



Universidad de San Carlos de Guatemala
Facultad de Ingeniería
Escuela de Ingeniería Química

**EVALUACIÓN DE DISTINTAS PROPORCIONES DE REACTIVO EN EXCESO EN LA
REACCIÓN DE AMINACIÓN PARA LA FORMACIÓN DEL HERBICIDA SAL
ISOPROPILAMINA DE N-FOSFONOMETILGLICINA (GLIFOSATO), PARA OPTIMIZAR SUS
CONDICIONES DE ALMACENAMIENTO A CERO GRADOS CELSIUS**

Fernando Joel Chajón Ramírez

Asesorado por el Ing. Guido Roberto Azzari De La Cruz

Guatemala, julio de 2014

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA



FACULTAD DE INGENIERÍA

**EVALUACIÓN DE DISTINTAS PROPORCIONES DE REACTIVO EN EXCESO EN LA
REACCIÓN DE AMINACIÓN PARA LA FORMACIÓN DEL HERBICIDA SAL
ISOPROPILAMINA DE N-FOSFONOMETILGLICINA (GLIFOSATO), PARA OPTIMIZAR SUS
CONDICIONES DE ALMACENAMIENTO A CERO GRADOS CELSIUS**

TRABAJO DE GRADUACIÓN

PRESENTADO A LA JUNTA DIRECTIVA DE LA
FACULTAD DE INGENIERÍA
POR

FERNANDO JOEL CHAJÓN RAMÍREZ

ASESORADO POR EL ING. GUIDO ROBERTO AZZARI DE LA CRUZ

AL CONFERÍRSELE EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

GUATEMALA, JULIO DE 2014

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA
FACULTAD DE INGENIERÍA



NÓMINA DE JUNTA DIRECTIVA

DECANO	Ing. Murphy Olympto Paiz Recinos
VOCAL I	Ing. Alfredo Enrique Beber Aceituno
VOCAL II	Ing. Pedro Antonio Aguilar Polanco
VOCAL III	Inga. Elvia Miriam Ruballos Samayoa
VOCAL IV	Br. Narda Lucía Pacay Barrientos
VOCAL V	Br. Walter Rafael Véliz Muñoz
SECRETARIO	Ing. Hugo Humberto Rivera Pérez

TRIBUNAL QUE PRACTICÓ EL EXAMEN GENERAL PRIVADO

DECANO	Ing. Murphy Olympto Paiz Recinos
EXAMINADOR	Ing. Erwin Manuel Ortiz Castillo
EXAMINADOR	Ing. Renato Giovanni Ponciano Sandoval
EXAMINADORA	Inga. Dina Lissette Estrada Moreira
SECRETARIO	Ing. Hugo Humberto Rivera Pérez

HONORABLE TRIBUNAL EXAMINADOR

En cumplimiento con los preceptos que establece la ley de la Universidad de San Carlos de Guatemala, presento a su consideración mi trabajo de graduación titulado:

EVALUACIÓN DE DISTINTAS PROPORCIONES DE REACTIVO EN EXCESO EN LA REACCIÓN DE AMINACIÓN PARA LA FORMACIÓN DEL HERBICIDA SAL ISOPROPILAMINA DE N-FOSFONOMETILGLICINA (GLIFOSATO), PARA OPTIMIZAR SUS CONDICIONES DE ALMACENAMIENTO A CERO GRADOS CELSIUS

Tema que me fuera asignado por la Dirección de la Escuela de Ingeniería Química, con fecha 25 de enero de 2012.


Fernando Joel Chajón Ramírez

Guatemala, julio de 2013

Ingeniero
Víctor Monzón
Director de Escuela de Ingeniería Química
Universidad de San Carlos de Guatemala
Facultad de Ingeniería

Estimado Ingeniero Monzón:

Por este medio le envío mi dictamen de aprobación del informe final del trabajo de graduación **“EVALUACIÓN DE DISTINTAS PROPORCIONES DE REACTIVO EN EXCESO EN LA REACCIÓN DE AMINACIÓN PARA LA FORMACIÓN DEL HERBICIDA SAL ISOPROPILAMINA DE N-FOSFONOMETILGLICINA (GLIFOSATO), PARA OPTIMIZAR SUS CONDICIONES DE ALMACENAMIENTO A CERO GRADOS CELSIUS”**. Trabajo final de graduación que podrá continuar el proceso tras la aprobación de la terna evaluadora por el estudiante universitario **FERNANDO JOEL CHAJÓN RAMÍREZ** con carné No. **2005-11735**, quien pertenece a la carrera de Ingeniería Química y es asesorado por mi persona.

Sin otro particular y agradeciendo de antemano su colaboración.



Ing. Guido Azzari

ING. GUIDO AZZARI DE LA CRUZ
INGENIERO QUIMICO
COLEGIADO 559



Guatemala, 29 de agosto de 2013
Ref. EI.Q.TG-IF.050.2013

Ingeniero
Víctor Manuel Monzón Valdez
DIRECTOR
Escuela Ingeniería Química
Facultad de Ingeniería

Estimado Ingeniero Monzón:

Como consta en el Acta TG-008-2012-IF le informo que reunidos los Miembros de la Terna nombrada por la Escuela de Ingeniería Química, se practicó la revisión del:

INFORME FINAL DE TRABAJO DE GRADUACIÓN

Solicitado por el estudiante universitario: **Fernando Joel Chajón Ramírez**.

Identificado con número de carné: 2005-11735.

Previo a optar al título de **INGENIERO QUÍMICO**.


Siguiendo los procedimientos de revisión interna de la Escuela de Ingeniería Química, los Miembros de la Terna han procedido a **APROBARLO** con el siguiente título:

EVALUACIÓN DE DISTINTAS PROPORCIONES DE REACTIVO EN EXCESO EN LA REACCIÓN DE AMINACIÓN PARA LA FORMACIÓN DEL HERBICIDA SAL ISOPROPILAMINA DE N-FOSFONOMETILGLICINA (GLIFOSATO), PARA OPTIMIZAR SUS CONDICIONES DE ALMACENAMIENTO A CERO GRADOS CELSIUS

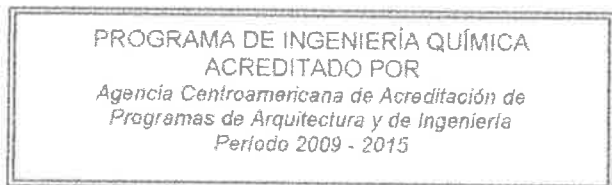
El Trabajo de Graduación ha sido asesorado por el Ingeniero Químico: **Guido Azzari de la Cruz**.

Habiendo encontrado el referido informe final del trabajo de graduación **SATISFACTORIO**, se autoriza al estudiante, proceder con los trámites requeridos de acuerdo a las normas y procedimientos establecidos por la Facultad para su autorización e impresión.

"ID Y ENSEÑAD A TODOS"


Ing. Adolfo Narciso Gramajo Antonio
COORDINADOR DE TERNA
Tribunal de Revisión
Trabajo de Graduación

C.c.: archivo



ACAAI

Agencia Centroamericana de Acreditación de
Programas de Arquitectura y de Ingeniería



Ref.EIQ.TG.109.2014

El Director de la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad de San Carlos de Guatemala, luego de conocer el dictamen del Asesor y de los Miembros del Tribunal nombrado por la Escuela de Ingeniería Química para revisar el Informe del Trabajo de Graduación del estudiante, **FERNANDO JOEL CHAJÓN RAMÍREZ** titulado: "EVALUACIÓN DE DISTINTAS PROPORCIONES DE REACTIVO EN EXCESO EN LA REACCIÓN DE AMINACIÓN PARA LA FORMACIÓN DEL HERBICIDA SAL ISOPROPILAMINA DE N-FOSFONOMETILGLICINA (GLIFOSATO), PARA OPTIMIZAR SUS CONDICIONES DE ALMACENAMIENTO A CERO GRADOS CELSIUS". Procede a la autorización del mismo, ya que reúne el rigor, la secuencia, la pertinencia y la coherencia metodológica requerida.

Ing. Víctor Manuel Monzón Valdez
DIRECTOR
Escuela de Ingeniería Química



Guatemala, julio 2014

Cc: Archivo
VMMV/ula



Universidad de San Carlos
de Guatemala



Facultad de Ingeniería
Decanato

DTG. 346.2014

El Decano de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de San Carlos de Guatemala, luego de conocer la aprobación por parte del Director de la Escuela de Ingeniería Química, al Trabajo de Graduación titulado: **EVALUACIÓN DE DISTINTAS PROPORCIONES DE REACTIVO EN EXCESO EN LA REACCIÓN DE AMINACIÓN PARA LA FORMACIÓN DEL HERBICIDA SAL ISOPROPILAMINA DE N-FOSFONOMETILGLICINA (GLIFOSATO), PARA OPTIMIZAR SUS CONDICIONES DE ALMACENAMIENTO A CERO GRADOS CELSIUS**, presentado por el estudiante universitario **Fernando Joel Chajón Ramírez**, y después de haber culminado las revisiones previas bajo la responsabilidad de las instancias correspondientes, se autoriza la impresión del mismo.

IMPRÍMASE:



Ing. Murphy Olympo Paiz Recinos
Decano

Guatemala, 21 de julio de 2014

/gdech



ACTO QUE DEDICO A:

Dios	Por darme sabiduría, determinación, la oportunidad de soñar y alcanzar las metas trazadas. Por ser mi pilar y fortaleza.
Mis padres	Guillermo Chajón y Rebeca Ramírez. Por creer en mí, brindarme su apoyo, darme ánimos, reflexiones y exhortaciones. Gracias por ser mis primeros y más importantes maestros.
Familia Chajón Flores	Guillermo, Elva y Sebastián. Por ser una importante influencia y apoyo incondicional.
Familia Gramajo Chajón	Rebeca y Juan Diego. Por inspirarme personal y profesionalmente.
Mis abuelas y abuelos	Rebeca Jiménez, Fidelia Pérez, Rafael Ramírez y Clemente Chajón. Quienes brindaron consejos llenos de sabiduría para poder alcanzar esta meta profesional.
Mis primos	David Chajón y Pablo Chajón. Por su apoyo, tutorías y entusiasmo que contagiaron en mí, para pertenecer y fomentar el gremio de ingenieros en Guatemala.

A toda mi familia

Por su entusiasmo y esfuerzo para que nos podamos profesionalizar.

**Mis compañeros y
catedráticos**

Por su incentivo y motivación para seguir adelante, continuar siempre avanzando por un mejor país y sociedad guatemalteca.

AGRADECIMIENTOS A:

Dios	Por permitirme concluir esta etapa clave, para poderme aventurar a las siguientes.
Mi padre	Por la ayuda incondicional, proporcionándome todas las herramientas necesarias para llegar a esta meta. Por la enorme ayuda con los asuntos del trabajo de graduación mientras estuve fuera del país.
Mi madre	Por ayudarme en el difícil inicio de la carrera, dándome siempre un consejo oportuno.
La Universidad de San Carlos de Guatemala	Por abrirme las puertas a una educación superior y competitiva.
Escuela de Ingeniería Química	Por proporcionar una educación de calidad acreditada y actualizada acorde a la realidad de las industrias guatemaltecas.
Mi asesor	Ingeniero Guido Azzari, por su invaluable ayuda y apoyo. Exitoso empresario, maestro en finanzas sancarlista y ejemplo a seguir.
MSc. Inga. Diana Domínguez	Profesional sancarlista ejemplar, persona clave para la realización de mi trabajo de graduación.

A toda mi familia en general

Por haberme apoyado en cualquier circunstancia de manera directa o indirecta.

MSc. Inga. Lisely De León Arana

Por su paciencia y consejos, que me orientaron correctamente en el inicio de la investigación.

MSc. Ing. Sergio Galindo

Profesional sancarlista, esforzado empresario y proveedor de empleos a la sociedad. Algún día espero aportar de la misma manera a mi país.

Lidia Méndez

Por su incondicional apoyo en la fase experimental de la investigación y admirable compañera de trabajo.

Fernando Salazar

Por su extraordinaria calidad de persona y por transmitirme ese entusiasmo que me ha ayudado a concluir con esta fase.

**Mis estimados
compañeros y
compañeras de la
Universidad**

Por los buenos momentos compartidos:
Douglas Gallo, Jorge Castillo, Paula Boiton,
Karen Morales, David Chajón, Corina González,
Heydi Calderón, Elías Bámaca, Adrián Morales,
William Xil, Mayra Quemé, Marvin Morales,
Mario Sotoj, Gabriela Gaytán, Claudia Barrios,
Maidelyn Barrera, Jocelyn Madrid, Felipe
Hernández, Oscar Morales, Elidia Castillo, Iris
Canales, Krysta Salazar, Elisa Bonilla, Eric
López, Sergio Chicas, Flor Flores, Fabio
Jacobó, Gerson Martínez, Allan Gómez, Sergio
Menéndez, César García, Mauricio Tello,
Marvin Tartón, William Villegas, Mauricio De
León, Byron Pérez, Andrés Pereira y Sergio
Itzol. Muchas gracias a todos por las gratas y
enriquecedoras experiencias, cada una en su
medida hizo su marca.

La Tierra es el lugar más bello para nuestros ojos que cualquiera que conozcamos. Pero esa belleza ha sido esculpida por el cambio: el cambio suave, casi imperceptible, y el cambio repentino y violento. En el Cosmos no hay lugar que esté a salvo del cambio.

Carl Sagan

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES	V
LISTA DE SÍMBOLOS	VII
GLOSARIO	IX
RESUMEN	XIII
OBJETIVOS.....	XV
Hipótesis.....	XVI
INTRODUCCIÓN	XVII
1. ANTECEDENTES	1
2. MARCO TEÓRICO.....	7
2.1 Cinética de reacción	7
2.1.1. Teoría de colisiones.....	7
2.1.2. Velocidad de reacción	8
2.1.3. Mecanismo de reacción	9
2.1.4. Ley de velocidad.....	10
2.1.4.1. Constante de velocidad de reacción.....	11
2.1.4.2. Energía de activación	12
2.2. Herbicidas.....	12
2.2.1. Según su persistencia	13
2.2.2. Según su movilidad dentro de la planta.....	13
2.2.3. Según la acción sobre las plantas	13
2.2.4. Según el momento en que debe aplicarse	14
2.2.5. Glifosato ácido.....	14
2.2.6. Isopropilamina	16

2.3.	Reactores químicos.....	17
2.3.1.	Balance general de masa.....	18
2.3.2.	Reactores por lotes	19
2.3.3.	Conversión en reactores por lotes.....	19
2.4.	Mediciones instrumentales.....	20
2.4.1.	Medición de densidad	20
2.4.2.	Medición de pH	21
2.4.3.	Espectrofotometría	22
2.4.4.	Cromatografía líquida de alta eficacia	24
2.5.	Obtención y análisis de datos de velocidad	26
2.5.1.	Obtención de datos por métodos químicos	27
2.5.2.	Obtención de datos por métodos físicos	27
2.5.3.	Análisis de datos	28
2.5.3.1.	Método diferencial	28
2.5.3.2.	Método integral.....	30
3.	DISEÑO METODOLÓGICO.....	33
3.1.	Variables	33
3.2.	Delimitación del campo de estudio.....	35
3.3.	Recursos humanos disponibles	37
3.4.	Recursos materiales disponibles.....	37
3.5.	Técnica cuantitativa.....	38
3.6.	Recolección y ordenamiento de la información.....	38
3.6.1	Realización de las corridas.....	40
3.6.2	Estabilidad de muestras en almacenaje	42
3.7.	Tabulación, ordenamiento y procesamiento de la información .	42
3.8.	Análisis estadístico.....	47
3.8.1	Diseño experimental.....	47
3.8.1.1.	Determinación del tamaño de la muestra	47

3.8.1.2.	Determinación de la media aritmética.....	48
3.8.2	Elección de muestras a analizar mediante variables aleatorias	48
4.	RESULTADOS	51
5.	INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS.....	61
	CONCLUSIONES	63
	RECOMENDACIONES	65
	BIBLIOGRAFÍA.....	67
	APÉNDICES	71
	ANEXOS.....	73

