

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA



BREA DESPROPORCIONADA

CARLOS DIAZ GONZALEZ

INGENIERO QUIMICO

MEXICO, D. F.

M-19101

1980



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO ORIGINALMENTE:

Presidente:	Julio Terán Zavaleta
Vocal:	Antonio Reyes Chumacero
Secretario:	Fernando Iturbe Hermann
1er. suplente:	Rolando A. Barrón Ruiz
2o. suplente:	Margarita González Terán

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

REICHHOLD QUIMICA DE MEXICO, S.A.

SUSTENTANTE:

CARLOS DIAZ GONZALEZ



A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Carlos Diaz Gonzalez', is written over a horizontal line. The signature is cursive and somewhat stylized.

ASESOR DEL TEMA:

QUIM. JULIO TERAN ZAVALETA



A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Julio Teran Zavaleta', is written over a horizontal line. The signature is cursive and somewhat stylized.

A MIS PADRES:

Con el mayor de mis afectos.

A MI ESPOSA E HIJA

Con profundo amor.

A MIS HERMANOS

Con gratitud y cariño.

Al Prof. Julio Teran Z.

Por sus consejos y dirección.

A mis maestros, amigos y compañeros

Con reconocimiento y agradecimiento.

Al Ing. Rogelio Galvez C.

Por su desinteresada ayuda.

I N D I C E

OBJETIVO.	i
INTRODUCCION.	ii
I. OBTENCION	
I.1 Extracción con solventes de la madera de pino....	1
I.2 Incisión del árbol vivo,.....	3
I.3 Destilación fraccionada del aceite de resina.....	4
II. GRADOS	
III. COMPOSICION	
III.1 Breas de goma y madera,.....	12
1.a) Fracción no resinosa,.....	12
1.b) Fracción resinosa ácida.....	13
b.1) Clasificación	14
b.2) Reacciones,.....	19
b.3) Determinación,.....	19
1.c) Fracción neutra.....	22
III.2 Aceite de resina.....	23
IV. REACCIONES EN EL DOBLE ENLACE	
IV.1 Isomerización.....	26
IV.2 Oxidación,.....	32
IV.3 Hidrogenación,.....	35

IV.4	Polimerización	36
IV.5	Desproporcionamiento	39
V. REACCIONES EN EL GRUPO CARBOXILO		
V.1	Formación de sales.....	47
V.2	Esterificación.....	48
V.3	Hidrogenólisis.....	49
V.4	Amonólisis.....	51
V.5	Descarboxilación.....	52
VI. BREA DESPROPORCIONADA		
VI.1	Equipo.....	57
VI.2	Materias primas.....	57
2.a)	Yodo.....	57
2.b)	Brea.....	58
VI.3	Procedimientos.....	59
VI.4	Métodos de análisis.....	72
VI.5	Resultados.....	72
VII. EVALUACION DE RESULTADOS		
VII.1	Hule sintético.....	75
1.a)	Polímeros en emulsión.....	76
1.b)	Polímeros en solución.....	78
VII.2	Emulsificante.....	79

VII.3 Método analítico típico de la actividad de polimerización	79
3.a) Fórmula general	80
3.b) Soluciones empleadas	81
3.c) Procedimiento de carga	82
3.d) Determinación de la actividad	83
3.e) Resultados	84

VIII. DISEÑO DE EQUIPO

VIII.1 Criterio de selección de materiales de construcción	87
VIII.2 Descripción de equipo, accesorios y servicios auxiliares	88
2.a) Reactor	88
2.b) Sistema de calentamiento	91
VIII.3 Cálculo del reactor	92
3.a) Capacidad	92
3.b) Dimensiones	93
3.c) Espesor del envolvente	95
3.d) Superficie sujeta a presión	97
3.e) Presión interna máxima de trabajo	98
VIII.4 Cálculo de la camisa de calentamiento	99
4.a) Dimensiones	99
4.b) Superficie sujeta a presión	102
4.c) Presión interna máxima de trabajo	103

CONCLUSIONES	110
BIBLIOGRAFIA	112

O B J E T I V O

OBJETIVO.

Debido a que la brea natural, en una gran variedad de compuestos presenta el grave inconveniente de acelerar el envejecimiento de los productos en que se incorpora, por la susceptibilidad a oxidarse de los ácidos resínicos insaturados que la componen. No es recomendable su uso en gran número de aplicaciones.

Por lo tanto se persigue el desarrollo de un sistema de hidrodeshidrogenación (desproporción), que pueda llevarse a cabo con un costo mínimo por industrias dedicadas al ramo, elevando a su vez la calidad del producto.

Además, las experiencias fueron diseñadas para ser empleada como emulsificante en la industria hulera.

I N T R O D U C C I O N

INTRODUCCION

La brea es un compuesto natural que recibe el nombre de brea de goma, brea de pino, brea de madera, colofonia y comunmente brea.

La fuente principal es el componente resinoso (oleoresina) de dos especies de pino, el *Pinus Palustris* (de hoja larga) y *Pinus Elliottii* (de corte). Aunque la resina esta presente en una pequeña cantidad en la madera, es la base de las extensas industrias de artículos navales en México y otros paises.

El pino de corte forma madera de corazón (duramen) más lentamente que el de hoja larga, sin embargo, su rápido crecimiento y alto rendimiento hacen del pino de corte la especie más importante.

CAPITULO I

OBTENCION.

I

OBTENCION.

Son tres los métodos de obtención más importantes de los cuales derivan tres tipos de brea,

I.1 Extracción con solventes de la madera de pino (brea de madera).

Los tocones son arrancados con tractores y arranca - tocones de formas modificadas,

Los tocones son triturados y desmenuzados hasta obtener as tillas apropiadas para el proceso de extracción, la brea se extrae del duramen - corazón de madera - rico en resina.

La extracción consta de los siguientes pasos:

- 1.a) Arrastre de los aceites con vapor.
- 1.b) Eliminación de la humedad en exceso.
- 1.c) Extracción de la resina con solvente.
- 1.d) Arrastre con vapor del solvente residual en las astillas.

El mejor método es extraer los productos líquidos y resinosos por presión.

Para mejores resultados la resina es extraída por un solvente inmiscible con agua, es importante reducir al mínimo el contenido de humedad de las astillas. Además, del tamaño de las astillas y de su contenido de agua, son también factores importantes el tiempo de contacto, la calidad del solvente, la temperatura y la presión.

La elección del solvente depende del tipo de extracción. Se usan normalmente los alifáticos para extraer sustancias terpénicas y breá. Y solventes aromáticos para extraer una substancia resinosa insoluble en disolventes alifáticos, llamado "Vinsol" que se usa mucho en la industria.

Otro método es un extracción líquido a líquido en que se usa un hidrocarburo alifático como disolvente de la breá y el furfural¹⁹ como disolvente de los componentes de color

fuerte. Al variar las proporciones de solventes se obtienen colores claros similares a la brea de goma.

Un análisis típico del Pinus Palustris es¹³ :

	%
Brea	19.0
Aguarras	4.0
Resina insoluble en gasolina	4.0
Agua	23.0
Celulosa y Lignina	<u>50.0</u>
	100.0

I.2 Incisión del árbol vivo (brea de goma).

La brea obtenida por incisión fué en un tiempo la única fuente industrial. Se requería herir (por escarificación) el árbol y recoger el exudado. Las incisiones se hacían en forma de "V" y durante la época de formación de la trementina. Si se continúan haciendo cortes en otras estaciones se producen las familiares "caras de gato" del árbol sangrado.

La oleorresina recogida formada principalmente por brea y esencia de trementina es diluida con más trementina-aguarras- se deja reposar hasta que sedimente, se filtra y se destila hasta obtener la brea.

El color de la brea depende de la época de sangrado, del cuidado que se ponga al recoger la oleorresina y el tratarla.

Actualmente se concentra el destilador en un punto estratégico de la zona de recolección. Y se han mejorado las técnicas de estimulación, como el uso del ácido sulfúrico. Se probó con un hongo del género fusarium dando resultados interesantes, pero al parecer sin importancia industrial.

I.3 Destilación fraccionada del aceite de resina (brea de tall-oil).

Es el subproducto más importante de las industrias de pulpa de papel.

En la fabricación, en la etapa de digestión de pulpa Kraft y pulpa blanqueada por método alcalino, la resina se solubiliza por el líquido gastado (conocido como licor negro) caliente, del cual flota al enfriar y acidular, separándose como aceite de resina.

En el proceso al sulfito, la sustancia resinosa queda en suspensión en la pasta y es un problema serio, pues se aglomera en diversas partes de la máquina de papel y da un producto de mala calidad, especialmente cuando se usa madara verde.

El aceite de resina contiene 90% aproximadamente de materia ácida que es esencialmente de partes iguales de ácidos grasos y ácidos resínicos. En procesos alcalinos de obtención de pulpa de madera, los ácidos se disuelven en el líquido, flotan y se obtienen por despumado del líquido. Esta espuma jabonosa se trata con ácido mineral para obtener el aceite de resina con un rendimiento de 3.5 - 4.5% en base a la pulpa. Actualmente se obtienen 20 veces más de la cantidad de aceite.

La dificultad principal es su separación, ya que falta equipo adecuado en muchas fábricas de papel y la refinación necesaria obstaculiza la explotación industrial del aceite de resina.

Se puede aprovechar mejor el aceite de resina si se separa en sus dos fracciones principales; Los ácidos resínicos y los ácidos grasos. Existen muchas publicaciones de procesos para separar las dos fracciones, algunos de ellos son los siguientes:

3.a) Destilación fraccionada del aceite crudo a presión reducida para obtener fracciones de ácidos resínicos y grasos, teniendo un 3% máximo de contenido uno del otro ya separados.

La brea obtenida por este método compite con la brea

de goma y madera.³⁴

- 3.b) Esterificación fraccionada de los ácidos grasos con alcoholes polivalentes, seguida de la destilación de los ácidos resínicos,
- 3.c) Esterificación total del aceite seguida de la saponificación fraccionada de los esteres de ácidos grasos, seguida de la extracción.
- 3.d) Precipitación fraccionada de los ácidos resínicos de la solución acetónica del aceite, seguida de descomposición de las sales de estos ácidos con un aceite mineral.

