

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA
FACULTAD DE INGENIERIA
ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA



*Evaluación del proceso de blanqueo de la cera del fruto del árbol de arrayán
(Myrica cerifera lindemiana), a pH = 5 y diferentes concentraciones de
hipoclorito de calcio $Ca(OCl)_2$ y tiempos de contacto.*

TESIS

*Presentada a la Junta Directiva de la
Facultad de Ingeniería
por*

Victor Manuel Monzón Valdez

al conferírsele el título de:

INGENIERO QUIMICO

Guatemala, junio de 1996

PROPIEDAD DE LA UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA
Biblioteca Central

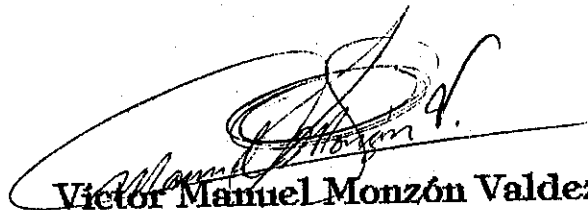
08
T13860)
C.4

Honorable tribunal examinador

Cumpliendo con los preceptos que establece la ley de la Universidad de San Carlos de Guatemala, presento a su consideración el trabajo de tesis titulado:

Evaluación del proceso de blanqueo de la cera del fruto del árbol de Arrayán (*Myrica cerifera lindemiana*) a pH=5 y temperatura ambiente a diferentes concentraciones de hipoclorito de calcio $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ y tiempos de contacto.

Tema que me fue asignado por la dirección de la escuela de Ingeniería Química.


Victor Manuel Monzón Valdez

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA



FACULTAD DE INGENIERIA

JUNTA DIRECTIVA

Decano

Vocal 1o.

Vocal 2o.

Vocal 3o.

Vocal 4o.

Vocal 5o.

Secretario

Ing. Julio Ismael González Podszueck

Ing. Miguel Angel Sánchez Guerra

Ing. Jack Douglas Ibarra Salorzano

Ing. Juan Adolfo Echeverría Méndez

Br. Fernando Valdemar de León Contreras

Br. Pedro Ignacio Escalante Pastor

Ing. Francisco J. González López

Tribunal que practicó el
examen general privado:

Decano

Examinador

Examinador

Examinador

Secretario

Ing. Julio Ismael González Podszueck

Dr. Rodolfo F. Espinoza Smith

Ing. Telma Maricela Cano

Ing. José M. Tay O.

Ing. Francisco J. González López



Guatemala, 13 de junio de 1996.

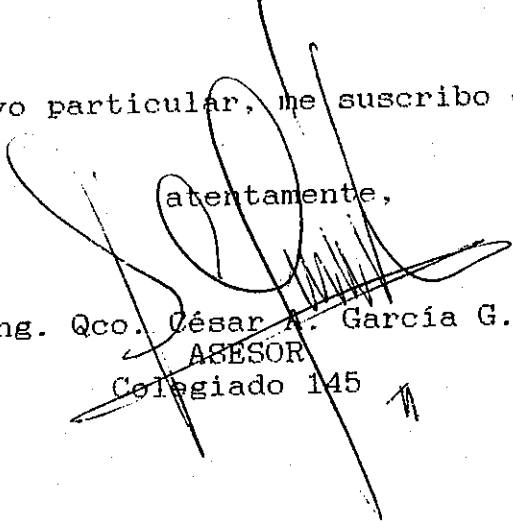
Dr.
Adolfo Gramajo.
Director de la Escuela de Ingeniería Química.
Universidad de San Carlos de Guatemala
Ciudad de Guatemala

Doctor Gramajo:

Por este medio me permito informarle que he asesorado el trabajo de tesis, del estudiante VICTOR MANUEL MONZON VALDEZ, con carnet 9013204, el cual se titula, "Evaluación del blanqueo de la cera del fruto del árbol de Arrayán (Myrica Cerifera lindeniensis), a diferentes concentraciones de hipoclorito de calcio $Ca(OCl)_2$ y a diferentes tiempos de contacto para un $pH=5$ ", del cual dejo constancia de mi aprobación para proceder a su autorización.

Sin otro motivo particular, me suscribo de usted,

atentamente,


Ing. Qco. César A. García G.
ASESOR
Colegiado 145

CENTRO DE INVESTIGACIONES DE INGENIERIA

Ciudad Universitaria, Zona 12
Teléfonos Directos: 763992/3 • Planta: 760790/4 Ext. 372. • Fax 005022 - 763993
Guatemala, Centro América



Guatemala, 24 de junio de 1996.

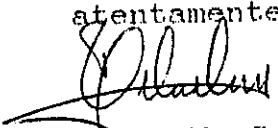
Dr.
Adolfo Gramajo.
Director de la Escuela de Ingeniería Química.
Universidad de San Carlos de Guatemala
Ciudad de Guatemala

Doctor Gramajo:

Por este medio me permito informarle que he revisado el trabajo de tesis, del estudiante VICTOR MANUEL MONZON VALDEZ, con carnet 9013204, el cual se titula, "Evaluación del blanqueo de la cera del fruto del árbol de Arrayán (*Myrica Cerifera lindeniana*), a diferentes concentraciones de hipoclorito de calcio $Ca(OCl)_2$ y a diferentes tiempos de contacto para un $pH=5$ ", del cual dejo constancia de mi aprobación para proceder a su autorización.

Sin otro motivo particular, me suscribo de usted.

atentamente,


Ing. Qco. Telma M. Cano.
REVISORA
Colegiado 433



FACULTAD DE INGENIERIA

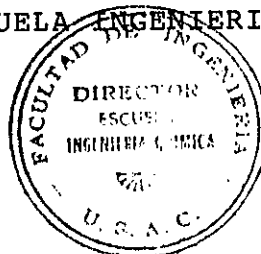
Escuelas de Ingeniería Civil, Ingeniería
Mecánica Industrial, Ingeniería Química,
Ingeniería Mecánica Eléctrica, Técnica
y Regional de Post-grado de Ingeniería
Sanitaria.

Ciudad Universitaria, zona 12
Guatemala, Centroamérica

El Director de la Escuela de Ingeniería Química, Dr. Adolfo Gramajo, después de conocer el dictamen del asesor con el Visto Bueno del Jefe de Departamento, al trabajo de Tesis del estudiante Víctor Manuel Monzón Valdez; titulado: "EVALUACION DEL PROCESO DE BLANQUEO DE LA CERA DEL FRUTO DEL ARBOL DE ARRAYAN (*Myrica cerifera* lindeniana). A pH=5 Y TEMPERATURA AMBIENTE A DIFERENTES CONCENTRACIONES DE HIPOCLORITO DE CALCIO $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ Y TIEMPOS DE CONTACTO", procede a la autorización del mismo.


Dr. Adolfo Gramajo
DIRECTOR

ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA



Guatemala, 15 de julio de 1,996.

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS
DE GUATEMALA



FACULTAD DE INGENIERIA

Escuelas de Ingeniería Civil, Ingeniería
Mecánica Industrial, Ingeniería Química,
Ingeniería Mecánica Eléctrica, Técnica
y Regional de Post-grado de Ingeniería
Sanitaria.

Ciudad Universitaria, zona 12
Guatemala, Centroamérica

El Decano de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de San Carlos de Guatemala, luego de conocer la autorización por parte del Director de la Escuela de Ingeniería Química, al trabajo de Tesis titulado: "EVALUACION DEL PROCESO DE BLANQUEO DE LA CERA DEL FRUTO DEL ARBOL DE ARRAYAN (*Myrica cerifera lindeni*). A pH=5 Y TEMPERATURA AMBIENTE A DIFERENTES CONCENTRACIONES DE HIPOCLORITO DE CALCIO $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ Y TIEMPOS DE CONTACTO", del estudiante Víctor Manuel Monzón Valdez, procede a la autorización para la impresión de la misma.

IMPRIMASE:

Ing. Julio Ismael González Podszueck
DECANO



Guatemala, 15 de julio de 1,996.

INDICE

	Pag.
INTRODUCCION.....	1
I) MARCO TEORICO.....	2
-Usos y aplicaciones en la industria.....	2
-Propiedades.....	3
-Métodos de procesamiento.....	4
-Fuentes naturales y estructurales.....	6
-Ceras importantes.....	10
II) ANTECEDENTES.....	16
III) JUSTIFICACION.....	18
IV) DELIMITACION DEL EXPERIMENTO.....	20
V) OBJETIVOS.....	21
VI) HIPOTESIS.....	22
VII) EQUIPO A UTILIZAR.....	24
VIII) PROCEDIMIENTO.....	26
IX) PROCEDIMIENTO PARA DETERMINACION DEL HIPOCLORITO RESIDUAL.....	28
X) DISEÑO EXPERIMENTAL.....	32
XI) DISCUSION DE RESULTADOS.....	42
XII) CONCLUSIONES.....	43
XIII) RECOMENDACIONES.....	44
XIV) APENDICE.....	44
-Datos calculados para análisis de varianza.....	44
-TABLAS:	
1. Insumo de reactivos.....	45
2. % de hipoclorito residual.....	46
3. Análisis de varianza.....	47
3a. Interacciones en tratamientos.....	47
3b. Efectos de blanqueo de cada factor.....	48
3c,d. Diferencias de blanqueo para cada factor....	48
4. Resultados experimentales.....	49
5. Indices promedio de blanqueo para cada tratamiento.....	50
-FIGURAS:	
1. Identificación de cada tratamiento.....	51
2. Asignación del día de experimentación a cada tratamiento.....	51
3,4. Granulometría de la cera.....	52
5,6. Tendencia del blanqueo promedio de cada uno de los factores en que se trabajó.....	54
7. Tipo de interacción para cada tratamiento...	56
8. Comparación de los % de blanqueo de los niveles de ambos factores y los de cera cruda y patrón.....	57
9. Representación tridimensional de los indices de blanqueo para cada tratamiento.....	58
-REFERENCIAS.....	59
-BIBLIOGRAFIA.....	61

INTRODUCCION

El presente trabajo tiene como objetivo el evaluar el efecto que tiene como agente blanqueador el hipoclorito de calcio grado industrial sobre cera obtenida del fruto del árbol de arrayán, aplicándolo en dosis de 5, 10 y 15% en peso y durante tiempos de contacto de 30, 60 y 90 minutos. Para la realización del estudio se necesitó cera del tipo mencionado anteriormente, tamizada entre mesh 30 y 60; distribuida en 9 tratamientos con sus duplicados; en cada uno 50 gramos de cera, un % determinado de agente blanqueador evaluado a un tiempo de contacto cera-solución blanqueadora, velocidad de agitación constante, temperatura ambiente, y pH regulado en 5. Después de realizar cada uno de los tratamientos mencionados, se logró determinar que a medida que se incrementa la cantidad de agente blanqueador, se provocan efectos deletéreos para el blanqueo de la cera; no es así para el caso del efecto del tiempo de contacto de ésta con la solución blanqueadora, donde el incremento del mismo no ejerce influencia significativa en el resultado final de blanqueo. Si se logra determinar un procedimiento óptimo de blanqueo para este tipo de cera, la visión futurista que se tiene es el explotar a nivel industrial dicho producto, ya que es una de las ceras más cotizadas y mejor pagadas, debido a la calidad que ofrece en la fabricación de cosméticos y productos químicos, entre otras utilidades, ya que Guatemala es un país que tiene zonas agronómicas con alto potencial de explotación.

MARCO TEORICO

El término "cera" se aplica generalmente a todos los productos de tipo céreo que se presentan en la naturaleza, así como a los productos sintéticos de naturaleza cerosa, cuyos usos se basan en sus propiedades físicas:

- resistencia al agua y al vapor de ésta ,
- resistencia a la tracción,
- ductilidad,
- brillo, dureza, capacidad emulsiva, retención de disolventes, moldeabilidad e intervalo de fusión.

Al principio, la única cera conocida era la de abeja, por lo que se relacionaba a ésta con la palabra "cera".

En la actualidad se ha logrado obtener una clasificación, gracias al estudio de sus propiedades físicas y algunas químicas.

Las ceras del grupo de los lípidos contienen ésteres, ácidos y alcoholes de peso molecular alto, y además hidrocarburos saturados de mayor tamaño que los de las grasas.

Como una propiedad química, se puede mencionar la que caracteriza a la cera de la lana o Lanolina o también el caso del aceite de ballena, que constituyen cera en estado líquido.

