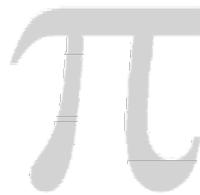




REPORTE DE CASO



Universidad Nacional
Abierta y a Distancia



PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DE LA MEZCLA LÍQUIDA DE ESTEARATO DE METILO / ÁCIDO SULFO ESTEARATO DE METILO

PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF THE LIQUID MIXTURE BETWEEN STEARATE METHYL / ACID METHYL SULFUR STEARATE

Jesús Alfonso Torres Ortega¹, Francisco José Sánchez Castellanos²

Resumen

La necesidad de explorar nuevas alternativas para el avance de la industria oleoquímica nacional, teniendo como base los recursos naturales locales, hacen de la utilización del aceite de palma (*Elaeis guineensis*), como fuente para la obtención de ésteres alquílicos, una excelente alternativa de desarrollo que debe estudiarse inicialmente desde los grupos de investigación en universidades o instituciones de carácter científico de innovación y desarrollo. El proceso de sulfonación para la fabricación de agentes tensio-activos se realiza en un reactor de película líquida descendente, mediante la absorción con reacción química del SO_3 gaseoso sobre ésteres metílicos derivados de la estearina hidrogenada de palma. Determinar las propiedades fisicoquímicas (viscosidad, densidad, capacidad calorífica, difusividad) de los reactantes, productos y su mezcla es fundamental para el modelado matemático del proceso. Se trabajó con una mezcla de ésteres metílicos, caracterizados por cromatografía de gases y espectroscopia infrarroja. Se presentan las propiedades fisicoquímicas de estos insumos como resultado de un conjunto de experimentos, en los que se variaron la relación molar de los reactantes, la temperatura del proceso y el porcentaje del agente sulfonante en la corriente gaseosa.

Palabras clave: viscosidad, densidad, éster, metil, sulfonado, estearina, palma.

Abstract

*The need of new alternatives for advance of the domestic oil-chemical industry, based local natural resources, make use of palm oil (*Elaeis guineensis*), as a source for obtaining alkyl esters, an excellent alternative development to be explored initially by the research groups at universities or institutions of scientific innovation and development. The sulfonation process for the manufacture of surfactant were conducted in a falling film reactor by the absorption and chemical reaction with SO_3 gas on methyl esters derived from hydrogenated palm stearin. Identifying the properties of the reactants, products, and its mix is very important for the*

1 Ingeniero Químico, MSc., Candidato a Doctor en Ingeniería Química. Departamento de Ingeniería Química y Ambiental. Universidad Nacional de Colombia, Sede Bogotá. E mail: jatorresor@unal.edu.co.

2 Ingeniero Químico, Químico, MSc., DSc. Grupo de Procesos Químicos y Bioquímicos. Departamento de Ingeniería Química y Ambiental. Universidad Nacional de Colombia, Sede Bogotá. E mail: fjsanchezc@unal.edu.co.

characterized by gas chromatography and infrared spectroscopy. It presents the properties of these inputs as a result of a series of experiments, which varies the mole ratio of the mixture of reactants and products, the process temperature and the percentage of sulfonate agent in the gas flow.

Key words: *viscosity, density, ester, methyl, sulfonate, stearin, palm.*

Recibido: agosto de 2007

Aprobado: noviembre de 2007

Introducción

Los ésteres metílicos (ME), como alternativa oleoquímica, permiten sintetizar compuestos para las fábricas de detergentes, polímeros, recubrimientos, cosméticos, pinturas y otras sustancias (Ong, *et al.*, 1991; Irazoqui & Isla, 1996), estableciéndose así la transformación del aceite de palma como una cadena productiva con múltiples aplicaciones en la industria. Las propiedades biológicas de los ésteres metílicos sulfonados permiten desarrollar detergentes de baja toxicidad al medio ambiente (Lewandowski, 2003); son una fuente renovable de materia prima. El metil éster sulfonado (MES), como agente de actividad superficial³, es un acompañante ideal en las formulaciones de detergentes (Satsuki, 1992; Ingegard & Martin, 2001), y cuando es derivado del aceite de palma, por sus propiedades biodegradables, presenta una ventaja frente a los tensioactivos provenientes de insumos petroquímicos, los cuales generan una alta carga contaminante (Stein & Bauman, 1975; Kapur *et al.*, 1978; Satsuki, 1994).

Químicamente el éster metílico sulfonado (MES) neutralizado presenta una estructura anfipática, compuesta por un carboxilato graso sulfonado en la posición “alfa” con respecto al grupo carboxilo, un grupo alquilo y un catión orgánico o típicamente inorgánico unido al grupo sulfónico. La sal monosódica del MES es un agente aniónico de actividad superficial que se produce a partir de ácidos grasos. La principal diferencia entre las materias primas utilizadas en el proceso de sulfonación de metil ésteres y el MES obtenido está en el carácter hidrofílico y simultáneamente hidrofóbico de los últimos, como consecuencia de la introducción del grupo sulfónico que le confiere a la molécula solubilidad en el agua, mientras la cadena al que se une aporta la hidrofobicidad o lipofilidad como se observa en la figura A.1 (Drozd, 1990; Roberts, 1992; Hovda, 1993).

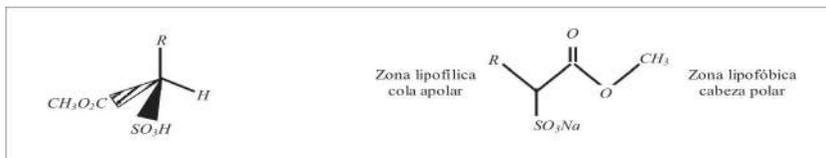


Figura 1. Estructura del α -MES donde R es la cadena alifática C12/18, (Roberts *et al.*, 1999)

³ Llamados también surfactantes (del inglés “surfactant” con el mismo significado acrónimo de “surface”), son agentes de actividad superficial los cuales conforman un grupo de compuestos que agregados en baja proporción modifican las propiedades de la capa superficial entre dos fases líquidas en contacto facilitando la acción de un detergente (Birdi, 2003).

Las características polares del grupo sulfónico, sumadas a las propiedades apolares de las moléculas a las que entran a funcionalizar, son los causantes de la estructura ambifílica de este tipo de moléculas (Ingegard & Martin, 2001). La alta producción de tensoactivos aniónicos sulfonados y/o sulfatados es una actividad de la mayor importancia en la industria química y de considerable relevancia, debido a la progresiva restricción en el uso de sustancias fosfatadas (Ghazali, 1999). Los MES poseen excelentes propiedades como surfactantes con una buena dispersabilidad en aguas duras (Stein & Baumann, 1975; Drozd, 1990; Inagaki, 1990; Ismail *et al.*, 1990; Lim & Ho, 1990).

Las aplicaciones de los MES incluyen su uso como emulsificante para polimerización, adhesivos, agentes antiestáticos, baños de burbujas, intermediarios químicos, limpiadores, inhibidores de corrosión, agentes dispersantes, espumado, flotación de minerales, germicidas, lubricantes, limpieza de metales, metalurgia (procesamiento y molienda), recuperación de aceite, pinturas, fabricación de papel, champúes, suavizantes, uretanos, agentes humectantes, etc. El ácido sulfónico del éster metílico no es comercializable dada la inestabilidad causada por su fácil tendencia a la hidrólisis. Por esta razón no es fácil encontrar hojas de especificación para esta sustancia. En cambio, por su estabilidad, los sulfonatos pueden ser almacenados y comercializados encontrándose disponibles en su forma neutralizada (Lion Co, Stepan, Merck, Procter & Gamble). De las fichas técnicas proporcionadas se observa que el MES es una sustancia altamente viscosa y más densa que el agua. Los MES se comportan de forma similar a los alquilsulfatos (AS) con longitudes de cadena similares pero con mejor estabilidad hidrolítica. Los detergentes basados en cadenas C16/18 como los derivados de la palma de aceite, muestran una detergencia superior a la de los alquilbencenosulfonatos (LABS) en ausencia de polifosfatos a altas durezas del agua; así se concluye de la figura 2 (Satsuki, 1998). Los MES poseen excelente detergencia en agua dura fría y caliente, en comparación con los lineales LAS usados en preparaciones en polvo para lavar; los LABS usados en preparaciones líquidas y los alquilsulfatos etoxilados (AS) usados como tensoactivos no iónicos en champúes que son en la actualidad los tensoactivos de mayor aceptación por calidad y costo (Ahmad *et al.*, 1998).