CAPITULO II

GRADOS

II

GRADOS

No es confiable disolver una cantidad especificada de brea en un solvente y usar esta solución como una norma del grado de brea, debido a que la relación no es constante entre el color del sólido original y el color de la brea después de disolver. Consecuentemente el color de la solución no es un criterio de el color de la resina, aunque algunas veces es tomado como referencia este método.

Por lo cual se establecieron las normas oficiales basadas en el trabajo de Brice⁸ y se prepararon cubos de ensambles de láminas de vidrio coloreados, cementados juntos, emitidos en préstamo por el Departamento de Agricultura de los Estados Unidos, o las similares combinaciones de vidrios Lovibond que han sido certificados por el Departamento para ser usadas como patrones.

Estos vidrios permiten la mejor prueba de comparación espectral con brea, gran transmisión luminosa y un espaciamiento de colores más regular en la escala cromática.

Los grados y patrones son designados como sigue: XC, XB, XA, X, WW, WG, N, U, K, I, H, G, F, E, D y un grado especial FF usado en breas de madera oscura.

Los patrones proporcionados por el Departamento de Agricultura consisten de combinaciones de láminas cortadas, pulidas y limadas a un espesor específico (22.2 mm) de vidrios coloreados de Corning y Jena. Los datos de transmisión espectral para los patrones enmarcados comprende el Master Set N°. 200, para luz a diferentes longitudes de ondas²⁹, y que se muestran en la tabla 1. Las especificaciones de los patrones son basados en el sistema de Coordenadas CIE 1931, para un observador normal usando el patrón de iluminación C, presentados en la tabla 2. Las especificaciones colorimétricas para los patrones de brea, cubos maestros XA, XB y XC, se muestran en la tabla 3.

TABLA I Factores de Transmisión Espectral para Patrones de Brea de Estados Unidos (Conjunto Maestro No. 200).

$\lambda =$ Long de onda	X	WW	WG	N	M	K	I	H	G	F	E	D
400	0.005	0.001										
410	0.006	0.0022	0.0008									
420	0.0092	0.0037	0.0015									
430	0.0152	0.0064	0.0026	0.0008								
440	0.0311	0.0139	0.0059	0.0020	0.0005							
450	0.0595	0.0284	0.0131	0.0048	0.0013	0.0002						
460	0.106	0.0549	0.0280	0.0114	0.0035	0.0007						
470	0.166	0.0926	0.0512	0.0232	0.0083	0.0020	0.0003					
480	0.234	0.143	0.0863	0.0437	0.0181	0.0053	0.0009					
490	0.305	0.199	0.1305	0.0734	0.0346	0.0119	0.0027	0.0003				
500	0.373	0.260	0.181	0.1114	0.0589	0.0239	0.0074	0.0011	0.0001			
510	0.440	0.324	0.237	0.1587	0.0932	0.0434	0.0159	0.0033	0.0006			
520	0.502	0.387	0.299	0.213	0.1372	0.0730	0.0316	0.0089	0.0020			
530	0.556	0.450	0.363	0.273	0.190	0.1130	0.0566	0.0200	0.0060			
540	0.604	0.506	0.422	0.333	0.246	0.158	0.0896	0.0373	0.0136			
550	0.643	0.555	0.477	0.394	0.302	0.210	0.1320	0.0635	0.0275	0.0004		
560	0.673	0.595	0.526	0.447	0.358	0.264	0.178	0.0972	0.0482	0.0099	0.0006	
570	0.698	0.628	0.567	0.495	0.411	0.316	0.227	0.1357	0.0760	0.0417	0.0034	
580	0.713	0.651	0.597	0.533	0.454	0.363	0.272	0.174	0.1070	0.0655	0.0149	0.00015
590	0.724	0.668	0.620	0.562	0.489	0.400	0.312	0.210	0.1414	0.0840	0.0260	0.0015
600	0.730	0.678	0.635	0.582	0.514	0.430	0.345	0.242	0.174	0.1015	0.0354	0.0046
610	0.729	0.683	0.642	0.594	0.530	0.449	0.368	0.265	0.200	0.1190	0.0450	0.0078
620	0.727	0.684	0.645	0.600	0.540	0.462	0.384	0.281	0.219	0.1358	0.0549	0.0109
630	0.724	0.682	0.646	0.603	0.545	0.469	0.393	0.292	0.233	0.152	0.0652	0.0142
640	0.722	0.682	0.647	0.606	0.550	0.475	0.401	0.302	0.244	0.167	0.0750	0.0177
650	0.723	0.683	0.650	0.610	0.555	0.482	0.408	0.309	0.253	0.181	0.0854	0.0216
660	0.724	0.684	0.652	0.612	0.558	0.485	0.413	0.314	0.259	0.197	0.0969	0.0266
670	0.729	0.688	0.658	0.618	0.564	0.494	0.419	0.322	0.266	0.214	0.1099	0.0322
680	0.738	0.698	0.667	0.628	0.573	0.504	0.428	0.331	0.270	0.234	0.1236	0.0389
690	0.738	0.699	0.668	0.629	0.574	0.505	0.429	0.331	0.270	0.253	0.139	0.0472
700	0.741	0.704	0.673	0.633	0.577	0.509	0.431	0.334	0.269	0.273	0.155	0.0568
710	0.749	0.710	0.678	0.639	0.584	0.515	0.435	0.336	0.267	0.294	0.173	0.0683
720	0.756	0.717	0.685	0.644	0.588	0.518	0.436	0.336	0.264	0.316	0.191	0.0821
730	0.763	0.723	0.691	0.648	0.590	0.519	0.435	0.335	0.258	0.340	0.212	0.0990
740	0.769	0.727	0.694	0.650	0.591	0.519	0.433	0.330	0.250	0.365	0.235	0.117
750	0.773	0.731	0.696	0.651	0.590	0.516	0.428	0.324	0.240	0.390	0.258	0.139
760	0.778	0.734	0.698	0.651	0.587	0.512	0.421	0.317	0.229	0.416	0.283	0.162

TABLA 2 Especificaciones colorimétricas para Patrones de Brea de Estados Unidos (Conjunto maestro No. 200)¹

GRADO	X	Y	T	λ	P
X	0.4339	0.4663	0.609	575.0	0.755
WW	0.4579	0.4732	0.531	576.8	0.851
WG	0.4785	0.4741	0.466	578.5	0.905
N	0.5001	0.4704	0.396	580.5	0.944
M	0.5212	0.4619	0.322	582.8	0.969
K	0.5430	0.4483	0.245	585.5	0.985
I	0.5649	0.4310	0.178	588.7	0.993
H	0.5879	0.4102	0.1114	592.4	0.997
G	0.6116	0.3874	0.0723	596.8	0.999
F	0.6364	0.3632	0.0398	602.1	1.000
E	0.6640	0.3358	0.0131	609.4	1.000
D	0.6943	0.3057	0.0021	621.4	1.000

1.- X y Y : Coordenadas Trilineales CIE.

T : Factor de Transmisión luminosa.

λ : Longitud de onda predominante, en nanometros.

P : Pureza colorimétrica.

TABLA 3 Especificaciones Colorimétricas para Pa-
trones de Brea de Estados Unidos. (Cu-
bos Maestros XA, XB, y XC)¹

GRADO	X	Y	T
XA	0.4048	0.4443	0.708
XB	0.3724	0.4117	0.788
XC	0.3406	0.3696	0.848

1.- X y Y : Coordenadas Trilineales CIE.

T : Factor de Transmisión luminosa.

CAPITULO III

COMPOSICION

III

COMPOSICION

III.1 Breas de goma y madera

1.a) Fracción no resinosa

a.1) Hidrocarburos terpenicos:

1.1) Monociclicos; dipenteno, terpineno, terpino
leno p-metano y cimeno.

1.2) Biciclicos; α pineno - el componente princi
pal del aguarras.

a.2) Otros componentes.

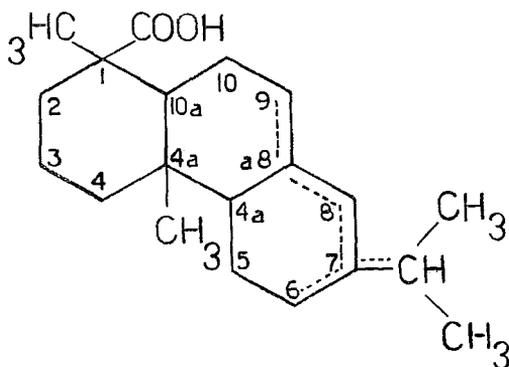
Terpenos oxigenados, aceite volátil de pino (mez
cla de terpinol), terpina, borneol y alcohol fen
quílico.

Las breas de goma y madera contienen aproximadamente el 90% de ácidos resínicos y el 10% de materia no ácida.

1.b) Fracción resinosa ácida.

Los ácidos resínicos son ácidos monocarboxílicos del alquil hidrofenantrenos.

Los ácidos con dobles ligaduras tienen la fórmula general $C_{19}H_{29}COOH$ y los ácidos del tipo abiético tienen la fórmula general que se muestra en la fig. N°.1, en donde las líneas punteadas representan las diferentes posiciones de los dobles enlaces.



ACIDO DEL TIPO ABIETICO (fig. N°. 1)

El grupo carboxílico está unido a un átomo de carbono cuaternario y se halla rodeado por otros grupos que muestran un gran impedimento estérico. Por ello son difíciles las reacciones del grupo carboxilo.

No se han determinado las constantes de disociación de los ácidos resínicos por su falta de solubilidad en agua.

