioro) en sus propiedades físicas, químicas y de desempeño.

Entre los derivados de celulosa que se usa en el campo industrial y que tiene una mayor resistencia a la luz y al calor que el nitrato de celulosa, se tiene al acetato butirato de celulosa, pero es menos soluble y menos compatible con otros materiales formadores de película. Por su estructura molecular es empleada en productos en donde es importante la resistencia al fuego y a la transmisión de la luz ultravioleta.

### 3.4.3 Espectro Infrarrojo

Las moléculas orgánicas sufren tensiones, flexiones y rotaciones alrededor de varios enlaces y de la molécula. Estos movimientos moleculares tienen frecuencias características que dependen tanto de la los átomos que forman el enlace como de la naturaleza del enlace que une los átomos. Cuando se irradia una muestra con luz que contienen esas frecuencias características (o longitudes de onda), se absorbe la luz selectivamente. Así se crea un pico o valle en el espectro continuo de luz. Las longitudes de onda características de los grupos orgánicos funcionales ocurren en un intervalo bastante pequeño de longitud de onda de 2.5 a 15  $\mu\text{m}$  ( $1 \mu\text{m} = 10^{-4} \text{ cm}$ ) aproximadamente.

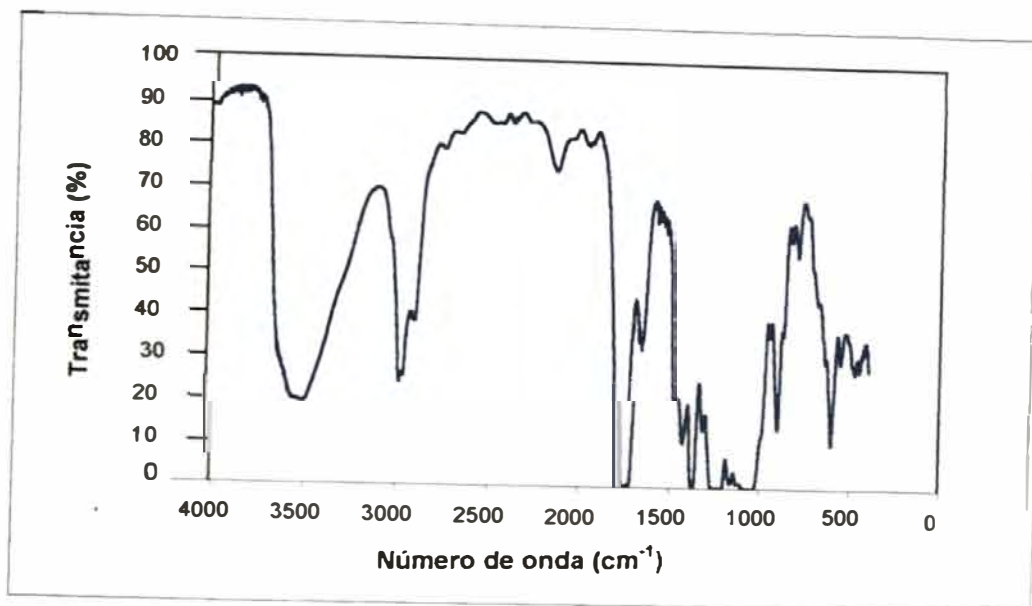
En la práctica se emplean unidades proporcionales a la frecuencia, es decir el número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) más que la longitud de onda, así la región 2.5 a 15  $\mu\text{m}$  corresponde aproximadamente al rango de 4000 a 600  $\text{cm}^{-1}$ . La Figura 3.10 muestra esquemáticamente los principales componentes de un espectrofotómetro infrarrojo.



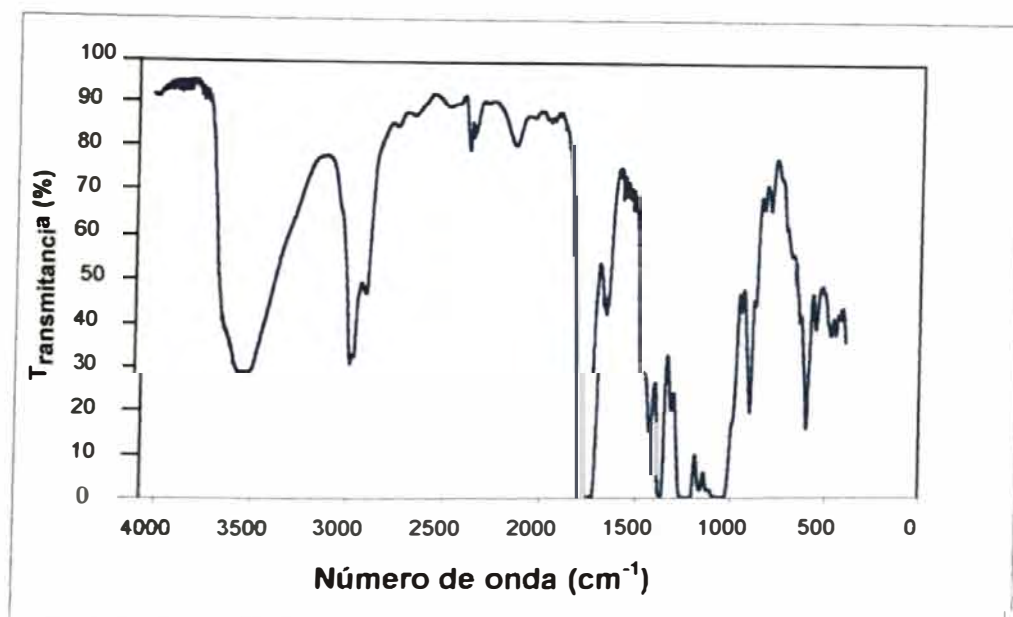
**Figura 3.10 Esquema de un espectrómetro infrarrojo**

El espectrofotómetro infrarrojo va equipado con una fuente de emisión de radiación infrarroja. La radiación emitida de la fuente, se divide en dos haces al atravesar una serie de espejos. Uno de los haces pasa por una celda que contiene una disolución del compuesto orgánico (haz de la muestra) que se desea estudiar, y el otro haz atraviesa una celda que contiene el disolvente empleado (haz de referencia). Los dos haces se dirigen luego hacia el interruptor rotatorio que permite alternativamente el pase de un haz y luego del otro. El haz se dirige a la rejilla de difracción donde se separa en las longitudes de onda que lo componen (espectro de IR). Estas radiaciones, separadas por su valor de longitud de onda, pasan a través de una ranura y llegan al detector. La acción del interruptor rotatorio permite alternar la llegada al detector del haz de la muestra con la llegada del haz de referencia, pudiéndose comparar estas señales mediante una serie de circuitos eléctricos. Como la absorción por el disolvente es la misma en ambas celdas el efecto de éste se puede restar y el registrador recibe sólo las señales debidas a la absorción de la muestra.