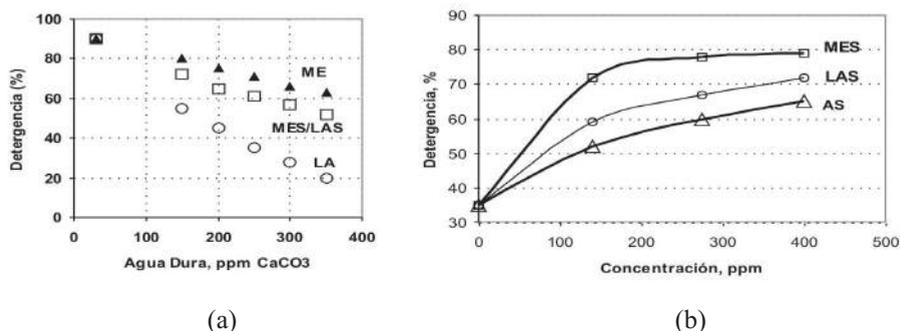


Figura 2. (a) Tolerancia al Calcio de un detergente α -MES/LAS (b) Efecto de la concentración del surfactante sobre la detergencia (Satsuki, 1998)

La biodegradabilidad sobresaliente de MES es bien conocida. Estudios recientes reportaron la biodegradabilidad mediante el método de cultivo agitado, (Ghazali, 1999). Los resultados muestran que el MES pierde la actividad de sustancia activa al azul de metileno en dos días, y el carbono orgánico disuelto desaparece completamente en cinco días como se aprecia en la figura 3a. Estos resultados son comparables con los reportados para α -olefinas sulfonadas (Maurer *et al.*, 1977). Se puede decir de estos resultados, que α -MES es un surfactante fácilmente degradable tanto en la degradación primaria como en la final y se consideran fácilmente degradados en las plantas de tratamiento de aguas residuales (Satzuki, 1998; Ingegard, 2001). Sumado a la aceptabilidad medioambiental de los MES, la cual ha sido discutida por años (Maurer *et al.*, 1977; Roberts, 1992; Ghazali, 1999), estos no muestran acumulación ambiental con su uso en bajas concentraciones debido a que su carga orgánica por lavada deber ser tomada en consideración como se aprecia en la figura 3b. Cuando la cantidad total de sustancia orgánica por lavada es comparada con diversos surfactantes, los jabones son los más altos, seguidos por los detergentes basados en LAS, mientras que los detergentes basados en MES presentan la carga orgánica más baja. Dado que los MES muestran una detergencia similar a niveles de concentración menores que los de LAS, los detergentes basados en MES requieren menores niveles de ingredientes activos lo que redundará en la economía de producción de esta clase de detergentes (Hoyt *et al.*, 1979).

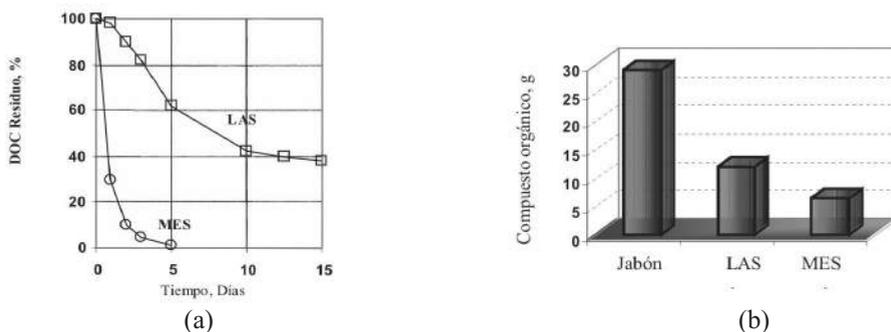


Figura 3. (a) Biodegradación de Surfactantes por el Método del Cultivo Agitado. (b) Carga Orgánica Total por Lavada (Satzuki, 1998)

Aunque la sulfonación de ésteres fue abordada desde principios de los años 50 del siglo XX (Stirton *et al.*, 1956), recientemente se ha transformado de objeto de estudio, al nivel comercial; por ejemplo, en el Japón los ésteres metílicos de cadena media (C12/C14) se utilizan en las formulaciones de detergentes en polvo (Lion Co.) y en Estados Unidos (Stepan) los ésteres metílicos derivados del aceite de coco se emplean en las formulaciones de detergentes líquidos y otros productos (de Groot, 1991).

Materiales y métodos

La estearina hidrogenada de palma (RBD) fue donada por la empresa Protécnica Ingeniería S. A., y su caracterización y composición presentadas en las tablas 1 y 2 fueron confirmadas en el Laboratorio de Ingeniería Química (LIQ); el metanol anhidro proviene de Quidiscol y el hidróxido de sodio grado analítico se adquirió de Merck Farma y Química S.A.

Tabla 1. Propiedades de la estearina hidrogenada de palma (RBD) adquirida de Protecnicia

| ANÁLISIS | RESULTADO |
|--|-----------|
| Ácidos grasos libres | 0.31 |
| Índice de yodo | 0.61 |
| Humedad (%) | 0.47 |
| Punto de fusión (°C) | 59,5 |
| Índice de saponificación (mg KOH/gramo de muestra) | 187.6 |
| Valor ácido (mg KOH/gramo de muestra) | 0,5 |
| Cp _(75-78°C) (J/g°C) | 2.18 |

Tabla 2. Composición de la estearina hidrogenada de palma (RBD) adquirida en Protécnica S.A.

| COMPOSICIÓN | PORCENTAJE W/W |
|---------------------------------|----------------|
| C12:0 Láurico | 0.384 |
| C14:0 Mirístico | 1.211 |
| C16:0 Palmítico | 52.530 |
| C18:0 Esteárico | 45.875 |
| C18:1 Oleico | 0 |
| C18:2 Linoléico | 0 |
| Peso molecular promedio (g/mol) | 267 |

Como resultado de la transesterificación se obtienen en dos fases líquidas una mezcla de ésteres metílicos y glicerina junto con metanol y catalizador disueltos en ambas fases. Los productos de reacción se separan mientras permanecen calientes en dos partes: una liviana sobrenadante (fase oleosa) que contiene principalmente los ésteres metílicos, metanol y pequeñas cantidades de glicerol y catalizador y una pesada (fase glicerínica) en la que se encuentra principalmente la glicerina obtenida incluyendo metanol y catalizador disueltos. El estearato de metilo fabricado es insoluble en agua, amarillento en estado líquido, sólido a temperatura ambiente y de color blanquecino, aunque de menor dureza comparado con la estearina hidrogenada de palma. Tomando como base 1 kg de estearina hidrogenada, se presenta en la tabla 3 el balance de materiales del proceso, en el que se obtuvieron una alta productividad en el reactor y una buena eficiencia en la etapa de separación, la cual fue realizada mediante la decantación de la glicerina y un lavado “spray” con agua caliente para el arrastre del metanol y la soda atrapada. Una vez separadas las fases mediante varios lavados, los estearatos obtenidos se almacenaron y la mezcla de glicerol fue colocada a disposición del LIQ para su disposición y posterior tratamiento.

Tabla 3. Cantidades de reactantes y productos del proceso de metanolisis usados en el presente estudio

| REACTANTE | CANTIDAD, GRAMOS |
|--|------------------|
| Estearina hidrogenada de palma | 1000 |
| Metanol (Relación molar 6:1 alcohol/aceite) | 228,35 |
| Hidróxido de Sodio (0.75% en peso de aceite) | 7,5 |
| Producto | Cantidad, gramos |
| Masa de ésteres | 1004,79 |
| Metanol remanente | 114,16 |
| Glicerol | 109,4 |

El espectro infrarrojo⁴ de la fase oleosa producida por la transesterificación de la estearina hidrogenada de palma para una relación molar aceite/alcohol 6:1, catalizador 0.75% NaOH, y temperatura 60°C, se puede observar en la figura 4.