Las indicaciones en cuanto a su fuerza como ácidos son:

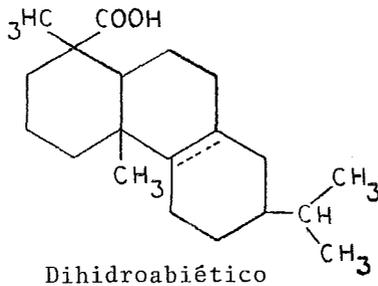
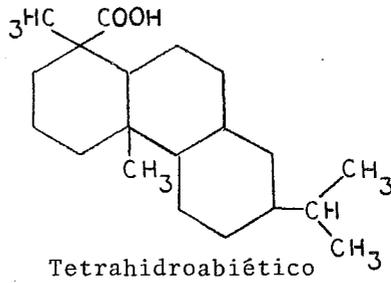
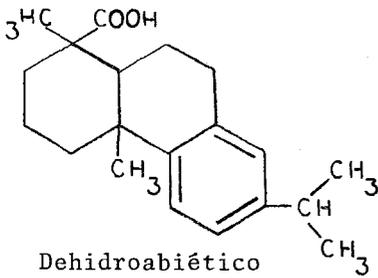
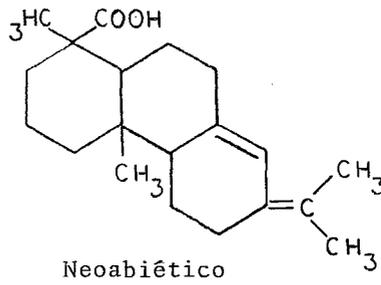
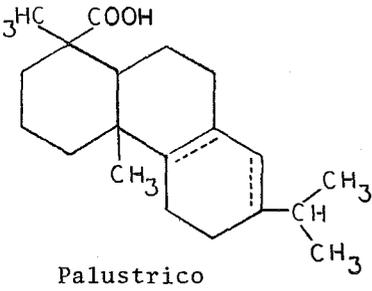
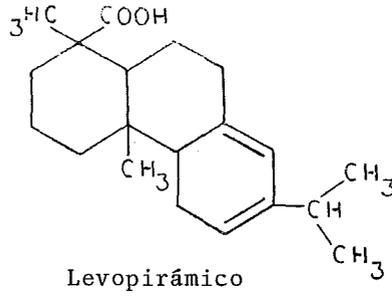
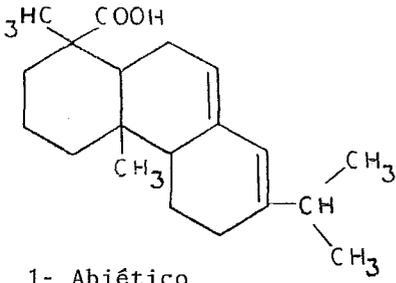
- 1.1) Precipitan de soluciones alcalinas por el dióxido de carbono.
- 1.2) Sus sales de aminas se descomponen fácilmente por el ácido bórico ($K = 6.4 \times 10^{10}$)

b.1) Clasificación

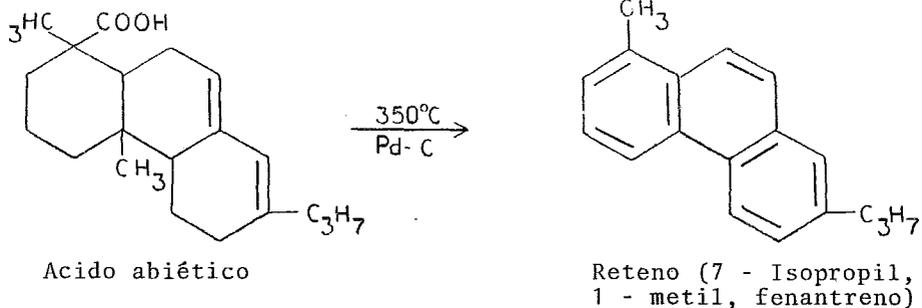
Los ácidos resínicos pueden clasificarse en dos grupos; del tipo ABIÉTICO y del tipo PIMARICO por las siguientes causas:

- 1.1) Tipo Abiético (ver Fig. N°. 2)
 - 1.1.1.) Al deshidrogenarse con catalizador Paladio en Carbono a 350°C produce Reteno (Fig. N° 3).
 - 1.1.2.) Al deshidrogenarse en condiciones suaves a 250°C-270°C produce ácido dehidro abiético (Fig. No . 4).

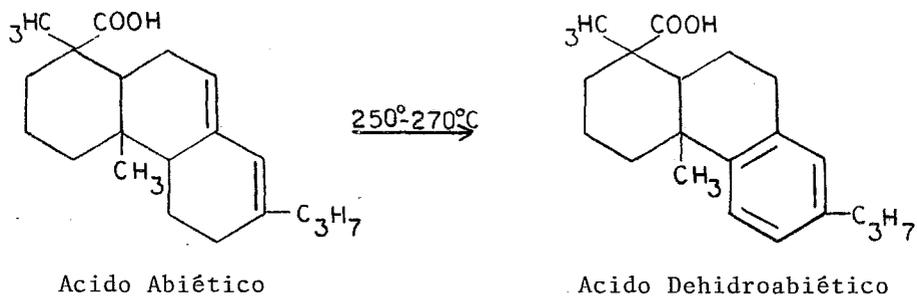
TIPO ABIETICO (fig. N° 2)



----La doble ligadura puede estar en diversos lugares



(fig. N°. 3)

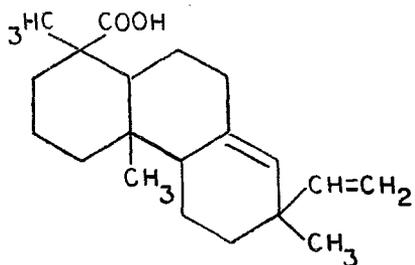


(fig. N°. 4)

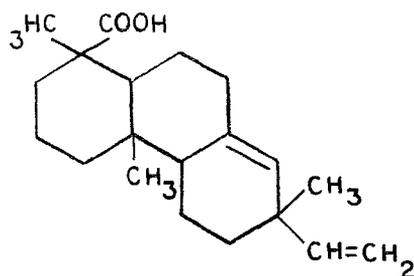
Los enlaces conjugados, son susceptibles a la isomerización por el calor y por los ácidos, y a la oxidación por el oxígeno atmosférico.

Se isomerizan por la acción del calor o de los ácidos hasta una mezcla en el equilibrio que contiene principalmente ácido Abiético²⁸. En las mismas condiciones se desproporcionan y dan mezclas de los ácidos Dehidroabiético e Hidroabiético.

1.2) Tipo Pimárico. (fig. N°. 5)



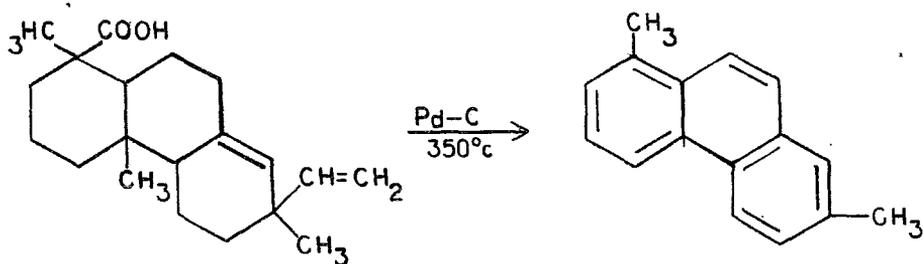
Dextropimárico



Isodextropimárico

Fig. N°. 5

1.2.1) Al deshidrogenarse el tipo Pimárico con la configuración "gem" con los grupos metilo y vinilo en posición 7 produce Pimantreno (fig. N°. 6).



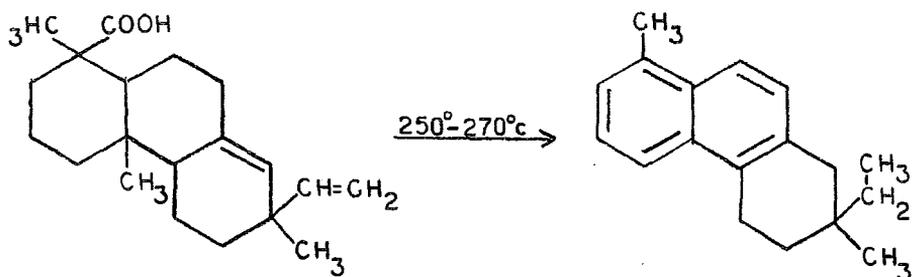
Acido Dextropimárico

Pimantreno (1,7 Dimetil Fenantreno)

Fig. N°. 6

1.2.2) Deshidrogenación en condiciones suaves¹⁴.

(fig. N° 7)



Acido Destropimárico

1,7 Dimetil, 7 Etil, 5, 6,
7, 8 Tetrahidrofenan-
treno

Fig. N° 7

El tipo Pimárico no puede tener dobles ligaduras conjugadas por la naturaleza cuaternaria del átomo de carbono en la posición 7, por lo tanto no es susceptible a la isomerización por el calor o por los ácidos y no es oxidable por el oxígeno atmosférico.

Por tanto la estabilidad relativa de los dos tipos guarda una relación muy estrecha con la estructura de ambos tipos.

Las cantidades de los ácidos resínicos son esencialmente las mismas en las breas de goma y madera pero la diferencia básica se encuentra en la fracción resinosa neutra. Sin

embargo, los ácidos resínicos de la brea sin modificar son diferentes a los ácidos resínicos de la brea ya modificada.

b.2) Reacciones.

Los ácidos resínicos originales - en la oleoresina - experimentan dos tipos de reacciones:

2.1) Conversión en isómeros estables:

De ácido Levopimárico a ácido Abiético.

2.2) Desproporcionamiento con producción de ácidos resínicos sin dobles enlaces, con un doble enlace y con un anillo aromático.

b.3) Determinación.

El método ideado por W.P. Campbell, para determinar los tipos de ácidos resínicos en las breas de goma y madera es el siguiente:

3.1) Extracción con álcalis para aislar los ácidos totales.

3.2) Adición Diels - Alder de Anhídrido Maleico para determinar los ácidos Tipo Abiético con dos dobles enlaces en condiciones ácidas.

3.3) Sulfonación.

3.3.1) Los ácidos Dehidroabiéticos se convierten en lactona neutra (p.f. 130 - 131°C) y se

Constantes físicas de los Acidos Resínicos. Tabla 4

Acido	24 a $ \alpha _D$	P. f., °C	Absorción UV Principal Longitud de onda, m μ .
Abiético	- 106°	173 - 175	241
Levopimárico	- 276°	150 - 152	272
Neoabiético	+ 159°	167 - 169	250
Dehidroabiético	+ 63	171 - 173	276
Dextropimárico	+ 75	211 - 213 ^b	-
Isodextropimárico	Ca. 0°	162 - 164	-

a Las rotaciones específicas fueron determinadas en solución de 1% en Etanol absoluto.

b El ácido Dextropimárico muy puro funde a 218 - 219°C.

analizan en esta forma.