Existen 4 clases de ceras más importantes que son:

- cera vegetal,
- cera animal,
- cera de petróleo (que son las parafinas),
- cera sintética.

Las aplicaciones más importantes en la industria son:

- recubrimiento de papel,
- fabricación de candelas,
- ceras de lustrar y betunes,
- aislamiento eléctrico y recubrimiento;
- en papel carbón,
- en textiles y cuero.
- Se usa en la fabricación de productos cosméticos como cremas, lociones y otros productos con agua en donde es dispersada la cera, que se saponifica con un álcali o una amina.
- En preparaciones farmacéuticas y medicinales se emplea para darle al medicamento una capacidad de contacto íntimo con la piel, si ésta es su aplicación.
- Se usa también en la pirotecnia, en combinación con sales de sodio y bario, etc.
- Se emplea para la protección de borradores y otros productos de goma.

PROPIEDADES

Se realiza la caracterización de la cera mediante la de-

terminación de las propiedades físico-químicas, tales como:

- punto de fusión,
- índice de refracción,
- densidad,
- dureza,
- índice de yodo,
- índice de saponificación,
- índice de acidez,
- insaponificables,
- contenido de hidrocarburos,
- índice de acetilo.

METODOS DE PROCESAMIENTO

- Separar las ceras de las fibras por calentamiento, desmenuzamiento o maceración.
- Extracción por disolvente, selectivo o no.
- Filtración.
- Destilación destructiva o al vacío.
- Blanqueo por adsorción.

En las plantas, se presentan las ceras principalmente re-cubriendo hojas, tallos y en ciertas bayas y hierbas; las más extrañas aparecen sobre flores, raíces y frutos. La mayor parte de las plantas, de donde se obtienen estas ceras, crecen silvestres. Las plantas que producen mayor cantidad de cera por unidad de su peso, se encuentran en los climas cálidos o tropicales; específicamente en regiones áridas. La naturaleza de su ubicación es para evitar la evaporación de la humedad y como aislamiento térmico, actúan como capa de protección.

La cera de Carnauba es obtenida de las hojas de Carnauba, (Coripha cerífera), palmera que crece en varias partes del mundo, pero que sólo produce cera en 5 ó 6 estados de la parte noreste semiárida del Brasil; posee un alto punto de fusión, gran dureza, gran capacidad para dar lustre, lo que la convierte en la cera más importante del grupo vegetal. (ver ref. 1).

Las sustancias a las que suele darse el nombre de cera no son compuestos químicamente puros, sino mezcla de sustancias físicamente similares; estas "ceras" parafínicas junto con las ceras de función éster, incluso están contaminadas con ácidos, cetonas, alcoholes cetónicos de elevado peso molecular. Por esta razón, el término cera-éster, se emplea a menudo para distinguir las verdaderas ceras.

FUENTES NATURALES Y ESTRUCTURALES

Las ceras se encuentran en los cutículos de las plantas, en las armazones celulares de las abejas (panales) y otros insectos, en forma de recubrimiento de las hojas de muchos árboles y hierbas, en ciertas partes del cuerpo de varios animales terrestres y marítimos, en la envoltura de muchas semillas, en el pelo de varios animales y asociados con ciertos bacilos, así como en la mayoría de los cítricos como naranja, limón y lima, para que conserven la calidad del jugo

del fruto (ver ref 2).

En muchos casos la cera natural representa una mezcla compleja de las sustancias antes mencionadas cuya completa separación e identificación resulta imposible. Sin embargo, puede considerarse que las ceras-éster, son ésteres de alcoholes con maneras pares de átomos de carbono (de C_{24} a C_{32}) y ácidos de similares números de carbonos. En algunas ocasiones, como en ciertas ceras de hojas, sólo existe un alcohol; en tales casos, puede aislarse puro. Por lo tanto la caracterización de la cera para aplicaciones industriales o domésticas es más fisicoquímica que estructural y se basa de ordinario en los términos siguientes:

- a) Pto. de solidificación: es la temperatura del paso del estado líquido al estado sólido. Tal temperatura no es necesariamente idéntica al punto de fusión.
- b) Índice de acidez: (o número de acidez) es una medida de la cantidad de ácidos grasos presentes en la sustancia. Al analizar grasas, aceites y ceras, se define como el número de mg de KOH que se precisan para neutralizar el ácido graso libre que hay en un gramo de sustancia.
- c) Índice de saponificación: es el número de mg de KOH necesarios para la saponificación completa de un gramo del aceite, grasa o cera.

- d) Índice de yodo: es una medida de la verdadera insaturación que hay en la molécula. Se define como el número de centigramos de yodo absorbidos que se combinan con un gramo de cera.
- e) Índice de Reichert-Meissel: es una medida de la cantidad de ácidos de bajo peso molecular que hay en la muestra. Se define como el número de ml de álcali decinormal, necesarios para la neutralización de los ácidos grasos volátiles solubles en agua que se obtienen de 5.5 g de grasa, aceite o cera.

CERAS IMPORTANTES

La cera Carnauba (Coripha cerífera), químicamente consiste en una mezcla de ésteres de fórmula general, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COO}(\text{CH}_2)_{n+1}\text{CH}_3$ en la que "n" va de 22 a 32, junto con ceras parafínicas formadas de moléculas de número impar de átomos de carbono que abarcan de C_{29} - C_{31}).

La cera Carnauba es de alto punto de fusión, repeledora de agua y al pulir da un lustre fino. Se emplea en pulimentos de pisos y automoviles, y en la fabricación de barnices.

La cera del Japón es el recubrimiento del fruto de una especie de Zumaque y contiene un porcentaje elevado de grasa (palmitato de glicerina) junto con un 6% de ácidos normales dibásicos saturados, principalmente $\text{C}_{21}\text{H}_{42}(\text{COOH})_2$ y

$C_{20}H_{40}(COOH)_2$; se suponen que estos últimos son los que dan dureza a la cera y permiten que ésta se corte sin romperse.

La cera de abejas, que procede de los panales, está compuesta principalmente de ésteres formados de ácidos de larga cadena lineal y alcoholes de 26 - 28 átomos de carbono. Su componente principal es el Palmitato Miricílico.

La cera de lana se obtiene por lavado de lana, y es una mezcla muy compleja de ceras-éster, alcoholes y ácidos grasos. La saponificación de la cera de lana revela la presencia de una gran proporción de ácidos de cadena ramificada, con números pares o impares de átomos de carbono, junto con alfa-hidroxiácidos, normales y ramificados, de tal manera que los ésteres lineales de elevado peso molecular constituyen sólo la parte menor de la cera.

La cera Montana es una cera bituminosa que se obtiene del lignito por extracción con solventes. Se emplea en la fabricación de barnices.

La cera Bayberry, que es la cera cuyas propiedades son similares a la cera del fruto de arrayán, tiene un punto de fusión entre 39 y 46 grados centígrados, una gravedad específica de 0.985 a 0.99, un índice de yodo entre 2 y 4, y un índice de saponificación entre 207 y 212 mg de KOH/mg de cera.

La cera Bayberry tiene la mayor capacidad de absorción

de agua y llega hasta un 6%, después de seis meses de inmersión; tiene también una capacidad media de lustrado.

La mayoría de las ceras como la Carnauba, del Japón, Montana, la Candelilla, son solubles en solventes como tetracloruro de carbono, éter isopropílico, fenol, éter, y el alcohol caliente (ver ref. 2).

La gravedad específica para una cera puede calcularse mediante la siguiente fórmula:

$$G.E = \frac{W}{A - B + W}$$

donde: A = peso de recipiente lleno con agua.

B = peso de recipiente lleno con agua y cera.

W = peso de cera a utilizar.

La principal aplicación de la cera es a nivel doméstico, pero a medida que ha ido avanzando la tecnología y con la diversidad de las ceras que se han sintetizado, el campo de aplicación se ha ampliado.

Debido al más fácil manejo de las ceras de origen vegetal y disponibilidad; éstas son las de más amplio uso a nivel industrial.

En el interior de la República de Guatemala, los indígenas han practicado la elaboración de candelas con plantas ceríferas. (Ver ref. 3).

El material ceroso del fruto de arrayán puede ser

extraído por fusión, así como también por solubilidad; se llegó a determinar un valor máximo de 45% en peso en el material mencionado, (ref. 3).

Las ceras vegetales no son susceptibles al ranciamiento y son menos hidrolizables que las grasas. (ver ref. 4).

Por lo general, las ceras vegetales contienen porcentajes mayores de hidrocarburos, que las ceras minerales. (ver ref. 3).

El género Myrica L. consiste en un conjunto de 40 especies que se encuentran distribuidas en regiones tropicales, templadas y árticas. Se pueden mencionar 3 especies principales que son :

- Myrica cerifera
- Myrica lindeliana
- Myrica prienglei.

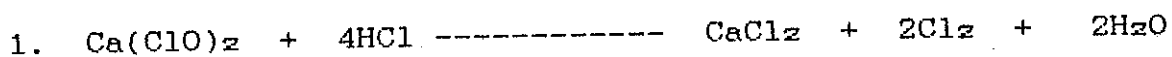
La Myrica cerifera, que es el tipo de cera que interesa blanquear en este trabajo, presenta características tales como: hojas agudas o gran acuminado, dentadas en forma sinuosa o subenteras, con hojas abtusas. (ver ref. 3).

ANTECEDENTES

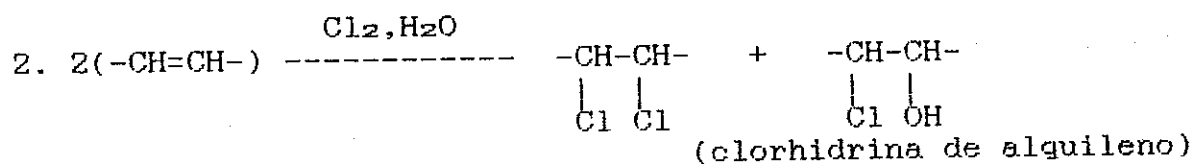
El material céreo del fruto de arrayán se le considera equivalente a la cera Bayberry Wax; (la cual se escoge como patrón de referencia entre las ceras vegetales); sus propiedades fisico-químicas (que fueron descritas anteriormente), fueron analizadas en trabajos anteriores (ver ref. 3). Este trabajo se encuentra en la tesis de Estrada, (Evaluación preliminar de la cera extraída del árbol Arraván: Myrica Lindeniana L. ref. 3) en el cual se llegó a la conclusión de que las diferencias de las propiedades mencionadas en líneas anteriores, entre la cera de arrayán y la de referencia Bayberry Wax, son insignificantes. En este trabajo, la recomendación que se planteó fue la de blanquear la cera extraída del fruto de arrayán para facilitar darle color y mejorar su presentación, lo cual se continuó en la siguiente tesis realizada por Carlos Cardona, (Evaluación del proceso de blanqueo de la cera de Arraván (Myrica cerífera L.) en suspensión con hipoclorito de calcio ($\text{Ca}(\text{ClO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) a diferentes concentraciones y valores de pH.) en donde se logró un blanqueo, el cual no se puede considerar como óptimo debido a que de los factores que se evaluaron; únicamente se encontró un pH óptimo de 5 unidades; en el caso del % de

hipoclorito (agente blanqueador), no se llegó a determinar un máximo con lo cual se llegó a recomendar el aumento del % de hipoclorito respecto al nivel más alto en el que se trabajó en esta tesis, que fue de 5% w/w. (porcentaje en peso). La cera de arrayán presenta cierta coloración, debido a que ésta se encuentra en combinación, con compuestos llamados tetraterpenos; que constituyen los pigmentos que van del color rojo al amarillo de las plantas y que reciben el nombre de Carotenos. (ref.5). Dichos Terpenos están constituidos por 40 átomos de carbono (divididos en 8 moléculas de Isopreno con 2 dobles enlaces en cada molécula), que cuentan con enlaces insaturados, y cuyo efecto de saturación de los mismos se realiza mediante la reacción con hipoclorito de calcio, que se utiliza como agente blanqueador, y que reacciona mediante la adición a la molécula de Cl^+ y OH^- en el doble enlace. (ref.5).