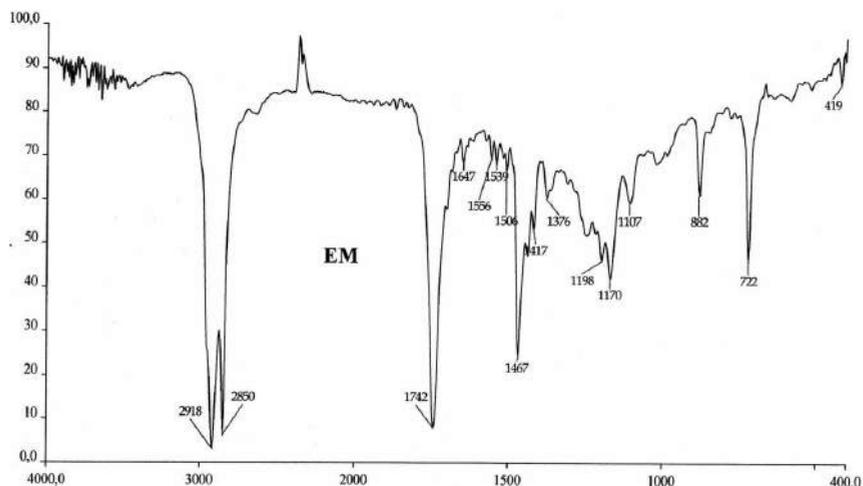


Figura 4. Espectro infrarrojo de la mezcla producida en la metanolisis de la estearina hidrogenada de palma. Relación molar aceite/alcohol 6:1, catalizador: 0.75% NaOH, temperatura: 60°C. Fuente: La presente investigación

En general, la banda de estiramiento del carbonilo en el éster, se encuentra a mayor frecuencia que en los correspondientes compuestos cetónicos (valor básico para los ésteres 1740 cm^{-1} ; 5,76 micras); además, para los ésteres hay absorciones características en la región de 1300 a 1050 cm^{-1} (7.69 a 9.52 micras), en donde aparecen dos bandas fuertes como resultado de las vibraciones asimétricas y simétricas del grupo C—O—C del éster. La banda asimétrica (a mayor frecuencia, menor longitud de onda) es usualmente más fuerte que la del grupo carbonilo. El aspecto que se obtiene con estas tres bandas es bastante característico del grupo éster (Calderon, 1985; Bruno & Svoronos, 2006). Una banda de absorción característica de ésteres metílicos se presenta en 1170 cm^{-1} (8,6 micras). Mención especial merece el grupo

⁴ El porcentaje de transmitancia es el porcentaje de radiación infrarroja que atraviesa la muestra sin ser absorbida. La absorción varía con la longitud de onda y cada pico hacia abajo es la absorción a esa longitud de onda.

O-CH₃, debido a la vibración asimétrica que tiene una frecuencia de 2994 – 2874 cm⁻¹ (3,34 – 3,48 micras); la frecuencia de la vibración simétrica se encuentra en 2832 – 2815 cm⁻¹ (3,53 – 3,55 micras), cuando el -OCH₃ está unido a un grupo alifático y en 2850 cm⁻¹ (3,51 micras) en los compuestos aromáticos. En la figura 5 se presenta el cromatograma de gases realizado a la estearina hidrogenada de palma, siguiendo la técnica expuesta por Narváez *et al.* (2005), la que reportó un 97.24% de triglicéridos y muy bajos porcentajes para diglicéridos y AGL.

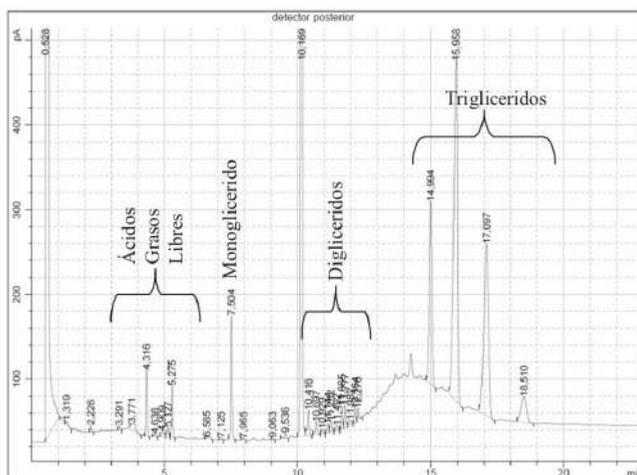


Figura 5. Cromatograma de gases de la estearina hidrogenada de palma.

Fuente: La presente investigación

Aprovechando la insolubilidad de los ésteres metílicos en agua, se lavan por aspersion lenta empleando agua caliente entre 40 – 60°C y se decanta el agua residual hasta pH neutro: $6 < \text{pH} < 7$, con el propósito de remover el glicerol residual, metanol y catalizador presente en la fase oleosa, aprovechando que estos son solubles en agua. Después de realizada esta operación se debe retirar el metanol y el agua que no han sido removidos a través de las etapas de lavado y separaciones previas; se usan las diferencias entre los puntos de ebullición de las sustancias presentes y se acondiciona el mismo reactor para realizar una destilación al vacío (15 in Hg) a una temperatura de 90°C. De esta manera, se logra mantener la temperatura lo suficientemente baja para prevenir las reacciones indeseables que puede sufrir la glicerina excedente al ser sometida a temperaturas superiores a 160°C, tales como la formación de acroleína o su deshidratación para formar poliglicérols (Ullman, 1987). La composición porcentual de la mezcla de metil ésteres de ácidos grasos fabricados a partir de la estearina hidrogenada de palma (RBD) fue la siguiente: Laurato de metilo (0,4%), miristato de metilo (1,2%), palmitato de metilo (52,4%) y estearato de metilo (46%) como se observa en la figura 6, la cual conserva las proporciones especificadas en la ficha técnica del proveedor de la estearina hidrogenada. Con lo anterior se determina que el peso molecular promedio (base molar) de la mezcla es de 283 g/mol (Índice de yodo < 0,5).



Metil laurato, PM: 214 Metil mirístato, PM: 242 Metil palmitato, PM: 270 Metil estearato, PM: 298

Figura 6. Composición como porcentaje en peso de los ésteres metílicos obtenidos de la estearina hidrogenada de palma (RBD) empleada en la presente investigación (PM: Peso molecular, g/mol)

Los datos anteriores se calcularon a partir de la cromatografía de gases que se realizó en un equipo Agilent 6820. El cromatógrafo estaba equipado con un inyector para columnas capilares, una precolumna de sílica fundida (0.3 m x 0.53 mm), un detector de ionización de llama y una columna capilar Supelco SGE HT-5 de aluminio, 12 mm x 0.53 mm x 0.15 μm (SGE Internacional Pty. Ltd., Australia).

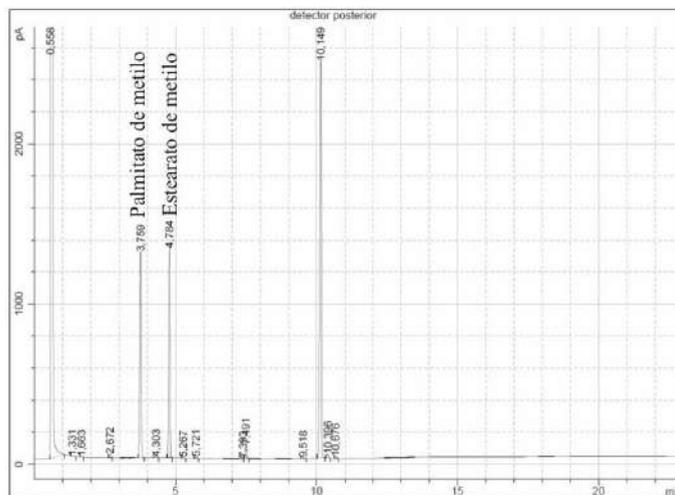


Figura 7. Cromatograma de la mezcla obtenida por la transesterificación de la estearina hidrogenada de palma. Fuente: La presente investigación

La técnica empleada es la presentada por Narváez *et al.* (2005); se inyectan manualmente muestras de 0,4 μL para la determinación por cromatografía de gases de alquil ésteres de ácidos grasos en presencia de mono-, di- y triglicéridos. Se puede deducir del cromatograma mostrado en la figura 7 que la concentración lograda de ésteres metílicos fue de 95.05% y 4.95% de monoglicéridos.