- 3.3.2) El ácido Dehidroabiético se sulfona y produce ácido 6-Sulfodehidroabiético, soluble en bicarbonato, que se separa de los ácidos oxidados, también solubles en bicarbonato, en virtud de su solubilidad en agua caliente.
- 3.3.3) Los ácidos Tetrahidroabiéticos quedan sin reaccionar y solo son solubles en hidróxido sódico diluido.

Un análisis típico de las breas de goma y madera es:

Fracción.	%
Neutra	10.0
Ácidos con dos dobles enlaces, tipo Abiético.	53.0
Ácidos Dihidro (tipo Abiético y Pimárico).	13.0
Ácidos Tetrahidro (Comprende ácidos tipo Pimárico).	16.0
Ácido Dehidroabiético.	2.0
Ácidos Oxidados (solubles en bicarbonatos).	6.0
	<hr/>
	100.00

1.c) Fracción neutra.

La composición de la fracción neutra es la menos estudiada y como ya se mencionó, es lo más probable que sea en este aspecto en lo que difieran las breas de madera y de goma. El carácter común es que están compuestas de 60% de esteres de ácidos resínicos y grasos.

La porción ácida es la misma en cada caso; los ácidos resínicos son los que se encuentran en la fracción ácida de cada tipo de breas y los ácidos grasos son los que se encuentran en otros productos naturales; esto es: Predominan los ácidos C_{18} , Oleico, Linoleico, Linolénico y Estearico. La porción alcoholica de los ésteres es muy diferente en cada tipo de breas y en su mayor parte está sin identificar.

De la fracción insaponificable de la breas de goma, numerosos investigadores han aislado las siguientes substancias:

Un Hidrocarburo, $C_{27} H_{56}$, p.f. $60^{\circ}C$.

Un Diterpeno Trícilico, $C_{20} H_{32}$, p. eb. $192.5^{\circ}C$,
 $\eta_D^{18} = 1.5106$, $|\alpha|_D = 8.4^{\circ}$

Un alcohol Diterpénico. $C_{20} H_{32} O$.

Un reseno amorfo, frágil, p.f. $117^{\circ}C$, $|\alpha|_D = +16^{\circ}$

peso molecular 798 - 830.

Un Hidrocarburo cristalino, $C_{31} H_{64}$, p.f. $68^{\circ}C$.

Un alcohol Sesquiterpénico, $C_{15} H_{24} O$, p. eb.

153 - $158^{\circ}C$ y otros.

De la fracción insaponificable de la brea de madera, Cox¹⁰ ha aislado 3-5-Dimetoxiestilbeno y Harris aislo el aldehido del ácido Isodextropimárico e indicios de Hidrato de Terpina.

Es razonable suponer que algunos de estos componentes son alcoholes del aceite de pino y ácidos resínicos descarboxilados, resenos e hidrocarburos C_{19} de diferentes grados de insaturación. A causa de su extrema insolubilidad, se puede cristalizar la brea de madera y de la fracción neutra aislada, obtener una cera de alto peso molecular, de un ácido $C_{16} - C_{18}$ en el alcohol correspondiente (p.f. $75 - 79^{\circ}C$).

III.2 Aceite de Resina.

La composición del aceite crudo de resina llamado también aceite de pino, varía con la localidad geográfica y es relativamente uniforme para una procedencia determinada, cualquiera que sea la estación en que se verifiquen las operaciones de tala. Los análisis típicos muestran variaciones de 40 - 50% en el contenido de ácidos resínicos y de

ácidos grasos y 10% de materia neutra. La composición de la fracción de ácidos resínicos es esencialmente la misma que la de las fracciones ácidas de las breas de goma y madera.

La fracción de ácidos grasos consta principalmente de ácidos Oleico y Linoleico, con algo de ácidos Linolénico y Palmítico. La materia neutra contiene alrededor de 60% de ésteres de ácidos grasos y el resto es de esteroides, alcoholes superiores e hidrocarburos. El más común de los esteroides vegetales en la fracción neutra, libre o esterificada con ácidos grasos, es el β -sitoesterol. En algunos casos se aísla en escala industrial.

CAPITULO IV

REACCIONES EN EL
DOBLE ENLACE

IV

REACCIONES EN EL DOBLE ENLACE

La molécula del ácido resínico tiene dos centros de actividad química y gracias a estos se obtienen muchas modificaciones en su estructura y numerosos derivados. Como la brea esta compuesta por numerosos ácidos resínicos, la química de sus reacciones es muy compleja.

Estos centros activos son los dobles enlaces y el grupo carboxilo; nuestro interés se encuentra en las reacciones en el doble enlace por tenerse como finalidad alterar la configuración de doble enlace de los ácidos Tipo Abiético.

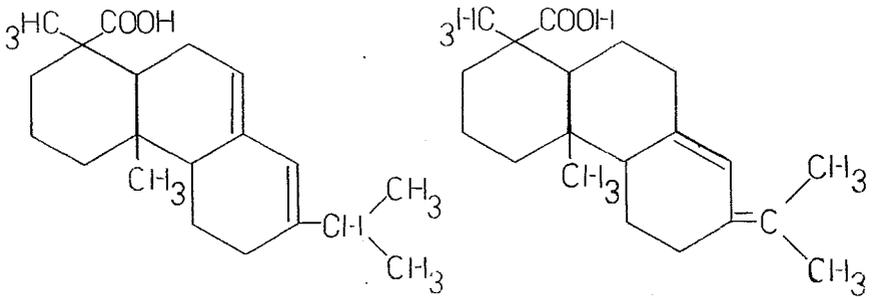
IV.1 Isomerización.

Los tres ácidos del tipo abiético, esto es, Abiético, Neoabiético y Levopimárico son inestables al calor y al medio ácido. El ácido Pimárico por carecer del sistema de dobles enlaces conjugados, no sufre cambios.

Cuando uno de los tres ácidos se somete al calor o a un ácido diluido, en cada caso resulta una mezcla en equilibrio (ver fig. N°. 8). Así en una solución de 2% de ácido Clorhídrico en Etanol de 96%, el poder rotatorio del ácido Neoabiético baja de $[\alpha]_D^{24} = +159^\circ$ a -90° , el ácido Levopimárico, $[\alpha]_D^{24a} = -276^\circ$ pasa por un máximo, -65° y se acerca al mismo equilibrio, -90° , el ácido Abiético pasa de $[\alpha]_D^{24} = -160^\circ$ a -90° ,

Si los ácidos se calientan a 200°C ., ocurren los mismos tipos de cambios. Las curvas que muestran el cambio en la rotación por la acción del calor son de forma similar a las que se obtienen en el curso de la isomerización ácida, salvo que se alcanza un equilibrio diferente, $[\alpha]_D^{24} = -48^\circ\text{C}$.

El ácido Abiético es el principal componente de ambas mezclas de equilibrio, como indican los espectros de absorción ultravioleta y se confirma con el aislamiento por el método de la sal amónica. El ácido Neoabiético sólo puede



ACIDOS DEL GRUPO ABIETICO CON DOS DOBLES ENLACES

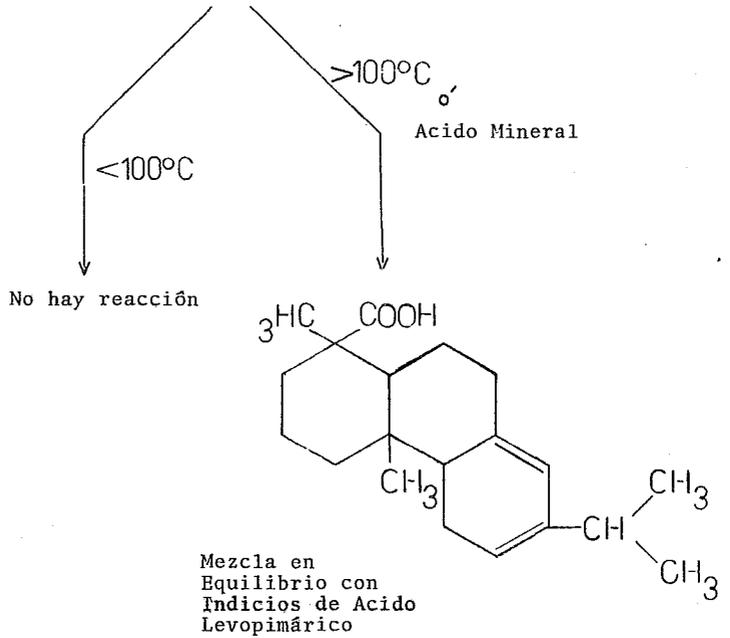
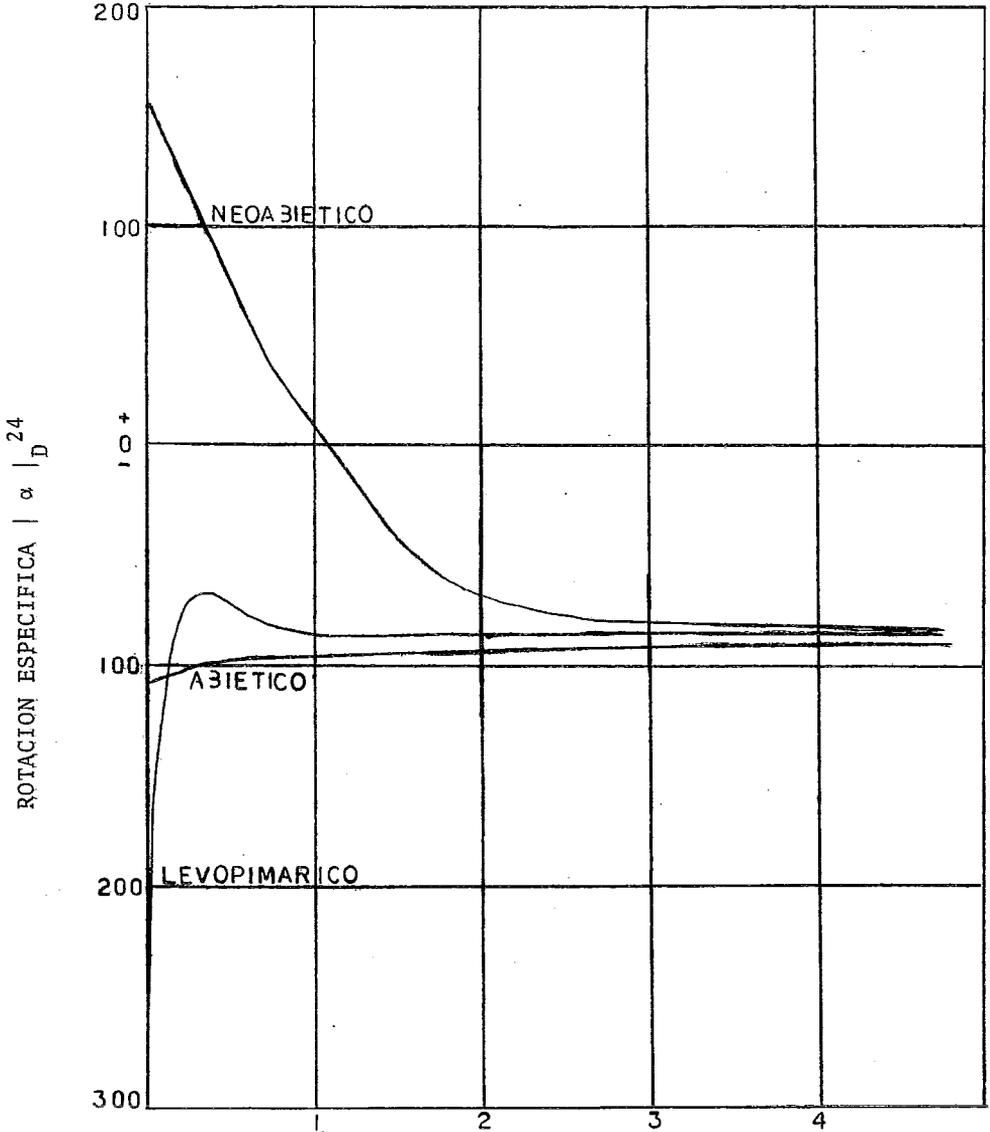