En el presente trabajo, se hace la lectura correspondiente a dos aplicaciones de acetato butirato de celulosa, como se muestran en las Figuras 3.11 y 3.12.



**Figura 3.11. Espectro infrarrojo de la aplicación Muestra 1.**



**Figura 3.12 Espectro infrarrojo de la aplicación Muestra 2.**

Ambas aplicaciones son muestras del producto obtenido disueltas en acetona en la proporción en peso de 9 a 1 de acetona a producto, observándose en ambos casos que aproximadamente a un número de onda de  $1750\text{ cm}^{-1}$  aparece la tensión del grupo carboxilo ( $-\text{C}=\text{O}$ ) y a un número de onda de  $3500\text{ cm}^{-1}$  aparece la tensión

del grupo hidroxilo, confirmando con ambas lecturas que se trata de un éster de celulosa.

**Cuadro 3.9. Propiedades de la laca de acetato butirato de celulosa**

Item	Propiedad	Característica
01	Apariencia	La apariencia de la aplicación es uniforme, transparente y brillante presentando un buen aspecto estético.
02	Solubilidad	La proporción adecuada para la aplicación es de 1:15:2 de acetato butirato, acetona y alcohol isopropílico respectivamente
03	Tiempo de secado	Para una laca para artículos de cuero de vestir debe estar entre 2 y 3 segundos. La aplicación de la laca se encuentra en 3 segundos.
04	Adherencia	No hay desprendimiento de la laca al friccionar o al estirar el cuero aplicado
05	Flexibilidad	No presenta grietas al estirar el cuero aplicado
06	Resistencia a la luz ultravioleta	No hay deterioro de la aplicación al ser expuesta durante 18 horas a radiación ultravioleta directa.



## CAPITULO IV

### APLICACIÓN DE LACA SOBRE CUERO

#### 4.1 CARACTERÍSTICAS DEL CUERO A RECUBRIR

- 1) El cuero sobre el que se aplica puede ser de ovino, vacuno o caprino y destinado para artículos de vestir como casacas.
- 2) El cuero debe ser curtido y acabado, es decir contar con la etapa del sellado de los poros.
- 3) El cuero debe estar con la etapa de acabado, es decir con el color base sobre el cual se aplica la laca.

Para la aplicación en cuero del acetato butirato que se obtiene (Figura 3.9) se tiene en cuenta las siguientes consideraciones:

- Un ligante es la parte no volátil de un recubrimiento que forma la película, así llamada porque aglomera las partículas del pigmento y cualquier aditivo presente en una película sólida durable. También se denomina como “resina”.
- Una laca al solvente es una solución de un polímero capaz de formar una película, complementada con aditivos (plastificantes, controladores de flujo, y en algunos casos pigmentada), de la cual se evapora completamente el solvente durante y después de la aplicación sobre el cuero.
- Los solventes empleados para obtener estas lacas y su dilución son de tres categorías:
  - **Solventes activos:** aquellos solventes que disuelven completamente la resina seleccionada y forman una verdadera solución de ella. Como ejemplo de resinas podemos citar nitrocelulosa, acetato butirato de celulosa, poliuretano, vinílicos. Generalmente, los solventes activos son cetonas (acetona, metil etil cetona, metil isobutil cetona) o glicol éteres (etil acetato, butil acetato).

- **Solventes latentes:** vienen a ser solventes solo en la presencia de un solvente activo y por sí mismos no disuelven a una resina. A menudo crean una mezcla solvente más fuerte que el solvente activo solo. Generalmente, los solventes latentes son alcoholes (por ejemplo: etanol, isopropanol, butanol) y éteres (por ejemplo: dietil éter).
- **Diluyentes:** son aquellos que incrementan la capacidad del solvente activo. Los diluyentes no pueden disolver la resina por ellos mismos, pero son más bien empleados para controlar la velocidad, tiempo de evaporación, o el costo. Los diluyentes son generalmente hidrocarburos aromáticos (bencenos, tolueno, y xileno).
- Una mezcla constituida de un solvente activo y un solvente latente puede tener la misma o parcialmente una mejor solvencia que el solvente activo solo. Esto se observa frecuentemente con mezclas de algunos solventes activos con solventes latentes, tales como por ejemplo etanol, isopropanol o butanol.
- La viscosidad y la evaporación del solvente afectan las propiedades de aplicación del recubrimiento, así como la estética y su desempeño.
- Al diseñar recubrimientos, la viscosidad debe manipularse cuidadosamente. Esto puede hacerse mediante la selección de un vehículo (resina) y su peso molecular, mediante el uso de los “agentes espesantes”, denominados modificadores reológicos o toxitrópicos, y lo más importante, mediante la selección del tipo y la cantidad de solventes a emplearse. Mientras más largas sean las cadenas moleculares de los grupos reactivos de cualquier resina de alto peso molecular a lo largo de su estructura, más de tales grupos estarán presentes en la cadena y, por lo tanto, mayor será la viscosidad de ese polímero. También, mientras mayor longitud tengan las cadenas, la tendencia a chocar una contra la otra será mayor y llegarán a entrelazarse entre ellas con mayor facilidad que las cadenas cortas de las resinas de bajo peso molecular, y así la viscosidad de las resinas de mayor longitud será mayor.