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

FIGURAS

1.	Molécula de glifosato ácido	15
2.	Molécula de monoisopropilamina	16
3.	Picnómetro con tapón simple	21
4.	Potenciómetro con electrodo externo	22
5.	Espectrofotómetro ultravioleta	24
6.	Cromatógrafo líquido de alta eficacia	25
7.	Cromatograma de HPLC	26
8.	Diagrama de volumen de precipitado en función de la proporción en peso del reactivo en exceso	44
9.	Diagrama de consumo del reactivo limitante en el tiempo	45
10.	Diagrama de ajuste gráfico a orden 2 de la reacción	46
11.	Diagrama de tabla aleatoria	49
12.	Diagrama de volumen de precipitado óptimo	51
13.	Diagrama de segunda derivada de volumen precipitado óptimo	53
14.	Diagrama de la variación de pH en la reacción, utilizando 16,66 % en peso de MIPA (corrida 12)	54
15.	Diagrama de temperatura en el tiempo (corrida 12)	56
16.	Diagrama de proceso de aminación industrial	57

TABLAS

I.	Propiedades fisicoquímicas del glifosato ácido..	15
II.	Propiedades fisicoquímicas de la monoisopropilamina.	16
III.	Definición operacional de variables en la evaluación de las mezclas reaccionantes	33
IV.	Definición de la variable respuesta en el proceso a escala laboratorio	34
V.	Definición de la variable respuesta en el proceso a escala industrial	35
VI.	Matriz de plan de trabajo.	39
VII.	Volumen precipitado y relación molar de las muestras.	43
VIII.	Determinación del orden de reacción en corrida por lotes.	45
IX.	Correlación de la reacción en una ecuación de orden 2	46
X.	Correlación polinómica del volumen de precipitado óptimo en función del porcentaje en peso en exceso	52
XI.	Identificación de los parámetros influyentes en la reacción de aminación	55
XII.	Tiempo del proceso en función de la capacidad de enfriamiento con agua.	58

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolo	Significado
°C	Grado Celsius
g	Gramo
J	Joule
kg	Kilogramo
kJ	Kilojoule
L	Litro
m	Metro
m ²	Metro cuadrado
mg	Miligramo
mL	Mililitro
mm	Milímetro
min	Minuto
M	Molar
nm	Nanómetro
pH	Potencial de iones Hidrógeno
s	Segundo
W	Watts

GLOSARIO

Balanza	La balanza analítica es un instrumento utilizado en el laboratorio, que sirve para medir la masa. Su característica más importante es que posee muy poca incertidumbre, lo que la hace ideal para utilizarse en mediciones muy precisas.
Bomba	Máquina transformadora de energía cinética a energía hidráulica de un fluido incompresible que mueve. Se utiliza para incrementar la presión de un líquido, para mover el fluido de una zona de menor presión o altitud a otra de mayor presión o altitud.
Caudal	Cantidad de fluido que pasa en una unidad de tiempo. Normalmente se identifica con el volumen que pasa por un área dada en la unidad de tiempo.
Cinética de reacción	Ciencia que estudia la velocidad de una reacción química, cómo cambia la rapidez de reacción bajo condiciones variables; es un estudio puramente empírico y experimental.

Conducción	Mecanismo de transferencia de energía térmica entre dos sistemas , basado en el contacto directo de sus partículas sin flujo neto de materia; tiende a igualar la temperatura dentro de un cuerpo y entre diferentes cuerpos en contacto por medio de ondas.
Densidad	Magnitud escalar referida a la cantidad de masa contenida en un determinado volumen.
Ebullición	Proceso físico en el que un líquido pasa a estado gaseoso. Se realiza cuando la temperatura de la totalidad del líquido iguala al punto de ebullición del líquido a esa presión.
Eficiencia	Relación entre la energía útil y la energía invertida.
Fluido	Sustancia o medio continuo que se deforma continuamente en el tiempo ante la aplicación de una sollicitación o tensión tangencial, sin importar la magnitud de esta.
MIPA	Monoisopropilamina, reactivo que está en exceso.
Reacción química	Es un proceso termodinámico en el cual uno o más reactivos, se transforman por un efecto energético, cambiando su estructura molecular y sus enlaces, en otras sustancias llamadas productos.

Reactivo	Sustancia participante para llevar a cabo una reacción química que da lugar a otras sustancias con propiedades, características y conformación distintas, denominadas productos.
Termodinámica	Rama de la física que estudia los efectos de los cambios de magnitudes de los sistemas a un nivel macroscópico. Constituye una teoría fenomenológica, a partir de razonamientos deductivos, que estudia sistemas reales sin modelizar y sigue un método experimental. Los cambios estudiados son los de temperatura, presión y volumen.
Volatilidad	Medida de la tendencia de una sustancia a evaporarse.

RESUMEN

La presente investigación tiene la finalidad de obtener información descriptiva a escala laboratorio, la cual luego de su análisis, busca la compatibilidad de los datos a una escala mayor. El reactor utilizado en el laboratorio fue de borosilicato (cristalería *pyrex*) con un grosor de pared de 7 milímetros.

El objetivo central del estudio es encontrar el punto óptimo de operación en el reactor semicontinuo, que permita cumplir con el método MT 39,3 de la Food and Agriculture Organization (por sus siglas en inglés FAO), realizando 36 corridas. La reacción de interés se ejemplifica como: $A + B \rightarrow C$

El reactivo en exceso (reactivo B), corresponde a la isopropilamina. El reactivo limitante (reactivo A) es glifosato ácido. Se determinó el orden en la ecuación de velocidad de reacción en el tiempo, utilizando el método integral.

Se describe la instrumentación necesaria para la automatización y controles programables al producir el herbicida a escala industrial, identificando variables de control y el elemento final de control.

El porcentaje en peso de referencia es de 16,25 % y se encontró mediante la experimentación, que en escala laboratorio este coeficiente es levemente mayor.

OBJETIVOS

General

Evaluar el rendimiento de distintas mezclas molares en la producción de la sal isopropilamina de glifosato, cumpliendo con las condiciones de estabilidad de almacenaje a 0° Celsius.

Específicos

1. Determinar la proporción molar óptima entre reactivo en exceso y limitante, realizando 36 pruebas para satisfacer la prueba MT 39,3 especificada por la FAO.
2. Evaluar el efecto obtenido debido al cambio de pH en la velocidad de reacción.
3. Caracterizar los 9 parámetros de operación influyentes en la reacción.
4. Determinar el orden en la ecuación de velocidad de reacción a través del tiempo, utilizando el método integral.
5. Describir la instrumentación necesaria para la automatización y controles programables al producir el herbicida a escala industrial.

Hipótesis

La relación molar satisfactoria entre el reactivo en exceso y el reactivo limitante es menor a 1,064 (equivalente al 16,25 % en peso del reactivo en exceso).

INTRODUCCIÓN

El trabajo de graduación realizado busca el número adimensional óptimo del cociente y moles de reactivo en exceso, divididos entre las moles del reactivo limitante que permitan una formulación satisfactoria, soportando las condiciones congelantes de almacenamiento que la FAO especifica en el anexo B. La reacción que se da es la siguiente:

Glifosato ácido + isopropilamina → sal isopropilamina de glifosato

El reactivo limitante es el glifosato ácido y el reactivo en exceso es la isopropilamina. En los resultados se muestra el valor encontrado por correlación con la gráfica y se corrobora con la segunda derivada.

Además, se analizan las propiedades fisicoquímicas de la reacción y se aplican conceptos fundamentales de la cinética de los procesos químicos industriales; ya que el valor de la entalpía de reacción hallada en el laboratorio se aplica al balance energético en la producción industrial del herbicida.

La medición del pH en el tiempo permite conocer la concentración molar del reactivo limitante y afectará la velocidad de reacción al disminuir su concentración inicial. Los demás parámetros de operación se mantienen monitoreados para asegurar que permanezcan en valores constantes.

La densidad es una medida secundaria que caracteriza la composición final del producto. El flujo másico dosificado del reactivo en exceso es el que define la temperatura de trabajo, ya que la reacción es exotérmica; se trabaja con un producto termolábil que no debe exponerse a temperaturas mayores a los 60 grados Celsius.

Para conocer el orden de la reacción se utilizó el método diferencial y luego el integral. La hipótesis que se comprobó es que el valor meta del cociente entre el reactivo en exceso y el limitante, es menor que 1,064 en proporción molar.

Finalmente la descripción de la instrumentación necesaria para la futura automatización del proceso industrial incluye encontrar los puntos claves de medición.

1. ANTECEDENTES

El descubrimiento de la actividad herbicida del glifosato fue realizado por John E. Franz en 1970, cuando trabajaba para la empresa Monsanto; el mismo se desarrolló para la eliminación de hierbas y de arbustos, en especial los perennes. Es un herbicida total, no selectivo y de amplio espectro.

Inicialmente fue patentado y vendido por la empresa Monsanto en la década de los años setenta bajo el nombre comercial de Roundup. Sin embargo, esta patente expiró en Estados Unidos en el 2000. El glifosato es el herbicida más utilizado en los Estados Unidos y en Guatemala; se utiliza como parte del cultivo de la caña de azúcar, el cual es distribuido en distintas formulaciones para cada uso. Las malezas han sido la principal limitante del desarrollo del cultivo de soja, ya que compiten por los recursos principalmente luz, agua, nutrientes y micronutrientes en los primeros estadios de crecimiento del cultivo.

El uso del herbicida glifosato ha sido idóneo para solucionar este problema, ya que al aplicarse mata y seca todas las malezas sin dañar la soja, lo que ha permitido el gran desarrollo del cultivo en vastas áreas.

Los investigadores de Monsanto desarrollaron la soja transgénica. Los primeros ensayos experimentales de la nueva variedad de soja modificada genéticamente comenzaron en 1987 y se llevaron a cabo en Illinois, Estados Unidos.

Se descubrió un gen proveniente de una bacteria que tenía la capacidad de expresar una enzima resistente a la acción destructiva del herbicida glifosato, entonces introdujeron ese gen en una planta de soja y durante varios años sembraron los ejemplares modificados, para averiguar si los mismos lograban expresar también la resistencia al herbicida.

Se logró la meta, ya que el glifosato aniquilaba todas las malezas presentes en el suelo, mientras que la soja gracias al gen de resistencia incorporado por transgénesis, permanecía inmune al herbicida.

El aumento de los precios de glifosato entre 2007 y 2008 hizo que la República Popular China le prestara particular atención, provocando que las empresas establecidas abrieran nuevas instalaciones para mantener la capacidad productiva acorde a la demanda del mercado.

“El consumo de glifosato ha aumentado en los años recientes, impulsado por la siembra de cultivos resistentes a Roundup. De 2004 a 2008, la tasa media de crecimiento mundial de glifosato llegó al 27 %; muy superior a la tasa de crecimiento económico global, y el volumen global ha alcanzado las 600 000 toneladas”¹

En el anexo 3 se observa la gráfica en donde se presentan algunos factores que influenciaron el desarrollo de glifosato, desde 2004 hasta 2008.

China estaba bien situada para aprovechar los altos precios con sus amplias instalaciones de industria química y contaba con fósforo

¹ <http://www.farmchemicalsinternational.com/magazine/index.php?storyid=2997>. Consulta: noviembre de 2011.

amarillo abundante, mano de obra barata y conocimientos técnicos. Pronto se convirtió en el mayor productor de glifosato en el mundo; su capacidad pasó de 323 400 toneladas en 2007 a 835 900 toneladas en 2010. Una tasa compuesta de crecimiento anual del 37 %. China tiene suficiente capacidad de glifosato para satisfacer la demanda mundial si todos los demás fabricantes de glifosato detuvieran su producción.

Muchas empresas, incluso sin tecnología desarrollada o proveedores de materias primas, también se involucraron en la producción de glifosato en la temporada 2007-2008, para aprovechar márgenes favorables.

La Organización Mundial de la Salud, en su revisión de estudios del glifosato de 1994, expresó que “las pruebas en animales demuestran que el glifosato no es carcinogénico”.

En 1993, la Agencia de Protección Ambiental de EEUU Environmental Protection Agency (EPA), después de revisar los estudios efectuados para volver a registrar el glifosato, manifestó que varios estudios sobre toxicidad y carcinogenicidad crónica concluyeron que no hubo efectos basados en los parámetros.

La Dirección General de Protección a la Salud y el Consumidor de la Comisión Europea llevó a cabo una revisión regulatoria, al cabo de la cual el glifosato fue registrado nuevamente para su uso en Europa. La revisión de la Comisión Europea, al igual que otras instituciones reguladoras en el resto del mundo, concluyó que no existe evidencia de carcinogenicidad.

“En 2004 la Organización Mundial de la Salud y la FAO (Food and Agriculture Organization), en su informe sobre residuos de pesticidas en los

alimentos, manifestó que se llevaron a cabo estudios a largo plazo de toxicidad y carcinogenicidad en ratones y ratas. En el estudio de carcinogenicidad en ratones, no se observaron efectos tóxicos, aun en la dosis más alta probada (1000 mg/kg dos veces por día) y no hubo evidencia de carcinogenicidad”²

Se encontraron estudios en donde se analizan condiciones de operación, evaluaciones respecto de los parámetros de la reacción y características propias del reactor. Tomando en cuenta que en la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad de San Carlos de Guatemala se han hecho diferentes estudios acerca de la cinética de reacciones químicas, se consideró pertinente referir los siguientes 2 trabajos de graduación:

Zaid Jacobo Lou Díaz (2007), validó el uso de un reactor tipo discontinuo para hidrolizar acetato de etilo, el cual puede ser utilizado en estudios de cinética química. Fue asesorado por el Dr. Adolfo Narciso Gramajo Antonio. El propósito fundamental de este estudio fue validar la funcionalidad de un reactor discontinuo, estudiando la velocidad de reacción de la hidrólisis alcalina en un reactor en desuso del laboratorio de fisicoquímica.

La fundamentación teórica incluye la cinética de la reacción, velocidad de reacción, energía de activación, el orden de la reacción, hidrólisis de esterés, consideraciones de reactores químicos, reactores por lotes, conversión en reactores por lotes, obtención y análisis de datos de velocidad y el método diferencial e integral.

Parte de la metodología utilizada consideraba la localización, los recursos humanos y materiales, reactivos, equipo y cristalería, preparación de

²http://www.monsanto.com.ar/nuestros_productos/informacion_tecnica_seguridad/materiales_informativos/3-toxicologia-glifosato.pdf. Consulta: noviembre de 2011.

soluciones para el reactor, calibración, estandarización de la solución titulante y la generación de una curva de calibración.

Dentro de los resultados obtenidos se determinó el orden de la reacción como $n = 2,24$; la velocidad específica de reacción y la energía de activación.

“Poner en funcionamiento un equipo en desuso por más de diez años no fue una tarea fácil. El principal problema fue el sistema de control de temperatura del cual lo único que funcionaba bien era el termopar.”³

Todas las mejoras que se hicieron, sin tomar en cuenta las pruebas fallidas, tuvieron un costo de Q265, 00; advirtiendo que un equipo nuevo cuesta miles de quetzales, el costo fue insignificante.

Francisco Aben Rosales Cerezo (1986) trabajó en la optimización de un reactor tubular de laboratorio, a temperatura y concentración constante para una reacción de primer orden. Fue asesorado por el Ing. César Alfonso García Guerra. El propósito de este estudio fue estudiar la máxima conversión de azúcares en el reactor mediante la investigación de la hidrólisis de la sacarosa con ácido clorhídrico, a diferentes concentraciones de sacarosa, ácido fuerte y temperaturas, en función de la longitud del reactor.

La fundamentación teórica incluye investigaciones sobre el efecto de la concentración respecto de la velocidad de reacción en la sacarosa, características generales de los reactores químicos, balance de masa y

³ LOU DÍAZ, Zaid Jacobo. *Validación del uso de un reactor modificado de tipo discontinuo para la hidrólisis alcalina del acetato de etilo monitoreada por conductimetría para ser utilizado en estudios de cinética química*. P. 39.

energía, hidrólisis de la sacarosa en medio ácido y mecanismos de reacción sacarosa - ácido clorhídrico.