Fig. N° 8



TIEMPO EN HORAS

ISOMERIZACION ACIDA DE LOS ACIDOS RESINICOS

CON LOS DOBLES ENLACES TIPO ABIETICO

aislarse después de separar el ácido Abiético. Se supone la presencia de indicios de ácido Levopimarico. En el curso de la isomerización con ácido o con calor, principalmente de la última, se produce alguna deshidrogenación e hidrogenación simultánea (llamada también desproporcionamiento) que da por resultado la producción de los ácidos Dihidro, Tetrahidro y Dehidroabiético en cantidades insuficientes para el análisis químico. El ácido Dehidroabiético puede ser identificado por absorción ultravioleta.

Una prueba de la existencia de ácido Levopimárico en la mezcla en equilibrio es el hecho de que dada su configuración de doble enlace conjugado en un anillo, reacciona con Anhídrido Maleico a la temperatura ordinaria en ausencia de ácido mineral, con formación de un aducto Diels - Alder (Ver Fig. N°. 9), cristalino con rendimiento cuantitativo. En condiciones similares ni el ácido Abiético ni el Neoabiético reaccionan con Anhídrido Maleico pero si se agrega Anhídrido Maleico a la mezcla de reacción, se produce inmediatamente una reacción con indicios de ácido Levopimárico. Si la reacción se efectúa en Benceno en presencia de un ácido fuerte se produce más ácido Levopimárico de modo que el equilibrio se desplaza y finalmente toda la mezcla ácida se convierte en el aducto de ácido Levopimárico y Anhídrido Maleico con un rendimiento excelente. Se obtienen resultados similares cuando se calienta por encima de 100°C la mezcla de ácidos resínicos y Anhídrido Ma

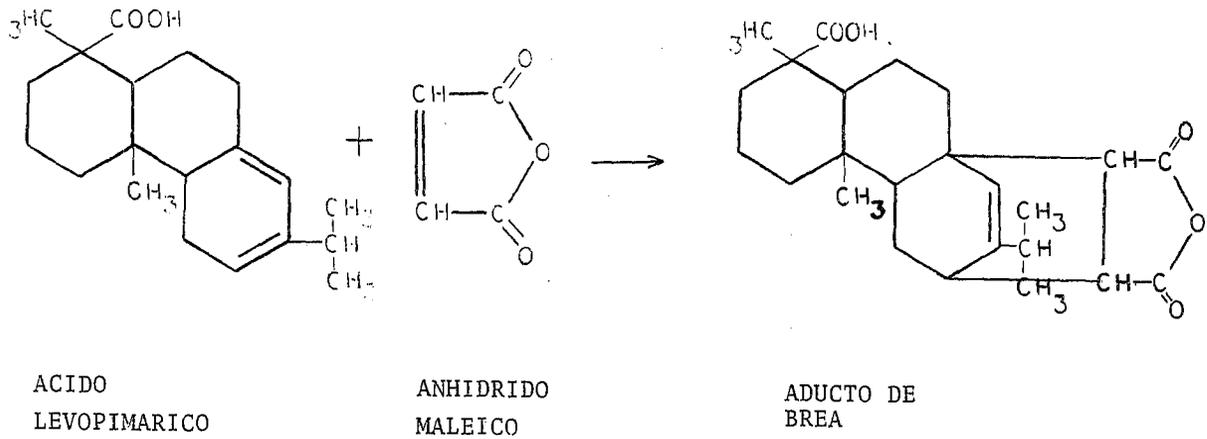


Fig. N°. 9

leico. Por ejemplo, si se calienta por encima de 100°C una mezcla de ácido Abiético puro con una cantidad equivalente de Anhídrido Maleico, se obtiene rendimiento cuantitativo del aducto. La reacción se efectúa a estas temperaturas por haberse formado indicios de ácido Levopimárico, que reacciona con el Anhídrido Maleico y desplaza el equilibrio, lo que hace posible la formación de más ácido Levopimárico.

La reacción de la brea refinada con Anhídrido Maleico se efectúa industrialmente por encima de 150°C, para que se complete la reacción en un tiempo razonable. El calentamiento de la mezcla asegura la formación continua de ácido Levopimárico, originalmente en indicios, al mantener en actividad la isomerización de los otros ácidos Abiéticos con dos dobles enlaces.

La cantidad de aducto producida en una brea típica equivale aproximadamente a la cantidad de ácidos con dos dobles enlaces tipo Abiético, que es generalmente 50% de la brea ya sea de goma o de madera.

Las breas modificadas resultantes están compuestas por:

Aducto	50%
Acidos resínicos	35%

Materia neutra 10%

Siendo su punto de reblandecimiento más alto y su acidez mayor por el ácido Tribásico potencial.

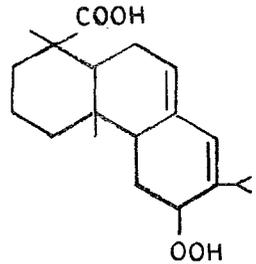
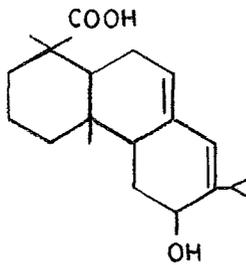
IV.2 Oxidación.

Una de las reacciones de los ácidos resínicos, en los dobles enlaces, que causan mayores problemas y por ello tiene importancia es la oxidación con el oxígeno atmosférico. Los ácidos del tipo Ábiético, con sistema de doble enlace conjugados, absorben fácilmente oxígeno mientras los de tipo Pimárico son relativamente inertes. Una muestra de ácido Abiético puro $[\alpha]_D^{24} = -106^\circ$, expuesta al aire algún tiempo, toma color amarillo. La disminución simultánea en la rotación óptica negativa y el cambio en la curva característica de absorción ultravioleta, indican la desaparición del cromóforo del doble enlace y, con ello, la saturación con oxígeno del sistema de dobles enlaces conjugados. Los trabajos de Triebs y Farmer¹¹, muestran que probablemente se forman algunos intermedios durante la oxidación del ácido Abiético por el aire. En la oxidación de dienos, que probablemente se produce por un mecanismo de radical libre en cadena, se forman peróxidos y grupos hidroxilos (fig. N° 10).

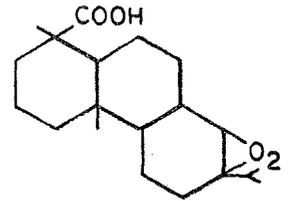
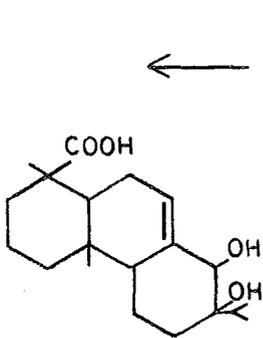
INTERMEDIOS PROBABLES

HIDROXIDERIVADOS

PEROXIDOS



ACIDO ABIETICO



(OXIDACION DEL ACIDO ABIETICO POR EL AIRE)

Fig. N° 10

En uno de los casos, el grupo metileno activo en C-6 es atacado y forma un hidropéroxido que se descompone y da un hidroxilo en esa posición; en el otro caso, el sistema de dobles enlaces reacciona con formación de un peróxido que se abre y da un glicol. Indudablemente, las reacciones siguen más adelante y se forma una mezcla compleja de productos de oxidación en que no siempre queda intacto el núcleo hidro-fenantreno y que no son fáciles de caracterizar.

Por ello, cuando se expone al aire la brea por algún tiempo, las superficies expuestas se oxidan y resulta un producto de color mucho más oscuro y en muchos casos de menor valor. Por lo mismo se obtienen breas de grado inferior si se deja el producto fundido en contacto con el aire durante el proceso de refinación.