- Si bien es cierto los solventes se consideran generalmente líquidos muy ligeros a temperaturas normales, ellos tienen viscosidades.
- La viscosidad de los solventes es también afectada por los grupos de atracción (tales como los hidroxilos) en las moléculas de los solventes polares, la longitud de la cadena molecular, y la complejidad de dicha cadena (lo cual incrementa los inevitables entrelazamientos y las colisiones moleculares).
- En el fenómeno de la evaporación, una sustancia toma calor de sus alrededores. Esto explica el porqué la evaporación produce enfriamiento; un fenómeno que se aprecia con facilidad al caer la temperatura en los alrededores de un líquido que se está evaporando. Por ejemplo se puede sentir la disminución de temperatura al reverso de un panel de acero al cual se le acaba de aplicar una laca de rápido secado.
- Los factores más significativos que gobiernan la evaporación de los solventes de las películas aplicadas son el peso molecular y la naturaleza química tanto de la resina no volátil así como del mismo solvente. Las resinas de alto peso molecular y resinas con altas concentraciones de grupos de atracción producirán altas viscosidades en los recubrimientos y tenderán a reducir las velocidades de evaporación de los solventes que los transportan (debido a la atracción entre los grupos de atracción del polímero y el sustrato sobre el cual se aplica la película). Las resinas menos polares liberarán sus solventes con mayor facilidad. De manera similar, los solventes más polares se asociarán más fácilmente con ellos mismos y con la resina. Esto producirá viscosidades de solución más altas. El solvente (polar) se evaporará más lentamente que los solventes que tienen pesos moleculares similares pero que son esencialmente no polares.
- Mientras el solvente se evapora, el efecto del vehículo sobre la velocidad total de evaporación se incrementa. En soluciones de resina muy diluidas (por

ejemplo menos del 10 %), la evaporación de una mezcla de solventes está directamente relacionada a la naturaleza de los solventes individuales y a la viscosidad de la mezcla de solventes como ninguna otra cosa. Sin embargo, mientras el proceso de evaporación continua, y la concentración de la resina se incrementa en la película en la película que se seca, su efecto sobre la viscosidad y la velocidad de evaporación llega a ser más importante. Finalmente, llega un punto en el cual la evaporación del solvente se retarda repentinamente. En este punto, la velocidad de evaporación es gobernada no tanto por la volatilidad del solvente sino más bien por la difusión del solvente a través de la película. En este punto, también, la naturaleza de la resina tiene un profundo efecto sobre la velocidad de evaporación del solvente. Algunos solventes que se asocian fácilmente con una resina (debido a las atracciones de valencia secundaria) pueden ser retenidos en una película de recubrimiento aparentemente seca por semanas o meses después de la aplicación. Por ejemplo los sistemas termoplásticos como los vinílicos, retienen estos solventes por mucho más tiempo que los sistemas de termofijado como por ejemplo los epóxicos cuyo curado se realiza mediante reacción química.

- La evaporación del solvente es el proceso fundamental involucrado en producir la película seca a partir del recubrimiento fresco. Controlando la velocidad de evaporación, se puede controlar las características de flujo de la película.
- Si el solvente se libera demasiado rápido, la película no secará uniformemente y sufrirá defectos de superficie tales como piel de naranja, espumas, picaduras y ampollamiento. Un secado excesivamente rápido puede conducir a una inadecuada humectación de los sustratos. Una inadecuada humectación conduce a problemas de adherencia.
- Si el solvente se libera de una manera demasiado lenta, el secado se prolongará. Así las películas formarán protuberancias, se rajarán, no serán

uniformes o serán de muy bajo espesor, si se aplican en superficies verticales. Todo esto se deberá al flujo excesivo del recubrimiento. En el campo, un secado prolongado puede conducir a dificultades inducidas climáticamente relacionadas a los ciclos de temperatura día/noche. Así, por ejemplo tenemos la aparición de arrugas en las películas al aceite, pérdida de brillo en las lacas, deficiencias en la velocidad de curado en los epóxicos y ampollamiento en los uretanos. En efecto, los procesos de curado se retardan porque los solventes lentos son retenidos en la película por tanto tiempo que las condiciones climáticas (por ejemplo temperatura) pueden cambiar durante el ciclo de secado y afectar adversamente el curado.

- El diseño del sistema debe asegurar que la solubilidad para el secado y/o la polimerización de la resina sea la adecuada y permanezca así hasta que sustancialmente todo el solvente haya sido liberado de la película. Mientras la evaporación procede, la composición del sistema de solventes cambia con la liberación más rápida de los componentes de secado rápido comparados con los solventes de secado lento. La solubilidad del sistema debe permanecer adecuada para el sistema del recubrimiento. Por lo tanto, la regla general para el diseño de cualquier sistema de solventes debe ser que el solvente final liberado de la película debe ser un verdadero solvente para el polímero. Cualquier otro solvente en el sistema debe evaporarse antes que estos solventes lentos, denominados también solventes “de cola” o solventes activos.
- La viscosidad está muy relacionada a la fuerza del solvente empleado en lo que se refiere al peso molecular del polímero empujado como recubrimiento. Mientras el peso molecular del solvente decrece, la fuerza del solvente se incrementa en cualquier serie homóloga de solventes (por ejemplo la acetona es un solvente más fuerte que el dibutil cetona, y el acetato de etilo es más fuerte que el acetato de amilo). Lamentablemente, con el decrecimiento del

peso molecular viene el incremento de la velocidad de evaporación y así las muchas dificultades que surgen de los solventes que secan demasiado rápido.

- En la mayor parte de situaciones, los sistemas de solventes se hacen de una mezcla de solventes. Un sistema típico puede utilizar un solvente activo potente, cuyo papel será el de disolver la resina y dar una solución de la más baja viscosidad y de más alta concentración de sólidos (este solvente será una sustancia de bajo peso molecular con una rápida velocidad de evaporación). El (poder) solvente del sistema se incrementa mediante un solvente de punto de ebullición medio solamente con una solvencia ligeramente menor.
- El sistema de solventes debe contener un solvente activo ya mencionado. El solvente latente mantiene la solubilidad de la resina durante las etapas finales de la evaporación, evitando la precipitación de la resina que puede ser producida por parte de los otros solventes el sistema, proporcionando un buen flujo y uniformidad del recubrimiento.
- El enrojecimiento, la nubosidad, o la formación de escarcha en la superficie del recubrimiento, es un fenómeno visto a menudo en las lacas de rápido secado. Son causados por la ruptura de la superficie de la laca debido a la condensación de la humedad atmosférica sobre la superficie del recubrimiento mientras la superficie se enfría súbitamente como resultado de la rápida evaporación de los solventes de bajo punto de ebullición. La presencia de agua precipita el polímero mientras el solvente de bajo punto de ebullición se evapora y la mezcla remanente de solventes incrementa progresivamente la tendencia y su contenido de agua. Los solventes latentes que permanecen en la película mientras el agua se evapora, mantienen la solvencia de los residuos de solvente y contrarrestan la precipitación de la resina.