Esta reacción se lleva a cabo de la siguiente manera:

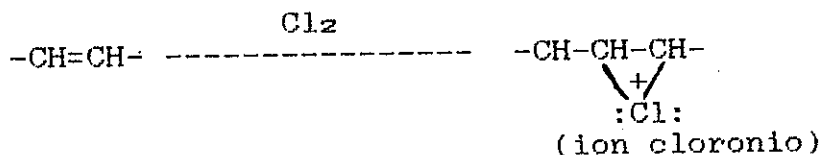


En esta reacción, se libera el "cloro activo" (Cl_2); por la acción de ácidos diluïdos (HCl dil.) (ver ref. 6 pag. 485) y el cual, en el medio acuoso, da la reacción ; (ref. 6 pag. 371)

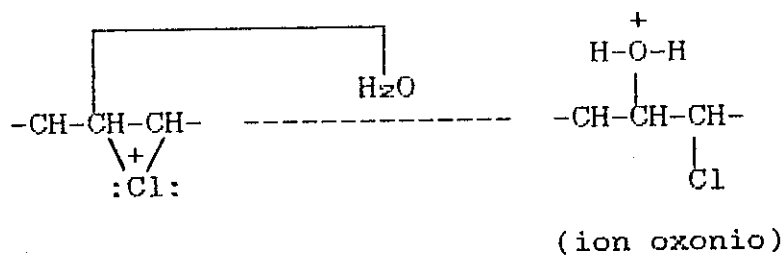


Se puede observar que los productos son el resultado de un rompimiento de dobles enlaces o centros de insaturación.

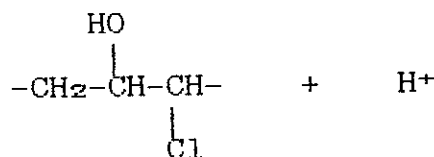
El porqué se obtienen 2 productos es resultado del mecanismo que sigue la reacción de blanqueo, donde el cloro al reaccionar con el doble enlace, forma el ion cloronio;



y luego al reaccionar con el agua, que es una molécula atrayente de cargas positivas (nucleófilo) se obtiene;



el ion oxonio libera un protón (H⁺) para obtener;



esto implica que por cada centro de insaturación (doble enlace) que reaccione de la molécula de cera, se libera un protón, que hace variar la acidez proporcionalmente a la cantidad que haya de los mismos, lo que provoca una relación entre la cantidad de hipoclorito de calcio, el blanqueo obtenido, y la variación del pH. Es decir, tal como fue recomendado en el trabajo de tesis anterior a éste (ref.4) y se convierte en el objetivo de este trabajo; al ser incrementada la concentración de hipoclorito de calcio, se espera que el blanqueo sea más efectivo que en el trabajo mencionado anteriormente, debido a la tendencia de mayor blanqueo con el aumento del % de agente blanqueador, a pH=5. Por lo que en el presente trabajo, se estará investigando qué efecto tiene incrementar la concentración de hipoclorito en la unidad experimental que se analizará, aumentándola de 5% a 10% y 15% en peso. Así como el efecto que tiene aumentar el tiempo de contacto entre la cera y el material blanqueador (hipoclorito de calcio) de 30 mins. a 60 y 90 mins. con agitación constante.

Se varía el tamaño de partícula de cera a una menor (en un rango de 0.25 mm a 0.60 mm de diámetro), para que exista mayor área de contacto de la cera con la solución blanqueadora.

Al considerar el sistema cera-solución blanqueadora, se tiene que éste constituye un sistema heterogéneo con reacción no

catalizada sólido-líquido con las resistencias a la reacción en serie. (ver ref. 7 cap. 7). (resistencia al transporte de materia y la resistencia a la cinética de la reacción). Dado que el transporte de materia es determinante en la cinética de reacción de estos sistemas, y debido a que en los mismos existe un flux de masa expresado como : masa por unidad de tiempo y de area, la velocidad de reacción se debe expresar como masa por unidad de tiempo y por unidad de área, en lugar de unidad de volumen como se da en las reacciones homogéneas. Para simplificar estos sistemas, se expresa la velocidad de reacción igual a la velocidad de transferencia de masa, e igual a la expresión de la velocidad más lenta de las mencionadas anteriormente.

Existen dos modelos idealizados para las reacciones no catalíticas de las partículas sólidas (partículas de cera) con el fluido (solución blanqueadora), que son: el de conversión progresiva y el de núcleo sin reaccionar. En el primero, se considera que el fluido reaccionante penetra en toda la partícula y presenta diferentes velocidades en distintas partes de la partícula. Por consiguiente, el reactante sólido se está convirtiendo continua y progresivamente en toda la partícula.

El otro modelo consiste en que la reacción tiene lugar primero en la superficie exterior de la partícula sólida,

para luego desplazarse hacia el interior de la partícula, dejando atrás el material completamente convertido e inerte. De esta forma, existirá un núcleo en la partícula sólida que a medida que transcurre la reacción, irá disminuyendo de tamaño, (ver ref.7).

Como en el experimento, no interesa el determinar la cinética de la reacción de blanqueo de la cera; lo anteriormente descrito se menciona para conocer qué tipo de reacción cinética es la que podría llevarse a cabo, así como también las particularidades en que se debe hacer énfasis para una mezcla sólido-líquido, como lo fue el hecho de aumentar el área de contacto reduciendo el tamaño de partícula, y aumentar así la velocidad de reacción, sin entrar a fondo en la formulación del comportamiento de velocidad de reacción. Lo que sí se realiza es la determinación del hipoclorito residual, para llevar el control del agotamiento del agente blanqueador durante el transcurso del tiempo de contacto en la unidad experimental.

Respecto a la variable respuesta, se mide el porcentaje de reflectancia, es decir, se mide el grado de iluminación del color que presenta la pastilla de cera tratada, que es un índice que refleja directamente la efectividad del tratamiento aplicado a esa unidad experimental (pastilla), y se convierte en la variable que se procesa para el ulterior análisis estadístico.

JUSTIFICACION

El Arrayán (Mirica cerifera L.) es un tipo de cera a la que se han venido analizando sus propiedades físicas y químicas en trabajos de tesis anteriores. La importancia que se le dio a la realización de este estudio, se debió a que Guatemala es un país con condiciones agronómicas óptimas para el crecimiento del árbol que proporciona dicho fruto. Por lo mencionado anteriormente, se vislumbra que en un futuro se podría tecnificar e industrializar y procesar una cera que posea finalmente una presentación óptima, que dé al producto la capacidad para competir en el mercado internacional de las ceras industriales.

Por lo mismo, dentro de los trabajos que se han realizado, el primero consistió en optimizar la forma de extracción de la cera del fruto de Arrayán y se continuó con la optimización de un procedimiento a nivel laboratorio sobre cómo blanquear la misma.

En este último trabajo, se logró obtener un material con una mejorada presentación (un 108% de blanqueo respecto al material sin tratar), mas no se logró establecer si el blanqueo logrado es el óptimo.

El objetivo de este trabajo de tesis es encontrar el nivel óptimo del factor % de hipoclorito, con una acidez del

sistema cera-solución de pH=5, que es el nivel óptimo en este factor (según referencia 4), y extender el análisis a la influencia de otro factor como es el tiempo de contacto de la cera con el blanqueador, en el blanqueo final, sin necesidad de fundir la cera que sería una opción para poder aumentar el blanqueo de la misma; únicamente se tiene la desventaja del consumo de energía para llevar la cera al estado fundido, y mantenerla así durante el experimento en el que teóricamente se obtendría un mayor blanqueo, por la existencia de un contacto directo entre moléculas. Este resultado se intenta obtener únicamente al reducir el tamaño de partícula, como se mencionó anteriormente, y al aumentar el tiempo de agitación, y el porcentaje de agente blanqueador.

En el estudio que se ha descrito, no sólo se complementan los trabajos anteriores, sino se amplía el campo de acción sobre el material ceroso, para lograr de esta manera, establecer las bases para el aprovechamiento potencial a nivel industrial en un futuro, con un aumento de escala del proceso establecido en este trabajo.

DELIMITACION DEL EXPERIMENTO

Para lograr el blanqueo en la cera, se evalúa la influencia de dos factores que son:

Factor 1 = Tiempo de contacto

Factor 2 = % de hipoclorito de calcio ($\text{Ca}(\text{ClO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ industrial)

Cada uno de los factores es evaluado con los siguientes niveles :

Factor 1: nivel 1 = 30 mins.

nivel 2 = 60 mins.

nivel 3 = 90 mins.

Factor 2: nivel 1 = 5 % w/w de hipoclorito de calcio.

nivel 2 = 10 %

nivel 3 = 15 %

El resto de las condiciones que se mantienen constantes son:

- pH = 5

- Tamaño de unidad experimental = 50 g de cera en 200 ml de solución blanqueadora.

- Temperatura de operación* = temperatura ambiente, (aprox. 25 °C).

- Velocidad de agitación constante.
- Tamaño de partícula para el proceso**, entre un mesh 30 y 60 (entre 0.25 y 0.60 mm).

*El valor de la temperatura es el promedio de la temperatura ambiente de cada uno de los días en que se trabaje.

**De acuerdo con la curva granulométrica, el tamaño de partícula promedio que se utiliza está entre 0.25 y 0.60 mm, que es la región donde se tiene el mayor porcentaje retenido de cera (ver figura 4).

Se tendrá una reacción tipo heterogénea sólido-líquido, donde la fase sólida la constituye la cera de arrayán, y la fase líquida la constituye la solución blanqueadora de hipoclorito de calcio dentro de un reactor tipo batch de agitación completa.

OBJETIVOS

Optimizar el proceso de blanqueo de cera de Arrayán (Myrica cerífera lindeniiana) mediante condiciones de pH=5, velocidad de agitación constante, tamaño de partícula de cera entre 0.25 y 0.60 mm, temperatura ambiental para el sistema, y variar el tiempo de contacto, y el % de hipoclorito de calcio en la solución blanqueadora.

EQUIPO QUE SE VA A UTILIZAR

- a) Cristalería para realizar soluciones como beakers, balones de aforo y probetas.
- b) Un erlenmeyer de boca esmerilada con capacidad de 500 ml con su respectivo tapón esmerilado.
- c) Balanza analítica de 4 decimales marca Sartorius, de 160 g máximo.
- d) Potenciómetro Mettler Delta 320.
- e) Colorímetro Minolta.
- f) Una plancha de agitación magnética marca Fisher Scientific.
- g) Un magneto de 4 cm de longitud.

MATERIALES:

- Cera de Arrayán con tamaño de partícula entre 0.25 y 0.60 mm (entre mesh 30 y 60).
- Hipoclorito de calcio grado industrial (65% en peso).
- Acetona grado industrial.

- Yoduro de potasio grado reactivo, (KI). (producto BAKER # 3156-04)
- Tiosulfato de sodio, ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$).
- Acetato de sodio grado reactivo. (producto MERCK # 3470-01)
- Acido acético glacial. (producto BAKER # 9507-03)

PROCEDIMIENTO

1. PREPARACION DE LA SOLUCION BUFFER: pesar 14.5 gramos de acetato de sodio (NaCH_3CO_2), agregar 15 ml de ácido acético glacial (CH_3COOH) y agregar agua destilada hasta obtener un volumen \leq de 200 ml.
2. Pesar una cantidad de hipoclorito de calcio industrial, (11 g para un 5%, 23 para un 10% y 36 g para un 15%); agregarlos a la solución buffer preparada anteriormente y estabilizar el pH en 5 unidades, luego llevar el volumen final a 209 , 207 y 204 ml para cada porcentaje de hipoclorito respectivamente.
3. Pesar 50 g de cera con tamaño de partícula entre 0.25 a 0.60 mm (entre mesh 30 y 60) y mezclarla con 200 ml de la solución de hipoclorito preparada anteriormente.
4. Agitar durante 30 minutos con una velocidad constante.
5. Extraer tres veces con una pipeta, a intervalos de tiempo iguales, una alícuota de 5 ml de solución de hipoclorito, y titularla con solución de tiosulfato de sodio, y anotar el volumen consumido en la titulación.

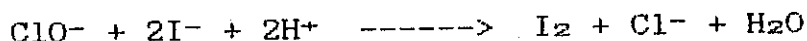
6. Filtrar la mezcla y lavarla con agua destilada hasta que el filtrado se encuentre a $\text{pH} = 7$.
7. Depuración de la cera decantada, mediante fusión del producto obtenido, y separar la fase acuosa, para obtener probeta de ensayo.
9. Limpieza con acetona de la superficie de la probeta de cera refinada, para eliminar el brillo y homogenizar la superficie.
10. Efectuar con el colorímetro "Minolta" la medición del color (% de reflectancia) a la probeta de cera obtenida.