Se ha centrado alguna atención en el uso de la reacción de oxidación para obtener resinas de punto de reblandecimiento más alto, llamadas breas endurecidas.

Como la oxidación de los ácidos Tipo Abiético y de la brea ocurre en el sistema de dobles enlaces conjugados, un método para reducir la oxidación al aire de las breas había de basarse en la alteración de estos dobles enlaces.

IV.3 Hidrogenación.

Es el mejor método para reducir la oxidación por el aire. Debido a la estructura de los ácidos resínicos, se necesitan condiciones más enérgicas que para hidrogenar las olefinas sencillas.

La reducción con metales pesados y un ácido mineral, o con amalgama y agua, sólo efectúan una hidrogenación incompleta incluso en un solo doble enlace; el hidrogeno molecular, por catálisis con Paladio o Platino, satura uno o dos dobles enlaces según la polaridad del disolvente empleado . Benoit y Harris, obtuvieron la selectividad deseada con catalizador Oxido de Platino o Paladio - Carbón, después de estudiar el efecto de varios disolventes. Un doble enlace se hidrogenó efectivamente en el Metil-Ciclohexano, pero la absorción de hidrógeno se interrumpió bruscamente después de un mol. La hidrogenación completa a ácidos saturados se realizó en ácido Acético Glacial. La hidrogenación se usa con éxito para la determinación cuantitativa del grado de insaturación de la brea y sus derivados.

La relativa facilidad de hidrogenación de los ácidos resínicos en las breas de goma y de madera es casi la misma que la de los ácidos puros. El primer doble enlace, activado por la conjugación, se hidrogena fácilmente; pero el segundo es resistente a la hidrogenación en las mismas

condiciones. El doble enlace residual es así muy resistente a la oxidación al aire, por lo que se obtiene la estabilidad deseada aún en el caso de que la hidrogenación no llegue a la etapa dehidro. Este tipo de hidrogenación se efectúa haciendo pasar la brea fundida por catalizador de Niquel Raney a 125 atmósferas de presión de hidrógeno, a 230°C, durante cinco horas. En estas condiciones, la mayoría de los compuestos coloreados de las breas refinadas se decoloran y dan un producto casi incoloro.

Un análisis típico del contenido de diversos tipos de ácidos en la brea hidrogenada muestra sólo dos cambios, - disminución de 53 a 3% en ácidos Tipo Abiético con dos dobles enlaces y aumento de 11 a 60% de ácidos Dehidroabiéticos, lo que representa en conjunto la conversión de los primeros en los últimos. Haciendo al producto virtualmente inoxidable.

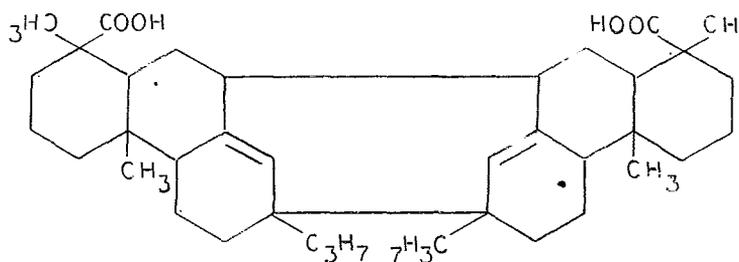
IV.4 Polimerización.

Los ácidos con doble enlace Tipo Abiético, que se degradan fácilmente por oxidación del aire, se estabilizan en condiciones en donde el resultado final es su polimerización. La brea polimerizada industrial se obtiene por la acción de haluros alquílicos, metálicos o de ácidos inorgánicos sobre la brea, a temperatura ambiente y durante suficiente tiempo, Grün y Winkler describieron por primera vez la poli-

merización de la brea con ácido sulfúrico. Se disolvía la brea en éter de petróleo y se trataba con ácido sulfúrico concentrado a - 5°C durante seis horas. Rummelsburg, usó ácido sulfúrico de 95-96% en disolventes aromáticos ó trifluoruro de Boro en disolventes alifáticos. Actualmente se emplean solventes aromáticos.

En realidad el resultado final de la polimerización de una gran parte de los ácidos de tipo Abiético, con formación de un dímero heterogéneo (ver fig. N°. 11). El espectro de absorción ultravioleta de la brea demuestra la presencia de un 50% de dímero. Además, al igual que la reacción de desproporcionamiento, el curso de la polimerización se sigue por la desaparición del espectro del ácido abiético en 241 milimicras y la aparición del espectro del dímero en 250 milimicras. Una propiedad notable del sistema de doble enlace en el dímero es su menor susceptibilidad al ataque por Oxígeno atmosférico, con lo cual se efectúa la deseada estabilización de los ácidos de tipo Abiético con dos dobles enlaces.

Uno de los cambios de composición durante la polimerización es el descenso del número de ácido, que se traduce en el aumento de materia prima. El cambio notable es, sin embargo, la desaparición de gran parte de los ácidos de tipo Abiético con dos dobles enlaces y el aumento en



DIMERO Fig. N°. 11

la fracción del ácido Tetrahydroabiético. Sin embargo, queda 10% de la primera fracción, por lo que aún es posible la reacción con Anhídrido Maleico para formar resinas modificadas maleicas, que son más estables y tienen puntos de reblandecimiento más altos. Un aumento en el contenido del ácido dehidroabiético indica algún desproporcionamiento. Una de estas reacciones (polimerización o desproporcionamiento) rara vez ocurre sin ser acompañada por la otra. Una breña polimerizada típica es relativamente estable a la oxidación por el aire y puede alcanzarse mayor resistencia a la oxidación, equiparable a la de una breña hidrogenada, modificando con Anhídrido Maleico hasta consumirse el 10% residual de los ácidos Abiéticos, o por hidrogenación.

IV.5 Desproporcionamiento.

La reacción de desproporcionamiento es el segundo medio más importante de modificar las breas para hacerlas menos susceptibles a la oxidación por el oxígeno atmosférico.

La reacción consiste en sacar dos átomos de hidrógeno de los ácidos de tipo Abiético con dos dobles enlaces y reordenar el sistema de dobles enlaces formando un núcleo aromático, con la producción del ácido Dehidroabiético. (ver fig. N°. 12).

El hidrógeno extraído se absorbe fácilmente en la brea por otros ácidos de tipo Abiético con dos dobles enlaces y se producen ácidos Dehidroabiéticos y Tetrahydroabiéticos estables.

La reacción se efectúa por ácidos minerales y, en mayor grado, por calentamiento a 270°C durante largo tiempo. La velocidad de reacción aumenta considerablemente con el uso de catalizadores de desproporcionamiento, como Yodo¹⁷. Azufre, Selenio o un metal noble, sobre Carbón.

Aunque la reacción de adición de Bromo o Yodo al ácido Abiético debía dar teóricamente el derivado Tetra bromado, ácido Tetra bromo tetrahydroabiético, sin embargo, se produ-

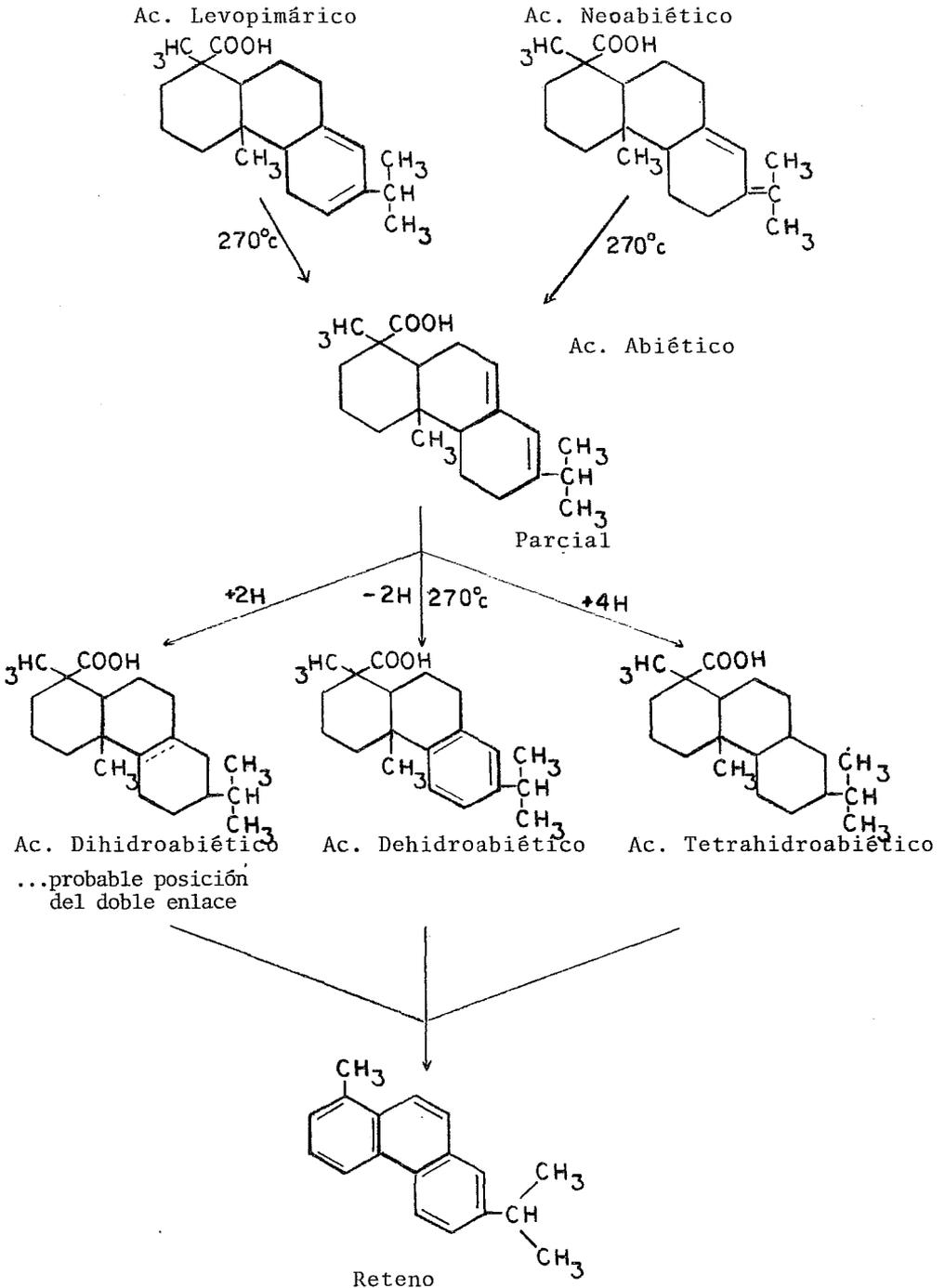


Fig. N°. 12

ce algo de sustitución y deshidrohalogenación con un derivado polibromado equivalente a tres dobles enlaces. La adición de ácido Bromhídrico (o ácido Clorhídrico)¹⁶ al ácido Abiético da un derivado Dibromodihidro en que no se han demostrado las posiciones de los átomos de Bromo. Condiciones similares prevalecen con los ácidos resínicos que contienen un solo doble enlace. En estos casos los derivados halogenados son muy inestables.