## **4.2 APLICACIONES DE LA LACA SOBRE CUERO**

En las Figuras 4.1 a la Figura 4.5 se muestran algunas aplicaciones de la laca de acetato butirato de celulosa (ABC), según las proporciones de las mezclas de solventes señaladas en el Cuadro 3.8 y otras aplicaciones sin alcohol isopropílico. Las aplicaciones mostradas en las figuras tienen las proporciones de acetato butirato de celulosa a acetona y a alcohol isopropílico (IPA). La aplicación sin IPA presenta la proporción de acetona a éster de 9:1 respectivamente.



Fig.4.1. Aplicación sin IPA

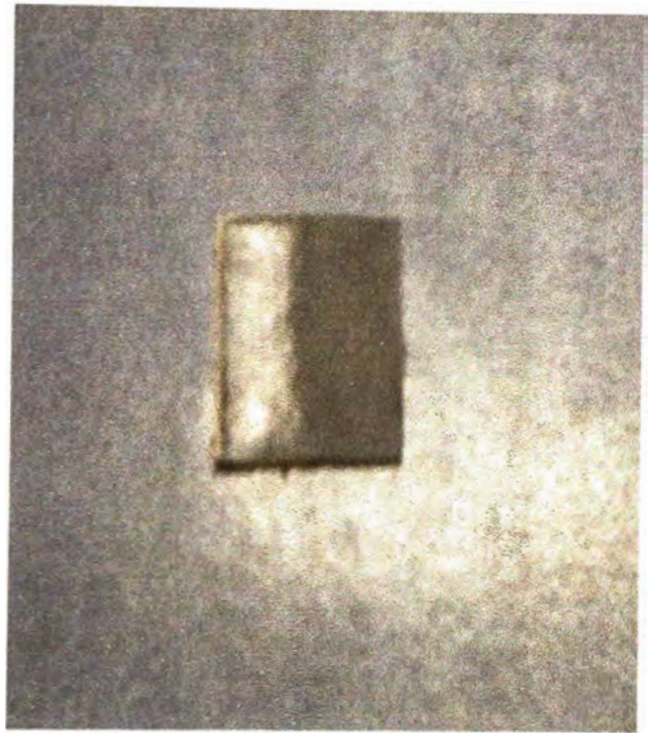


Fig.4.2. Aplicación n°1  
(ABC:acetona:IPA, 1:10:4)

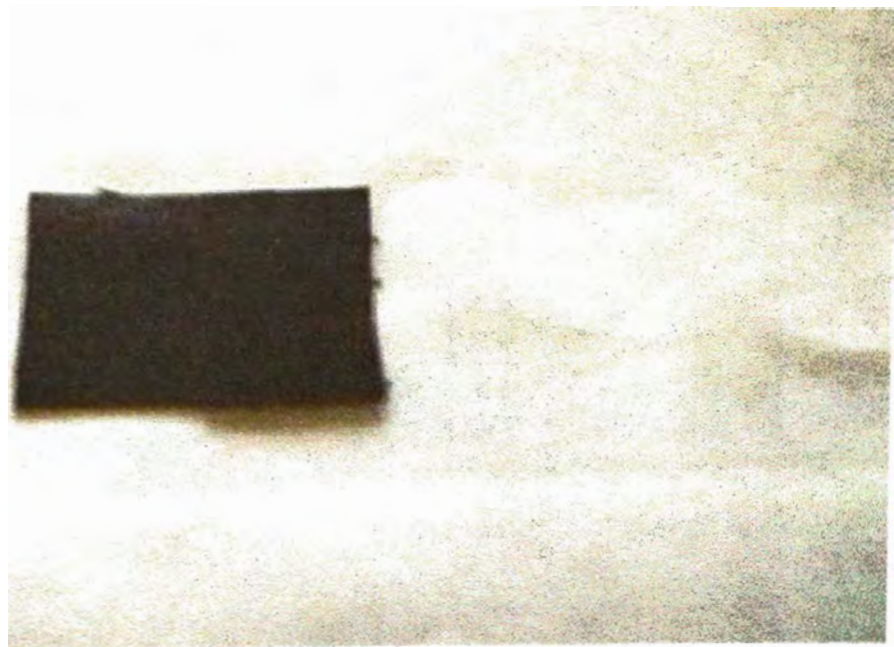


Fig.4.3. Aplicación n°2  
(ABC:acetona:IPA, 1:10:2)