Nota: repetir el procedimiento con los tiempos 60 y 90 minutos de exposición.

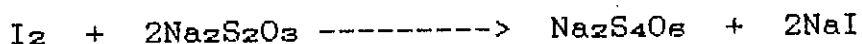
PROCEDIMIENTO PARA LA DETERMINACION DEL HIPOCLORITO

RESIDUAL :

La reacción de reducción del hipoclorito en el análisis del cloro residual es la siguiente:



Reacción del I_2 producido en la reacción anterior y tiosulfato de sodio:



Procedimiento:

Se extrae 5 ml de solución blanqueadora después de mezclada con la cera, (cada 10 mins. para $t=30$ mins. de tiempo de contacto, cada 20 mins. para $t=60$ mins. y cada 30 mins. para $t=90$ mins. de tiempo de contacto).

- a. Preparar una solución de KI (desoxigenado, mediante saturación con dióxido de carbono), (50 ml 0.25 M para 5%, 100 ml 0.25 M para 10%, y 100 ml 0.4 M para 15% de agente blanqueador en la solución).
- b. Mezclar hasta disolver completamente una alícuota de la solución de KI (yoduro de potasio), (8 ml para 5%, 16 ml para 10% y 16 ml para 15%), con los 5 ml de solución

- blanqueadora que ha estado en contacto con la cera.
- c. Preparar 100 ml de solución 0.14 molar de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (tiosulfato de sodio), para cada corrida con su respectiva repetición.
 - d. Titular la solución b. con c. hasta que se observe el viraje de color oscuro a claro.
 - e. Anotar los mililitros consumidos de solución preparada en c.
 - f. Con el dato obtenido anteriormente, se realiza el siguiente cálculo, para determinar el % existente de hipoclorito de calcio en la solución blanqueadora. Al tomar en cuenta las reacciones respectivas y que la densidad de la solución blanqueadora es aproximadamente uno, se tiene:

$$\frac{X \text{ ml de sol. de tiosulfato}}{200 \text{ g de sol. blanq.}} * \frac{0.14 \text{ mol de tiosulfato}}{1000 \text{ ml sol. tiosulf.}} *$$

$$\frac{1 \text{ mol I}_2}{1 \text{ mol tiosulf.}} * \frac{1 \text{ mol hipoc.}}{1 \text{ mol I}_2} * \frac{178.92 \text{ g hip.reactivo}}{1 \text{ mol de hipc.}} *$$

$$\frac{100 \text{ g hip. indust.}}{65 \text{ g hip. reactivo}} * \frac{200 \text{ ml tot.sol. blanq.}}{\text{alic. 5 ml de sol. blanq.}} * 100 = 0.77X \% \text{ de hip. ind.}$$

Los datos obtenidos, mediante el cálculo anterior, se muestran en la tabla 2.

DISEÑO EXPERIMENTAL

Para la realización del experimento, se trabaja con $pH=5$ velocidad de agitación cte., con tamaño de unidad experimental constante y a temperatura ambiente, parámetros que ya se mencionaron en el procedimiento. Se evalúan los efectos que ejercen los factores tiempo, en sus niveles 30, 60 y 90 mins., y % de hipoclorito de calcio grado industrial en la solución blanqueadora con niveles 5, 10 y 15% (porcentaje en peso). Se analiza el efecto de los dos factores, al combinar los niveles de ambos en diseño matricial de 3 X 3, es decir, evaluar el efecto que ejerce cada uno de los niveles de un factor 1 (tiempo) en un nivel establecido para un factor 2 (% de agente blanqueador). Cada tratamiento se trabaja por duplicado para determinar de esta manera el error experimental de cada tratamiento, y que permita obtener con esto un valor promedio más confiable para tratamientos iguales.

Los tratamientos son aplicados aleatoriamente para hacer válida la prueba de hipótesis, de tal manera que cada uno de éstos tenga la misma probabilidad de ser aplicado a una unidad experimental, y que el fenómeno no dé una respuesta particular al experimento realizado.

El hecho de aleatorizar los tratamientos asegura una independencia entre cada uno de éstos, así como también, el efecto que ejercen los días se evita al hacer aleatoria la asignación de los tratamientos a cada uno de los días en que se trabaja; se incluye, de esta manera, en el error experimental, la variabilidad resultante de cualquier falta de uniformidad en la ejecución del experimento.

Para reducir el error experimental causado por la variabilidad del tamaño de partícula, se homogeniza el mismo mediante un tamizado de la cera (ver curva de % de retención fig. 3 y 4). Se trabaja con un tamaño entre 0.25 y 0.60 mm. Cada tratamiento resulta de la combinación de un nivel del factor tiempo con un nivel del factor % de hipoclorito de calcio en la solución blanqueadora, a las condiciones constantes ya establecidas anteriormente.

La variable respuesta que se maneja es el % de reflectancia que revela un colorímetro, al exponer la pastilla de cera tratada, a un rayo de luz que se hace incidir en la superficie de la misma. De esta manera, se recomienda que para que este dato sea confiable, la superficie debe estar opaca y uniforme en su coloración.

Para el análisis estadístico de los datos, se procede mediante el Análisis de Varianza (ANDEVA), en el cual se

presenta un cuadro como el de la tabla 3, y en el cual se determina el efecto que existe al cambiar de un nivel a otro nivel en cada uno de los factores. La realización de esta prueba requiere la siguiente secuencia de pasos que se deben seguir, con lo cual se construye la tabla ANDEVA:

1. Calcular el total de fila: R_1, R_2, \dots, R_r .
2. Calcular el total de columna: C_1, C_2, \dots, C_c .
3. Calcular el total global: $T = R_1 + R_2 + \dots + R_r$.

4. Calcular la suma de cuadrados total no corregida:

$$\sum_{i=1}^r \left[\sum_{k=1}^c X^{ik} \right]^2 = X^{211} + X^{212} + \dots + X^{2cr}$$

5. Calcular la suma de cuadrados entre filas no corregida:

$$\sum_{i=1}^r \frac{R_i^2}{c} = \frac{(R^2_1 + R^2_2 + \dots + R^2_r)}{c}$$

6. Calcular la suma de cuadrados entre columnas no corregida:

$$\sum_{k=1}^c \frac{C_k^2}{r} = \frac{(C^2_1 + C^2_2 + \dots + C^2_c)}{r}$$

7. Calcular factor de corrección debido a medias = T^2/rc .

De las cantidades obtenidas arriba se calcula las sumas de cuadrados:

8. $SS_4 = (6) - (7)$ (entre columnas)
9. $SS_3 = (5) - (7)$ (entre filas)

10. $SS = (4) - (7)$ (residual)

11. $SS2 = (10) - (9) - (8)$. (total)

Con estos últimos datos (del 8 al 11), se obtienen las sumas de cuadrados ($SS4^*$, $SS3^*$, $SS2^*$), que son las que se utilizan en la tabla ANDEVA, como se puede ver en la tabla 3.

Para determinar si existen diferencias significativas entre los niveles en que se trabaja, se realiza una prueba de Fisher (F) con la relación entre las sumatorias $SS3^*$ y $SS2^*$; y con $(r-1)$ y $(r-1)(c-1)$ grados de libertad y un grado de significancia de $1-\alpha$, donde la hipótesis de la inexistencia de variación significativa del blanqueo logrado en la cera entre los niveles del factor 1 (filas) se rechaza si

$$F = \frac{SS3^*}{SS2^*} > F_{\alpha; (r-1), (r-1)(c-1)} = F_{\alpha; 2, 4}.$$

(ver ref. 8).

Usando un argumento análogo, se realiza lo mismo para el factor 2 (columnas);

donde:

$$F = \frac{SS4^*}{SS2^*} > F_{\alpha; (r-1), (r-1)(c-1)} = F_{\alpha; 2, 4}.$$

DISCUSION DE RESULTADOS

En este trabajo, se realizó un análisis de varianza en el cual intervienen dos factores y una observación por combinación, es decir que por un diseño factorial, se consideró el efecto de la combinación entre cada uno de los niveles de los factores: % de agente blanqueador-tiempo de contacto.

Se realizó un análisis de varianza para dos factores de efectos aleatorios, debido a que además del error experimental intrínseco a la varianza existente entre filas y entre columnas, se cuenta también con la varianza de las interacciones, las cuales, se den o no se den, constituyen una respuesta aleatoria.

Por lo mencionado anteriormente, se analiza si en esta combinación entre los distintos niveles de cada factor, existe un efecto de interacción (N_{ik}), el cual se puede determinar fácilmente mediante la siguiente ecuación:

$$N_{ik} = X_{ik} - X_{i*} - X^{*k} + X^{**}$$

donde:

X_{ik} = grado de reflexión de tratamiento ik .

X_{i*} = promedio de reflexión de fila i

X^*_k = promedio de reflexión de columna k

X^{**} = promedio de reflexión total.

Si la suma algebraica de estos promedios es igual a cualquier dato X_{ik} correspondiente, se tiene que el efecto de interacción es cero ($N_{ik}=0$) para esta combinación de niveles i-k.

Si se analiza por separado cada factor, se tiene que en el experimento realizado se obtuvieron diversos valores de ϕ_1 y τ_k (efectos de % de agente blanqueador y tiempo de contacto respectivamente, ver tabla 3b.), cuyo significado se discute más adelante.

Al realizar el cálculo de las interacciones en el experimento, se encuentra que las mismas sí existen, lo que provoca una mayor efectividad en el blanqueo y viceversa, y da lugar a una disminución en el blanqueo.

En la tabla 3a, se pueden distinguir valores positivos y negativos de las interacciones; los positivos indican que la combinación de los niveles respectivos favoreció el blanqueo, en comparación con la media de los efectos promedios de cada nivel en forma independiente. Lo contrario sucede con las interacciones negativas, donde se dio como resultado un blanqueo menor que el efecto medio producido en forma

independiente por cada nivel.

Para comprobar la homogeneidad existente entre los niveles de cada factor, simplemente se compara las ϕ_1 y las τ_k entre sí:

a) Si $\phi_1 = \phi_2 = \phi_3 = 0$, esto implica que los % de agente blanqueador no influyen en el blanqueo final. Como se obtuvo una marcada diferencia en estos niveles, se concluye que existe variabilidad en el blanqueo de cera al variar el % de agente blanqueador; ahora la pregunta es, en qué sentido se da la variación?, y se puede responder al observar cómo $\phi_1 > \phi_2, \phi_3$; esto implica que el aumento del porcentaje de agente blanqueador (hipoclorito de calcio) no dio un blanqueo mayor que el que se obtuvo con un 5% del mismo. Si se observa la tabla de resultados de reflexión (tabla # 5), se puede ver que los datos que pertenecen al nivel 5% de agente blanqueador son los mayores para cada tiempo de contacto (columna).

b) Ahora; el efecto del tiempo de contacto se observa al comparar las τ_k (diferencia de promedios de columnas - el promedio total).

Se tiene que las τ_k son pequeñas en comparación con los ϕ_1 (diferencias de promedios de filas - promedios totales),

lo cual implica que existe un menor efecto de diferencia de blanqueo debido a prolongación de tiempo de contacto cera-agente blanqueador (de 30 a 60 a 90 mins.), que la diferencia provocada por un aumento de % de hipoclorito de calcio (de 5 a 10 a 15%).

Estas diferencias en los niveles mencionadas anteriormente, para cada uno de los factores, se analizaron estadísticamente mediante la prueba de Fisher, en donde se comparan las mismas mediante la razón de la suma de cuadrados de la diferencia entre promedio de fila ($SS_3*/(r-1)$) o columna ($SS_4*/(c-1)$), y la suma de cuadrados de las interacciones ($SS_2*/((r-1)(c-1))$) (ver procedimiento pag. 31).

Como es una razón de varianzas, se utilizó la prueba de Fisher como estadístico indicador del grado de certeza de las hipótesis planteadas en este experimento.

Al utilizar un nivel de confianza de $1-\alpha = 0,95$, se determinó que el efecto ocasionado por el factor TIEMPO DE CONTACTO no es significativo como el que se tiene, que es provocado por el otro factor, % DE AGENTE BLANQUEADOR, donde la hipótesis de que la varianza de fila (% de $Ca(OCl)_2$) es igual a cero, es rechazada.