Parte de la metodología utilizada consideraba la localización, los recursos humanos y materiales, reactivos, equipo y cristalería, cambio del sistema de calentamiento del reactor, instalación de un soporte de madera para el sistema de mezcla, instalación del sistema eléctrico, calibración del rotámetro, termostato, bombas peristálticas y las unidades de calentamiento de los reactivos; además de la preparación de los reactivos a las concentraciones necesarias.

En el diseño del reactor tipo tubular de laboratorio, la conversión máxima fue de 91,78 %, con tiempo de residencia de 1,59 minutos.

De acuerdo con Rosales (1986), es posible alcanzar conversiones mayores en el reactor tipo tubular de laboratorio a temperaturas superiores a setenta grados Celsius.

2. MARCO TEÓRICO

2.1. Cinética de reacción

La cinética química se refiere al estudio de la velocidad de las reacciones químicas y a los factores que afectan la velocidad de reacción. Los factores que afectan el comportamiento de la reacción son: temperatura, presión, presencia de catalizador, concentración inicial de los reactivos y el estado físico de los mismos. Es un área de la fisicoquímica que se encarga del estudio de la rapidez de reacción bajo condiciones variables y estimar qué eventos moleculares se efectúan mediante la reacción general. La cinética química es un estudio puramente empírico y experimental a la vez.

La velocidad de reacción se mide en moles de especie consumida divididos entre unidad de tiempo.

2.1.1. Teoría de colisiones

Según la teoría cinética molecular de los gases, las moléculas de los gases chocan con frecuencia unas con otras. A partir de esta teoría se desarrollaría luego la teoría de colisiones que establece que las reacciones químicas ocurren como resultado de los choques entre moléculas de reactivos. Aplicando la teoría de colisiones a la cinética química, se esperaría que la velocidad de una reacción química sea directamente proporcional al número de colisiones moleculares por segundo, es decir, la frecuencia de colisiones moleculares.

A partir de este principio se puede explicar la relación de velocidad de reacción respecto de la concentración, ya que al duplicar la concentración de los reactivos en un sistema, sucede lo mismo con la probabilidad de colisión entre los reactivos, debido a que existiría el doble de moléculas que podrían reaccionar entre sí.

La teoría de colisiones explica cómo se acercan e interaccionan las partículas implicadas en una reacción química. Por simplicidad se escoge una reacción bimolecular con la formación del complejo activado.

2.1.2. Velocidad de reacción

La velocidad de reacción se define como la cantidad de sustancia que reacciona por unidad de tiempo. Una reacción química ocurre cuando un número detectable de moléculas ha perdido su identidad y ha asumido una nueva forma por un cambio en el tipo o número de átomos del compuesto o por un cambio en la estructura o configuración de dichos átomos. El cambio químico no supone creación ni destrucción de materia, sino un reordenamiento de la misma. En otras palabras, la masa total del sistema se conserva.

Sin embargo, al tratar la masa individual de las especies involucradas en la reacción química, se habla de velocidad de desaparición de masa. La velocidad de desaparición de una especie, por ejemplo A, es el número de moléculas de A que pierden su identidad química por unidad de tiempo y de volumen, mediante la ruptura y subsecuente formación de enlaces químicos durante el curso de la reacción. Para que una especie dada aparezca en el sistema, alguna fracción de otra especie presente deberá de consumirse.

2.1.3. Mecanismo de reacción

El mecanismo indica todos los procesos individuales colisionantes o elementales en los que intervienen moléculas o iones que se verifican simultáneamente, produciendo la velocidad total observada.

Se entiende también que el mecanismo de una reacción debe proporcionar una idea estereoquímica detallada de cada etapa, a medida que se verifica. Esto implica un conocimiento del llamado complejo activado o estado de transición, no solo en términos de las moléculas constitutivas, sino también en términos de la geometría, tales como las distancias y ángulos interatómicos. En la mayor parte de los casos, el mecanismo postulado es una teoría ideada para explicar los resultados finales observados en los experimentos. Como cualquier otra teoría, la de los mecanismos está sujeta a modificaciones con el correr de los años, a medida que se obtienen nuevos datos o se descubren conceptos de interacciones químicas nuevos.

Las reacciones elementales son las que transcurren en una sola etapa. Esta reacción se produce con una formación de un solo complejo activado y solo tiene que superar una barrera energética y se representa en una sola ecuación química.

Las reacciones complejas son las que transcurren en 2 o más etapas, con formación de intermediarios. La ecuación química global, representa el estado inicial y final del global de las reacciones, pero no cómo ha transcurrido la reacción.

2.1.4. Ley de velocidad

Al estudiar las reacciones químicas se suele tomar como base de cálculo al reactivo limitante; el comportamiento de las demás especies participantes se define en función del mismo.

En este caso se le llamará A al reactivo limitante y se nombrará al resto de especies participantes con las respectivas letras subsecuentes. La velocidad de desaparición de A, conocida con $-r_A$, depende de la temperatura, presión y la concentración de los reactivos.

Se le ha definido como el producto de una constante de velocidad de reacción k (definida a cierta temperatura) y una función de las concentraciones de las diversas especies que participan en la reacción, elevadas a la potencia de su coeficiente estequiométrico si son elementales. La ecuación algebraica descrita es la siguiente:

$$-r_A = k_A (T) * C_A^a * C_B^b$$

Donde:

$-r_A$ = velocidad de reacción

k_A = velocidad específica de reacción

C_A = concentración del reactivo A

a = orden de reacción respecto del reactivo A

C_B = concentración del reactivo B

b = orden de reacción respecto del reactivo B

2.1.4.1. Constante de velocidad de reacción

La constante de velocidad de reacción k no es realmente una constante, sino una función dependiente de la temperatura e independiente de las concentraciones de las especies que intervienen en la reacción.

Actualmente a k también se le conoce como velocidad específica de reacción. En reacciones de fase gaseosa también depende del catalizador y se podría ver afectada por la presión total. Además, también puede verse afectada por otros parámetros como concentración iónica o el disolvente mismo. Estas otras variables por lo regular tienen un efecto mucho menor que el efecto de la temperatura sobre la velocidad de reacción específica, por lo que generalmente se asume que k depende únicamente de la temperatura.

El químico Arrhenius propuso una ecuación que es conocida por llevar su apellido; se le conoce como la ecuación de Arrhenius:

$$K_A(T) = A \cdot e^{-E/RT}$$

Donde:

$K_A(T)$ = velocidad específica de reacción

A = factor de frecuencia

E = energía de activación

R = constante de los gases ideales

T = temperatura absoluta

e = número exponencial

2.1.4.2. Energía de activación

La energía de activación es considerada como la energía mínima que deben poseer las moléculas de reactivos para que ocurra una reacción. Se determina experimentalmente efectuando la reacción a temperaturas distintas (por lo menos tener 2 valores) para luego linealizar los datos por medio de la aplicación de logaritmos naturales. El modelo linealizado de Arrhenius queda de la siguiente forma:

$$\ln k_A = \ln A - E/R * (1/T)$$

Donde:

$\ln k_A$ = variable dependiente

$\ln A$ = intercepto de la recta

$-E/R$ = pendiente

$1/T$ = variable independiente

2.2. Herbicidas

Un herbicida es un producto fitosanitario utilizado para eliminar plantas indeseadas. Algunos actúan interfiriendo con el crecimiento de las malas hierbas y se basan frecuentemente en las hormonas de las plantas. No existe un solo sistema de clasificación de los herbicidas. Los diferentes sistemas se basan en criterios muy dispares, como su naturaleza química o el mecanismo de acción o su toxicidad. No obstante, se pueden enunciar de maneras diferentes, las cuales se explican a continuación.

2.2.1. Según su persistencia

Los herbicidas residuales, al aplicarlos en el suelo sobre la tierra desnuda, forman una película tóxica que controla el nacimiento de las malas hierbas al atravesarlas durante su germinación. Dos aplicaciones de herbicidas residuales al año pueden ser suficientes para mantener un suelo limpio de malas hierbas anuales que nacen de semilla. Normalmente los herbicidas no son activos sobre especies perennes que rebrotan a partir de rizomas, estolones o bulbillos; sí lo son en cambio si la mala hierba nace de semillas.

Los herbicidas no residuales sí se degradan normalmente en poco tiempo, por lo que solo actúan en las plantas sobre las que caen cuando se aplican.

2.2.2. Según su movilidad dentro de la planta

- **Sistémicos:** se aplican sobre la planta, se absorbe y al ser trasladado a otras zonas de dicha planta a través del floema, puede afectar a zonas de ella sobre las que el producto no cayó al tratarla.
- **De contacto:** no se trasladan por el floema, por lo que solo afectan a las zonas de las plantas sobre las que caen.

2.2.3. Según la acción sobre las plantas

- **Selectivos:** son aquellos herbicidas que, respetando el cultivo indicado, eliminan las hierbas indeseadas, o al menos un tipo de ellas.

- No selectivos: eliminan todo tipo de vegetal con el que entren en contacto, por ejemplo el glifosato. Normalmente son utilizados para terrenos sin cultivos, zonas industriales, carreteras etc. Si se aplican en terrenos con cultivos, debe hacerse de modo que no afecten al cultivo.

2.2.4. Según el momento en que debe aplicarse

- De preemergencia: se aplican antes de que nazca el cultivo.
- De postemergencia: se aplican después de la nascencia del cultivo.

Existen herbicidas que pueden ser aplicados en preemergencia o postemergencia, según sea el cultivo, el terreno, la climatología y otros factores.

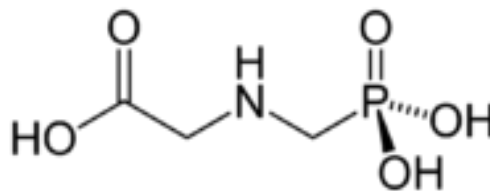
2.2.5. Glifosato ácido

Conocido también como N-fosfometilglicina, es un herbicida no selectivo, de amplio espectro, desarrollado para la eliminación de hierbas y arbustos, en especial los perennes. Es absorbido por las hojas y no por las raíces. Se puede aplicar a las hojas, inyectarse a troncos y tallos, o asperjarse como herbicida forestal.

La aplicación de glifosato mata las plantas debido a que suprime su capacidad de generar aminoácidos aromáticos. En el 2012 fue el herbicida más común en EE.UU, usándose de 2 000 a 4 000 toneladas por año en céspedes y de 200 000 a 400 000 por año, en agricultura. Muchos tipos de cultivos son resistentes al glifosato como el maíz, algodón y canola.

Adicionalmente, se utiliza en la lucha contra el cultivo de la amapola y otras plantas usadas en el desarrollo de estupefacientes; también se usa como herbicida en los cultivos de soja, que ha sido manipulada genéticamente para no ser afectada por esta sustancia.

Figura 1. **Molécula de glifosato ácido**



Fuente: elaboración propia.

Tabla I. **Propiedades fisicoquímicas del glifosato ácido**

Fórmula molecular	C ₃ H ₈ NO ₅ P
Masa molar	169,07 g/mol
Apariencia	Sólido cristalino insoluble en agua
Densidad	1,704 g/mL
Punto de fusión	184,5° C
Solubilidad en agua	1,01 g/100 mL
pKa's	2, 2,6, 5,6 y 10,6

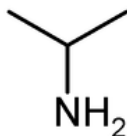
Fuente: elaboración propia.

Esta sustancia se debe manejar con cuidado, ya que por tener propiedades ácidas es irritante; además de ser peligroso para el medio ambiente si no se desecha de manera correcta.

2.2.6. Isopropilamina

Conocida también como monoisopropilamina (MIPA) o propan-2-amina es una amina primaria. Tiene propiedades alcalinas, comportamiento esperado para una amina debido a un par electrones libres en el átomo de nitrógeno.

Figura 2. **Molécula de monoisopropilamina**



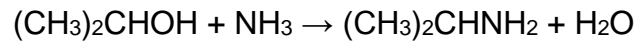
Fuente: elaboración propia.

Tabla II. **Propiedades fisicoquímicas de la monoisopropilamina**

Fórmula molecular	C ₃ H ₉ N
Masa molar	59,11 g/mol
Apariencia	Líquido higroscópico, incoloro y con olor a amoníaco
Densidad	0,722 g/mL a 25° C
Punto de ebullición	32,4° C
Solubilidad en agua	Miscible
Inflamable	Sí, con punto de autoignición a 402 °C.

Fuente: elaboración propia.

Se obtiene al hacer reaccionar alcohol isopropílico con amoníaco, en presencia de un catalizador Ni/Cu o similar:



El principal uso de la isopropilamina es en la formulación del herbicida a base de glifosato, por ejemplo como Roundup o Vantage. Es un componente clave del herbicida atrazina.

2.3. Reactores químicos

Son equipos en cuyo interior tiene lugar una reacción química, estando diseñados para maximizar la conversión y selectividad de la misma con el menor tiempo y costo posible. Existen varias formas de clasificarlos. Según el modo de operación se pueden dividir en 2 grupos:

- Reactores discontinuos: son aquellos que trabajan por cargas, es decir, se introduce una alimentación y se espera un tiempo dado, dependiendo de la cinética de la reacción, tras lo cual se saca el lote de producto.
- Reactores continuos: son todos aquellos que trabajan de forma continua. Esto sucede cuando el flujo de alimentación de entrada es igual al de salida.

Según las fases que albergan:

- Reactores homogéneos: tienen una única fase, líquida o gas.

- Reactores heterogéneos: tienen varias fases: gas-sólido, líquido-sólido, gas-líquido o líquido-líquido.

Dentro de la idealidad puede suponerse que un reactor homogéneo de tipo discontinuo, trabaja en estado no estacionario y el más sencillo es un tanque agitado.

2.3.1. Balance general de masa

Para que se pueda realizar un balance de moles en cualquier sistema, primero hay que especificar las fronteras. En este caso, se asumirá que el sistema está delimitado dentro de un volumen V en el cual se encuentra la especie A , por lo tanto el balance de moles en el tiempo es:

$$F_{AO} + G_A - F_A = dN_A/dt$$

Donde:

F_{AO} = flujo molar de entrada al sistema

G_A = velocidad de generación de A por reacción química dentro del sistema

F_A = velocidad de flujo molar que sale del sistema

N_A = número de moles acumuladas de la especie A

De manera análoga: entrada + generación – salida = acumulación

Pero como se trata de un reactor discontinuo, cuando se llenado completamente y empieza el proceso, los flujos de entrada y salida son iguales a cero. Quedando el balance de masa de la siguiente manera: generación = acumulación.

2.3.2. Reactores por lotes

Como se adelantó en la sección anterior, un reactor por lotes se diferencia de los demás tipos de reactores por no tener un flujo de entrada de reactivos ni flujo de salida de productos mientras se lleva a cabo la reacción. Si además se tiene una mezcla homogénea en todo el volumen, se puede plantear el balance de moles en un reactor por lotes de la siguiente forma:

$$G = dN_A/dt = -r_A * V$$

Donde:

G = velocidad de generación de la especie A

N_A = número de moles de la especie A

$-r_A$ = velocidad molar de consumo del reactivo A

V = volumen

2.3.3. Conversión en reactores por lotes

Una de las ventajas de los reactores por lotes es que es posible obtener más producto mientras más tiempo permanezcan los reactivos en el reactor. En un reactor por lotes se elaboran productos hasta cuando el reactivo limitante se acaba o se ha llegado al equilibrio entre las especies.

Para poder cuantificar el avance de las reacciones en los reactores se ha definido una variable conocida como conversión (X), que relaciona los moles de reactivo limitante que han reaccionado con los moles de reactivo limitante alimentados.