Cuando la reacción se hace arriba de 300°C, en presencia de catalizador (ver fig. N°, 12), se produce una deshidrogenación completa con formación del hidruro progenitor, reteno.

El grado de desproporcionamiento de una breá puede seguirse por espectroscopía ultravioleta. A medida que progresa la reacción, la curva característica de absorción ultravioleta del ácido Abiético (ver fig. N°, 13), con la banda más intensa en 241 milimicras desaparece y en cambio aparece la del ácido Dehidroabiético, con el máximo principal en 276.5 milimicras. El desproporcionamiento de los ácidos Neoabiético y Levopimárico es semejante, pues el primer paso es la isomerización completa del ácido Abiético.

En la fig. N°. 14 se da una serie típica de curvas de absorción. La presencia del máximo en 241 milimicras en las curvas 1 y 2 indica ácido Abiético residual y con ello

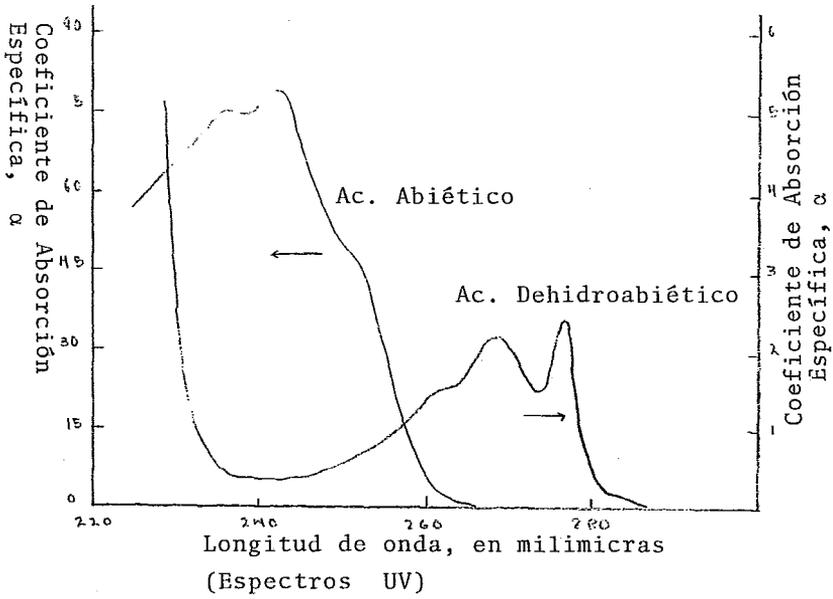


Fig. N°. 13

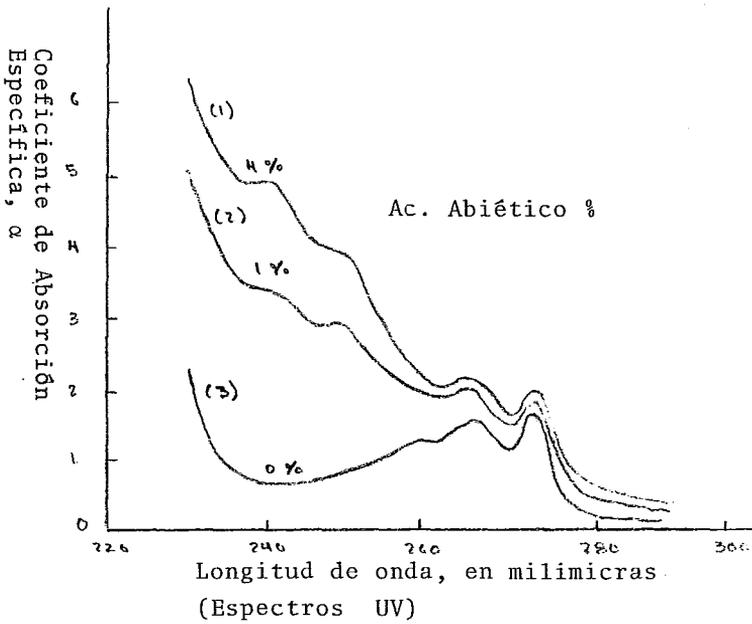


Fig. N°. 14

desproporcionamiento incompleto. La curva 3 es la del producto final del desproporcionamiento, en el cual ha desaparecido el ácido Abiético y se ha producido la máxima cantidad del ácido Dehidroabiético. La cantidad de éste último se calcula por el cociente entre la diferencia de absorción específica ($\Delta \alpha$) para el mínimo a 272.5 milimicras y el máximo de 276.5 milimicras del ácido puro (1.00), y la que existe en la muestra analizada.

En vez de representar gráficamente $\log E$ (coeficiente de extinción), en función de la longitud de onda en milimicras, como en el método corriente de representar los datos de absorción ultravioleta, las curvas se obtienen usando α (coeficiente de absorción específica), porque en mezclas como la brea no es posible usar con seguridad los pesos moleculares. Por ello, las mediciones son por gramo de muestra y no por mol:

$$\alpha = \frac{d}{c}$$

d = densidad óptica

c = Concentración en gramos por litro.

La ecuación de conversión es: α por el peso molecular es igual a E .

El ácido Dehidroabiético, componente principal de una brea desproporcionada, ha sido objeto de mucha investigación, favorecida por su estabilidad. Los primeros trabajos en la química del ácido Dehidroabiético fueron realizados en su mayor parte por Fieser¹², Campbell⁹ y sus colaboradores.

Un análisis típico de los diversos tipos de ácidos en una brea desproporcionada muestra solo dos cambios; esto es: desaparición de los ácidos con dos dobles enlaces tipo Abiético y aumento de 2 a 53% de ácido Dehidroabiético; - por ello, el cambio conjunto es la conversión de los primeros en los últimos. En la Tabla 5 se presentan algunas propiedades físicas de una brea desproporcionada.

Propiedades importantes de la brea y de algunos derivados (Tabla 5)

PROPIEDAD	BREA	HIDROGENADA	DESPROPOR- CIONADA	POLIMERIZADA
Indice de áidez	165	162	158	150
Num. de saponificación	172	167	164	160
Rotación específica ^a	+17°	+27°	+50°	+16°
Color USDA	N	X	WW	WW
Punto de fusión ^b	83°C	75°C	80°C	100°C
Ind. de refracción 20°C	1.5460	1.5270	1.5379	1.5432

^a Rotación específica de un cubo de brea de 22,2 mm

^b Método de la gota con termómetro Hercules

CAPITULO V

REACCIONES EN EL GRUPO
CARBOXILO,

V

REACCIONES EN EL GRUPO CARBOXILO.

Además de las reacciones de doble enlace, los ácidos resínicos experimentan reacciones típicas del grupo carboxilo: sales, esteres, alcoholes, nitrilos, aminas, descarboxilación.

El grupo carboxilo de los ácidos resínicos está enlazado a un átomo de carbono cuaternario y tiene gran impedimento estérico. También contribuye a este impedimento el grupo metileno en el carbono 10, cuyo efecto es comparable al de cualquiera de los grupos metilenos del ácido 2, 6 dimetil benzoico. Otro carácter estructural de los ácidos resínicos, que solo se aprecia examinando modelos moleculares, es que el grupo carboxilo está realmente muy cerca del grupo metilo angular sobre el carbono 4a, lo que también es un impedimento estérico.

V.1 Formación de sales.

Las sales de un ácido resínico típico; $C_{19} H_{29} COOH$, como $C_{19} H_{29} COONa$, $C_{19} H_{29} COONa \cdot 3 C_{19} H_{29} COOH$, $(C_{19} H_{29} COO)_2 Ca$ ó Zn , y $(C_{19} H_{29} COO)_3 Al$, son normales con excepción del compuesto 3 : 1, sal sódica del ácido resínico en el cual una molécula de la sal formada está combinada con tres moléculas del ácido libre.²³ Aunque el ácido Abiético es necesario para formar la sal ácida, otros ácidos resínicos en mezcla pueden reemplazarlo en parte. Las sales sódicas de los distintos ácidos resínicos varían mucho en su solubilidad en agua. Las de los ácidos Abiético, Neoabiético e Isodextropimárico son muy solubles; pero las de los ácidos Levo y Dextropimárico son insolubles en agua. Por este medio se aislaron e identificaron estos dos ácidos; pero no se demostró por este método la existencia de los tres primeros.

Balas halló que los ácidos resínicos forman igualmente bien sales amínicas y empleó este método para purificar los ácidos resínicos aislados por otros medios. Harris¹⁵ amplió esta técnica a la preparación de sales amínicas de mezclas de ácidos resínicos y a la cristalización fraccionada de las sales en distintos disolventes para obtener sales de los ácidos resínicos puros. Se descubrió la especificidad de muchas aminas para ácidos resínicos y en esta forma se descubrieron los ácidos Neoabiético e Isodextropimárico.

Los resinatos de metales pesados se preparan por precipitación o por fusión. El primer método consiste en agregar una solución de la sal metálica a una solución del jabón sódico de brea a 40 - 70°C., con la que se precipita el resinato metálico insoluble, que se filtra, seca y pulveriza. Los resinatos fundidos se preparan calentando la brea con el hidróxido o el óxido metálico, o con la sal metálica de un ácido orgánico volátil. Schantz³², ha descrito el efecto catalítico del ácido acético o del acetato de calcio, que permite completar la reacción en unos minutos a 285°C.