La densidad de los ésteres metílicos se determinó de acuerdo con el procedimiento establecido en la norma ASTM D-287, empleando un hidrómetro marca Fischer Scientific, (Rochéster, USA) con un intervalo de gravedad específica entre 0.7 – 1.0, entre 40 y 90 $^{\circ}\text{C}$. Para medir

la viscosidad cinemática de los ésteres metílicos se siguió el procedimiento establecido en la norma ASTM D-445, empleando viscosímetros capilares Cannon Fenske Routine 50 y 100 (Cannon Instrument Co., State College, USA). La viscosidad absoluta se calculó a partir de los valores de la viscosidad cinemática y la densidad determinada entre 40° y 90°C.

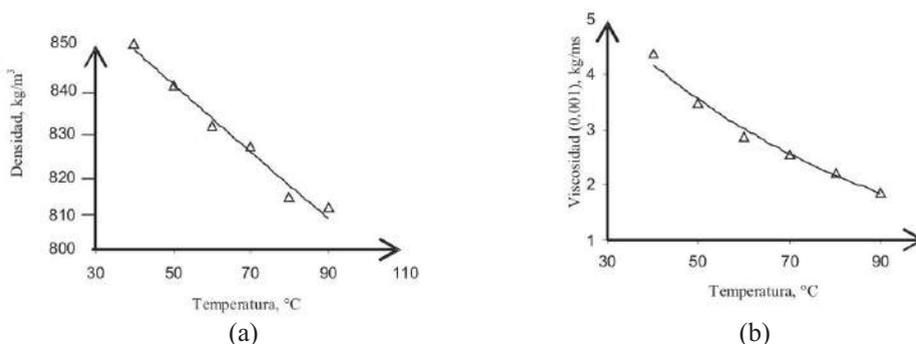


Figura 8. Variación con la temperatura de (a) la densidad y (b) la viscosidad de los ésteres metílicos derivados de estearina hidrogenada de palma PM: 283 g/mol ($40 \leq T \leq 90^\circ\text{C}$). Fuente: La presente investigación

Como se muestra en la figura 8 se determina que la densidad de la mezcla de ésteres metílicos en función de la temperatura sigue la expresión: $\rho_{mezcla} = 881,31 - 0,8214T, R^2 = 0,9798$ (1); y para la viscosidad: $\mu_{mezcla} = 8 \times 10^{-6e} \frac{1949,6}{T_L}, R^2 = 0,9871$ (2).

El calor específico de 2,18 J/gs se obtuvo por calorimetría diferencial de barrido (DSC). Se empleó un DSC 2910 TA Instruments (TA Instruments Co., New Castle, USA); antes de realizar la determinación, el equipo se calibró con zafiro. La muestra se estabilizó a -30°C y luego se llevó hasta 120°C , con una velocidad de calentamiento de $5^\circ\text{C}/\text{minuto}$ y un flujo de nitrógeno de 20 ml/min. La amplitud fue de 1°C y el periodo de 100 segundos. En la figura 9 se comparan un TGA para el palmitato de metilo (Castañeda & Rivas, 2005) con otro obtenido para la mezcla de ésteres metílicos utilizada en la presente investigación.

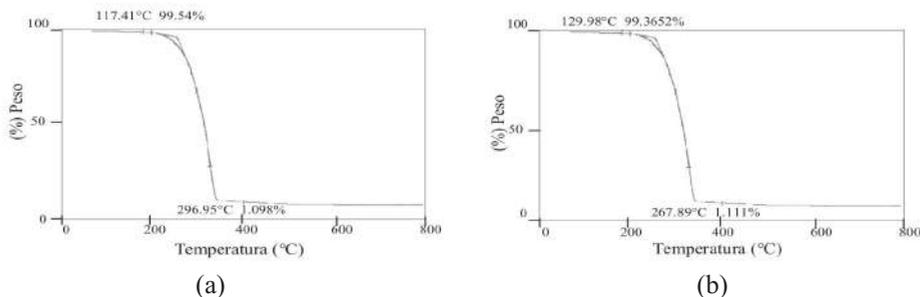


Figura 9. (a) TGA Para el palmitato de metilo (Castañeda & Rivas, 2005); (b) Para los ésteres metílicos provenientes de la estearina hidrogenada de palma y procesados en el LIQ. Fuente: La presente investigación.

El termograma de barrido diferencial que se muestra en la figura 10, permite establecer que la mezcla de ésteres presenta un evento asociado a fusión que inicia a 22.51°C y finaliza a 40°C aproximadamente; además, se observa un pico de absorción de calor a 29,2°C, asociados a la fusión de los ésteres metílicos que se encuentran en mayor proporción. Por la baja volatilidad de los ésteres metílicos, no es crítica la predicción del equilibrio líquido-vapor del sistema estearato de metilo-metanol-agua. La presencia de humedad en el producto es perjudicial; sin embargo, al realizar varias destilaciones al vacío (90°C, 25 in Hg), se encontró en el producto la total ausencia de agua, lo cual se verificó mediante el método de Karl Fisher (< 0,5 % w/w).

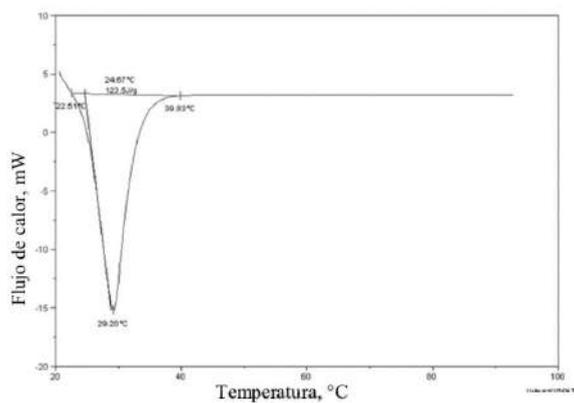


Figura 10. Calorimetría diferencial de barrido de la mezcla de ésteres metílicos.

Fuente: La presente investigación

Las propiedades determinadas como la densidad, la viscosidad, el calor específico, el punto de fusión y otras, tanto a los ésteres metílicos como a la estearina hidrogenada de palma, han servido para el diseño y el modelamiento matemático del proceso de sulfonación. Los ésteres metílicos se fabricaron en el Laboratorio de Ingeniería Química, verificando las condiciones reportadas y confrontadas con otros estudios (Benjumea *et al.*, 2004; Blangino & Romano, 2004; Benjumea *et al.*, 2008). Puede concluirse de los análisis realizados, que los ésteres metílicos obtenidos se ajustan a los requerimientos exigidos para el posterior proceso de sulfonación. Como se presentó en las primeras secciones de este capítulo, el nombre de “estearina de palma” se aplica indistintamente al producto obtenido en varios tratamientos del aceite de palma y es esta la razón por la cual en el presente trabajo se utiliza el término “estearato”, indicando que se trata de ésteres derivados de la estearina de palma africana. Como parte de la metodología se sintetizó una cantidad apreciable y representativa de ésteres metílicos a partir de la estearina de palma para siempre disponer a lo largo de la presente investigación de una misma materia prima caracterizada y uniforme para todos los ensayos realizados.

El trióxido de azufre es el anhídrido del ácido sulfúrico, lo cual significa que al agregar agua al SO_3 se produce H_2SO_4 . En la fase gaseosa consiste de moléculas sencillas de forma triangular plana con ángulos de enlace O–S–O: es una molécula apolar, a pesar de la polaridad de sus enlaces con ángulos de 120° y tiene tres estructuras resonantes equivalentes que se presentan en la figura 11.