Por lo tanto para un reactor dado, el número de moles del reactivo A que quedan en el reactor después de una reacción con una conversión X es:

$$N_A = N_{A0}(1-X)$$

Donde:

N_A = número de moles finales

N_{A0} = número de moles alimentados inicialmente al reactor

X = conversión del reactivo limitante

2.4. Mediciones instrumentales

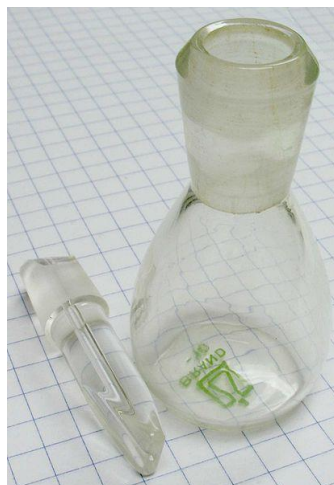
Se necesitó realizar mediciones físicas de los parámetros de interés, con los instrumentos adecuados para cada variable.

2.4.1. Medición de densidad

Se llevó a cabo en el laboratorio mediante un picnómetro o botella de gravedad específica; este es un frasco con un cierre sellado de vidrio que dispone de un tapón provisto de un finísimo capilar, de tal manera que puede obtenerse un volumen con gran precisión.

Esto permite medir la densidad de un fluido en referencia a la de un fluido de densidad conocida, como el agua o el mercurio. El frasco se pesa vacío, luego lleno de agua, y después se llena del líquido problema; la densidad se calcula sencillamente por una relación aritmética.

Figura 3. **Picnómetro con tapón simple**



Fuente: elaboración propia.

2.4.2. Medición de pH

El potenciómetro es un sensor utilizado en el método electroquímico para medir el pH de una disolución.

La determinación de pH consiste en medir el potencial que se desarrolla a través de una fina membrana de vidrio que separa dos soluciones con diferente concentración de protones. En consecuencia, se conoce muy bien la sensibilidad y la selectividad de las membranas de vidrio.

Una celda para la medida de pH consiste en un par de electrodos, uno de calomel (mercurio, cloruro de mercurio) y otro de vidrio, sumergidos en la disolución de la cual se quiere medir el pH. La varita de soporte del electrodo es de vidrio común y no es conductor de la electricidad. Mientras que el bulbo que es el extremo sensible del electrodo, está formado por un vidrio polarizable.

El voltaje en el interior del bulbo es constante porque su pH también se mantiene constante; esto es a un pH de 7; de manera que la diferencia de potencial solo depende del pH del medio externo.

Figura 4. **Potenciómetro con electrodo externo**



Fuente: http://en.wikipedia.org/wiki/PH_meter

Consulta: noviembre de 2011.

2.4.3. Espectrofotetría

Es el método de análisis óptico más usado en las investigaciones químicas y biológicas. El espectrofotómetro es un instrumento que permite comparar la radiación absorbida o transmitida por una solución que contiene una cantidad desconocida de soluto y una que contiene una cantidad conocida de la misma sustancia.

Todas las sustancias pueden absorber energía radiante, aun el vidrio que parece ser completamente transparente absorbe radiación de longitudes de onda que no pertenecen al espectro visible; el agua absorbe fuertemente en la región del infrarrojo. La absorción de las radiaciones ultravioletas, visibles e infrarrojas depende de la estructura de las moléculas, y es característica para cada sustancia química.

Cuando la luz atraviesa una sustancia, parte de la energía es absorbida; la energía radiante no puede producir ningún efecto sin ser absorbida. El color de las sustancias se debe a que absorben ciertas longitudes de onda de la luz blanca que inciden sobre ellas y solo dejan pasar a la vista de las personas, aquellas longitudes de onda no absorbidas.

La espectrofotometría ultravioleta visible usa haces de radiación del espectro electromagnético, en el rango UV de 80 a 400 nm, principalmente de 200 a 400 nm, y en el de la luz visible de 400 a 800 nm. Por lo que es de gran utilidad para caracterizar los materiales en la región ultravioleta y visible del espectro. Al campo de luz UV de 200 a 400 nm se le conoce también como rango de UV cercano; la espectrofotometría visible solamente usa el rango del campo electromagnético de la luz visible de 400 a 800 nm.

La absorción y transmitancia de luz depende tanto de la cantidad de la concentración como de la distancia recorrida.

Figura 5. **Espectrofotómetro ultravioleta**



Fuente: <http://fr.wikipedia.org/wiki/Spectrophotom%C3%A9trie>
Consulta: noviembre de 2011.

2.4.4. Cromatografía líquida de alta eficacia

Conocida también como *High performance liquid chromatography* (HPLC), es un tipo de cromatografía en columna utilizada frecuentemente en bioquímica y química analítica.

El HPLC es una técnica utilizada para separar los componentes de una mezcla, basándose en diferentes tipos de interacciones químicas entre las sustancias analizadas y la columna cromatográfica.

Figura 6. **Cromatógrafo líquido de alta eficacia**



Fuente: http://en.wikipedia.org/wiki/High-performance_liquid_chromatography

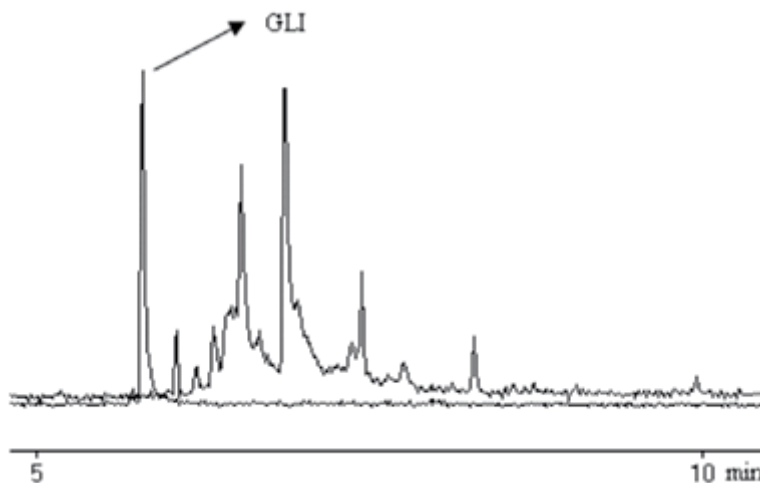
Consulta: noviembre de 2011.

En la HPLC isocrática el compuesto pasa por la columna cromatográfica a través de la fase estacionaria (normalmente, un cilindro con pequeñas partículas redondeadas con ciertas características químicas en su superficie) mediante el bombeo de líquido a alta presión a través de la columna.

La muestra que se va a analizar es introducida en pequeñas cantidades y sus componentes se retrasan diferencialmente, dependiendo de las interacciones químicas o físicas con la fase estacionaria a medida que adelantan por la columna. El grado de retención de los componentes de la muestra depende de la naturaleza del compuesto, de la composición de la fase estacionaria y de la fase móvil.

El tiempo que tarda un compuesto a ser fluido de la columna se denomina tiempo de retención y se considera una propiedad identificativa característica de un compuesto en una determinada fase móvil y estacionaria. La utilización de presión en este tipo de cromatografías incrementa la velocidad lineal de los compuestos dentro la columna y reduce así su difusión, mejorando la resolución de la cromatografía. Los disolventes más utilizados son el agua, metanol y acetonitrilo. El agua puede contener tampones, sales, o compuestos como el ácido trifluoroacético, que ayudan a la separación de los compuestos.

Figura 7. **Cromatograma de HPLC**



Fuente: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422008000100002

Consulta: noviembre de 2011.

2.5. **Obtención y análisis de datos de velocidad**

Existen diferentes formas de clasificar la obtención de datos, dependiendo del uso y de la razón por la que se busca la obtención de los mismos. En este caso se clasifican en la obtención por métodos químicos y físicos.

Esto se debe principalmente en las ventajas y desventajas que presenta cada uno al momento de obtener los datos. Respecto del análisis de datos se presentan los dos métodos típicos utilizados generalmente para el análisis de datos en reactores por lotes.

2.5.1. Obtención de datos por métodos químicos

Los métodos químicos para la obtención de datos se caracterizan por someter una alícuota de la muestra a analizar, a un proceso químico que permita determinar directamente la variable en estudio.

Un ejemplo sería la toma de una alícuota en una reacción en la que desaparece una base para luego titularla y obtener así la concentración de base en un tiempo dado. La ventaja de este método es que se obtiene directamente a través del análisis de la alícuota un valor numérico de la variable en estudio. La principal desventaja es que se deben de sacar alícuotas, lo que en el caso del estudio de las reacciones químicas es perjudicial, ya que al sacar una alícuota de la reacción se puede afectar el equilibrio termodinámico de la misma, lo que obligaría a reproducir el mismo experimento para obtener alícuotas a diferentes tiempos, lo que es factible únicamente a microescala, ya que a gran escala los costos harían el método no rentable.

2.5.2. Obtención de datos por métodos físicos

Los métodos físicos para la obtención de datos se caracterizan por medir una variable física del sistema que de alguna forma se correlaciona con la variable que se desea medir.

Un ejemplo sería para la reacción en la que desaparece la base en la que se mide la variación de la conductividad del sistema con un conductímetro. Previamente se correlacionó la conductividad con la concentración de la base. La ventaja de este método es que no se necesita sacar alícuotas sino solo introducir el sensor del aparato en el sistema.

En el caso del estudio de reacciones químicas esto significa que en un mismo sistema se pueden determinar las concentraciones a diferentes tiempos, sin tener que interrumpir la reacción o afectarla por variables externas. La principal desventaja es que se necesitan aparatos costosos que midan las variables físicas. Dependiendo de la variable y el rango de medición necesario, estos equipos pueden llegar a ser muy costosos.

2.5.3. Análisis de datos

Cuando se quiere determinar los parámetros de la ley de velocidad en reacciones homogéneas se utilizan generalmente reactores por lotes y se mide la variación de la concentración respecto del tiempo. Los métodos para el análisis de datos que se utilizan en este caso son el integral y/o diferencial, que se describen a continuación. Estos métodos son válidos para los reactores por lotes, porque en parte de su procedimiento se asume que el balance de masa es como en un reactor por lotes.

2.5.3.1. Método diferencial

Este método es válido cuando las condiciones de la reacción son de tal forma que la velocidad de la reacción es función de la concentración de un solo reactivo.

Lo que se hace es básicamente determinar el orden de reacción α y la constante de velocidad específica k , diferenciando numéricamente los datos de concentración contra tiempo (si en dado caso la velocidad de la reacción depende de más de un reactivo, es posible utilizar el método de exceso junto al diferencial, para determinar los órdenes parciales de la reacción).

Al combinar el balance de moles en un reactor por lotes a volumen constante con la ley de velocidad, se obtiene la siguiente ecuación:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_A C_A^\alpha$$

Con el fin de linealizar el modelo se aplican logaritmos naturales a la ecuación, de tal forma que el modelo quede como el de una recta:

$$\ln\left(-\frac{dC_A}{dt}\right) = \ln k_A + \alpha \ln C_A$$

Donde:

$\ln\left(-\frac{dC_A}{dt}\right)$ se representa en la ordenada

$\ln C_A$, se representa en la abscisa

$\ln k_A$, da el valor de la constante cinética (intercepto)

α = pendiente de la recta (da el valor del orden)

La ventaja de este método radica en que se obtiene el valor del orden de reacción de manera rápida y precisa. La principal desventaja es que da un valor para la constante cinética poco confiable.

2.5.3.2. Método integral

Es básicamente un procedimiento de ensayo y error para determinar el orden de reacción. Se debe de asumir un orden de reacción y luego integrar la ecuación utilizada en un sistema por lotes. Si el modelo queda lineal es porque se asumió el orden correcto. Se recomienda utilizar este método cuando ya se encontró el valor del orden de reacción y se busca determinar la constante de velocidad de reacción específica (constante cinética) a diferentes temperaturas y la energía de activación.

A continuación se presentan las ecuaciones que deberán aplicarse, según el orden de reacción que se tenga:

- Para orden 0: $C_A = C_{A0} - k t$
- Para orden 1: $\ln\left(\frac{C_{A0}}{C_A}\right) = k t$
- Para orden 2: $\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = k t$

Donde:

C_A = concentración del compuesto A en un tiempo dado

C_{A0} = concentración inicial del compuesto A

t = tiempo

k = velocidad específica de reacción

La ventaja de este método radica en que el dato de la velocidad específica de reacción es bastante confiable. La principal desventaja es que no es posible determinar órdenes de no enteros a través de este método, sin tomar en cuenta lo tedioso del ensayo de prueba y error.

3. DISEÑO METODOLÓGICO

3.1. Variables

A continuación se presentan 3 tablas en donde se describe cada variable estudiada y su protagonismo, tanto a escala laboratorio como industrial. A partir de esas variables se recolectó procesó y tabuló la información, para llegar a los resultados que se presentarán en el siguiente capítulo.

Tabla III. **Definición operacional de variables en la evaluación de las mezclas reaccionantes**

No.	Variable	Definición
1	Temperatura	Es función del flujo másico del reactivo limitante; se dosifica, ya que la reacción es exotérmica. Se debe mantener constante para que el reactor trabaje de forma isotérmica.
2	Rendimiento	Es una medida, si la proporción tiene un resultado satisfactorio o no.
3	Masa	Consiste en pesar en una balanza o báscula la masa de reactivos y agua que se añadirán al reactor.
4	Proporción	Es el cociente de la relación entre reactivo en exceso y reactivo limitante en base másica.
5	pH	Es la concentración de iones Hidrógeno en el medio acuoso. Su tendencia es a disminuir en el tiempo.
6	$-r_A$	La velocidad de reacción disminuye exponencialmente en el tiempo.
7	Densidad	Se mide en el producto final con un picnómetro.

Continuación de la tabla III.

8	Flujo másico de B	Se dosifica un volumen medido de reactivo en exceso, para evitar picos de calentamiento.
9	Tiempo de reacción	Es el tiempo cronometrado en minutos que dura la reacción; el indicador de finalización es visual.

Fuente: elaboración propia.

Tabla IV. **Definición de la variable respuesta en el proceso a escala laboratorio**

Variable	Independiente	Dependiente	Controlable	No controlable	Respuesta
Temperatura		X	X		
Rendimiento		X	X		
Masa	X		X		
Proporción		X	X		X
pH		X		X	
-r _A		X		X	
Densidad		X	X		
Flujo másico de B	X		X		
Tiempo de reacción		X	X		

Fuente: elaboración propia.

Tabla V. **Definición de la variable respuesta en el proceso a escala industrial**

Variable	Independiente	Dependiente	Controlable	No controlable	Respuesta
Temperatura		X	X		
Rendimiento		X	X		X
Masa	X		X		
pH		X		X	
Densidad		X	X		
Flujo másico de B	X		X		

Fuente: elaboración propia.

3.2. Delimitación del campo de estudio

El estudio de la presente investigación se enfocará en dos áreas, inicialmente en los experimentos a escala de laboratorio y la parte final a escala industrial. El área de la investigación concierne a la cinética de los procesos químicos, siendo un campo de la fisicoquímica.

La reacción consta de dos reactivos, uno denominado A que es el limitante y el otro B que es el que está en exceso. Un mol de A que reaccione con un mol de B producirá un mol de C. Tratándose de una reacción de síntesis o de combinación, se dice que es una reacción de aminación puesto que el reactivo B es una amina primaria.

A partir de este punto se procede a buscar la relación B/A que satisfaga la condición de estabilidad en almacenaje en frío, la cual se realiza por medio de la prueba MT 39,3 de la FAO, que busca determinar la formación de cristales del producto al exponérsele a cero más menos dos grados Celsius durante siete días. Al realizar el experimento con 12 puntos diferentes y 3 repeticiones por punto, se obtendrá una curva a la cual se le determinará el valor mínimo necesario para satisfacer la condición necesaria. Si la curva se ajusta correctamente a un polinomio determinado, se puede derivar la función obtenida e igualarla a cero, para encontrar el valor en donde la pendiente de la derivada es cero; es decir, el valor del punto mínimo.

Una medición clave en el transcurso de todo el experimento es la medición del pH, ya que el reactivo A tiene la característica de ser ácido y al irse consumiendo evidencia el grado de formación del producto C.

Los 9 parámetros de operación relevantes en el transcurso de la reacción son los citados en la tabla III, de la sección anterior.

La ecuación de velocidad se puede determinar a partir de un conjunto de datos de concentración del reactivo limitante, en función de la temperatura. Utilizando el método diferencial se obtiene el orden de la reacción y su valor de velocidad específica, el cual es constante a una temperatura fijada.