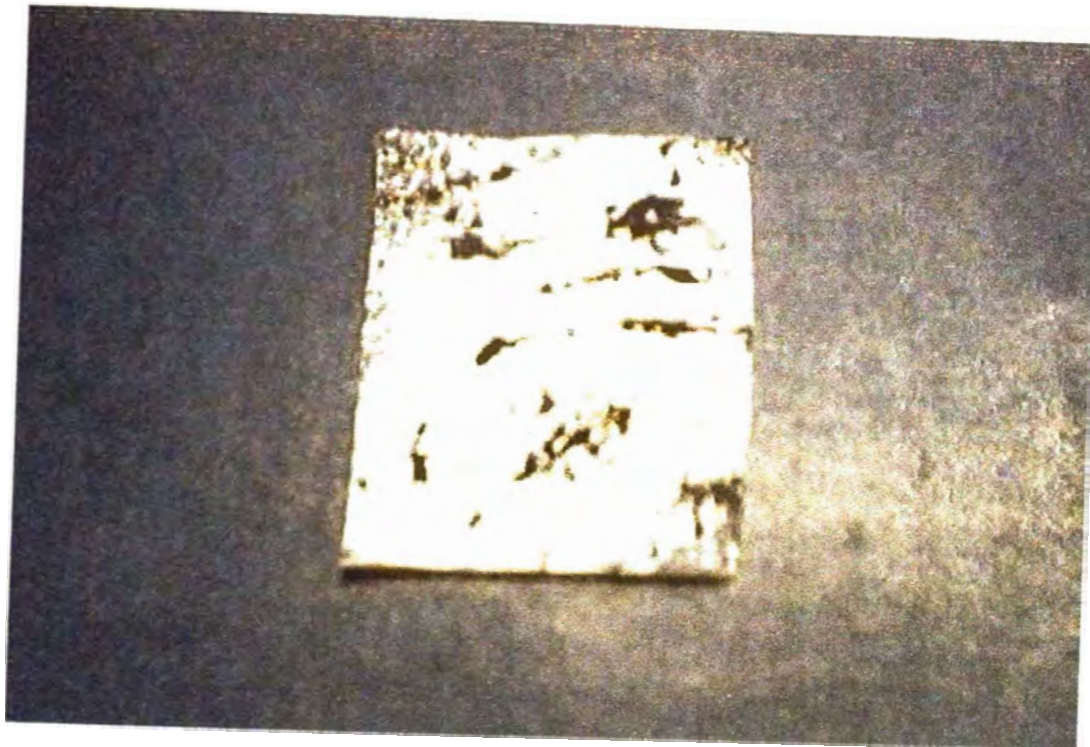


Fig.4.4. Aplicación sin IPA



Fig.4.5. Aplicación nº 6.  
Razón ABC:acetona:IPA de 1:15:2

## CAPITULO V

### COSTO DE PROCESAMIENTO

#### 5.1 ESTUDIO A NIVEL PILOTO

Para el estudio a nivel piloto se toma como punto de partida las cantidades y los reactivos correspondientes para 1.5 gramos de algodón hidrófilo. Estas cantidades se quintuplican obteniéndose 7.5 gramos de material de partida y un total de 0.297 litros como producto de reacción para obtener aproximadamente 11 gramos de producto final.

#### 5.2 EVALUACIÓN TÉCNICA

Para la evaluación técnica, el diseño de equipo es el mostrado en la Figura 3.1 y con las mismas condiciones de operación, control y monitoreo para los 0.297 litros de producto de reacción que se requieren para la elaboración. Es con el producto final que se hace la caracterización del Acetato Butirato de Celulosa.

#### 5.3 BALANCE DE MASA, BALANCE DE ENERGÍA Y COSTOS DE PRODUCCIÓN.

Tomando como base las cantidades de materia prima y de los reactivos que se emplean para el estudio a nivel piloto (7.5 gramos de algodón hidrófilo de material de partida) se hace una proyección del material requerido (Cuadro 5.1), el balance masa (Cuadro 5.2) y el balance de energía (Cuadro 5.3) para obtener un kilo de acetato butirato de celulosa. En base a esta proyección se hace un estimado del costo de procesamiento como se muestra en el Cuadro 5.4 y en el Cuadro 5.5.

**Cuadro 5.1. Material requerido para la elaboración de 1 Kg de Acetato Butirato de Celulosa.**

<b>Material</b>	<b>Peso (Kg)</b>	<b>Peso Total (Kg)</b>
<b>Algodón hidrófilo</b>	0.682	0.682
<b>Ácido acético</b>		
Pretratamiento	14.546	
Acilación	0.139	
Hidrólisis	4.545	
Precipitación	28.320	47.550
<b>Ácido sulfúrico</b>		
Pretratamiento	0.020	
Ácilación	0.139	0.159
<b>Anhídrido acético</b>		
Acilación	4.091	4.091
<b>Anhídrido butírico</b>		
Acilación	2.045	2.045
<b>Agua destilada</b>		
Hidrólisis	2.273	2.273
Lavado	727.273	727.273
Precipitación	66.080	66.080
<b>Agua de enfriamiento</b>		
Acilación	36	36

**Cuadro 5.2. Balance de Materia para obtener un kilo de Acetato Butirato de Celulosa.**

Operación	Ingreso (Kg)	Salida (Kg)
<b>Pretratamiento</b>		
Algodón hidrófilo seco	0.682	
Ácido acético	14.546	
Ácido sulfúrico	0.020	
Algodón pretratado		15.248
<b>Acilación</b>		
Algodón pretratado	15.248	
Ácido acético	0.139	
Ácido sulfúrico	0.139	
Anhídrido acético	4.091	
Anhídrido butírico	2.045	
Producto de reacción		21.662
<b>Hidrólisis</b>		
Producto de reacción	21.662	
Agua destilada	2.273	
Ácido acético	4.545	
Acetato butirato en solución		28.480
<b>Precipitación</b>		
Acetato butirato en solución	28.480	
Agua destilada	66.080	
Ácido acético	28.320	
Solución acuosa como ácido acético + Acetato butirato precipitado ácido		122.880
<b>Filtrado</b>		
Solución acuosa como ácido acético + Acetato butirato precipitado ácido	122.880	
Ácidos como ácido acético		0.418
Agua		118.908
Acetato butirato precipitado con ácidos		3.554
<b>Lavado</b>		
Acetato butirato precipitado con ácidos	3.554	
Agua destilada	727.273	
Solución acuosa de ácidos		721.487
Acetato butirato húmedo		9.340
<b>Secado</b>		
Acetato butirato húmedo	9.340	
Agua evaporada		8.340
Acetato butirato seco		1.000
<b>TOTAL</b>	<b>850.153</b>	<b>850.153</b>

**Cuadro 5.3. Consumo de Energía para obtener un kilo de Acetato Butirato de Celulosa.**

ETAPA	CONSUMO (Kw-hora)
Secado de materia prima	0.0134
Pretratamiento	4.65
Acilación	30.31
Hidrólisis	1.56
Secado precipitado	11.00
Energía entregada por el agitador	203.00
<b>TOTAL</b>	<b>250.53</b>

Para el cálculo del consumo de energía, se toma como referencia la potencia de los equipos empleados en el estudio a nivel piloto, así como los tiempos empleados durante todo el proceso, es decir, este cálculo de consumo de energía toma como base el consumido para obtener 11 gramos de producto con un volumen de reacción de 0.297 litros. Luego, para cada etapa del proceso, se proyecta para 1 kilo de producto obtenido (54.00 litros de volumen de reacción). Dicho cálculo se muestra en el Apéndice A.

El procedimiento para cálculo de la cantidad de agua de enfriamiento empleada en la etapa de acilación, así como para el volumen del reactor para obtener un kilo de producto final se muestra en el Apéndice B.