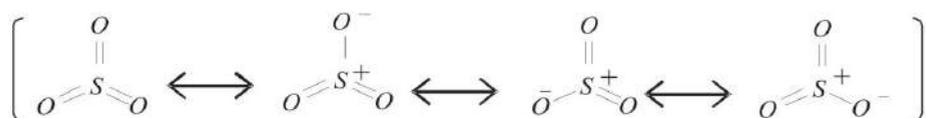


Figura 11. La estructura electrónica de la molécula SO₃ representada como un híbrido de resonancia (Edwards, 1976; Wade, 1993)

Como se observa en esta figura los tres enlaces sulfonilo S=O atraen la densidad electrónica y la alejan del átomo de azufre. La mayor electronegatividad del oxígeno, desplaza las nubes electrónicas hacia los átomos de oxígeno generando un momento bipolar con dirección a estos últimos átomos. No obstante, la geometría plana de la molécula hace que el vector resultante del momento bipolar sea igual a cero (Wade, 1993). El desplazamiento de las nubes electrónicas hacia el oxígeno, genera una deficiencia de electrones en el azufre, constituyéndolo en un poderoso agente electrofílico y un poderoso oxidante al mismo tiempo. El SO₃ existe en por lo menos tres modificaciones sólidas que se forman por la condensación de unidades de SO₃ en moléculas más grandes llamadas polímeros. A temperatura ordinaria, se puede presentar en tres formas: gamma (trímera), beta (polímera lineal) y alfa (polímera reticulada), cuyos puntos de fusión son respectivamente: 16,8; 32,5; y 62,3 °C. En la figura 12 se aprecian la estructuras del SO₃ sugeridas mediante técnicas de difracción electrónica IR. El SO₃ es un material volátil; en estado líquido las formas alfa y beta se transforman rápidamente en la forma gamma, cuyo punto de ebullición es de 44,7°C. En fase vapor existe únicamente el monómero.

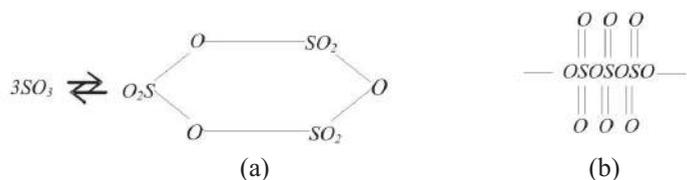


Figura 12. Los polímeros del trióxido de azufre, (a) Forma gamma; (b) Forma beta; la forma alfa es similar a esta pero con las cadenas unidas en estructura de capas (Kaggs & Nepras, 1997)

El grupo SO₃H le confiere a la molécula del producto sulfonado un carácter polar, que como es lógico, lo hace compatible con compuestos polares, tales como el agua. A pesar de la introducción del grupo polar, la cadena aportada por la materia prima no pierde su carácter apolar, haciendo que la molécula resultante sea compatible con compuestos apolares. El resultado es una molécula que es compatible con compuestos polares y apolares, o hidrofílica – hidrofóbica. La anterior característica puede cuantificarse mediante una sencilla medida denominada balance lipofílico hidrofílico (HLB por su sigla en inglés: “Hydrophile-Lipophile Balance”). La generación del SO₃ como agente sulfonante se realizó por medio de la desorción del oleum (Torres *et al.*, 2008); primaron en esta decisión el factor económico y la disponibilidad de cantidades suficientes en el cuarto de reactivos del Laboratorio de Ingeniería Química. El oleum fue donado por las siguientes empresas nacionales: Vaseline S.A., Productos

Químicos Panamericanos S.A. y Quimioil de Colombia Ltda. Este se encuentra debidamente almacenado a temperatura ambiente dentro de un envase de vidrio oscuro, etiquetado y sellado. La doble compatibilidad de los compuestos sulfonados les otorga ciertas propiedades muy interesantes y bastante útiles. En primer lugar, la ubicación preferencial en las superficies de los líquidos o en las interfaces de compuestos no compatibles, sirviendo de “puente” entre ellas y facilitando su dispersión. En segundo lugar, la ubicación de las moléculas hace que disminuya la energía de superficie del sistema, modificando de esta forma la tensión superficial en sistemas conformados por líquidos inmiscibles. Los sulfonatos o sales de ácidos sulfónicos son importantes agentes de actividad superficial, conocidos como surfactantes. Además de sus propiedades de desempeño, los sulfonatos son excelentes intermediarios orgánicos en la producción de compuestos como aminas, nitrilos, etc. La amplitud de aplicaciones de los sulfonatos, sumada a los altísimos volúmenes de producción de las industrias en las cuales se emplean, hace que todo el proceso de sulfonación tenga una gran importancia en estas.

Resultados

Con el objeto de obtener indicios sobre la presencia o ausencia del grupo de frecuencias características de las vibraciones S—O, se realizó mediante espectroscopia de absorción infrarroja un seguimiento a las tres bandas de interés de sustancias sulfonadas: estiramiento asimétrico en $1250 - 1160 \text{ cm}^{-1}$ (8.0 – 8.62 micras); estiramiento simétrico en $1080 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ (9.26 – 10 micras) y un estiramiento S—O en $700 - 610 \text{ cm}^{-1}$ (14.29 – 16.39 micras). De las tres bandas, la primera es la más intensa y generalmente se divide en varias bandas próximas, como se observa en la figura 13 (Calderon, 1985; Bruno & Svoronos, 2006). Características similares se encuentran en los espectros realizados a las muestras patrones de dodecibenceno sulfonado (DDBS), como el mostrado en la figura 14 que corresponde a una muestra sulfonada en el Laboratorio de Ingeniería Química y en la figura 15, sulfonado en la empresa Química Básica Colombiana S. A.

El experimento desarrollado tuvo como objetivo evaluar la influencia de las variables de mayor interés para la reacción de sulfonación: relación molar SO_3 /éster metílico, temperatura del proceso y el porcentaje volumétrico de SO_3 en el gas. A continuación se define el intervalo de estudios de cada una de las variables:

- Relación molar SO_3 /éster metílico: el intervalo de estudio para esta variable se definió con base en que es necesario mantener una buena relación de SO_3 /éster metílico; por lo tanto, se tomaron los valores recomendados por la literatura en el proceso de obtención de LABS, como límites experimentales 1 y 1.2.
- Temperatura del metil éster: se toman como base los valores presentados en la tabla 6.1, en un intervalo de temperaturas entre 43 y 70°C; cabe anotar que se toma como el valor mínimo el cercano al punto de cristalización del éster y el máximo el valor cercano al valor de operación que se tendrá en el reactor.

- Porcentaje de SO₃ en el gas de la mezcla gaseosa que entra al sistema reaccionante: este intervalo también fue definido tomando en cuenta los parámetros de operación que varios autores recomiendan en los procesos de LABS, de tal forma que el intervalo es del 3% al 7% vol/vol SO₃/N₂.

Debido a que el objetivo de este experimento es evaluar dentro de un rango de condiciones de operación el efecto de las variables mencionadas anteriormente en el proceso de sulfonación en batch pero extrapolable al reactor de película líquida descendente (FFR por sus siglas en inglés: “falling film reactor”), la metodología de superficies de respuesta es adecuada. El propósito es optimizar las condiciones del proceso para obtener, entre otras cosas, alta productividad en los procesos y calidad en los productos, lo que se logra mediante experimentos secuenciales que involucran las variables de interés en el proceso. El criterio es el siguiente: la respuesta es una variable cuantificable continua y es una función suave pero desconocida de los niveles de los n factores experimentales. La función de respuesta principal, cuando se grafica, es una superficie en n+1 dimensiones (Dean & Voss, 1999). Para el diseño de experimentos desarrollado en este trabajo se seleccionó un CCD rotatable con tres factores y siete puntos centrales. La tabla 4 presenta las variables de estudio y los niveles ± 1 de cada una de ellas.

Tabla 4. Variables y niveles de estudio para la evaluación de la sulfonación en un FFR.

Fuente: La presente investigación

| VARIABLES | LÍMITE INFERIOR | LÍMITE SUPERIOR |
|---|-----------------|-----------------|
| Relación molar SO ₃ /éster metílico | 1 | 1,2 |
| Temperatura del ME, °C | 50 | 70 |
| Porcentaje de SO ₃ (Gas de entrada) ⁵ | 3 | 7 |

Se implementaron en el Laboratorio de Catálisis las técnicas analíticas de caracterización del producto sulfonado aplicado a surfactantes aniónicos (Battaglini *et al.*, 1986; Schmitt, 2001). Mediante la determinación de los contenidos de materia activa por titulación catiónica usando Hyamina 1622 con azul de metileno como indicador en medio ácido (Milwdsky & Gabriel, 1982; Tsubochi *et al.*, 1979; de Groot, 1991) el aceite libre (materia orgánica no sulfonada) se midió por extracción con éter de petróleo, evaporación y pesaje del residuo seco; además, se determinó la acidez total con la valoración potenciométrica de ácido sulfúrico (Ahmad *et al.*, 1999; Moretti and Adami, 2000).