La descripción de instrumentación necesaria para la producción industrial de herbicida, utilizando un reactor por lotes, considera las entradas de 4 corrientes másicas: la primera del reactivo A al 95 % de pureza, la segunda del reactivo B al 70 % de pureza, la tercera de agua que es el medio para que la reacción se lleve a cabo y finalmente la cuarta, una posible necesidad de recirculación.

También se debe considerar que el elemento final de control es el sistema de enfriamiento, para mantener la temperatura en el valor deseado; a pesar de las variabilidades o picos que se dan durante la reacción.

Al final de la reacción se descarga el producto final, por la parte inferior del reactor. Este puede ser de 5 000 o 10 000 litros.

3.3. Recursos humanos disponibles

Para el manejo de las muestras, se contó con la asesoría de la jefatura del departamento de aseguramiento de la calidad. La elaboración y análisis son responsabilidad del investigador, quien debe identificarlas para evitar confusiones. También se contó con el apoyo del gerente de la planta y de los operarios encargados en la etapa de producción.

3.4. Recursos materiales disponibles

- Reactivos:
 - Glifosato ácido
 - Agua desmineralizada (baja en dureza)
 - Monoisopropilamina
- Equipo:
 - Reactor por lotes de 1,000 mL
 - Vasos de precipitados de 400 mL
 - Matraces de 2 L
 - Agitador con motor eléctrico
 - Balanza analítica
 - Espátula
 - Ampolla de decantación

- Soportes
- Mascarilla filtravapores
- Guantes
- Campana de extracción de vapores

3.5. Técnica cuantitativa

Se realizará un estudio cuantitativo descriptivo. Para alcanzar los primeros cuatro objetivos específicos se deberá medir cada una de las variables involucradas, siendo nueve en total. El último objetivo es de tipo cualitativo, ya que su función es identificar los equipos necesarios para lograr una automatización del proceso de estudio.

3.6. Recolección y ordenamiento de la información

La siguiente tabla desarrolla los pasos que deben seguirse en relación con cada objetivo específico, sus actividades, qué se debe medir y las personas involucradas.

Tabla VI. **Matriz de plan de trabajo**

Objetivo específico	Meta	Indicador	Actividades	Responsable	Coordinación
Determinar la proporción óptima entre reactivo en exceso y limitante, realizando 36 pruebas.	Las disoluciones no deben precipitar al hacerse la prueba en frío durante 7 días.	Obtener una precipitación menor a 0.3 mL.	Experimentar con las 36 corridas para encontrar la región de aceptabilidad a escala laboratorio.	Investigador (tesista).	El asesor, ingeniero Guido Azzari.
Evaluar el efecto obtenido del cambio de pH en la velocidad de reacción.	La estabilización de [H ⁺] hasta el final la reacción.	El pH indirectamente indica la concentración del reactivo limitante.	Realizar las corridas determinadas para visualizar la influencia ocasionada por cambios en el pH, a escala laboratorio.	Investigador (tesista).	El asesor, ingeniero Guido Azzari.
Identificar los parámetros de operación influyentes en la reacción.	Las variaciones en temperatura, densidad, y el flujo másico del reactivo en exceso.	Realizar gráficas de estas variables en la duración de todo el proceso.	Medir una a una y dejar un diagrama en intervalos adecuados, en las actividades de laboratorio y escala industrial.	Investigador (tesista).	El asesor, ingeniero Guido Azzari.

Continuación de la tabla VI.

Determinar el orden en la ecuación de velocidad de reacción a través del tiempo.	Si es elemental y si se ajusta a un modelo exponencial, polinómico o de otro tipo.	$aA + bB \rightarrow cC$ $v = k[A]^a[B]^b$	Medir la variación de concentración de reactivos en el tiempo para cada corrida, a escala laboratorio.	El tesista.	El asesor, ingeniero Guido Azzari.
Describir la instrumentación necesaria para la automatización y controles programables al producir el herbicida a escala industrial.	Al observar el funcionamiento con los instrumentos actuales, diagnosticar en qué puntos se pueden sacar señales eléctricas.	Se necesita hacer un bosquejo de la centralización de las mediciones, para su posterior procesamiento de señales y toma de decisiones.	Identificar puntos críticos de control y cómo se puede responder con elemento final de control, a escala industrial.	El tesista.	El asesor, ingeniero Guido Azzari.

Fuente: elaboración propia.

3.6.1 Realización de las corridas

La secuencia lógica, es cumplir con los objetivos específicos en el orden planteado en la tabla anterior. El procedimiento consta de los pasos siguientes:

- Lavar la cristalería necesaria;
- Pesar los gramos requeridos de glifosato ácido;
- Colocarse la mascarilla para evitar inhalar vapores;

- Pesar los gramos correspondientes de isopropilamina, según la corrida que se esté realizando;
- Pesar la masa faltante de agua para completar 1 kg en el reactor;
- Descargar el agua pesada en el reactor;
- Encender el agitador;
- Verter el glifosato ácido en el reactor;
- Introducir el termómetro en el reactor;
- Comenzar a cronometrar el tiempo;
- Dosificar lentamente la isopropilamina, de manera que no se eleve demasiado rápido la temperatura;
- Mantener la temperatura de reacción en 50° C;
- Observar el avance de la reacción; la solución se irá tornando de 2 fases a una;
- Cuando desaparezca el polvo insoluble, tomar la muestras para monitorear si ha llegado a la concentración deseada;
- Analizar con la ayuda de un picnómetro la densidad;
- Si es satisfactoria la concentración del producto se ha llegado al final de la reacción;
- Dejar enfriar el reactor unos minutos, hasta que alcance la temperatura ambiente;
- Anotar el tiempo del proceso;
- Trasladar el producto obtenido al recipiente en donde se almacenará en frío;
- Lavar la cristalería e instrumentos utilizados;
- Se puede iniciar una nueva corrida.

3.6.2. Estabilidad de muestras en almacenaje

Procedimiento:

- Etiquetar cada muestra como sal aminada de glifosato, indicar el código correlativo, el día y la hora de producción;
- Introducir dentro de un refrigerador adecuado para el caso, las muestras que se vayan produciendo;
- Verificar que la temperatura se encuentre a 0 ± 2 °C todo el tiempo;
- Esperar 7 días después de su producción, para poder analizar cada muestra;
- Pasado dicho tiempo, proceder a examinarla;
- Si se encontrara presencia de sólidos precipitados o separación de otra fase líquida, se anotará como no satisfactorio.

3.7. Tabulación, ordenamiento y procesamiento de la información

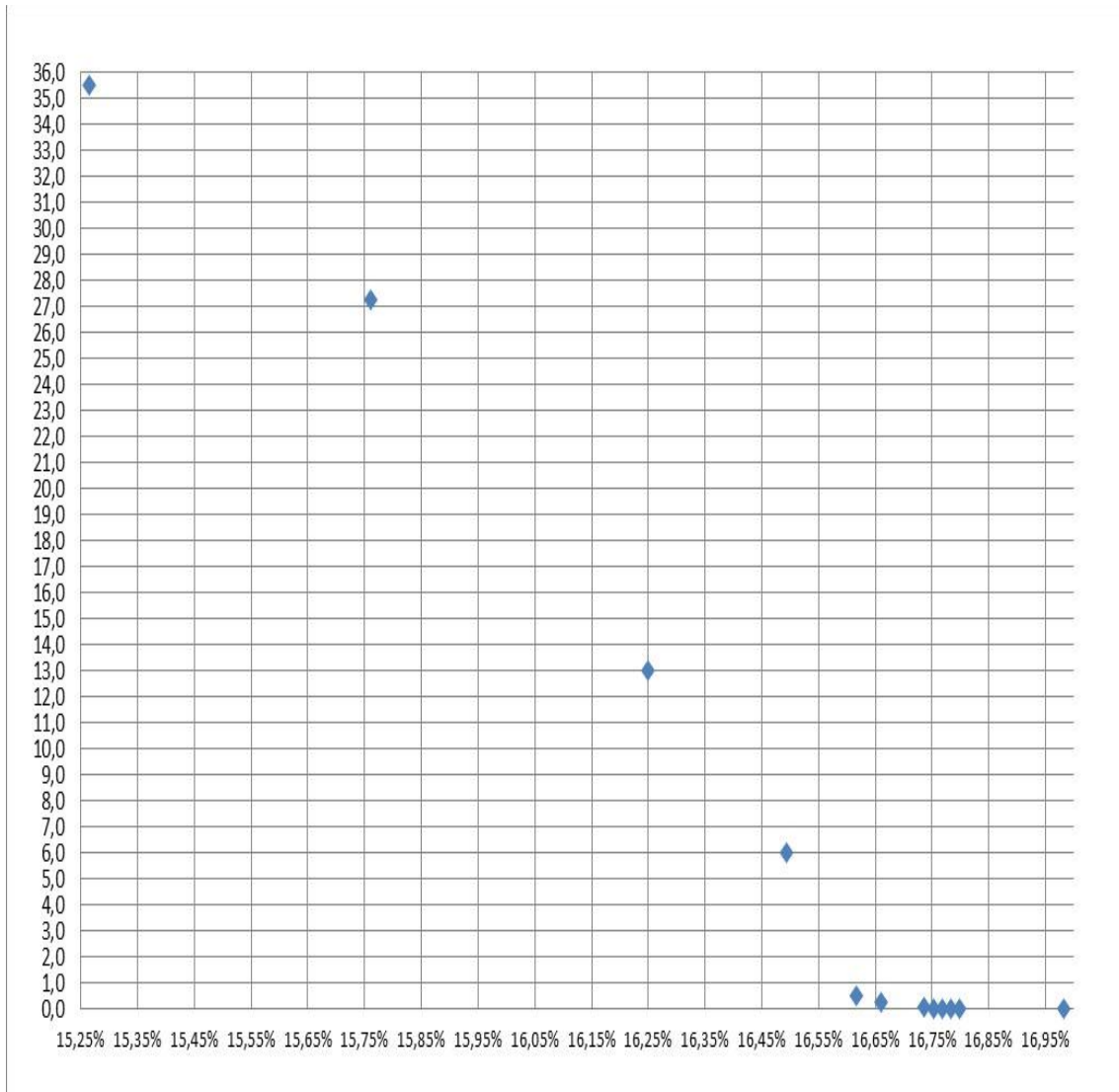
A continuación se presentan tabulados los datos obtenidos en la investigación realizada.

Tabla VII. **Volumen precipitado y relación molar de las muestras**

No.	Moles de glifosato acido	Masa de MIPA (g)	Moles de MIPA	Masa de agua (g)	Proporción molar MIPA/ glifosato	% MIPA en peso	Condición satisfactoria	Volumen promedio precipitado (mL)
5	2,106	177,83	2,106	612	1,000	15,26 %	No	35,50
4	2,106	183,62	2,174	607	1,033	15,76 %	No	27,30
2	2,106	189,30	2,241	601	<u>1,064</u>	<u>16,25 %</u>	No	13,00
3	2,106	192,15	2,275	598	1,080	16,49 %	No	6,00
10	2,106	193,57	2,292	597	1,088	16,62 %	No	0,50
12	2,106	194,09	2,298	596	1,091	16,66 %	Sí	0,31
1	2,106	194,98	2,309	595	1,096	16,74 %	Sí	0,09
11	2,106	195,17	2,311	595	1,097	16,75 %	Sí	0,04
7	2,106	195,35	2,313	595	1,099	16,77 %	Sí	0,01
8	2,106	195,53	2,316	595	1,100	16,78 %	Sí	0,01
9	2,106	195,71	2,318	594	1,101	16,80 %	Sí	0,00
6	2,106	197,85	2,343	592	1,113	16,98 %	Sí	0,00

Fuente: elaboración propia.

Figura 8. Diagrama de volumen de precipitado en función de la proporción en peso del reactivo en exceso



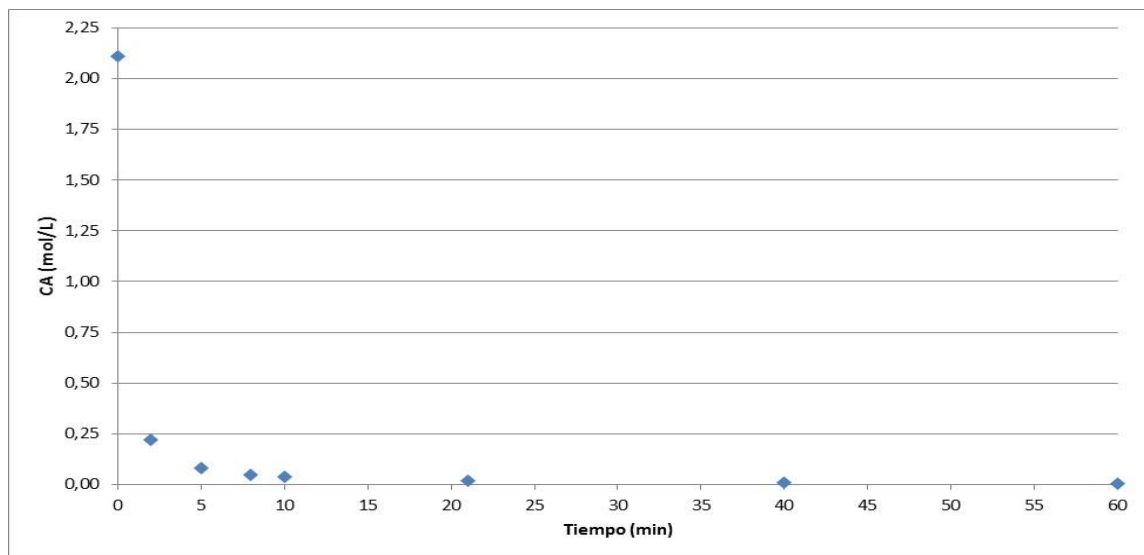
Fuente: elaboración propia.

Tabla VIII. **Determinación del orden de reacción en corrida por lotes**

Tiempo (min)	C_A (mol/L)	$-dC_A/dt$	$\ln(-dC_A/dt)$	$\ln(C_A)$
0	2,11	-	-	0,75
2	0,22	0,95	-0,06	-1,51
5	0,08	0,05	-3,06	-2,53
8	0,05	0,01	-4,61	-3,00
10	0,04	0,01	-5,30	-3,22
21	0,02	0,00	-6,31	-3,91
40	0,01	0,00	-7,55	-4,61
60	0,00	0,00	-7,96	-5,81

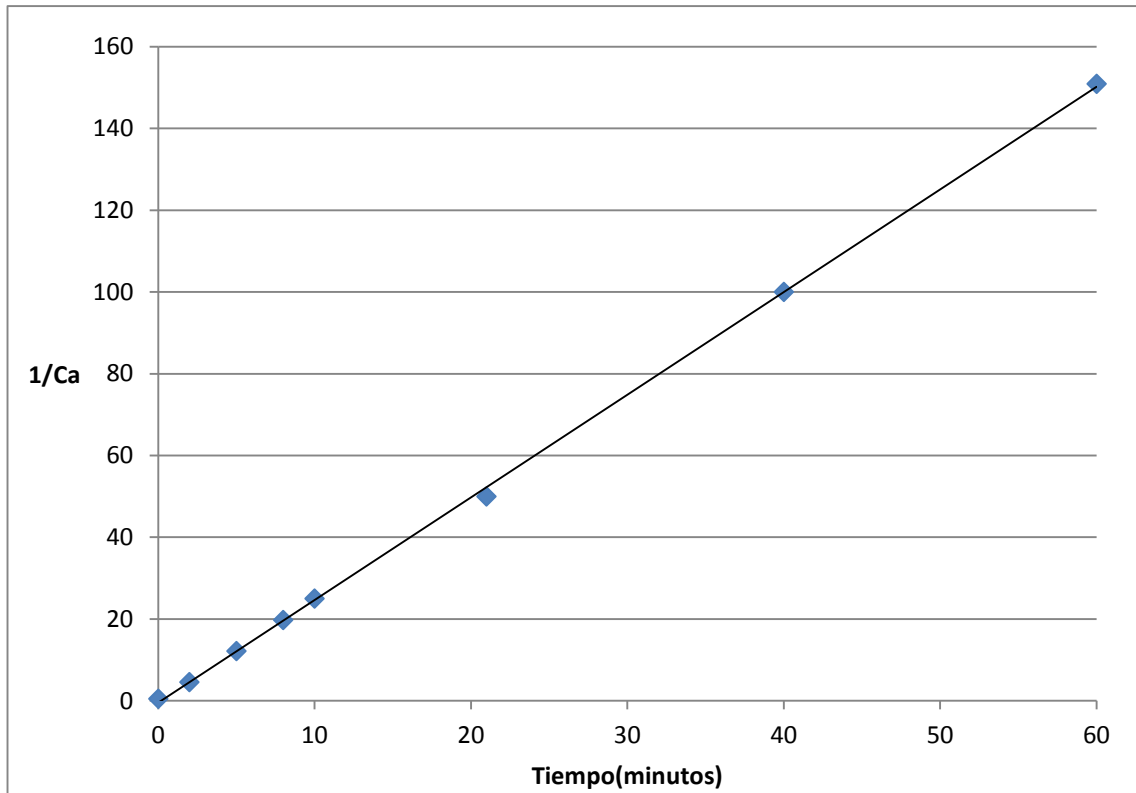
Fuente: elaboración propia.