Se tiene entonces, que la variación del blanqueo obtenido por el cambio de % de hipoclorito de calcio es significativo estadísticamente (según la prueba de Fisher); y además se puede afirmar que el nivel 5% es el más efectivo a cualquier nivel de tiempo de contacto, ya que en este factor, las desviaciones de sus niveles no son significativas. Estas afirmaciones tienen una incertidumbre del 5% .

Como existe una variación considerable entre filas, esta varianza (σ^2) se puede calcular de la siguiente manera:

$$SS_{a*} = \sigma^2 + \sigma^2_n + \sigma^2_{\rho}$$

donde:

σ^2 = error experimental

σ^2_n = varianza de interacción

σ^2_{ρ} = varianza de filas.

De la ec. anterior, se obtiene la expresión para la varianza de fila :

$$\sigma^2_{\rho} = SS_{a*} - \sigma^2 - \sigma^2_n$$

Como se tiene la expresión siguiente para la fuente residual:

$$SS_{z*} = \sigma^2 + \sigma^2_n ,$$

se calcula la varianza entre filas de la siguiente manera:

$$\sigma^2_{\rho} = SS_{a*} - SS_{z*}$$

se obtuvo un valor para $\sigma^2_{\sigma} = 383,2 - 38 = 345,2$.

En el caso de la varianza entre columnas, sería:

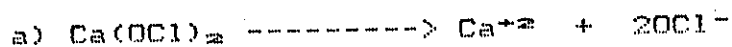
$$\begin{aligned}\sigma^2_{\tau} &= SS_4^* - SS_2^* \\ &= 14,6 - 38,0 \\ &= -23,4\end{aligned}$$

Como este valor es negativo, se supone que $\sigma^2_{\tau} = 0$ (ver referencia 3); esto viene a demostrar por qué se mencionó en líneas anteriores que la variación entre columnas era insignificante.

Según figura 5, se puede observar que existe una tendencia en los promedios del factor "% de hipoclorito de calcio", de disminución en el efecto blanqueador del tratamiento a medida que se incrementa dicho porcentaje. Dicho fenómeno no se manifiesta al prolongar el tiempo de contacto, pues según se puede apreciar en la figura 6, existe una despreciable variación en la pendiente de la curva que se obtuvo. Además, se puede observar la diferencia que existe en las desviaciones de los resultados para cada nivel en ambas figuras; se ve que son mayores las de la fig.6 que la 5, lo que comprueba que el efecto del agente blanqueador se hace más notorio que el efecto del tiempo de contacto, e incrementa la que provoca una mayor incertidumbre en los resultados promedio de este último factor.

Por otra parte durante el experimento, se observó que al

preparar la solución blanqueadora, en una prueba preliminar, al disolver el hipoclorito de calcio en el agua, se tiene un pH de 7 a 10 aproximadamente; esto sucede debido a la reacción que el anión hipoclorito (OCl^-) tiene con el agua, la cual se da de la siguiente manera:



Como se puede observar en la reacción b, por un efecto hidrolítico de la sal del ácido hipocloroso, que es un ácido débil, se produce la alcalinidad. Para mantener constante el mismo en 5, se utilizó en lugar de agua una solución amortiguadora a $\text{pH}=5$ (preparada con ácido acético y su sal acetato de sodio), con la cual ya no se presentó este fenómeno. Ahora se puede afirmar que se tiene en realidad una especie de las que puede presentar el cloro a distintos valores de pH; dicha especie es el ácido hipocloroso, que existe en casi un 99.71%, según el cálculo con la ec. correspondiente a la fracción de la especie libre ($\alpha_0 = \text{H}^+ / (\text{H}^+ + \text{K}_a)$), lo que implica que la fracción de especie aprótica es muy pequeña y equivalente a 0.29%, según ec. $\alpha_1 = \text{K}_a / (\text{H}^+ + \text{K}_a)$. El ácido hipocloroso se puede identificar por la coloración amarillo-verdosa que adquiere la solución blanqueadora. Esto se puede verificar al observar las curvas de distribución para las especies del

cloro a 25 grados centígrados que son cloro, Cl_2 , ácido hipocloroso, $HOCl$, e hipoclorito, OCl^- . (ver ref. 6).

Lo anteriormente dicho se pudo comprobar con la determinación del hipoclorito al inicio (antes de entrar en contacto con la cera), en 5 ml de una solución por ejemplo de 10% (nivel 2 del factor 1), donde al realizar la titulación con tiosulfato de sodio 0,14M, se consume un total de 9 ml en lugar de los 28 ml que debería consumirse estequiométricamente. Esto significa que en la titulación el cambio de color a oscuro, debido al yodo oxidado se llega a manifestar determinando la cantidad de ion hipoclorito residual existente, el cual se mantiene en ciertos valores constantes, (ver tabla 2) debido que al consumirse el OCl^- , el equilibrio se desplaza consumiendo $HOCl$; esto se puede comprobar mediante la pequeña variación en los datos de % de hipoclorito residual, que en algunos casos se ve incrementada, (datos rechazados por efecto oxidativo del aire). Estos % de hipoclorito residual son función de la cantidad de ácido hipocloroso gaseoso existente en la superficie de la mezcla heterogénea, debido al equilibrio inherente de este ácido débil, de manera que una mayor cantidad de hipoclorito residual implica que se tiene una mayor concentración al equilibrio de dicho ácido (ver tabla 2). Lo que sí se puede demostrar es que siempre existe hipoclorito dentro de la

solución, aun si se tuviera la concentración más baja de éste, y se haya trabajado 90 mins.

Una explicación que existe para el resultado de concentración de hipoclorito es que el ácido hipocloroso debe conservarse a -20 grados celcius en solución al 25% como máximo. Esto implica que durante el tiempo de operación se trabajó en una atmósfera de HOCl(g) (debido al estado gaseoso en que se encuentra a $T=25^{\circ}\text{C}$), la cual se purga para estabilizar la presión dentro del recipiente. Esta purga hace que el equilibrio existente cada momento, se desplace en el sentido de consumir el hipoclorito por efecto hidrolítico, y restablecer de nuevo el equilibrio debido al ácido gaseoso que se perdió.

De los datos obtenidos de hipoclorito residual, se puede concluir que siempre se llega a un equilibrio final, en el cual existe de un 3 a 5% de este agente blanqueador, después de los primeros 10 minutos, como se puede ver en la tabla 2.

De la tabla 4, se puede determinar la diferencia de blanqueo (% de reflectancia), que existe entre el promedio de cada nivel para cada factor, y el % de reflectancia de la probeta de cera cruda (ver tabla 3c) y cera testigo (patrón) (ver tabla 3d). Se observa que para el factor % de hipoclorito de calcio, en el nivel 5%, se tiene la mayor diferencia de reflectancia (34.54%), lo que implica que en

este nivel se logró modificar más el color con tendencia hacia el blanqueo. De la misma manera, sucede con el Tiempo de Contacto, donde en 30 minutos se obtiene la mayor diferencia de reflectancia (23.86%) (ver tabla 3c).

Al comparar las diferencias de reflectancia con la cera patrón, (ver tabla 3d), se observa que existe mayor acercamiento al % de reflectancia del testigo (patrón), en los niveles 5% y 30 minutos para los factores % de Agente Blanqueador y Tiempo de Contacto, respectivamente.

De las tablas 3c y 3d, se observa que para el factor % de Hipoclorito de Calcio, existe mayor discrepancia del blanqueo (% de reflectancia) entre el nivel 5% y los niveles 10% y 15%, que la diferencia entre los niveles del factor Tiempo de Contacto, donde se puede considerar una varianza de cero según análisis estadístico.

Se obtuvo un blanqueo óptimo para el tamaño de partícula de 0.25 a 0.60 mm, que fue un tamaño menor del que se trabajó en la tesis anterior; se recomienda para un estudio posterior trabajar en las mismas condiciones óptimas encontradas que son: media hora de contacto, 5% de agente blanqueador, temperatura ambiente, pH=5, pero un tamaño de partícula menor de 0.25 mm y lograr establecer el efecto de la disminución del tamaño de partícula al óptimo, y así lograr un blanqueo efectivo en la cera del fruto del árbol de Arrayán.

CONCLUSIONES

- 1) No existe diferencia significativa del blanqueo final de la cera en los resultados de los tratamientos, en los cuales se hizo variar el tiempo.
- 2) Si existe diferencia significativa del blanqueo final de la cera, en los resultados de los tratamientos en los cuales se hizo variar la cantidad de agente blanqueador.
- 3) Las mejores condiciones en que se puede obtener un blanqueo óptimo, dentro de los niveles en que se trabajó en este experimento, son a pH = 5, % de hipoclorito de calcio de 5%, y 30 minutos como tiempo de contacto, a una temperatura ambiente de 25 °C aproximadamente.
- 4) Al comparar los % de reflectancia promedio de los niveles de cada factor respecto a la cera cruda (% ref= 36.54), la mayor diferencia se tiene en 5% de agente blanqueador, con 34.54% , y en el otro factor, el tiempo de contacto se tiene en 30 mins., con un 23.86% más que la reflectancia de la cera cruda (sin tratar).
- 5) Al comparar los % de reflectancia promedio de los niveles de cada factor respecto a la cera patrón, (% ref=94.5), la menor diferencia se tiene en el nivel 5% del factor Agente Blanqueador, con 23,42%, y para el factor Tiempo de Contacto es de 34.1% menos que el % de reflectancia para la cera patrón.
- 6) El aprovechamiento del hipoclorito de calcio en el blanqueo es independiente de la cantidad que se tiene al inicio del mismo, para los niveles 5%, 10% y 15% en peso en la solución blanqueadora, ya que se tiene un porcentaje de hipoclorito residual similar para cada uno de dichos niveles.

RECOMENDACIONES

1. Se recomienda trabajar en los niveles óptimos que han sido encontrados, de pH=5, tiempo de contacto = 30 mins. y 5% de agente blanqueador pero con un tamaño de partícula menor (tamaño < de 0.25 mm), y variar la temperatura de ambiente a aproximadamente 35 °C (antes del punto de fusión que es de 40 °C).
2. Se debe evaluar experimentalmente el blanqueo de la cera con hipoclorito de sodio al 5% y las mismas condiciones óptimas restantes en que se trabajó en este estudio, o como otra opción evaluar otro agente blanqueador como el peróxido de hidrógeno (agua oxigenada), en lugar del hipoclorito de calcio.
3. Se recomienda determinar los niveles óptimos de cada uno de los factores de este experimento, pero ahora con una mezcla homogénea que sería una mezcla solución blanqueadora-cera fundida.
4. Es necesario otro sistema de tratamientos cuya acción blanqueadora sea ahora por adsorción, mediante carbón activado, tierra de infusorios, etc., y analizarle además del blanqueo, la factibilidad económica comparada con el proceso planteado en este trabajo.

	% de Ca(OCl)2.2H2O industrial			insumos totales de react.
	5	10	15	
g Ca(OCl)2.2H2O ind. totales	66	138	216	420
g KI/u.e	0.31	0.65	1.02	1.98
g Ki totales	5.58	11.70	3.672	18.360
g Na2S2O3 totales	8.46	11.16	17.46	37.08
ml sol. Na2S2O3 0.14 M.	243	504	792	1539
g de cera tota- les .	300	300	300	900
g de acetato de sodio totales.	87	87	87	261
ml de ácido acético glacial	90	90	90	270

TABLA 1:

Insumo total de reactivos para la realización del experimento. Las cantidades totales fueron obtenidas multiplicando el insumo por unidad experimental (u.e), (véase procedimiento de blanqueo y procedimiento de determinación de hipoclorito residual) por 2, debido a la realización de duplicados.

% de hip.	Intervalo de tiempo (en min) para determinación de hipoclorito residual en cada unidad experimental.					
	10		20		30	
	1	2	1	2	1	2
5	5,7	3,54	4,10	4,54	-----	5,24
	-----	-----	4,16	3,62	6,16	5,54
	4,16	3,77	4,47	4,30	5,24	5,85
10	5,78	5,70	4,39	3,62	4,31	3,70
	5,62	4,54	3,93	3,70	4,16	3,16
	5,24	5,00	4,00	4,23	3,70	2,93
15	3,77	3,77	4,54	3,77	4,00	3,70
	2,93	3,16	3,93	4,00	3,16	2,93
	3,92	3,08	3,00	4,16	3,70	2,54

TABLA 2:

Porcentaje de hipoclorito residual encontrado mediante titulación con solución 0.14 molar de tiosulfato de sodio, en sus intervalos respectivos para cada tratamiento y su duplicado.