⁵ La fracción molar $y = \frac{\text{moles } SO_3}{\text{moles } SO_3 + \text{moles } N_2}$ es equivalente al porcentaje volumétrico $= \frac{V_{SO_3}}{V_{SO_3} + V_{N_2}} \times 100$.

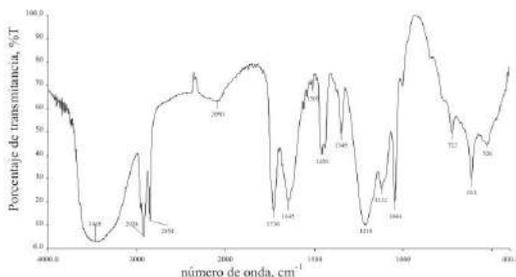


Figura 13. Espectro infrarrojo del metil éster sulfonado (MES) fabricado en el LIQ, PM = 363 gr/mol.
Fuente: La presente investigación

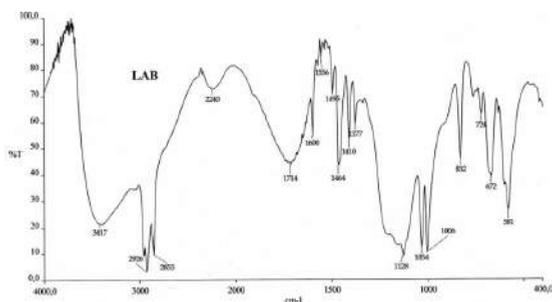


Figura 14. Espectro infrarrojo del dodecilsulfonato (DDBS) en el Laboratorio de Ingeniería Química (LIQ), PM = 242 gr/mol. Fuente: La presente investigación

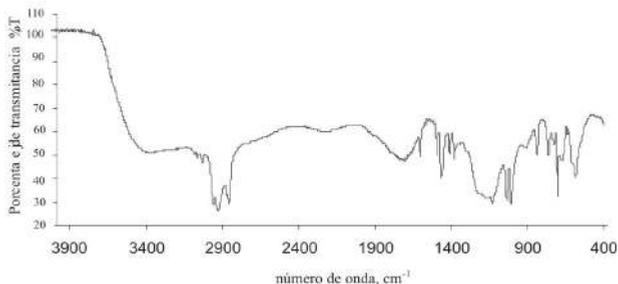


Figura 15. Espectro infrarrojo de DDBS comercial, PM = 242 gr/mol (Química Básica Colombiana Ltda.)

Las propiedades fisicoquímicas de la mezcla líquida (ME y MES) en el reactor de película se determinan de acuerdo con las expresiones reportadas por algunos trabajos previos para productos sulfonados como las de Brönstrom (1975), Schambil & Schwuger (1990), de Groot (1991) y Talens & Gutiérrez (1995) y se ajustan para las condiciones de proceso del presente trabajo. Otras propiedades para los reactantes fueron tomadas de la literatura científica de Smith & Van Ness (1989), Treybal (1988), Kern (1992) y Perry *et al.* (1996) o de trabajos afines como los de Davies *et al.* (1979), Ahmad *et al.* (1999) y Lim *et al.*, (2000). Algunas propiedades se determinaron experimentalmente o se calcularon mediante el empleo

de software especializado; tal es el caso de la utilizadas por Castañeda & Rivas (2004) o las propias de la presente investigación, como se indica a continuación.

La densidad de la mezcla líquida y la viscosidad de la mezcla líquida en el reactor de película, μ_L de acuerdo con la metodología expuesta por Brönstrom (1975) como función de la conversión⁶:

$$\rho_L = 980 + 192x - 0.66T_L, \text{ kg/m}^3, T_L [=] \text{ K} \quad (3)$$

$$\mu_L = 0.000000272 e^{\frac{2980}{T_L + 3.86x}}; 0 < x < 0.25, \text{ kg/m}^3, T_L [=] \text{ K} \quad (4)$$

$$\mu_L = 0.0000000037 e^{\frac{4850}{T_L + 1.035x}} + 0.003; 0.25 < x < 0.6, \text{ kg/m}^3, T_L [=] \text{ K} \quad (5)$$

$$\mu_L = 0.0000000037 e^{\frac{4850}{T_L + 5.22x}} + 0.003; 0.6 < x < 1, \text{ kg/m}^3, T_L [=] \text{ K} \quad (6)$$

Capacidad calorífica del líquido se empleó el valor experimental (DSC) estimado por Castañeda & Rivas (2004): $C_{pL} = 507.300 + 101.010T_L, \text{ J/kmol}\cdot\text{K}. \quad (7)$

La capacidad calorífica del gas se supuso constante e igual a la del nitrógeno: $C_{pG} = 29.82 \text{ J/kmol}\cdot\text{K}$ (Reid *et al.*, 1987).

La conductividad térmica del líquido se supone como $k_L = 0,276 \text{ J/m}\cdot\text{s}\cdot\text{K}$ (Davies *et al.*, 1979).

Para la conductividad térmica de la pared el valor empleado fue de $k_w = 16,3 \text{ J/m}\cdot\text{s}\cdot\text{K}$ (Davies *et al.*, 1979)

Para la conductividad térmica del gas se empleó el valor dado por: $k_G = 0.0279 \text{ J/m}\cdot\text{s}\cdot\text{K}$ (Davies *et al.*, 1979)

La tensión superficial del ME supuso constante en todo el reactor $\sigma = 0,046 \text{ N/m}$. (de Groot, 1991).

La densidad del gas se calcula mediante la ecuación de los gases ideales. La viscosidad del éster metílico: $\mu_{ME} = 8 \times 10^{-6} e^{\frac{1949,6}{T_L}}, \text{ kg/m}\cdot\text{s}; T_L [=] \text{ K} \quad (8)$, del presente trabajo.

La viscosidad de éster metílico sulfonado: $\mu_{MES} = 1.36 \times 10^{-8} e^{\frac{5700}{T_L + 5.88}}, \text{ kg/m}\cdot\text{s}; T_L [=] \text{ K} \quad (9)$ (Brönstrom, 1975).

Para la viscosidad del gas se empleó la del nitrógeno: $\mu_G = 1.9 \times 10^{-5} \text{ kg/m}\cdot\text{s} \quad (10)$ (Reid *et al.*, 1987). Se encuentran varias técnicas para el cálculo del coeficiente de difusión en mezclas binarias como el método de Tyn & Calus (1975), la correlación de Hayduk & Minhas (1982), Nakanishi (1978); sin embargo, es comúnmente usado el método antiguo de Wilke & Chang

6 La conversión se determina como: $x = \frac{[MES]}{[MES] + [ME]} = \frac{\%Materia\ activa}{\%Materia\ activa + \%Aceite\ libre}$

(1955): $D_{AB} = \frac{7.4 \times 10^{-8} (\phi M_B)^{0.5} T}{\mu_B^{0.5} v_A^{0.6}}$ (11); el valor de v_A (volumen molar del soluto en el punto de ebullición normal, m³/kmol) puede ser el valor calculado (Reid *et al.*, 1987). Para calcular el valor de ϕ (factor de asociación para el disolvente) se utiliza la correlación empírica de Scheibel (1954), $\phi=2.26$ para las difusividades en MES y $\phi=1$ para ME. La difusividad en las soluciones concentradas difiere de la de las soluciones diluidas debido a cambios en la viscosidad con la concentración y también debido a cambios en el grado de la no idealidad de la solución. La dependencia entre la concentración y los coeficientes de difusión en mezclas líquidas binarias también ha sido estudiada por varios autores; sin embargo, la más usada es la propuesta por Vignes (1966): $D_{ME-MES} = (D_{ME-MES})^x (D_{MES-ME})^{1-x}$ (12).