Para la estimación de costos de procesamiento se toma como base el costo de producir 1 kg de acetato butirato de celulosa, como se muestra en el Cuadro 5.4 y en el Cuadro 5.5

**Cuadro 5.4. Estimado de costo total para la elaboración de 1 Kg de Acetato Butirato de Celulosa.**

<b>Descripción</b>	<b>Costo (U.S. \$)</b>
<b>Materia prima e insumos</b>	
Algodón hidrófilo	1.364
Ácido acético	8.559
Ácido sulfúrico	0.006
Anhídrido acético	0.736
Anhídrido butírico	0.368
Agua destilada	12.728
Agua de enfriamiento	1.260
<b>Energía del proceso</b>	25.850
<b>Costo Total (U.S. \$)</b>	<b>53.26</b>
<b>Costo Total (soles)</b>	<b>186.41</b>

**Cuadro 5.5. Estimado del Costo Total para la Elaboración de Acetato Butirato de Celulosa**

PESO REQUERIDO		VOLUMEN		COSTO	
Kilos	Libras	Litros	Galones	U.S. \$	Soles
1	2.20	54.00	14.27	53.26	186.41

MATERIAL	Peso (g)		Densidad (g/mL)	Volumen (mL)	Costo unit (U.S.\$/Kg)	Costo total (U.S. \$/Kg)	Peso (Kg)	Peso Total(Kg)	Volumen (Litros)	Volumen Total (L)	COSTO U.S.\$TOTAL.
Algodón hidrófilo	1.500	1.500	1.571	0.955	2.000	0.003	0.682	0.682	0.434	0.434	1.364
Ácido acético-pretratam.	12.000						5.455		5.197		
pretratamiento	20.000						9.091		8.662		
acilación	0.306						0.139		0.133		
hidrólisis	10.000						4.545		4.331		
precipitación	62.304	104.610	1.050	99.676	0.180	0.019	28.320	47.550	26.984	45.307	8.559
Ácido sulfúrico-pretratam.	0.044						0.020		0.011		
Acilación	0.306	0.350	1.840	0.190	0.040	0.000	0.139	0.159	0.076	0.086	0.006
Anhidrido acético-acilación	9.000		1.081	8.326	0.180	0.002	4.091	4.091	3.784	3.784	0.736
Anhidrido butírico-acilación	4.500		0.967	4.656	0.180	0.001	2.045	2.045	2.116	2.116	0.368
Agua destilada-hidrólisis	5.000		1.000	5.000	0.035	0.000	2.273	2.273	2.273	2.273	0.080
<b>SUBTOTALES 1</b>		<b>124.960</b>		<b>118.803</b>		<b>0.024</b>	<b>56.800</b>	<b>56.800</b>	<b>54.001</b>	<b>54.001</b>	<b>11.113</b>
Agua destilada precipitación	145.376	145.376	1.000	145.376	0.035	0.005	66.080	66.080	66.080	66.080	2.313
Agua destilada lavado	1600	1600	1.000	1600	0.018	0.028	727.273	727.273	727.273	727.273	12.727
<b>SUBTOTALES 2</b>								<b>850.153</b>		<b>847.354</b>	
Agua de enfriamiento-acilac.					0.035			36.000		36.000	1.260
<b>ENERGÍA DEL PROCESO</b>											25.85
<b>TOTALES</b>						0.082		886.153		883.354	53.26

## **CAPÍTULO VI**

### **CONCLUSIONES**

- En la esterificación de la celulosa los grupos hidroxilos reaccionan como los de otros alcoholes.
- La preparación del éster mixto acetato butirato de celulosa se rige por los mismos principios seguidos para la formación del acetato de celulosa, es decir es una sustitución acil nucleofílica
- Durante todo el procesamiento, la operación de agitación debe ser siempre constante y vigorosa.
- Un medio ácido adecuado favorece la precipitación del producto, evitando la formación de bolsas o fibras que contengan el producto de reacción.
- La calidad de los reactivos, de la materia prima, así como la calidad del agua de lavado determinan la obtención y la calidad del producto final. Los reactivos y la materia prima deben estar libres de impurezas y contaminantes, así como el agua de lavado debe estar libre de iones.
- El lavado del producto debe realizarse hasta obtener un agua de lavado de pH neutro.
- El secado debe ser completo, evitando cualquier traza de agua en el producto, pues de no ser así afectará en su solubilidad.
- La viscosidad y la evaporación del solvente afectan las propiedades de aplicación del recubrimiento, así como su estética y su desempeño.



- El acetato butirato de celulosa obtenido es un éster soluble en un sistema de solventes constituido por acetona como solvente real y alcohol isopropílico como solvente latente, proporcionando así un buen flujo, uniformidad y adherencia del producto. De no usar un solvente latente se obtienen aplicaciones de aspecto nebuloso y de pobre adherencia.
- En los gráficos de las aplicaciones de diferente espesor de película de laca, al realizar análisis de rayos infrarrojos, se obtienen los valores de tensión para el grupo carbonilo (  $\text{-C=O}$  ) e hidroxilo (  $\text{-OH}$  ) correspondientes, los que identifican a un éster de celulosa.
- Al variar la temperatura de operación hacia los niveles evaluados ( $45 \pm 2$  °C) se producen cambios significativos (aplicaciones opacas y con estrías) en el producto final .
- Cuando se varía la relación de reactivos acilantes (anhídrido acético a anhídrido butírico 2 a 1) al doble (1 a 1), y además a esta variación se incluye un incremento de temperatura a un nivel de 45 °C, se observa también cambios significativos en el producto final como son aplicaciones sin brillo, blanquecinas, frágiles y de pobre adherencia.
- De acuerdo a los resultados del costo de procesamiento, se observa que el costo del producto se ve incrementado por costo de agua de lavado, por lo que se recomienda evaluar un procedimiento para disminuir la cantidad de agua para el lavado.
- En cuanto a la recuperación de ácidos del agua de lavado, se recomienda extracción líquido – líquido, ya que se trata de una solución acuosa de una mezcla de ácidos como ácido acético y ácido butírico, con mayores punto de ebullición que el agua y ver si la recuperación es económicamente viable.

- Otro factor que incrementa el costo de procesamiento es el consumo de energía del reactor.

## **CAPÍTULO VII**

### **BIBLIOGRAFÍA**

1. Emil Heuser, Carbohydrates III, Cellulose. Institute of Paper Chemistry, Appleton, Wisconsin, 1944.
2. Kirk – Ottmer, Enciclopedia de la Tecnología Química. Tomos 4 y 14.
3. Morrison y Boyd, Química Orgánica. Quinta Edición, 1998.
4. Ott, E. Cellulose and Cellulose Derivatives. Interscience, N.Y. 1943.
5. Journal of Protective Coating & Linings. Anatomy of paint, Clive H. Hare. Material Technology Section. February 1991.
6. Donald Q. Kern. Procesos de Transferencia de Calor. Compañía Editorial Continental, S. A. de C. V. México. Decimonovena impresión. Agosto de 1986.