FUENTE	SUMA DE CUADRADOS	GRADOS DE LIBERTAD	CUADRADO MEDIO	PRUEBA F
entre columnas	SS4 = 29,1	c-1 = 2	SS4* = $\frac{29,1}{2}$	F = $\frac{SS4*}{SS2*} = 0,38$
entre filas	SS3 = 766,4	r-1 = 2	SS3* = $\frac{766,4}{2}$	F = $\frac{SS3*}{SS2*} = 10,08$
residual	SS2 = 152,1	(r-1)* (c-1) = 4	SS2* = $\frac{152,1}{4}$	
total	SS = 947,6	rc -1 = 8	SS* = $\frac{947,6}{8}$	

TABLA 3:
Tabla de análisis de varianza, clasificación de dos factores, y la prueba de Fisher como parámetro determinante útil en el análisis estadístico.

	N _{ik}		
	0,5	1,0	1,5
5%	3,585	-4,260	0,635
10 %	-7,685	5,650	2,000
15 %	4,055	-1,395	-2,700

Tabla 3a.
Interacciones existentes en cada uno de los niveles en que se trabajó en el experimento (porcentaje de agente blanqueador-tiempo de contacto).

nivel	ϕ_1	τ_k
1	12,93	2,25
2	-8,00	-2,17
3	-4,93	-0,05

Tabla 3b.
Efectos obtenidos para cada nivel de los factores % de hipoclorito de calcio (ϕ), y tiempo de contacto (τ).

%hipoc. de calcio (% en peso)	(% ref. prom. de nivel - %ref.cera cruda)	(% ref. cera pat. - % ref. prom. de nivel)
5	34.54	23.42
10	13.61	44.35
15	16.68	41.28

Tabla 3c: Diferencia de blanqueo, en % de reflectancia, de cada nivel de % de Hip. de calcio con la cera cruda.

Tiempo de contacto, (mins.)	(% ref. prom. de nivel - %ref.cera cruda)	(% ref. cera pat. - % ref. prom. de nivel)
30	23.86	34.10
60	19.44	38.52
90	21.56	36.40

Tabla 3d: Diferencia de blanqueo en % de reflectancia de cada nivel de tiempo de contacto y la cera patrón.

RESULTADOS EXPERIMENTALES

tratam	x		y		Y 1	Y 2	Y
	prueba1	prueba2	prueba1	prueba2	%ref.	%ref.	promedio
A	0.3489	0.3547	0.3498	0.3517	74.90	78.93	76.92
B	0.3460	0.3397	0.3468	0.3390	68.49	60.81	64.65
C	0.3541	0.3563	0.3527	0.3549	72.42	70.91	71.66
D	0.3461	0.3577	0.3430	0.3484	49.20	40.23	44.72
E	0.3459	0.3450	0.3417	0.3427	48.74	58.52	53.63
F	0.3521	0.3523	0.3466	0.3462	50.48	53.72	52.10
G	0.3613	0.3523	0.3583	0.3497	64.94	54.11	59.53
H	0.3410	0.3463	0.3379	0.3409	48.58	50.73	49.66
I	0.3550	0.3602	0.3494	0.3526	50.75	50.19	50.47
patrón	0.3133		0.3204				94.50
crudo	0.3342		0.3339				36.54

TABLA 4:

Resultados de blanqueo de la cera, en porcentaje de reflectancia, obtenidos para cada uno de los tratamientos con sus respectivos duplicados, así como también para el patrón de referencia y para el material crudo; se presentan las componentes cromáticas (x,y) y el porcentaje de reflectancia promedio (Y).

CUADRO DE TRATAMIENTOS:

TIEMPO DE CONTACTO (h)

% DE HIP.
DE CALCIO
(W/W)

	0,50	1,0	1.5	Σr	X_i^*
5	76,915	64,650	71,665	213,230	71,08
10	44,715	53,630	52,100	150,445	50,15
15	59,525	49,655	50,470	159,650	53,22
Σc	181,155	167,935	174,235	523,325	
X^*k	60,40	55,98	58,10	$X^{**} = 58,15$	

Tabla 5:
Cuadro de tratamientos para cada unidad experimental (u.e), con sus respectivas medias de fila (X^*k) y columna (X_i^*), así como también la media total (X^{**}).

FIGURAS

TIEMPO DE CONTACTO (mins.)

	30	60	90
5	A	B	C
10	D	E	F
15	G	H	I

% DE HIP.
DE CALCIO
(W/W)

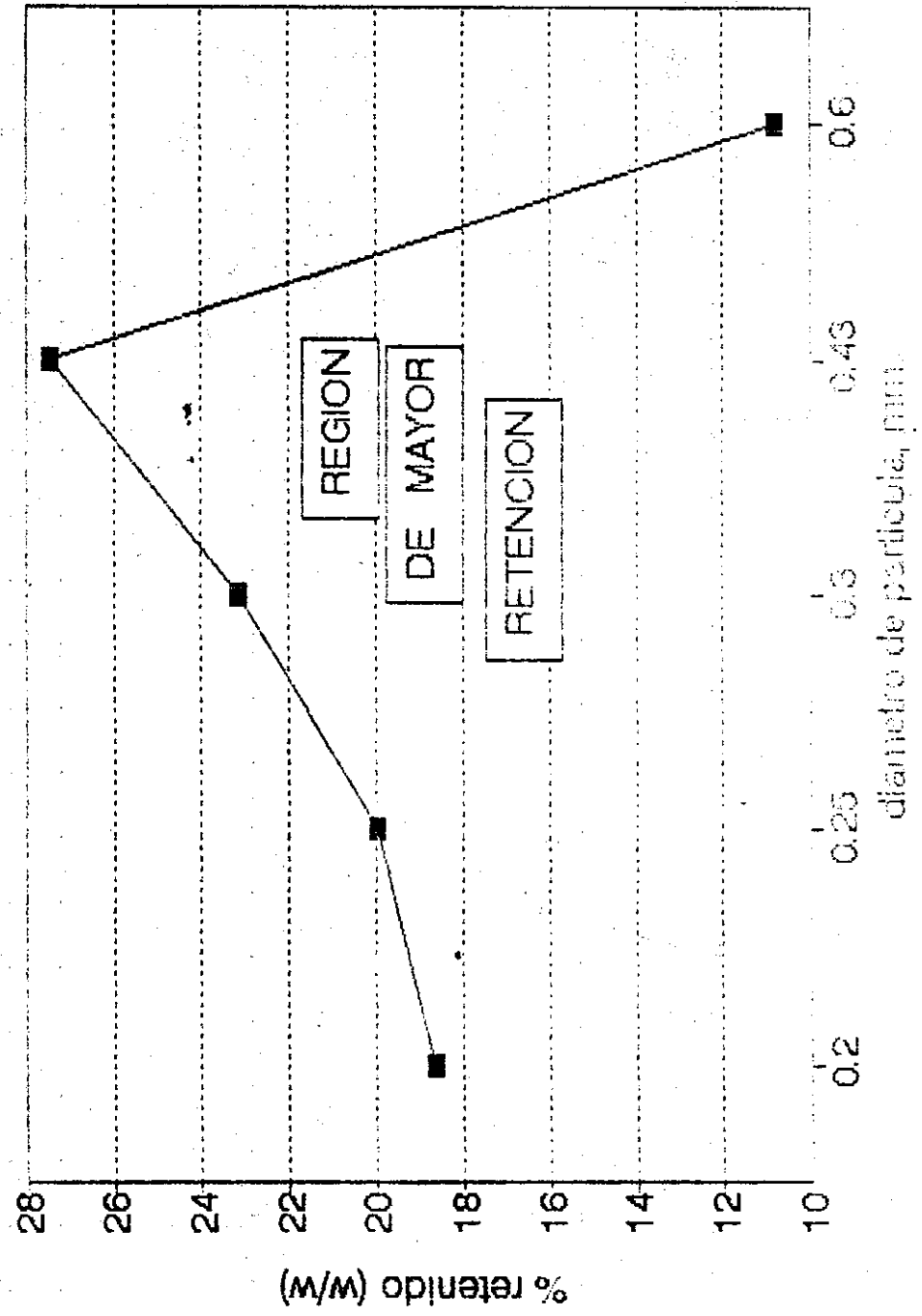
Fig. 1:
Identificación de cada uno de los tratamientos para cada unidad experimental (u.e).

CUADRO DE TRATAMIENTOS ALEATORIZADO PARA CADA DIA:

D1, T.C	D2, T.A	D3, T.B
D4, T.I	D5, T.G	D6, T.E
D7, T.D	D8, T.F	D9, T.H

Fig. 2:
Experimento realizado en el día que se indica con su tratamiento designado en forma aleatoria.

CURVA DE DISTRIBUCION DE
TAMANOS DE PARTICULAS EN
CEJA DE ARRIAYAN (CERCA AL METRO)



CURVA ACUMULATIVA DEL TAMAÑO DE PARTICULA DE CERA DE ARRAYAN RETENIDA

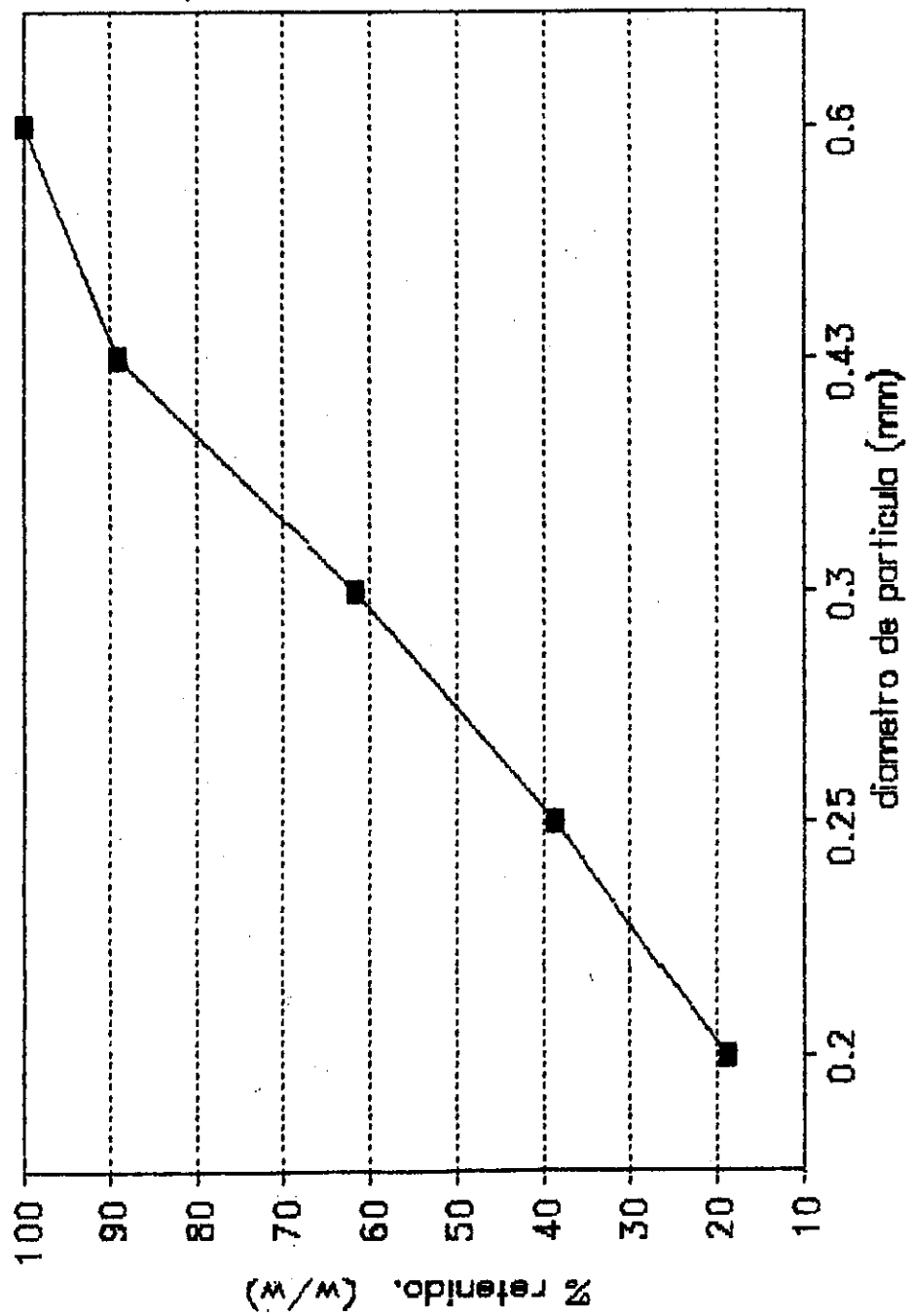


FIGURA 4

DISTRIBUCION DEL BLANQUEO PROMEDIO DE LA CERA DE ARRAYAN EN
 FUNCION DEL % DE REFLECTANCIA, BASADO EN LAS DIFERENTES
 CONCENTRACIONES DE AGENTE BLANQUEADOR UTILIZADO Y SU
 DESVIACION RESPECTIVA COMO RANGO DE INCERTIDUMBRE.