Difusividad del MES en ME a dilución infinita, $D_{MES-ME} = 3.12 \times 10^{-1} \frac{T_i}{\mu_i}$ (13)

Difusividad del ME en MES a dilución infinita, $D_{ME-MES} = 6.288 \times 10^{-1} \frac{T_i}{\mu_i}$ (14)

Difusividad del SO₃ a dilución infinita en ME/MES, $D_{SO_3} = 2.031 \times 10^{-10} \frac{T_i}{1000 \mu_i^{0.7}}$ (14)

Difusividad del ME en MES a dilución infinita, $D_{ME-ME/MES} = (D_{ME-MES})^x X (D_{MES-ME})^{(1-x)}$ (15)

Velocidad de reacción: $-r = k C_{SO_3} C_{ME}$ Constante cinética, $k = 1.14 \times 10^9 e^{-\frac{14350}{T}}$ (16) y el calor de reacción $\Delta H_r = 1,6 \times 10^8$ J/kmol desarrollados en la presente investigación (Torres *et al.*, 2008).

Conclusiones

- La similitud en el grupo de frecuencias entre las figuras 13, 14 y 15 es determinante para concluir que efectivamente se está sulfonando el éster metílico; además, son claras las diferencias entre el éster con una vibración fuerte en 1730 cm⁻¹ y una cadena carbonada muy larga en 2924 cm⁻¹ de la figura con el anillo aromático en 1600 cm⁻¹ de los otros dos espectros IR presentados en la figura 14 y 15.
- Es muy importante la determinación experimental de los parámetros en el intervalo de operación del proceso de las propiedades fisicoquímicas de los reactantes y productos generados, con el objeto de lograr predicciones correctas para un modelamiento matemático adecuado del proceso de sulfonación.
- Con referencia a los resultados obtenidos para las distintas propiedades, se debió enfrentar el problema de la escasez de datos para confrontar las propiedades calculadas. Para el trióxido de azufre, no hubo problema ya que es un compuesto ampliamente estudiado y conocido.
- Para los ésteres metílicos, la información no es muy abundante, pero se puede conseguir en algunas hojas técnicas, en bases de datos de propiedades como la NIST Chemistry Web Book y en libros tradicionales como el Index Meck o las Critical Tables.

- Los principales problemas en los resultados de la estimación de propiedades, estuvieron en el éster metílico sulfonado, ya que no existen fuentes que suministren información física acerca de él puesto que la mayoría de fichas técnicas se concentran en el producto final neutralizado y formulado.

Agradecimiento

Este trabajo fue apoyado por el Instituto Colombiano para el Desarrollo de la Ciencia y la Tecnología “Francisco José de Caldas” – COLCIENCIAS bajo el contrato RC 389–2003 código 11010814678, y el Programa de Apoyo a Doctorados Nacionales a través del Convenio 067/2002 con la Universidad Nacional de Colombia.

Referencias Bibliográficas

- AHMAD, S.; ISMAEL, Z. AND SAMSI, J. Palm based sulphonated methyl esters and soap. *J. Oil Palm Res.*, Vol. 10, No. 1, 15 – 34 (1998).
- AHMAD, S.; ISMAIL, Z.; RAFIEI, A.; ZAINUDIN, Z. AND CHENG, H. A. Solution properties of α -sulfonated methyl esters and soap mixtures. *Proceedings of the 1999 PORIM International Palm Oil Congress: Emerging technologies and Opportunities in the Next Milenium*, 134 –160 (1999).
- AHMAD, S.; ISMAIL, Z.; RAFIEI, A.; ZAINUDIN, Z. AND CHENG, H. A. Sulphonated methyl esters from palm stearins. *Proceedings of the 1999 PORIM International Palm Oil Congress: Emerging technologies and Opportunities in the Next Milenium*, 275 – 293 (1999).
- AHMAD, S.; SIWAYANAN, P.; ABD MURAD, Z.; ABD AZIZ, H. AND SENG SOI, H. Beyond Biodiesel. Methyl Esters as the Route for the production of Surfactants Feedstock. *Inform*, Vol. 18: 216 – 220 (2007).
- BATTAGLINI, G.; LARSON-ZOBUS, J. AND BAKER, T. G. Analytical methods for alpha sulfo methyl tallowate. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, Vol. 63, 8: 1073 – 1077 (1986).
- BENJUMEA H., P. N.; AGUDELO S., J. R. Y CANO, G. J. Estudio experimental de las variables que afectan la reacción de transesterificación del aceite crudo de palma para la producción de biodiesel. *Scientia et Técnica*. 169 – 174 (2004).
- BENJUMEA, P.; AGUDELO, J. AND AGUDELO, A. Basic properties of palm oil biodiesel-diesel blends. *Fuel*, Vol. 87, 2069 – 2075 (2008).
- BLANDINO, A. E. Y ROMANO, S. D. Modelado y correlaciones en biodiesel. *Anales AFA*. Vol. 16, 93 – 97 (2004).

- BROSTRÖM, A. Optimisation of a reactor of votator type for sulphonation of dodecylbenzene. *Trans. Instn. Chem. Engrs.* Vol. 52: 384 – 386 (1974).
- BROSTRÖM, A. A mathematical model for simulating the sulphonation of dodecylbenzene with gaseous sulphur trioxide in an industrial reactor of votator type. *Trans. Instn. Chem. Engrs.* Vol. 53: 29 – 33 (1975).
- BRUNO, T. J. AND SVORONOS, P. *CRC Handbook of Fundamental Spectroscopic Correlation Charts.* CRC Press Taylor & Francis Group. New York (2006).
- CALDERON G., C. E. *Manual para la interpretación de espectros infrarrojos.* Editorial Guadalupe Ltda. Universidad Nacional (1985).
- CASTAÑEDA R., W. J. Y RIVAS C., A. I. Dimensionamiento de un sistema para la sulfonación de ésteres metílicos del aceite de palma a nivel de laboratorio. Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional de Colombia, (2004).
- DEAN, A. AND VOSS, D. *Design and Analysis of experiments,* Springer Verlag USA (1999)
de Groot, W. H. *Sulphonation Technology in the Detergent Industry.* Kluwer Academic Publisher. Netherlands (1991).
- DROZD J. C. Use of sulfonated methyl esters in household cleaning products. *Proceedings of the 1990 AOCS: World Conference on Oleochemicals into the 21st Century,* Edited by Thomas H. Applewhite. Kuala Lumpur, Malaysia, 256 –268 (1990).
- EDWARDS, B. E. *The mechanism of sulphonation and sulphation.* Surfactant Science Series, Anionic Surfactants Part 1, Vol. 22, Wiley Interscience, New York (1976).
- GHAZALI, R. *Biodegradation and the evaluation of chemicals in the environment.* Palm Oil Development, Vol. 27, 10 – 19 (1999).
- HAYDUK, W. AND MINHAS, B. S. *CAN. J. Chem. Eng.* Vol. 60: 295 (1982).
- HOVDA K. Methyl ester sulphonation: process optimization. *Proceedings of the 1993 PORIM International Palm Oil Congress: Update and vision chemistry and technology,* 263 – 272 (1993).
- HOYT, J. L.; SONES, E. L. AND SOOTER, A. J. Separation and quantitative determination of active ingredients in detergent formulations. *J. Am. Oil Chem. Soc.,* Vol. 56, 701 – 703 (1979).
- INAGAKI T. Development of α -sulfo fatty acid esters. *Proceedings of the 1990 AOCS: World Conference on Oleochemicals into the 21st Century,* Edited by Thomas H. Applewhite. Kuala Lumpur, Malaysia, 269 – 271 (1990).