Figura 9. **Diagrama de consumo del reactivo limitante en el tiempo**



Fuente: elaboración propia.

Figura 10. Diagrama de ajuste gráfico a orden 2 de la reacción



Fuente: elaboración propia.

Tabla IX. Correlación de la reacción en una ecuación de orden 2

Modelo	R ²	Intervalo de validez
$1/CA = 2,5116t - 1/(2,09)$	0,997	(0, 60) minutos

Fuente: elaboración propia.

3.8. Análisis estadístico

Se describe la determinación de muestras del diseño experimental y la aleatoria, para el ordenamiento de la realización de muestras.

3.8.1. Diseño experimental

Se determinó mediante una fórmula estadística el tamaño de la muestra, para un error aceptable dado y un intervalo de confianza.

3.8.1.1. Determinación del tamaño de la muestra

El tamaño de la muestra se determinó mediante la siguiente ecuación:

$$n = \frac{Z^2 * p * q}{E^2}$$

Donde:

n = tamaño muestral, cantidad de muestras a analizar como tamaño representativo

Z = valor correspondiente a la distribución normal 1,96, para un 95 % de confianza

p = probabilidad de éxito 0,95

q = probabilidad de fracaso 0,05

E = error estimado

$$n = \frac{1,96^2 * 0,95 * 0,05}{0,071^2} = 36,20$$

3.8.1.2. Determinación de la media aritmética

La media aritmética se utilizó para promediar los valores en las 12 corridas, con sus 3 repeticiones respectivas:

$$Promedio = \frac{c_1 + c_2 + c_3}{3}$$

3.8.2. Elección de muestras a analizar mediante variables aleatorias

Utilizando el programa Microsoft Office Excel se generarán valores aleatorios para la cantidad de muestras que se van a analizar de la siguiente forma:

A una celda vacía se le coloca la siguiente función:

=VARIABLE.ENTRE(número de rango inicial, número
de rango final)

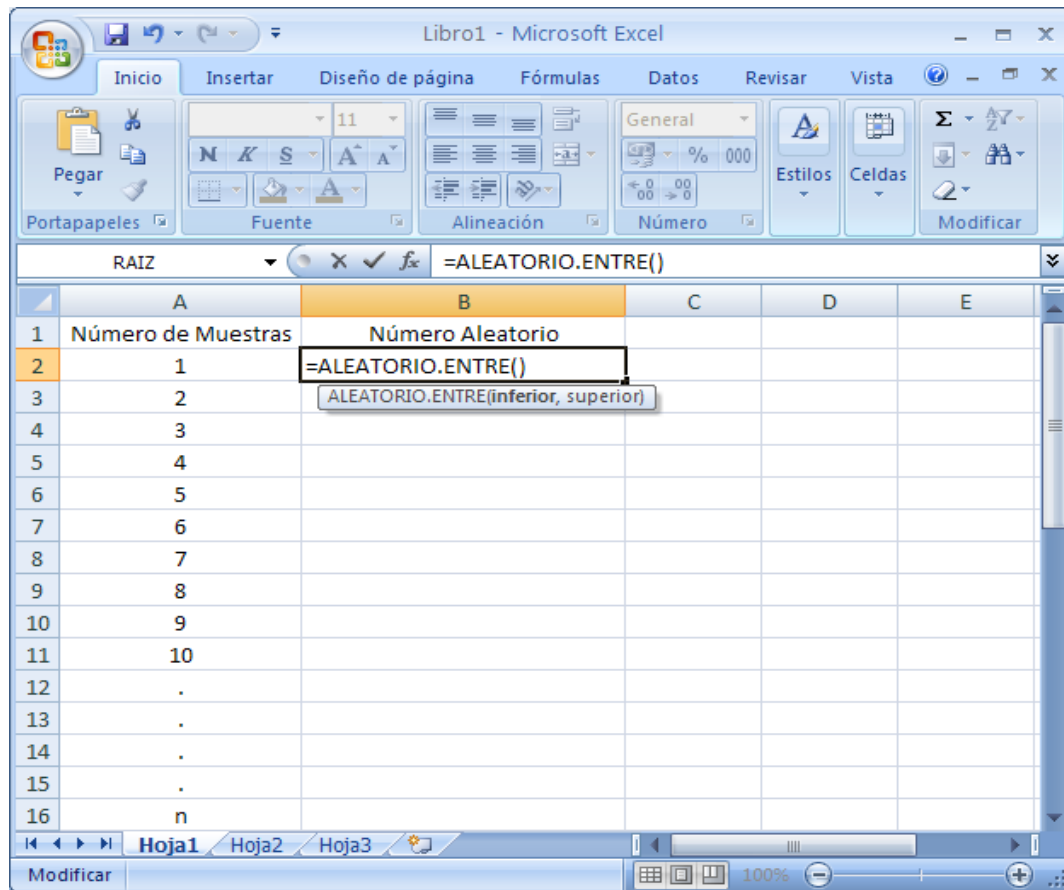
Donde:

Número de rango inicial = 1

Número de rango final = tamaño muestral

Se utilizará la función en tantas celdas como tamaño muestral se desee analizar.

Figura 11. Diagrama de tabla aleatoria

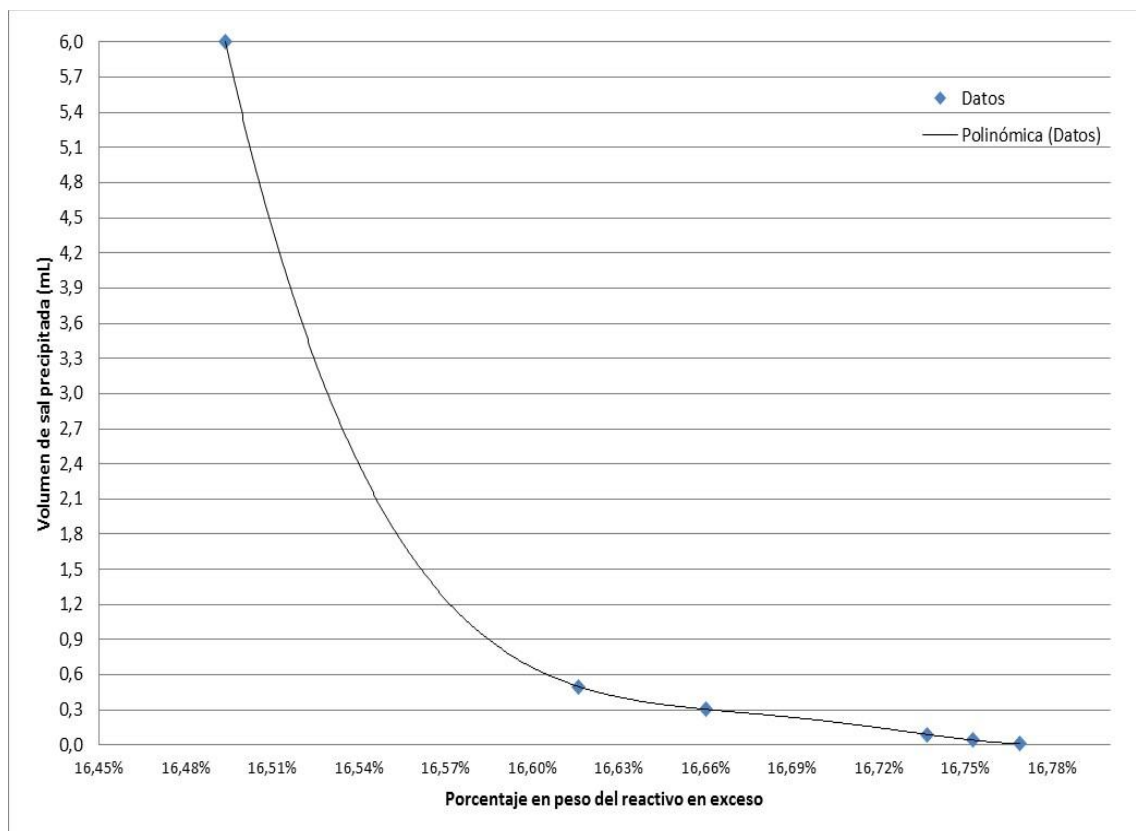


Fuente: elaboración propia.

4. RESULTADOS

El cociente óptimo encontrado experimentalmente es: 1,091 en proporción molar (equivalente a 16,66 % en peso del reactivo en exceso) como se observa en la siguiente figura.

Figura 12. Diagrama de volumen de precipitado óptimo



Fuente: elaboración propia.

Tabla X. **Correlación polinómica del volumen de precipitado óptimo en función del porcentaje en peso en exceso**

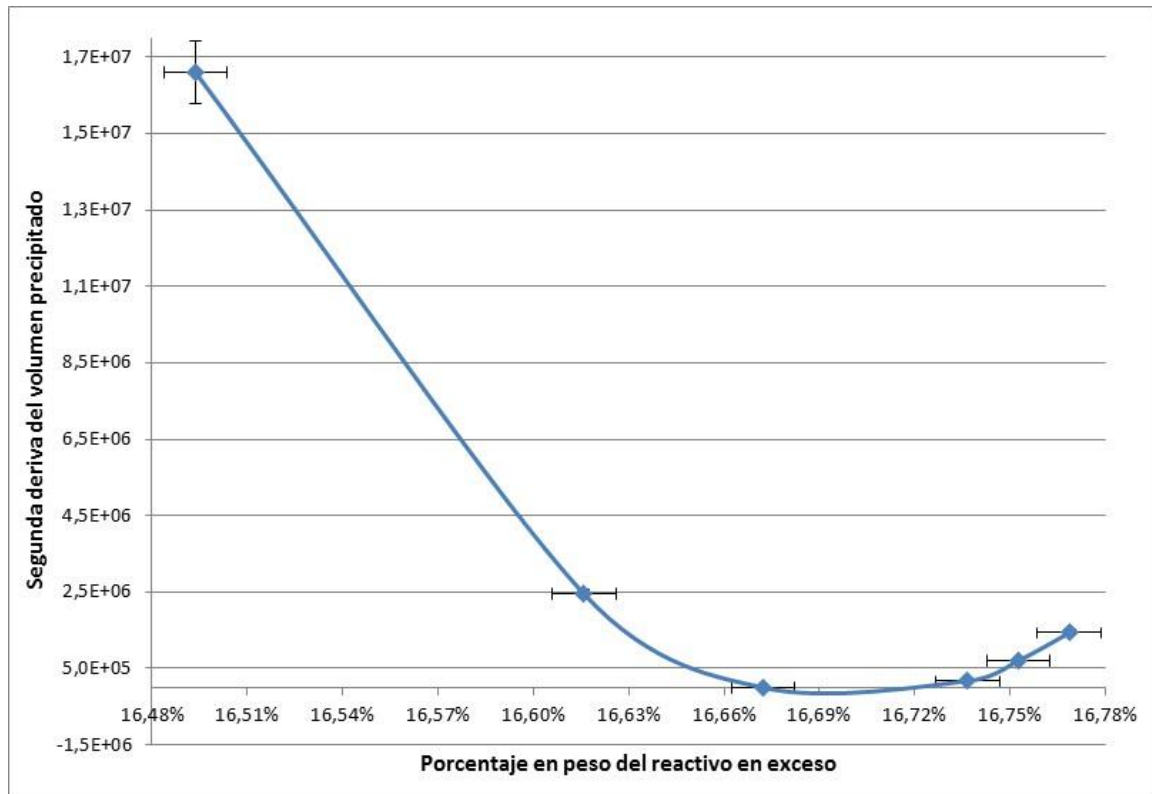
Modelo	R²	Δ% máx.	ΔV máx.	Intervalo de validez
$y = 318\,147\,738\,778,77x^4 - 212\,535\,477\,250,62x^3 + 53\,243\,184\,347,43x^2 - 5\,928\,063\,363,43x + 247\,509\,394,36$	1,00	0,01	0,01	(16,49, 16,78) %

Fuente: elaboración propia.

La relación molar óptima resultó ser mayor de 1,064 o su equivalente al 16,25 % en peso del reactivo en exceso; contrario a lo planteado en la hipótesis.

El cociente óptimo encontrado utilizando el método de la segunda derivada es: 16,67 % en peso del reactivo en exceso (1,092 en proporción molar), como se observa en la siguiente figura.

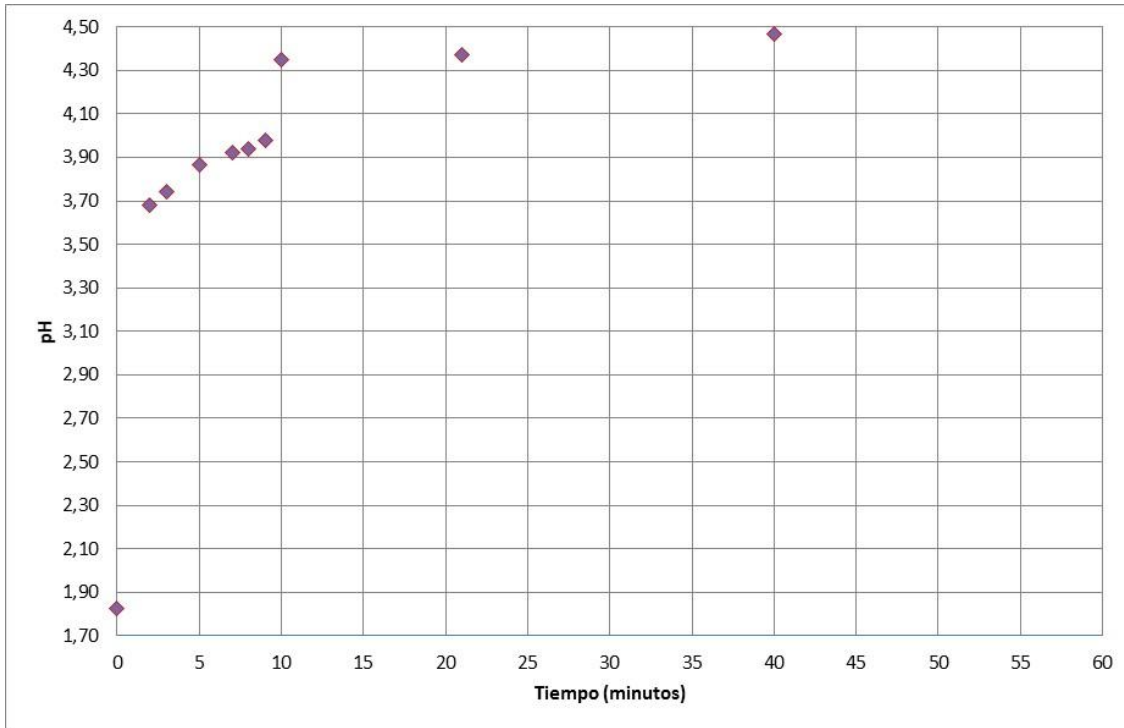
Figura 13. Diagrama de segunda derivada de volumen precipitado óptimo



Fuente: elaboración propia.