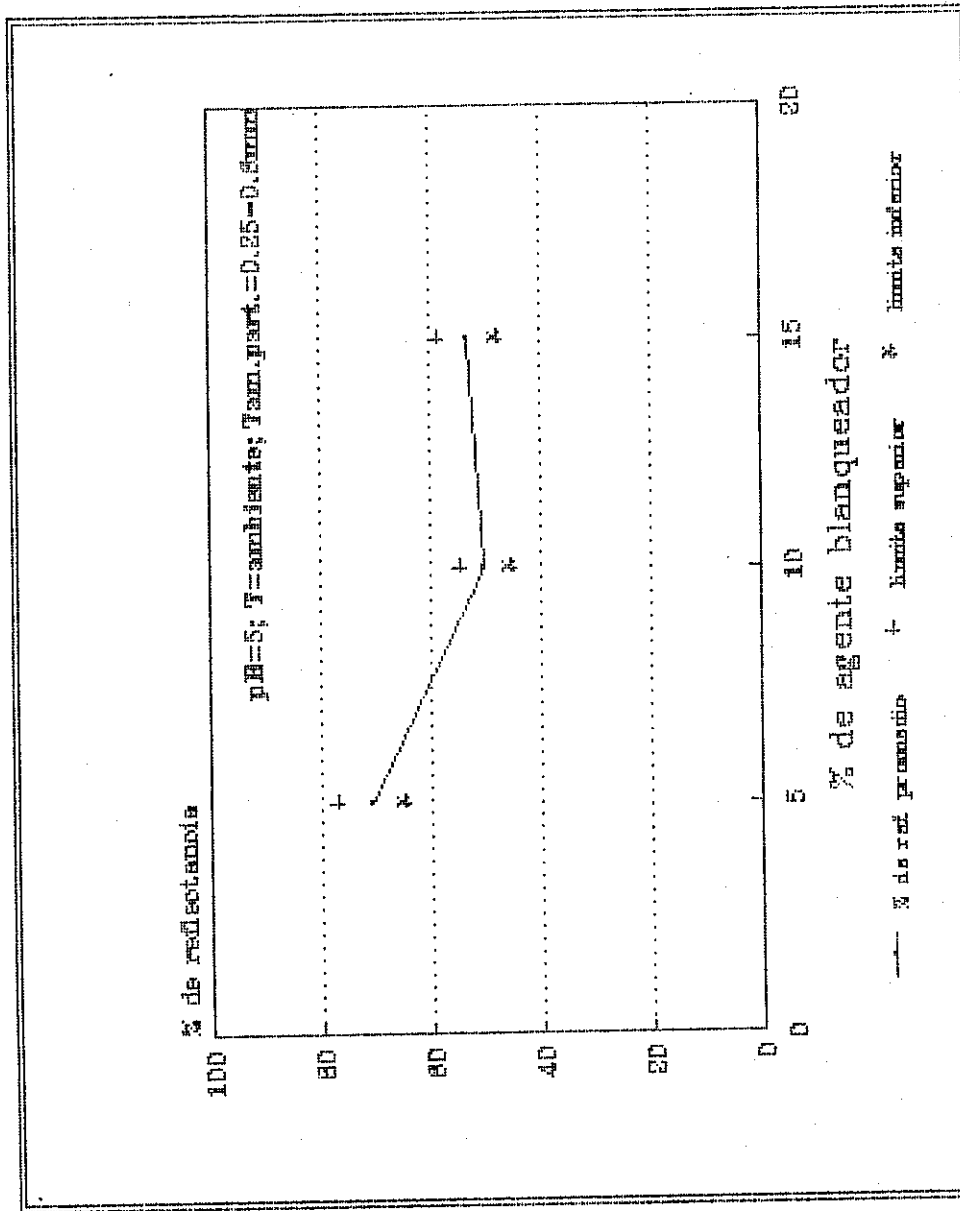


FIGURA 5

Promedio de los % de reflectancia de los tiempos de contacto para cada % de agente blanqueador y sus respectivos limites; superior e inferior, determinados por la desviación estándar respecto al dato promedio.

DISTRIBUCION DEL BLANQUEO PROMEDIO DE LA CERA DE ARRAYAN EN FUNCION DEL % DE REFLECTANCIA, BASADO EN LOS DIFERENTES TIEMPOS DE CONTACTO DEL SISTEMA Y SU DESVIACION RESPECTIVA COMO RANGO DE INCERTIDUMBRE.

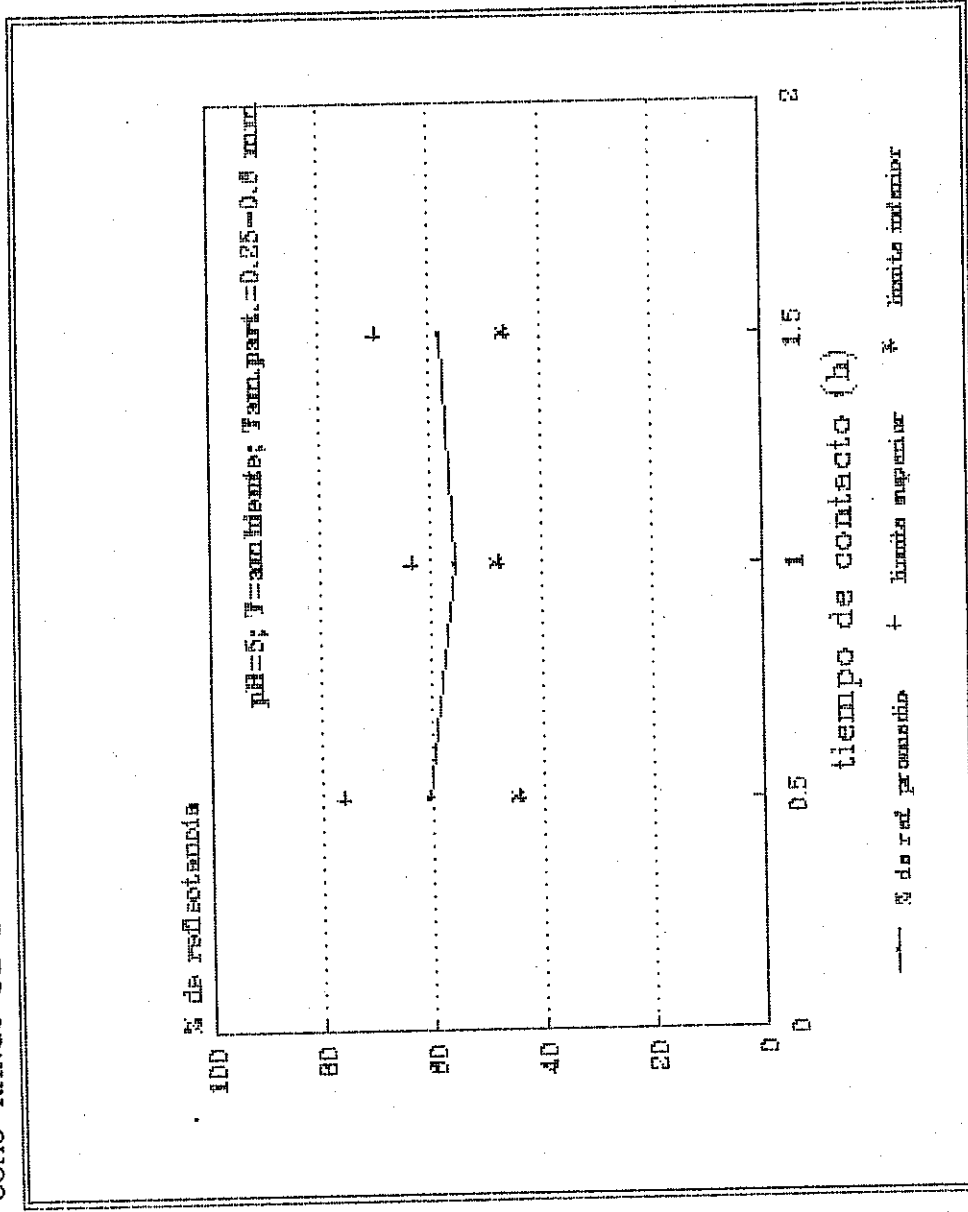


FIGURA 6

Promedio de los % de reflectancia de los tres porcentajes de hipoclorito de calcio para cada uno de los 3 tiempos de contacto y sus respectivos límites superior e inferior, determinados por la desviación estándar respecto al valor promedio.

% DE REFLECTANCIA POSITIVA O NEGATIVA DEBIDO AL EFECTO INTERACTIVO DE CADA UNO DE LOS TRATAMIENTOS

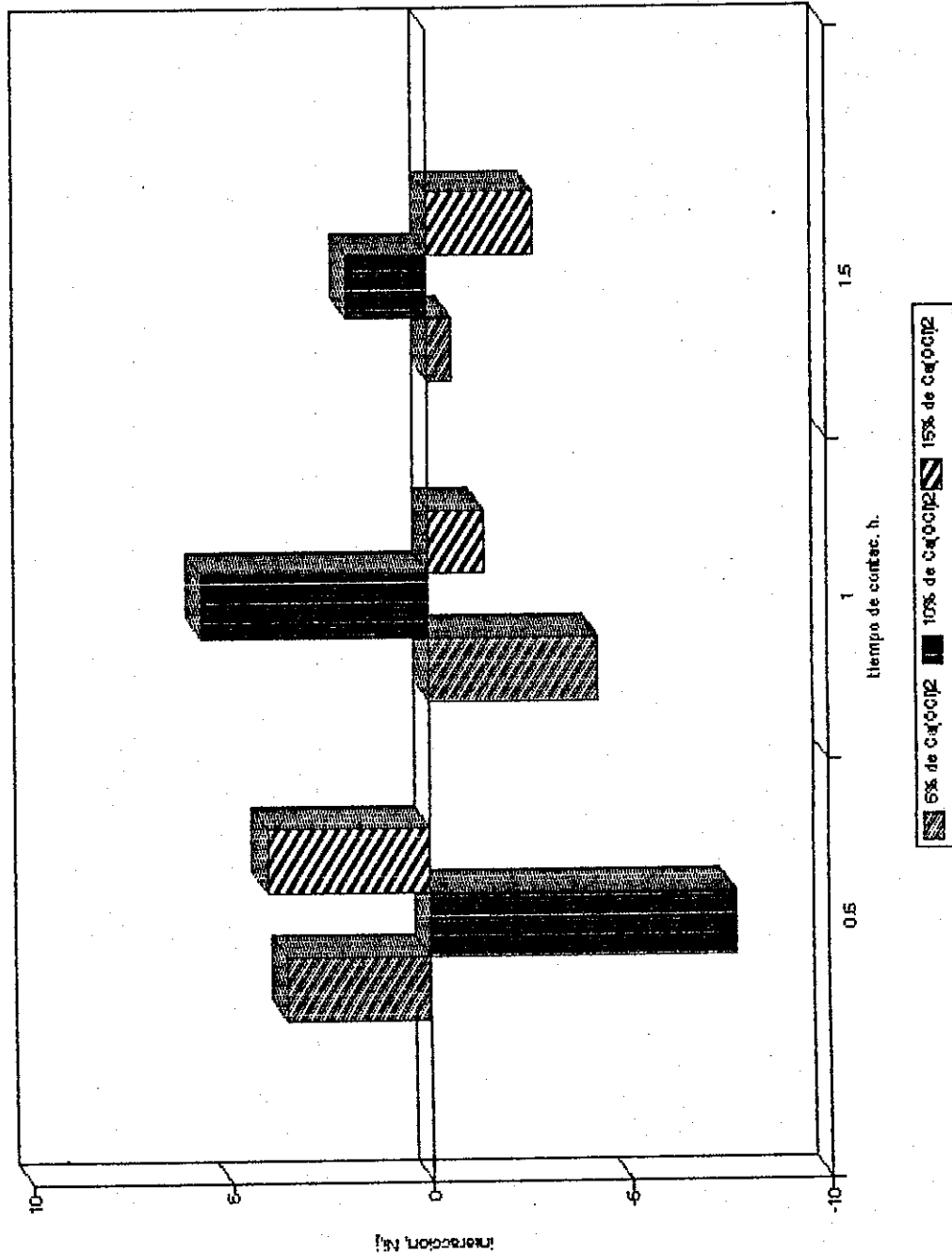


FIGURA 7

Tipo de efecto interactivo (positivo o negativo); en términos de % de reflectancia correspondiente a cada uno de los 9 tratamientos, representados como una comparación de los 3 niveles de % de agente blanqueador en cada nivel del tiempo de contacto.