## APÉNDICE

### APENDICE A

#### CONSUMO DE ENERGÍA EN LA ELABORACIÓN DE ACETATO BUTIRATO DE CELULOSA

PESO DE MATERIA PRIMA (g)= 7.5

VOLUMEN MEZCLA DE REACCIÓN (mL) = 297.186

tp = TIEMPO DE PROCESO

Potencia Baño María = 1000 watts

Factor de conversión de joules a Kw-hora = 2.78E-07

#### 1. ETAPA SECADO DE MATERIA PRIMA

Q1 = masa agua evaporada x ΔH evaporación

$$Q1 = 0.1125g * 2358 \text{ J/g}$$

$$Q1 \text{ (joules)} = 265.275$$

$$Q1 \text{ (Kw-hora)} = 7.37E-05$$

Temperatura de secado = 60 °C

Tiempo de secado = 1800 segundos

ΔH evaporación a 60 °C = 2358.6 J/g

Así para 1 kg de producto ( 54 lts de volumen de reacción) se tiene  $(7.37E-05) \times 54.001 / 0.297$ ,

De donde  $1.34E-02$  kw hora

#### 2. ETAPA DE PRETRATAMIENTO

DE 20 °C A 37.8 °C

t encendido = 50 segundos

ΔT = 17.8 °C

tp = 30 minutos

Q2 = potencia Baño María x tiempo de encendido

$$Q2 \text{ (joules)} = 50000$$

$$Q2 \text{ (Kw-hora)} = 1.39E-02$$

Así para 1 kg de producto ( 54 L de volumen de reacción) se tiene

$2.53$  kw-hora

#### 3. ETAPA PRETRATAMIENTO

Mezclado a 37.8 °C

t encendido = 24 segundos

tp = 60 minutos

Q3 = potencia Baño María x tiempo de encendido

$$Q3 \text{ (joules)} = 24000$$

$$Q3(\text{Kw-hora}) = 6.67\text{E-}03$$

Así para 1 kg de producto ( 54 L de volumen de reacción) se tiene

1.21 kw-hora

#### 4. ETAPA PRETRATAMIENTO

Mezclado a 37.8 °C

t encendido = 18 segundos

tp = 45 minutos

Q4 = potencia Baño María x tiempo de encendido

$$Q4 \text{ (joules)} = 18000$$

$$Q4(\text{Kw-hora}) = 5.00\text{E-}03$$

Así para 1 kg de producto ( 54 L de volumen de reacción) se tiene

0.09 kw-hora

#### 5. ETAPA ACILACIÓN

Enfriamiento de 37.8 °C a 15.6 °C

$\Delta T = 22.2 \text{ °C}$

tp = 60 minutos

El cálculo de agua de enfriamiento necesaria se encuentra en el Apéndice B

#### 6. ETAPA ACILACIÓN

Calentamiento y ajuste de 15.6 °C a 37.8 °C

t encendido = 600 segundos

tp = 90 minutos

Q6 = potencia Baño María x tiempo de encendido

$$Q6 \text{ (joules)} = 600000$$

$$Q6(\text{Kw-hora}) = 1.67\text{E-}01$$

Así para 1 kg de producto ( 54 L de volumen de reacción) se tiene

30.309 kw-hora

#### 7. ETAPA HIDRÓLISIS

Hidrólisis a 37.8 °C

t encendido = 24 segundos

$t_p = 60$  minutos

Q7 = potencia Baño Maria x tiempo de encendido

$$Q7 \text{ (joules)} = 24000$$

$$Q7 \text{ (Kw-hora)} = 6.67E-03$$

Así para 1 kg de producto ( 54 L de volumen de reacción) se tiene

1.212

kw-hora

## 8. ETAPA HIDRÓLISIS

Desacetilación a 37.8 °C

t encendido = 7 segundos

$t_p = 20$  minutos

Q8 = potencia Baño Maria x tiempo de encendido

$$Q8 \text{ (joules)} = 7000$$

$$Q8 \text{ (Kw-hora)} = 1.95E-03$$

Así para 1 kg de producto ( 54 L de volumen de reacción) se tiene

0.34

kw-hora

## 9. ETAPA SECADO DE PRODUCTO

Q9 = masa agua evaporada x  $\Delta H$  evaporación

$$Q9 = 92 \text{ gr} \times 2358 \text{ J/g}$$

$$Q9 \text{ (joules)} = 216936$$

$$Q9 \text{ (Kw-hora)} = 6.03E-02$$

Temperatura de secado = 60 °C

$\Delta H$  evaporación a 60 °C = 2358.6 J/g

Así para 1 kg de producto ( 54 L de volumen de reacción) se tiene

11.00

kw-hora

## 10. ENERGÍA ENTREGADA POR EL AGITADOR

W = Potencia del agitador x tiempo de operación

$$W \text{ (joules)} = 200 \text{ watts} \times 20088 \text{ segundos}$$

$$W \text{ (joules)} = 4017600$$

$$W \text{ (Kw-hora)} = 1.12$$

Potencia agitador = 0.2 Kw

Tiempo total del proceso = 5.58 horas = 20088 seg.

Así para 1 kg de producto ( 54 L de volumen de reacción) se tiene

203

kw-hora

11. ENERGÍA TOTAL CONSUMIDA EN EL PROCESO PARA UN LOTE DE 297.186 ml (0.297186L)

$$\text{ENERGÍA TOTAL (Kw-h)} = Q1+Q2+Q3+Q4+Q6+Q7+Q8+Q9+W$$

$$\text{ETOT(Kw-h)} = 1.38$$

12. ENERGÍA TOTAL CONSUMIDA EN EL PROCESO PARA UN LOTE DE:

$$\text{GALONES} = 14.27$$

$$\text{LITROS} = 54.00$$

$$\text{Producto(kg)} = 1$$

$$\text{ETOT(Kw-h)} = (1.38\text{Kw-h} \times \text{litros requeridos}) / 0.297186 \text{ L} = 250.53$$

$$\text{ETOT (Kw-h)} = 250.53$$

13. COSTO DE CONSUMO DE ENERGÍA PARA UN KILO DE PRODUCTO

$$\text{COSTO DE 1 Kw-h (\$U.S.)} = 0.1032$$

$$\text{COSTO CONSUMO DE ENERGÍA} = \text{ETOT} \times \text{COSTO Kw-h}$$

$$\text{COSTO(\$US)} = 25.85$$

## APENDICE B

### CÁLCULO DEL FLUJO DE AGUA DE ENFRIAMIENTO

Al enfriar un lote de material con un serpentín en tanque o un recipiente enchaquetado y un medio de enfriamiento no isotérmico, se puede emplear la siguiente ecuación:

$$\frac{\ln \frac{T1 - t1}{T2 - t1}}{T2 - t1} = \frac{wc \times cc \times (K1 - 1) \times T}{M \times C \times K1}$$

donde:

- K1 :  $\exp [ UxA / (wc \times cc)]$ ;
- T1: temperatura inicial del lote (°F):
- T2: temperatura final del lote (°F):
- t1: temperatura inicial del medio de enfriamiento (°F):
- wc:caudal del medio de enfriamiento:
- cc: calor específico del medio de enfriamiento [BTU/(lbx°F)]:
- U: superficie total de transferencia de calor [BTU/(hxpíe<sup>2</sup>x°F)]:
- A : superficie de transferencia de calor (pie<sup>2</sup>):
- M: masa del lote (lb):
- C: calor específico del lote [BTU/(lbx°F)]:
- T: tiempo (h):

Así empleando el método de iteración calcularemos el **wc** necesario para el proceso de enfriamiento donde:

$$wc = \frac{LNT \times M \times C \times K1}{cc \times T \times (K1 - 1)}$$

$$K1 = \exp[ UxA / (wc \times cc)] = \exp[(74.4808 \times 5.5116) / (wc \times 1)]$$

$$K1 = \exp(410.5084 / wc)$$

$$LNT = \ln \frac{T1 - t1}{T2 - t1} = \ln \frac{100 - 40}{60 - 40} = 1.0986$$

Luego:

$$wc = \frac{1.0986 \times 125 \times 0.57 \times K1}{1 \times 1 \times (K1 - 1)}$$



Así: 
$$wc = \frac{78.27525 \times K1}{(K1-1)}$$

Realizando la iteración

n°	wc(n)	K1	K1/(K1-1)	wc(n+1)
1	50	3678.16035	1.0002719	78.2738
2	78.2738	189.524801	1.0053043	78.6676
3	78.6676	184.613909	1.0054462	78.6787
4	78.6787	184.4780	1.0054502	78.6790
5	78.6790	184.4742	1.0054504	78.6790

$wc = 78.6790 \text{ lb/h} = 36 \text{ kg/h}$
---

## CÁLCULO DEL VOLUMEN DEL REACTOR Y DEL ÁREA DE TRANSFERENCIA

### VOLUMEN DEL REACTOR

La relación entre la altura y el diámetro del reactor Y se encuentra entre 1.2 -1.5, así:

$$Y = \frac{D}{H} = 1.2 - 1.5$$

$$V = D^2 \times H \times (\pi / 4)$$

$$D = \sqrt[3]{4 \times V / Y \times \pi}$$

### AREA TOTAL DE TRANSFERENCIA

$$A_{\text{total}} = A_{\text{base}} + A_{\text{lateral}} = D^2 \times \pi / 4 + H \times D \times \pi$$

$$A_{\text{total}} = \pi \times D \times (H + D/4)$$

Así para V (m<sup>3</sup>) = 5.50E-02

Y	1.2	1.3	1.4	1.5
D (m)	0.387879519	0.37766738	0.3684523	0.36008
H (m)	0.323232933	0.29051337	0.2631802	0.24005
A (m <sup>2</sup> )	0.512043305	0.45671195	0.4112625	0.37338

### CÁLCULO DEL COEFICIENTE GLOBAL DE TRANSFERENCIA (U)

En: 
$$U = \frac{U_c \times h_d}{(U_c + h_d)}$$

Factor de obstrucción de Tabla 12 página 950 de Donald Q. Kern

Rd : factor de obstrucción = 0.001  
(agua de enfriamiento máquinas)

$$h_d = \frac{1}{R_d} = 1000$$

Usando la superficie interna como referencia tenemos:

$$U_c = \frac{(h_j \times h_{oi})}{(h_j + h_{oi})}$$

Del gráfico 20.2 pág 816 de Donal Q. Kern podemos obtener h<sub>j</sub> de:

$$j = \frac{h_j \times D_j}{K} \times (c \times \mu / K)^{-1/3} \times (\mu / \mu_w)^{-0.14}$$

En donde consideramos:

$$(\mu / \mu_w)^{0.14} = 1.0 \text{ para el agua}$$

Entramos al gráfico con:

$$Re_j = \frac{L^2 \times N \times d}{\mu} = 15822.69$$

donde:

L : longitud de la paleta del agitador (pies):

N : número de revoluciones por hora:

$\mu$  : viscosidad del material a temperatura de operación (lb/pie x h):  
(Figura 14 apéndice página 927 Donal Q. Kern)

K: conductividad térmica del material [BTU/(hxpie<sup>2</sup>x(°F/pie))]:  
(Tabla 4 página 906 Donald Q. Kern)

C: calor específico del material [BTU/(lb x °F)]:  
(Fig.2 página 909 Donald Q. Kern)

Dj: diámetro interno del reactor (pies):

d: densidad del material (lb/pie<sup>3</sup>):

$\mu_w$  : viscosidad del agua a temperatura de operación (lb/pie x h):

Se obtiene el valor de  $j = 390$  y despejamos  $h_j$ , así tenemos:

$$h_j = \frac{j \times K \times (C \times \mu / K)^{1/3} \times (\mu / \mu_w)^{0.14}}{D_j} = 211.2458948$$

De manera similar se obtiene  $h_{oi}$  de Figura 20.2 Donal Q. Kern. Pág. 816 referido al diámetro interior del reactor donde tenemos  $j_i$  es igual a:

$$h_{oi} = \frac{j_i \times K \times (C \times \mu / K)^{1/3} \times (\mu / \mu_w)^{0.14}}{D_j} = 129.9974737$$

Luego en:

$$\frac{U_c = h_j \times h_{oi}}{(h_j + h_{oi})} = 80.4746266 \text{ BTU}/(\text{hxpie}^2 \times \text{°F})$$

Finalmente en:

$$\frac{U = U_c \times h_d}{(U_c + h_d)} = 74.4808111 \text{ BTU}/(\text{hxpie}^2 \times \text{°F})$$