- INGEGARD, J. AND MARTIN, S. Surfactans based on fatty acids and other natural hydrophobes. *Colloid & Interface Science*, Vol. 6, 178 – 188 (2001).
- IRAZOQUI, H. A. E ISLA, M. A. La Oleoquímica. Usos alternativos de los aceites vegetales, productos y aplicaciones de mayor valor comercial a partir de los ésteres y de la glicerina. *Aceites y Grasas*, Junio, 171 – 191 (1996).
- ISMAIL, Z.; AOKI, K.; YONEYAMA, Y.; MUIKAIYAMA, T.; SATSUKI, T. AND AHMAD, S. Solution properties of α -sulfonated methyl esters and soap mixtures. *Proceedings of 1999 PORIM International Palm Oil Congress: Emerging Technologies and Opportunities in the next Millenium*. Kuala Lumpur, Malaysia, 134 – 160 (1999).
- ISMAIL, Z.; AHMAD, S. AND GREENTECH ENGINEERING SDN. Palm-based anionic surfactants. *PORIM Information Series No. 48* (1997).
- KAPUR, B. L.; SOLOMON, J. M. AND BLUESTEIN B. R. Summary of the technology for the manufacture of higher alpha-sulfo fatty acid ésters. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 55, 549 – 557 (1978).
- KARIMI, G. AND KAWAJI, M. An experimental study of freely falling films in a vertical tube. *Chem. Eng. Sci.* 53, 20, 3501 – 3512 (1998).
- KERN, D. Q. *Procesos de transferencia de calor*. Compañía Editorial Continental, S. A. México (1992).
- LIM, W. H. AND AHMAD, S. Surface tension, foaming and detergency properties of mixed alpha-sulphonated methyl esters derived from palm stearin with some commercial surfactants. *J. Oil Palm Research*. Vol.13, 1: 75 – 83 (2001).
- LIM, W. H.; AHMAD, S. AND ISMAIL, Z. Physico-chemical properties of binary systems of alpha-sulphonated methyl ester derived form palm stearin and anionic surfactants. *J. Oil Palm Research*. Vol.12, 2: 20 – 28 (2000).
- LIM, W. H. AND HO, S. G. Properties of mixed alpha sulfonated methyl ester derived from palm stearin and polyoxyethylene sorbitan monoester in diluted solution. *Proceedings of 1999 PORIM International Palm Oil Congress: Emerging Technologies and Opportunities in the next Millenium*. Kuala Lumpur, Malaysia, 161 – 176 (1999).
- MAURER E. W., WEIL, J. K. AND LINFIELD W. M. The biodegradation of esters of α -sulfo fatty acids. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 54, 582 – 584 (1977).
- MILWDSKY, B. M. AND GABRIEL, D. M. *Detergents Analysis – A Handbook for cost-effective quality control*. Publisher by George Godwin, London (1982).

- MORETTI, G. F.; ADAMI, I. AND NAVA, F. High-Purity, Concentrated Anionic Surfactants from Improved Sulfonation and Vacuum-Neutralization Technology. R&D Department – Ballestra S.p.A. In: Proceedings of the 3rd World Conference on Detergents: Global Perspectives. Editor: Arno Cahn. AOCS Press. New York, 267 – 272 (1994).
- MORETTI, G. F. AND ADAMI, I. Fatty acid methyl esters in the detergent industry. R&D Department – Ballestra S.p.A. (1998).
- MORETTI, G. F. AND ADAMI, I. Production, processing and uses of methylesters and derivatives. R&D Department – Ballestra S.p.A. (2000).
- MORETTI, G. F. AND ADAMI, I. SO₃-Sulphonation: Evolution of process design as a function of update feedstock and surfactant quality specifications. R&D Department – Ballestra S.p.A. (2002).
- NAKANISHI, K. Prediction of Diffusion Coefficient of Nonelectrolytes in Dilute Solution Based on Generalized Hammond–Stokes Plot. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* Vol. 17: 253 – 256 (1978).
- NARVÁEZ R., P. C.; TORRES O., J. A.; SÁNCHEZ C., F. J. Y PONCE DE LEÓN Q., L. F. Determinación por cromatográfica de gases de alquil ésteres (metilo y etilo) de ácidos grasos. *Ingeniería e Investigación.* Vol. 57, 58 – 62 (2005).
- ONG, A. S. H., KIFLI, H.; HASSAN, H. AND CHOW, C. S. Palm oil as oleochemical raw materials. Proceedings of the 1990 AOCS: World Conference on Oleochemicals into the 21st Century, Edited by Thomas H. Applewhite. Kuala Lumpur, Malaysia, 82 – 87 (1990).
- PERRY R. H.; GREEN, D. W. AND MALONEY, J. O. Manual del Ingeniero Químico. Mc Graw Hill. Sexta Edición. México (1996).
- ROBERTS, D. W. Qualitative correlations for the effects of chain branching on aquatic toxicity and micellisation of anionic surfactants. *Jorn. Com. Esp. Deterg.*, Vol. 23, 81 – 92 (1992).
- SATSUKI, T. Applications of MES in Detergents. *Inform 3*: 1099 – 1108 (1992).
- SATSUKI, T. Methyl ester sulfonates: A surfactant based on natural fats. Lion Corporation, Fabric Care Research Labs. In: Proceedings of the 3rd World Conference on Detergents: Global Perspectives. Editor: Arno Cahn. AOCS Press. New York, 135 – 140 (1994).
- SCHAMBIL, F. AND SCHWUGER, M. J. Physico-chemical properties of alpha-sulpho fatty acid methyl esters and alpha-sulpho fatty acid di salts. *Tenside*, Vol. 27, 6: 380 – 385 (1990).

- SMITH, J. M. AND VAN NESS, H. C. Introducción a la termodinámica en Ingeniería Química. Cuarta Edición. McGraw-Hill. Bogotá (1989).
- SCHMITT, T. M. Analysis of surfactant. Second Edition. Marcel Dekker, Inc. New York (2001).
- STEIN, W. AND BAUMANN, H. α -sulfonated fatty acids and ésters: manufacturing process, proprieties, and applications. J. Am. Oil Chem. Soc., Vol. 52, 323 – 329 (1975).
- STIRTON, A. J.; WEIL, J. K. AND BISTLINE, R. G. Surface-active properties of salts of alpha-sulfonated acids and esters. J. Am. Oil Chem. Soc., Vol. 31, 13 – 16 (1954).
- STIRTON, A. J. α -Sulfo fatty acids and derivates synthesis, proprieties and use. J. Am. Oil Chem. Soc., Vol. 39: 490 – 496 (1962).
- STIRTON, A. J.; J. K. WEIL AND BISTLINE, R. G. Sodium salts of alkyl esters of α -sulfo fatty acids, wetting, lime soap dispersion and related properties. J. Am. Oil Chem. Soc., Vol. 39: 128 (1962).
- STIRTON, A.J.; BISTLINE, R. G.; BARR, E. A. AND NUÑEZ-PONZOA, M. V. Salts of alkyl esters of α -sulfopalmitic and α -sulfostearic acids. J. Am. Oil Chem. Soc. Vol. 42:1078 – 1081 (1965).
- TORRES O., J. A. DÍAZ A., L. A. Y SÁNCHEZ C., F. J. Estudio cinético de la sulfonación de metilésteres derivados del aceite de palma (*elaeis guineensis*). Revista Corpoica. Vol. 9, No. 2 (2008).
- TORRES O., J. A.; NARVÁEZ R., P. C.; SUÁREZ P., O. Y. Y SÁNCHEZ C., F. J. Sulfonación de ésteres metílicos derivados del aceite de palma (*elaeis guineensis*) a escala laboratorio. Revista Corpoica. Vol. 9, No. 2 (2008).
- TORRES O., J. A. Y SÁNCHEZ C., F. J. Modelamiento matemático de un reactor de película en sulfonación. Documentos de Ingeniería. Vol. 1, No. 1, 23 – 36 (2004).
- TREYBAL, R. E. Operaciones de transferencia de masa. Segunda Edición. McGraw-Hill, México (1994).
- TSUBOCHI, M.; YAMASAKI, N. AND MATSUOKA, K. Determination of anionic surfactants by two-phase titration with tetrabromophenolphthalein ethyl ester as indicator. J. Am. Chem. Soc. Vol. 56 (11): 921 – 923 (1979).
- TYN, M. T. AND CALUS, W. F. Diffusion coefficients in dilute binary liquid mixtures. Chem. Eng. Data. Vol. 20, 106 – 109 (1975).

TYN, M. T. AND CALUS, W. F. Temperature and concentration dependence of mutual diffusion coefficients of some binary liquid systems. Chem. Eng. Data. Vol. 20, 310 – 316 (1975).

ULLMAND, J. B. AND BELLAMA, J, M. Química General. Tercera edición. Thomson Learning. México (2000).

VIGNES, A. Diffusion in Binary Solutions. Variation of Diffusion Coefficient with Composition. Ind. Eng. Chem. Fundam. Vol. 5, 189 – 199 (1966).

WADE L. G. Organic Chemistry. Second Edition. Prentice-Hall Hispanoamericana