RESPUESTA OBTENIDA A TRAVES DEL % DE REFLECTANCIA (INDICE DE BLANQUEO) EN FUNCION DEL TIEMPO DE CONTACTO CORRESPONDIENTE A UN VALOR CTE. DE % DE AGENTE BLANQUEADOR (observar los límites inferior y superior correspondientes a los % de reflectancia de cera sin tratar (cruda) y cera testigo (patrón) respectivamente).

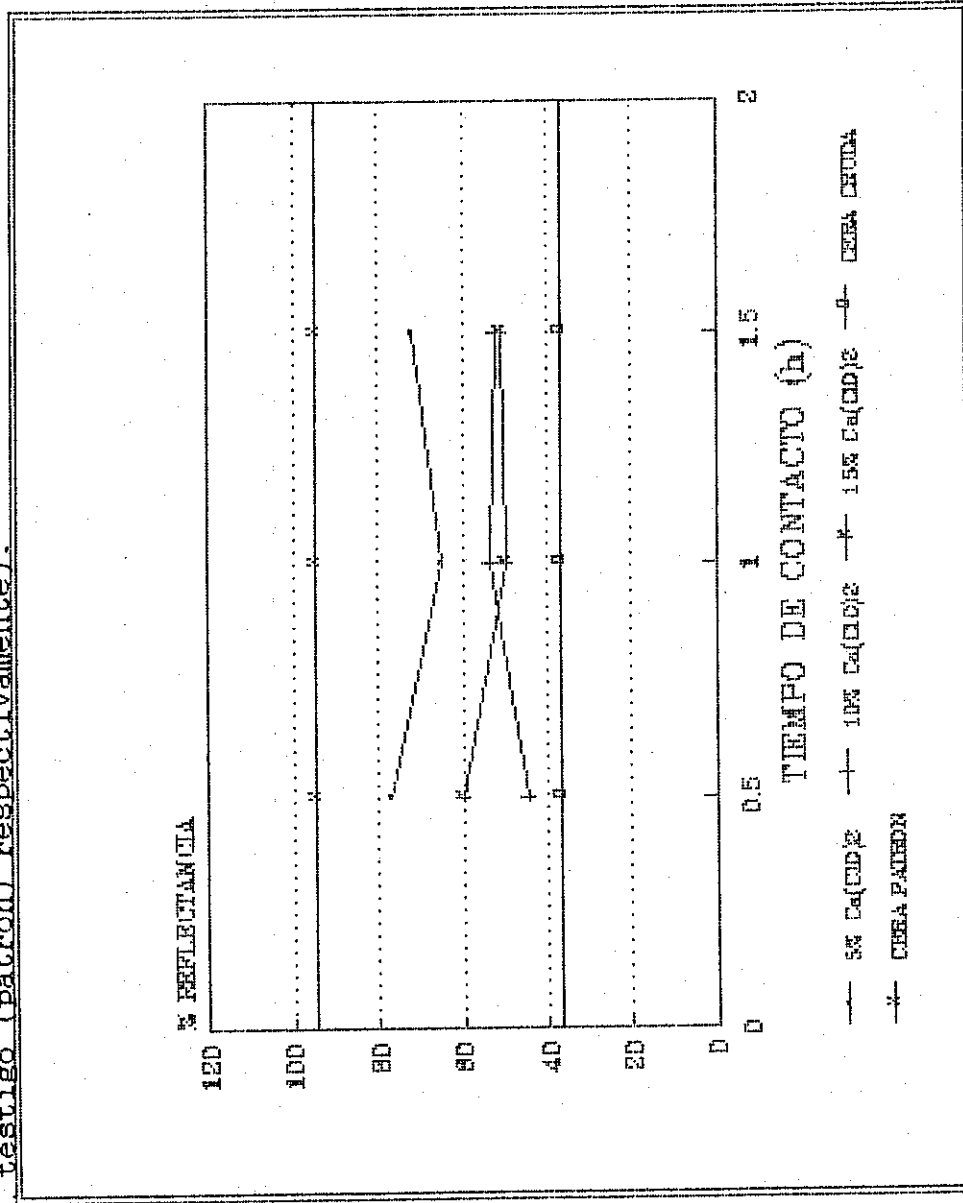


FIGURA 8

Valores promedio de blanqueo (% de reflectancia) obtenidos para cada uno de los tiempos de contacto en estudio que se encuentran unidos por una curva continúa de acuerdo al % de agente blanqueador a que pertenecen. Se presenta también el % de reflectancia de probetas de cera cruda y patrón.

% de reflectancia (índice de blanqueo) obtenido para cada tratamiento del sistema "cera-solución blanqueadora" en los diferentes tratamientos con hipoclorito de calcio y tiempo de contacto.

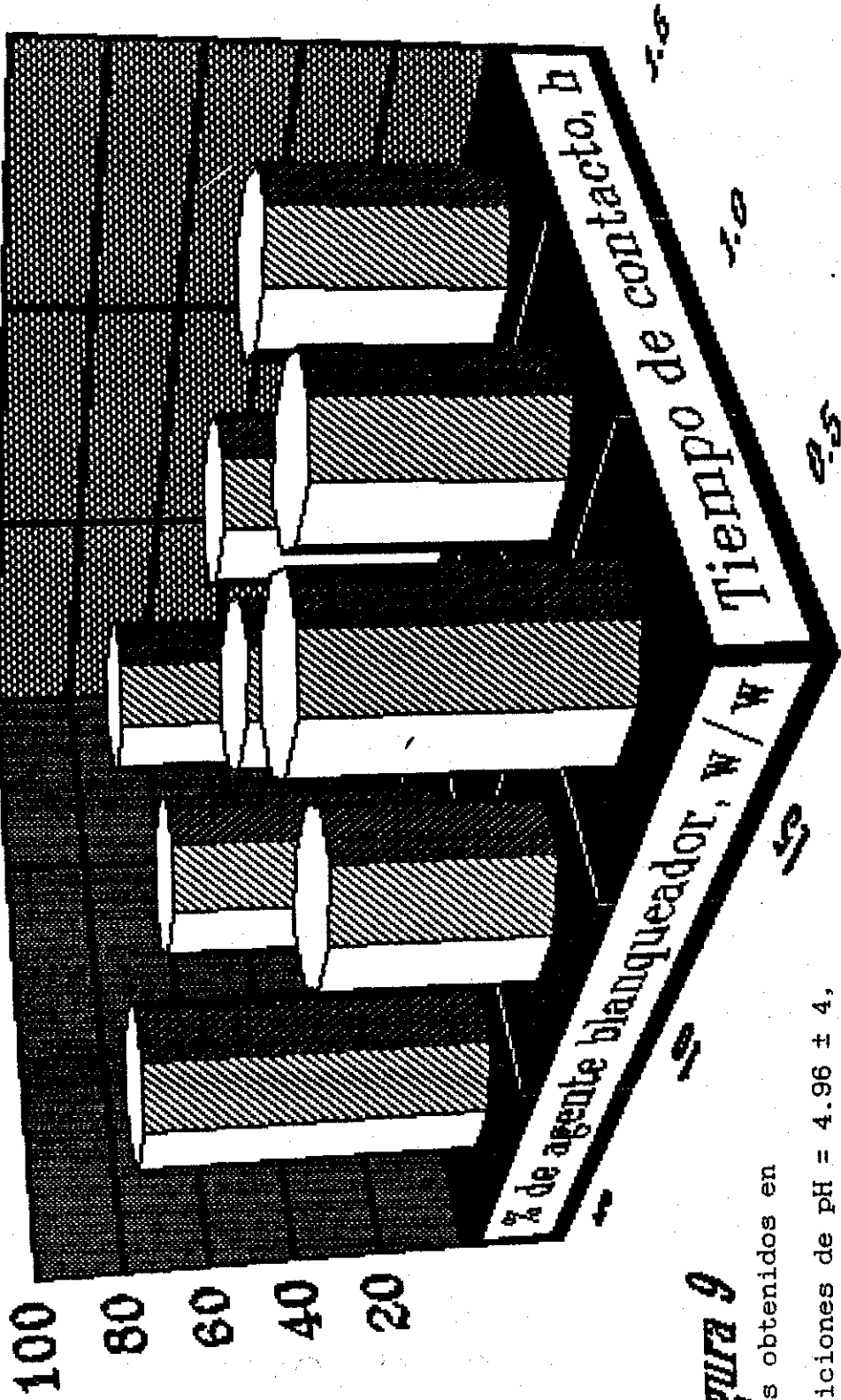


Figura 9

Datos obtenidos en

condiciones de pH = 4.96 ± 4 ,

Tamaño de partícula = 0.25 a 0.60 mm,

Temperatura = ambiente (aprox. 25 °C)

REFERENCIAS

1. Enciclopedia Salvat de la Ciencia y de la Tecnología.
México: s.p.i.1985.
2. Bennett H., et.al. Industrial Waxes. compounded waxes y technology. New York, Estados Unidos: Editorial Chemical publishing Company. 1963.
3. Estrada Monzón, Héctor. Evaluación preliminar de la cera extraída del árbol Arraván: Myrica lindeniana L.: Universidad de San Carlos de Guatemala. Facultad de Ingeniería . (tesis: Facultad de Ingeniería, Universidad San Carlos de Guatemala) Guatemala, 1991.
4. Cardona Cabrera, Carlos alberto. Evaluación del proceso de blanqueo de la cera de Arraván (Myrica cerífera L.) en suspensión con hipoclorito de calcio ($\text{Ca}(\text{OCl})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) a diferentes concentraciones y valores de pH. (tesis: Facultad de Ingeniería, Universidad San Carlos de Guatemala) Guatemala, 1994.
5. Vogel, arthur. Química Analítica Cualitativa . 8a. edición. Argentina: Editorial Kapelusz. 1969.

6. Wingrove, Caret. Química Orgánica . México: Editorial Harla Harper Y Row Latinoamericana. 1984.

7. Levenspil, Octave. Ingeniería de las Reacciones Químicas. México: Editorial Reverté S.A. 1993.

8. Bobker, Albert et.al.. Estadísticas para Ingenieros . México: Editorial Prentice Hall Hispanoamericana S.A. 1986.

BIBLIOGRAFIA

1. Aráneo A. Química Analítica Cuantitativa. Colombia: Editorial McGraw-Hill Latinoamericana S.A.
2. Castañeda Reyes, Pedro. Diseño de experimentos aplicados. México: Editorial Trillas. 1980.
3. Dean, John A. Lange Manual de Química. Decimotercera edición. México: Editorial McGraw-Hill Interamericana. 1989.
4. Kirk, Raymond et.al. Enciclopedia de Tecnología Química. México: s.p.i. 1962.
5. Rojas, Ulises. Botánica. Guatemala: s.p.i. 1967.
6. Snoeyink, V. et.al. Química del Agua. México: Editorial Limusa. 1987.
7. Estudio de prefactibilidad de la cera de San Pascual. Honduras: Facultad de Ciencias Químicas y Farmacia, Universidad Nacional Autónoma de Honduras. 1989.
8. Hombre, Ciencia y Tecnología. Enciclopedia británica de México, S.A. Vol. No. 2. México: s.p.i. 1986.