El efecto del aumento del pH durante la reacción, refleja el consumo del reactivo limitante y la conversión del mismo en el producto de interés, la sal aminada de glifosato.

Figura 14. Diagrama de la variación de pH en la reacción, utilizando 16,66 % en peso de MIPA (corrida 12)



Fuente: elaboración propia.

La dosificación dura 10 minutos, en los cuales el pH se incrementa de manera abrupta y en los 50 minutos restantes de agitación alcanza su valor final.

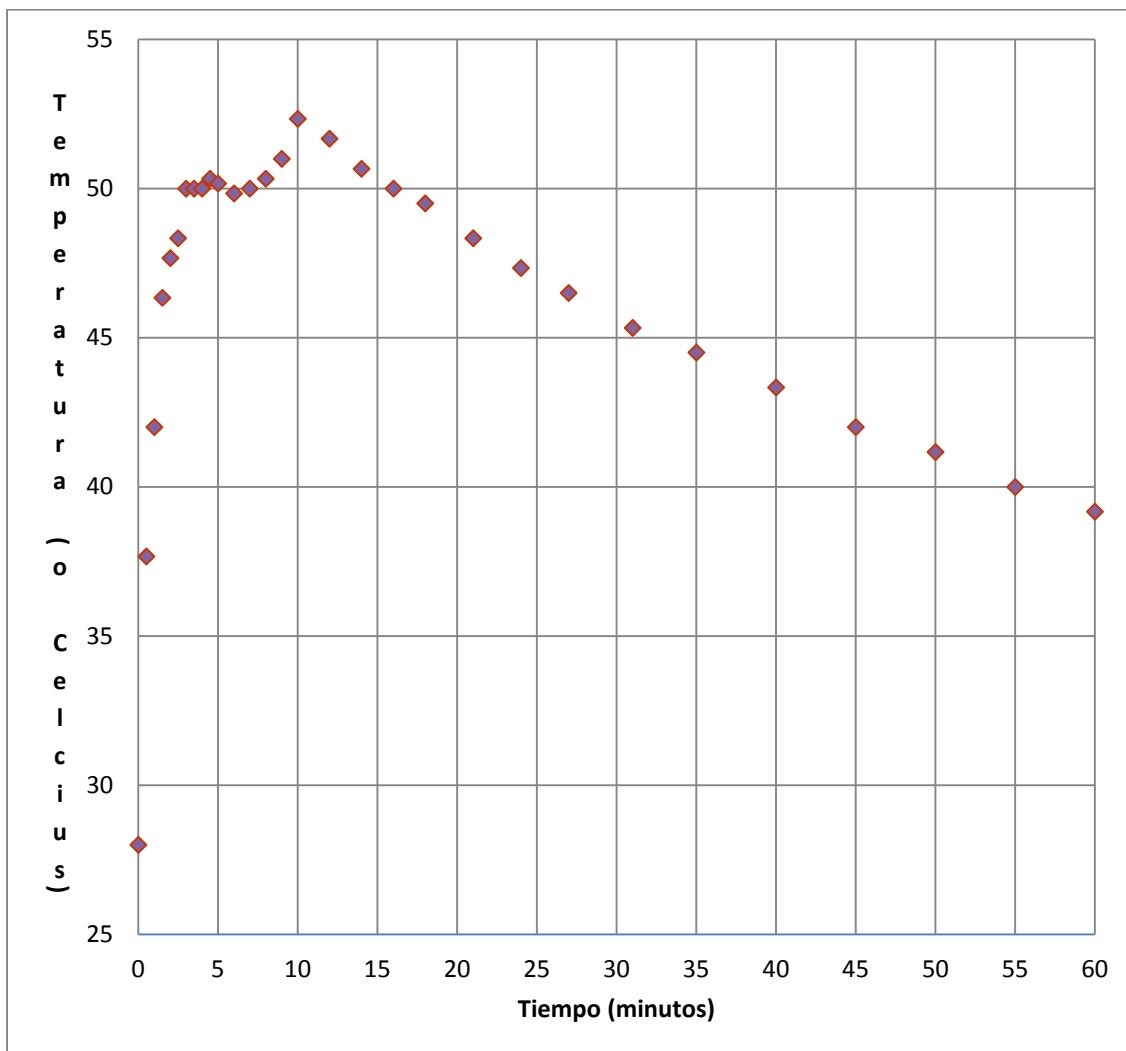
La temperatura es el parámetro de operación más sobresaliente y requiere vigilancia en el transcurso de la reacción.

Tabla XI. **Identificación de los parámetros influyentes en la reacción de aminación**

Tipo	Parámetro	Interacción
Variable 1	Temperatura	Aumenta a medida que se agrega la MIPA (el reactivo en exceso) en el reactor; se dosifica de manera controlada en 10 minutos, ya que la reacción es exotérmica.
Variable 2	Flujo másico de MIPA	Cada corrida posee un valor determinado en gramos de MIPA que se debe de agregar al reactor en un lapso establecido de tiempo. Para la corrida 12 fueron 194,09 g en 10 minutos, es decir, 19,41 g por minuto.
Variable 3	pH	Se incrementa conforme transcurre la reacción; la rapidez de la disminución de acidez es proporcional a la velocidad de la reacción.
Variable 4	Densidad	Se mide en el producto final con un picnómetro.
Variable 5	-r _A	La velocidad de reacción disminuye en el tiempo.
Punto óptimo	Rendimiento	Se determinó experimentalmente la proporción satisfactoria de que no supera el valor de precipitación máxima permisible.
Constante 1	Tiempo de reacción	Se determinó en 60 minutos de agitación, dentro de los cuales, en los primeros 10 minutos se vierte a flujo constante el reactivo en exceso.
Constante 2	Proporción	Es el cociente de la relación entre reactivo en exceso y reactivo limitante en base másica. Se encontró que su valor óptimo es el 16.66 % en peso de MIPA.
Constante 3	Masa	Se determina un valor fijo para cada corrida al pesar los 2 reactivos y el agua.

Fuente: elaboración propia.

Figura 15. Diagrama de temperatura en el tiempo (corrida 12)



Fuente: elaboración propia.

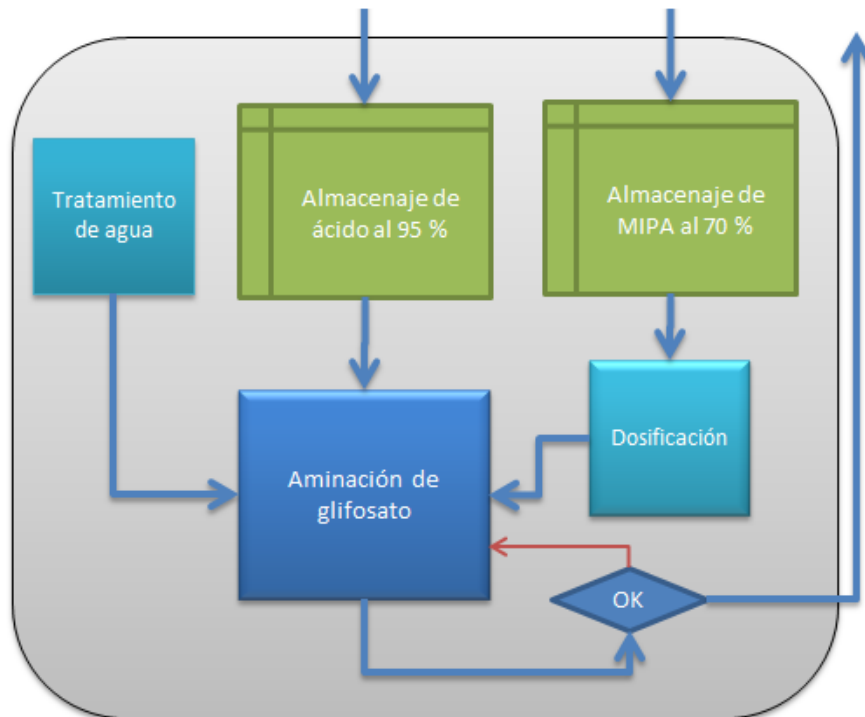
Se determinó el orden de la reacción en grado 2, utilizando el método integral, el cual se expresa como:

$$-r_a = \left[0.34 \left(\frac{L}{mol} \right)^2 / min \right] * C_A^2 * C_B$$

El calor de reacción se estimó experimentalmente en -118,6kJ/mol.

La instrumentación necesaria para una futura automatización requiere de la adquisición de medidores de flujo y aumentar la capacidad de enfriamiento; el siguiente es un esquema del proceso industrial:

Figura 16. **Diagrama de proceso de aminación industrial**



Fuente: Archivos empresa CTL.

El medidor de flujo de la MIPA, debe de soportar sustancias corrosivas, mientras que el otro es para medir agua de enfriamiento y mantener un balance entre el calor generado y retirado del reactor.

En el proceso actual se calculó que el agua aporta el 66 % de la capacidad de enfriamiento y el medio ambiente el 34 % restante.

Tabla XII. Tiempo del proceso en función de la capacidad de enfriamiento con agua

Fuljo de agua (L/min)	Tiempo del proceso	Ahorro en tiempo respecto de la configuración actual	Porcentaje de tiempo acortado	Aporte del agua al enfriamiento
0	8h y 50 min	-----	-----	0 %
40	3h	-----	-----	66 %
80	1h y 49 min	1h y 11 min	39 %	80 %
120	1h y 17 min	1h y 43 min	57 %	85 %

Fuente: elaboración propia.

En este nivel de automatización del proceso se busca el estado estable al balancear los flujos másicos y energéticos, pero el operador sigue siendo el cerebro que toma las decisiones.

Al implementar controles programables se requiere de un PLC (control lógico programable) el cual deberá tener información de las siguientes señales:

- Flujo másico del reactivo en exceso B
- Apertura de la válvula que controla el flujo de B
- Temperatura de salida del agua de enfriamiento
- Temperatura de entrada del agua de enfriamiento
- Flujo másico del agua de enfriamiento
- Apertura de la válvula del agua de enfriamiento
- Cantidad medida por la balanza del reactivo A y agua
- Tener capacidad de variar el flujo de agua, controlando que la bomba proporcione agua según las necesidades del proceso

5. INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS

El reactivo limitante es el glifosato ácido, el cual a temperatura ambiente y presión atmosférica es un sólido blanco. Comercialmente se maneja como un polvo fino, que como medida de seguridad al manipularlo se requiere de una mascarilla para evitar inhalarlo.

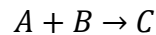
La particularidad de esta materia prima es que es insoluble en agua, a 20° C; su solubilidad es de 1,01 g en 100 mL, es decir, que en el reactor de trabajo solo se solubilizarán 10 g en un litro de agua.

Previo a las 12 corridas con sus 3 repeticiones respectivas (36 muestras en total), se realizaron 20 pruebas para encontrar una velocidad satisfactoria de flujo del reactivo en exceso, evaluando desde un minuto, la cual era en extremo violenta e insatisfactoria, hasta los 28 minutos, en donde dicha reacción era tan lenta, que apenas se lograba un incremento de temperatura útil para que se llevara a cabo. Finalmente, se fijó el tiempo de dosificación en 10 minutos.

A este punto se tenía como referencia el 16,25 % en peso del reactivo en exceso y la relación equimolar o teórica correspondiente al 15,26 % en peso del reactivo en exceso. Luego 3 puntos arriba espaciados en 0,25 % en porcentaje en peso de reactivo limitante, es decir, los puntos 16,50 %, 16,75 % y 17 %.

Como se observó que el valor objetivo era menor a 16,75 %, se comenzaron a hacer corridas en el punto medio de los datos conocidos, iterando de manera constante hasta obtener un valor aceptable.

La velocidad molar de consumo del reactivo limitante (A) es igual a la velocidad molar de generación del producto (C). Dado que la reacción de sustitución es la siguiente:



El aumento del pH sugiere la magnitud del consumo del reactivo limitante, como se observa en la figura 14.

Dado que la reacción es exotérmica, al llevarse a cabo, la temperatura se elevará y al disminuir la velocidad de la reacción hasta el punto de detenerse, la temperatura empezará disminuir de manera notable.

Al calcular el inverso de la concentración del reactivo A (limitante) en el tiempo y graficarlo, la tendencia es de una línea recta, lo que aproxima este comportamiento a una reacción de segundo grado.

El área superficial del reactor de 1 litro es de $1,058E-3 \text{ m}^2$ y la del reactor industrial es de $17,1 \text{ m}^2$. Obteniéndose una relación entre estas áreas de 16 068 veces a 1. Sin embargo, la relación de enfriamiento en el tanque metálico de 5 000 L respecto del reactor de vidrio de 1 L es de 144 veces, ya que a temperatura de operación, el reactor industrial transfiere 36 kW al aire, mientras que el reactor del laboratorio, 250 W.

Por estas razones expuestas, el reactor del laboratorio no necesita agua de enfriamiento, ya que con la convección natural del aire es suficiente.

CONCLUSIONES

1. El valor óptimo encontrado es 0,41 puntos porcentuales mayor al de referencia y 2,53 % veces superior en términos relativos, ya que la proporción en peso de referencia era 16,25 % y el valor experimental encontrado es 16,66 %. Lo mismo sucede con la proporción molar, siendo la experimental 2,53 % mayor que la de referencia, enunciada en la tabla VII.
2. Como se observa en la figura 14, la velocidad de reacción es mayor en los primeros 10 minutos que en los 50 restantes, ya que en este lapso se consume casi en su totalidad el reactivo limitante.
3. Como se observa en la figura 15, la temperatura en el reactor se incrementa de manera continua en los primeros 10 minutos de la reacción, que es cuando tiene lugar la dosificación del reactivo en exceso; en los minutos restantes se produce un enfriamiento conforme la reacción llega a su fin.
4. Se encontró que el orden de la reacción es de segundo grado, correlacionando satisfactoriamente con el método integral. Como se observa en la figura 10 y tabla IX.
5. La automatización se puede dividir en 2 partes: la primera requiere de 2 medidores de flujo y una bomba centrífuga, para aumentar la capacidad de enfriamiento y tener un estado estable cuantitativo, obteniéndose ahorros de tiempo de reacción.

6. En la segunda parte de automatización, utilizando controles programables, se requiere de equipos más sofisticados para lograr la autonomía del proceso. Se necesita de un PLC que tenga señales de los 2 flujos másicos de interés, control de las 2 válvulas de estos flujos, 2 termómetros del agua de enfriamiento, y comunicación con la balanza y la bomba centrífuga.

RECOMENDACIONES

1. En función de obtener datos más cercanos a la dinámica industrial, se debe experimentar con reactores de mayor volumen a escala laboratorio.
2. Para conocer con precisión el flujo másico del reactivo en exceso, es necesario un medidor de flujo que resista el ataque corrosivo de una base fuerte.
3. Al enfriar el reactor con agua, es necesario conocer su caudal con un medidor de flujo, ya que la razón de enfriamiento es función del caudal que se trabaje.
4. La adquisición de una bomba centrífuga dedicada a incrementar el caudal del agua de enfriamiento del reactor, reducirá el tiempo en el que se lleva a cabo el proceso.

BIBLIOGRAFÍA

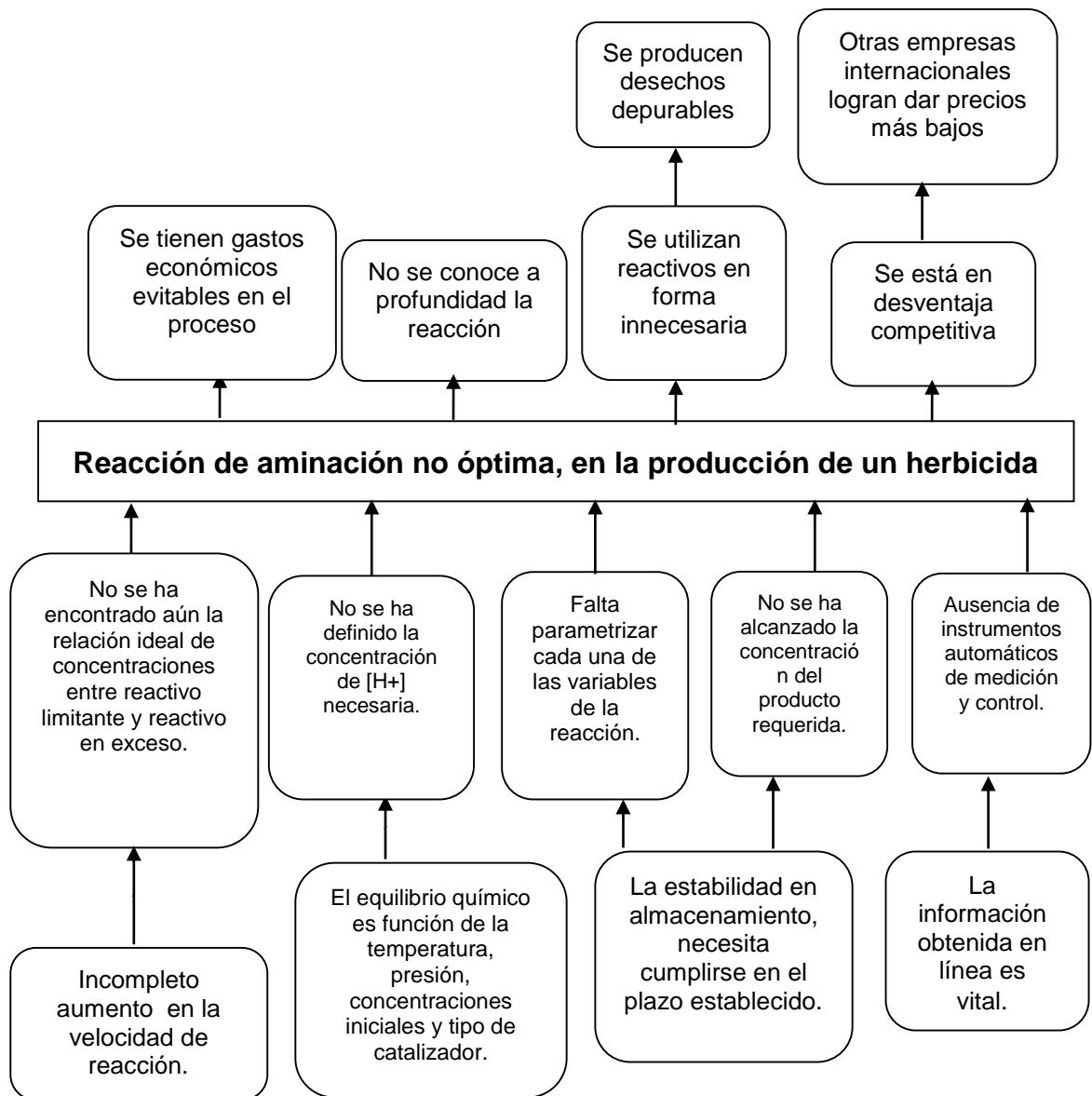
1. Collaborative International Pesticides Analytical Council. *List of descriptions for CIPAC's F. MT Methods*. [en línea]. <http://www.astm.org/COMMIT/E35_MTMethodsOverview.pdf>. [Consulta: 19 de noviembre de 2011].
2. *Cómo presentar un trabajo académico*. [en línea]. http://biblioteca.upc.es/fullsaccs/fulls/Serie5_5_Castella.pdf, [Consulta: 29 de noviembre de 2011].
3. FAO (Food and Agriculture Organization). *Normas para especificaciones de formulaciones líquidas de plaguicidas, Inciso 7.1.5.1 estabilidad A 0 °C (MT 39.3)*. [en línea]. <<http://www.fao.org/DOCREP/006/Y4353S/y4353s0k.htm>>. [Consulta: 18 de noviembre de 2011].
4. _____. *Specifications and evaluations for plant protection products*. [en _____ línea]. <<http://www.fao.org/ag/AGP/AGPP/Pesticid/Specs/docs/Pdf/new/glypho01.pdf>>. [Consulta: 08 de agosto de 2011].
5. FOGLER, H. Scott. *Elementos de ingeniería de las reacciones químicas*. 4a. ed. México: Pearson Prentice Hall, 2008. 1120 p. ISBN 13: 978-970-26-1198-1.

6. *Glyphosate factsheet.* [en línea].
<[http://www.mindfully.org/Pesticide/Roundup-Glyphosate Factsheet-Cox.htm](http://www.mindfully.org/Pesticide/Roundup-Glyphosate-Factsheet-Cox.htm)>. [Consulta: 13 de noviembre 2011].
7. *Glyphosate use.* [en línea].
<<http://en.wikipedia.org/wiki/Glyphosate#Use>>. [Consulta: 15 de noviembre de 2011].
8. *Guidelines for the generation of storage stability data of agricultural chemical products, cold stability testing* [en línea].
<http://es.scribd.com/doc/53529749/Stability-Guidelines-Ag>, [Fecha de consulta: 19 noviembre 2011].
9. *Isopropylamine.* [en línea]. <<http://en.wikipedia.org/wiki/Isopropylamine>>
[Consulta: 16 de noviembre de 2011]
10. KOTZ, John C. *Química y reactividad química.* 5a. ed. México: Thomson Learning, 2003. 997 p. ISBN: 970-686-307-9
11. LAIDLER, Keith J. *Fisicoquímica.* México: Compañía Editorial Continental, 1997. 987 p. ISBN: 968-26-1309-4
12. LEVINE, Ira N. *Fisicoquímica.* 5a. ed. España: McGraw-Hill, 2004. 1194 p. Vol 2. ISBN: 84-481-3787-6

13. *Manual on the development and use of FAO specifications for plant protection, Storage stability 3.6.1.* [en línea]. <http://books.google.com.gt/books?id=g3K57k-iOv0C&pg=PA32&lpg=PA32&dq=mt+39.3+prueba+fao&source=bl&ots=FDX7t8HfcM&sig=Qf1Vz8FEtV-9tC0u9PwoeUImRQ&hl=es&ei=J5_ETvqBHMzptgeV3sHNCA&sa=X&oi=book_result&ct=result&resnum=5&ved=0CD8Q6AEwBA#v=onepage&q&f=false>. [Consulta: 20 de noviembre de 2011].
14. *MT 39 stability of liquid formulations at 0°C.* [en línea]. <http://www.cipac.org/Handbooks/handbook_f.htm>. [Consulta: 21 de agosto de 2011].
15. *PAN (Pesticide Action Network) . Pesticides Database - Chemicals.* [en línea]. <http://www.pesticideinfo.org/Detail_Chemical.jsp?Rec_Id=PC33139>. [Consulta: 15 de noviembre de 2011].

APÉNDICES

Apéndice 1. Árbol de problemas

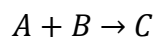


Fuente: elaboración propia.

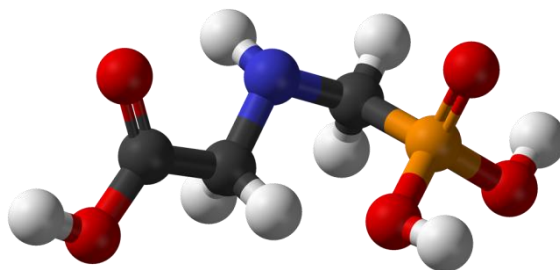
ANEXOS

Anexo 1. Descripción de la reacción

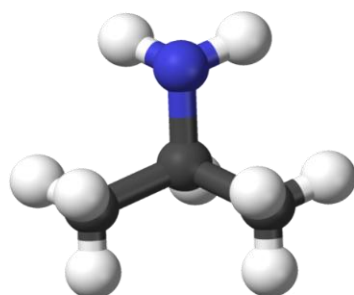
La reacción de aminación a analizar se trata de una reacción de síntesis o de combinación; esta sucede cuando 2 elementos o compuestos químicos reaccionan para generar un solo producto. Esta reacción libera calor al llevarse a cabo, por lo que se le identifica como exotérmica; en esta se hace necesario controlar la temperatura para evitar que exceda los 50° C. De manera simplificada se puede ejemplificar así:



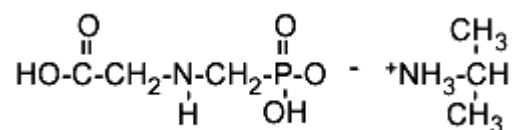
El reactivo denominado A es el limitante y corresponde al glifosato ácido o bien conocido como n-fosfonometilglicina por su nomenclatura IUPAC, con CAS 1071-83-6 y fórmula condensada C₃H₈NO₅P. Su estructura es la siguiente:



El reactivo B es el que se variará en su proporción molar, utilizando 18 muestras diferentes en el experimento y corresponde a la monoisopropilamina (MIPA), que en nomenclatura IUPAC se le conoce como propan-2-amina. Con CAS 75-31-0 y fórmula condensada C₃H₉N. Teniendo la siguiente estructura molecular:



El único producto de esta reacción denominado como especie C, es la sal aminada de glifosato, con CAS 38641-94-0 y estructura:



Fuente: http://www.pesticideinfo.org/Detail_Chemical.jsp?Rec_Id=PC33139

Consulta: noviembre de 2011.

Anexo 2. Ampliación de métodos

En la publicación de la Food and agriculture organization of the United Nations, FAO, para 2000/2001, se describen las concentraciones de glifosato soluble; en el primer inciso del numeral 5, se da información respecto de la estabilidad de almacenamiento como: estabilidad a 0° C (MT 39.3). Después de almacenarse a 0 +/- 2° C por 7 días, el volumen de sólido y/o líquido que se separe como otra fase, no debe ser mayor de 0.3 mL.

A continuación se presenta el fragmento en el original. Correspondiente a la tercera fuente bibliográfica:

.5 STORAGE STABILITY

.5.1 Stability at 0°C (MT 39.3)

After storage at $0 \pm 2^{\circ}\text{C}$ for 7 days, the volume of solid and/or liquid which separates shall be not more than 0.3 ml.

.5.2 Stability at elevated temperature (MT 46.3)

After storage at $54 \pm 2^{\circ}\text{C}$ for 14 days, the average determined glyphosate content must not be lower than 95 % relative to the determined content found before storage and the product shall continue to comply with .3.3.1, 3.3.2 and .4.1.

- Note 1** An additional identity test is available from the Plant Protection Officer, FAO Plant Production and Protection Division or [click here to download](#).
- Note 2** Where the buyer requires both g/kg and g/l at 20°C then, in case of dispute, the analytical results shall be calculated as g/kg.
- Note 3** Method available from the Plant Protection Officer, Plant Production and Protection Division, or download [Formaldehyde](#) and [N-Nitrosoglyphosate](#).
- Note 4** In the case of isopropylamine salt containing formulations and depending on the climatical conditions the pH of the formulation has to be taken into account because the equilibrium glyphosate acid - glyphosate monoisopropylamine salt - diisopropylamine salt and properties of the formulants added will determine the stability towards crystallisation of glyphosate acid
- Note 5** Unless another temperature is specified.

Continuación del anexo 2.

Medición con cromatografía líquida:

7.7.11A

AOAC Official Method 983.10 Glyphosate (Technical) and Pesticide Formulations

Liquid Chromatographic Method
First Action 1983
Final Action 1984
Revised First Action 1997

A. Principle

Test portion is dissolved in phosphate buffer mobile phase and injected directly into ion-exchange chromatographic system using fixed volume loop. Peak area response as measured by UV detector is quantitated by external standard technique.

B. Apparatus and Reagents

(a) *Liquid chromatograph*.—Generating over 1000 psi and measuring *A* at 195 nm.

(b) *Loop injector*.—Rheodyne Model 7125 syringe loading, or equivalent.

(c) *Strip chart recorder*.—Houston Instrument 10 mV full scale (Industrial Scientific, Inc., PO Box 60002, Houston, TX 77060, USA), or equivalent.

(d) *Electronic integrator*.—Handling detector output.

(e) *Chromatographic column*.—25 cm × 4.6 mm id, ¼ in. (6.35 mm) od, strong anion exchange, e.g., Partisil 10 SAX (available from Whatman, Inc., 9 Bridewell Pl, Clifton, NJ 07014, USA).

(f) *Methanol*.—LC grade (available from Burdick & Jackson Laboratories, Inc.).

(g) *Water*.—LC grade (available from Burdick & Jackson Laboratories, Inc.). Use throughout.

(h) *Potassium dihydrogen phosphate*.—Primary standard grade (available from Fisher Scientific Co.).

(i) *Phosphoric acid*.—85%, reagent grade (available from Fisher Scientific Co.).

(j) *Glyphosate standard*.—Monsanto Agricultural Products Co. (PO Box 174, Luling, LA 70070, USA).

(k) *Mobile phase*.—Dissolve 0.8437 g KH₂PO₄ in 960 mL H₂O. Add 40 mL MeOH and mix well. Using pH meter standardized at

pH 2.0, adjust pH to 1.9 with 85% H₃PO₄. Filter and degas before use.

C. Preparation of Standard

Accurately weigh ca 400 ± 10 mg glyphosate standard (dried 2 h at 105°C) into 100 mL volumetric flask. Dilute to volume with mobile phase and stir to dissolve (30 min may be required to dissolve standard). Solution is stable ≥1 week.

D. Preparation of Test Solution

Accurately weigh test portion containing ca 400 mg glyphosate into 100 mL volumetric flask containing ca 50 mL mobile phase. Dilute to volume with mobile phase and mix well.

E. Determination

Adjust operating parameters so that glyphosate elutes at 2.5–4.0 min. Maintain all parameters consistent throughout standard and test solution analysis. Typical values are as follows: flow rate, 2.3 mL/min; pressure, ca 1200 psi; chart speed, 0.5 cm/min; *A* range, 0.2 AUFS; column temperature, ambient; injector volume, 50 µL.

Let mobile phase flow through system until steady baseline is obtained; 1 h may be required for new column. When new columns are installed or instrument has not been used for 24 h, make at least 6 rapid injections of standard solution; then inject standard solution until peak areas for successive injections agree ±1%. Then inject test solution until peak areas for successive injections are ±1%. Let all components from test solutions elute (ca 10–12 min) before making next injection.

F. Calculations

Average peak areas from 2 successive injections that agreed ±1% from both standard and test solutions.

$$\text{Glyphosate, \%} = (R/R') \times (W'/W) \times P$$

where *R* = average peak area of test solution; *R'* = average peak area of standard solution; *W* = mg test portion; *W'* = mg standard; and *P* = % purity of standard. To convert percent glyphosate to isopropylamine salt, multiply by 1.3496.

Reference: *JAOC* 66, 1214(1983).

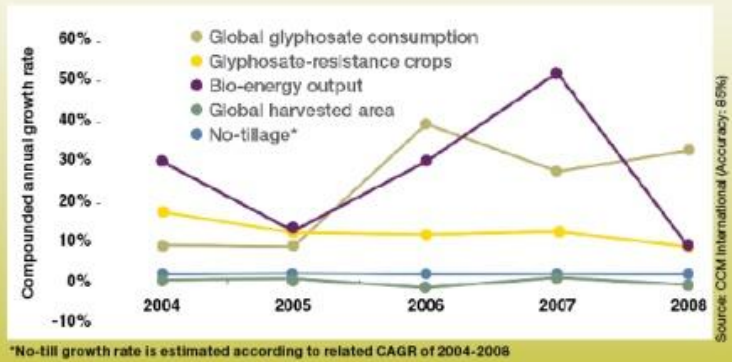
CAS-1071-83-6 (glyphosate)

Fuente: http://www.fao.org/fileadmin/templates/agphome/documents/Pests_Pesticides/Spes/glypho01.pdf. Consulta: 18 de noviembre de 2011.

Anexo 3. Producción de glifosato

Factors influencing glyphosate development

Glyphosate consumption is driven by the planting area of glyphosate-resistant crops, non-tillage planting technology and global harvested area. The output of bio-energy also has a strong corollary to glyphosate use.



Fuente: <http://www.farmchemicalsinternational.com/uncategorized/glyphosate-there-is-no-substitute/>. Consulta: 18 de noviembre de 2011.