V.2 Esterificación.

El carácter estructural con impedimento estérico del grupo carboxilo del ácido resínico exige temperaturas más altas o condiciones más enérgicas para conseguir la esterificación. Este impedimento es, a su vez, la causa de la gran estabilidad del enlace éster a su escisión por el agua, los ácidos, o los álcalis. Normalmente se usan alcoholes mono y polivalentes para obtener productos con diferentes propiedades físicas.

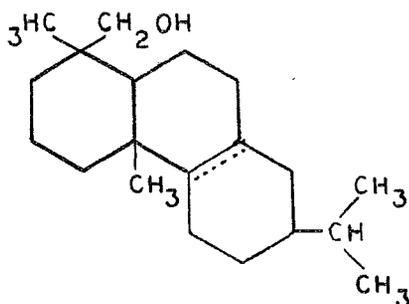
En algunos casos se emplea brea estabilizada (brea hidrogenada), ó incluso se modifican los dobles enlaces a la vez que reacciona el grupo carboxilo y en esta forma se obtienen productos de mejor calidad.

Además, de esterificarse con alcoholes polivalentes se modifican con Anhídrido Maleico con el fin de obtener puntos de reblandecimiento mayores.

También, se efectúan esterificaciones con alcoholes monovalentes para obtener sustancias con puntos de reblandecimiento bajos que se usan como plastificantes. Se han ideado muchos métodos de preparación. Kaiser, describe un método continuo para esterificar breas que consiste en pasar la breas y el alcohol por una cámara a 225°- 390°C, a presión. Johnston, esterificó sin catalizadores usando temperaturas más altas (260 - 360°C) y altas presiones (28 - 120 Kg/Cm²), con alcoholes anhidros. También se obtiene ésteres neutros por destilación sobre carbonato sódico anhidro.

V.3 Hidrogenólisis.

La breas ha sido hidrogenada con éxito para obtener el alcohol Hidroabiético (se emplea el nombre Hidroabiético porque caracteriza de modo más exacto la composición de la resina, pues en la operación en gran escala no solo se hidrogena el grupo carboxilo a alcohol, sino que se altera también la configuración del doble enlace). El componente principal es el alcohol (fig. N°. 15) del ácido deshidroabiético. El alcohol se obtiene por hidrogenación del éster metílico de la breas a 300°C y 350 Kg/Cm² de presión en presencia de Cromito de Cobre como catalizador.



Fig, N° . 15

El producto industrial es una sustancia blanda, incolora y diafana, viscosa, con número de ácido bajo, 0.2 y alto valor de hidroxilo, 5%, lo que indica 85% de conversión en alcoholes. Su resistencia a la oxidación por el aire proviene del alto grado de saturación, que es mayor que el de algunos derivados de la brea.

El alcohol abietílico reacciona con ácidos inorgánicos y orgánicos, y forma ésteres de resina con una amplia variedad de propiedades físicas. Su empleo como parador de cadena en productos alquídicos de gran viscosidad es excelente además, de ejercer un buen control de la viscosidad. Se ha sulfatado con ácido sulfúrico en tetracloruro de Carbono para reducir la viscosidad de la solución de sulfatación y asegurar una reacción rápida con menos descomposición. La solución se neutraliza con sosa para evitar su oscurecimiento.

V.4 Amonólisis.

La acción del amoniaco a alta temperatura sobre una brea estabilizada produce un nitrilo. Es un sólido céreo, amarillo pálido, con punto de reblandecimiento alrededor de 65°C, y con 85 - 95% de Nitrilo, del que puede recristalizarse el ácido abiético, p. f., 87 - 88°C.

Se obtiene una amina por hidrogenación catalítica a temperatura elevada y alta presión. El producto comercial tiene densidad de 0.997, índice de refracción 1.5410, equivalente neutro 317 y 4.2 - 4.5% de Nitrogeno.

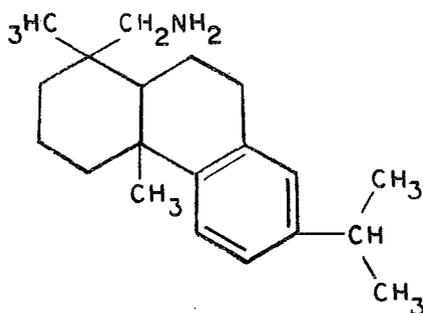


Fig. N°. 16

La amina es una base relativamente débil que forma sales con los ácidos minerales y orgánicos, a la temperatura ambiente en disolventes adecuados, o a temperatura alta. El clorhidrato es algo soluble en agua, pero otras sales minerales son insolubles. Las sales de ácidos orgánicos de peso molecular pequeño como el Formiato y el Acetato, son solubles en agua, mientras el Estearato, el Resinato, el Oleato y el Laureato son insolubles. El Estearato, el Oleato y el Naftenato son muy solubles en naftas alifáticas, aceites lubricantes, alcohol e hidrocarburos aromáticos.

Se emplea como agente de flotación catiónico para beneficiar minerales no metálicos y para la flotación de algunas menas de sulfuros.

V.5 Descarboxilación.

Vassiliev estudió la descarboxilación de la brea con 5% de cloruro de Zinc como catalizador, a 120 - 200°C y obtuvo 75% de conversión en aceite de brea (ver tabla 6a). Whitmore y Crooks descarboxilaron también brea usando como catalizador Pentóxido de Fósforo (ver tabla 6b). Los resultados de los dos experimentos concuerdan bien en la naturaleza y cantidad de cada fracción. El aceite ligero era la fracción principal compuesto por ácidos resínicos descarboxilados. También se obtuvieron resultados similares sin el uso de catalizadores a temperaturas de reacción más altas (ver tabla

6c). Vassiliev dedujo que los catalizadores no alteran el curso de la reacción, simplemente permiten realizarla a temperaturas más bajas.

Tabla 6. Productos de descarboxilación de la brea

Producto	(a) %	(b) %	(c) %
Gas	8.5	7.5	-
Agua	3.8	3.5	-
Aguarras	4.5	8.0	6.0
Aceite ligero (eb ₂₅ mm 215-260°C)	52.6	52.5	70.4
Aceite pesado (eb ₂₅ mm 260°C en adelante)	17.5	10.0	23.5
Residuo	8.7	-	-

En otros métodos se usan como catalizadores dióxido de sílice, Hidrosilicato de aluminio, ácido Bórico y ácidos Sulfónicos. El aceite de brea con número ácido bajo se preparó calentando entre 200-280°C. 300 partes de brea 28 partes de carbón activado, hasta que cesaba el desprendimiento de agua y de dióxido y monóxido de carbono. Cuando se activo el catalizador con ácido clorhídrico, la reacción se producía a 155°C y, por último se ha descarboxilado brea en condiciones de hidrogenación catalítica. Usando Niquel en soporte de tierra de infusorios, Waterman trató brea a 350 - 410°C, con Hidrogeno a presión de 100 Kg/Cm² durante 90 - 190 minutos y obtuvo aceite de brea sin número ácido, con índice de -

Bromo bajo y peso molecular que indicaba hidrocarburos $C_{19}H_{34}$ y $C_{20}H_{36}$. El aceite de brea obtenido por este proceso es mas estable al aire.

La mayor parte del aceite de brea se fabrica por destilación destructiva (pirólisis) de la brea, con o sin catalizador. Se emplea generalmente cruda y se refina a veces para eliminar la fluorescencia y los indicios de ácidos para obtener un producto casi inodoro. El aceite neutro no se resinifica al aire, mientras que el aceite de primera destilación, que contienen ácidos resínicos se resinifica y se seca lentamente cuando se expone al aire en película fina. Se obtiene fácilmente aceite neutro agregando un álcali caustico a la carga del destilador estando asi el producto exento de olores penetrantes.

La preparación de aceite de brea antioxidable al aire puede hacerse también de un producto desproporcionado. Además del ya mencionado producto hidrogenado,

CAPITULO VI

BREA DESPROPORCIONADA

VI

BREA DESPROPORCIONADA

El tratamiento de productos resinosos naturales, específicamente los que contienen ácidos resínicos, ha sido llevado a cabo durante largo tiempo utilizando catalizadores tales como, negro de platino, negro de paladio, selenio, níquel metálico, yodo y otros materiales, para obtener productos más útiles y más estables para emplear en la industria. Este tratamiento de desproporcionamiento de los ácidos resínicos presentes en estos productos resinosos naturales convertía los ácidos carboxílicos di-insaturados etilénicos presentes, tales como ácido abiético y sus isómeros estructurales semejantes, en mezclas de ácidos saturados más estables y útiles, por ejemplo ácido tetrahydroabiético, ácido dihydroabiético mono-insaturado y los ácidos dehydroabiéticos aromáticos. Tal tratamiento de desproporcionamiento da también como resultado, normalmente, algo de polimerización de los compuestos insaturados primitivos formando un material más estable de peso molecular más elevado.

En general la reacción es debido a la formación de los ácidos aromáticos estables por deshidrogenación de los ácidos cicloalifáticos (ácido abiético).

Los procedimientos para llevar a cabo tales tratamientos se describen en patentes americanas.^{25, 26}

El uso del catalizador de yodo en general efectúa reacciones de hidro-deshidrogenación obteniendo un producto uniforme, sin prescindir de la fuente de obtención de la brea.

Lo que pretendemos es reducir la proporción de la poli-insaturación etilénica en compuestos carboxílicos ciclo-alifáticos en un grado mayor y en un tiempo más corto del obtenible por la aplicación de presión (brea hidrogenada), sin degradar de otra manera el material, mediante el calentamiento de los ácidos poli-insaturados en presencia de yodo, como catalizador de desproporcionamiento.

La temperatura se escogió en base a que es el intervalo en el cual el material no se descarboxila sustancialmente (si se calienta demasiado tiende a descarboxilarse, disminuyendo así la cantidad ácida del producto).

VI.1 Equipo.

- a) Matraz de tres bocas (3000 mls.)
- b) Condensador de vidrio.
- c) Termómetro (0-260°C)
- d) Embudo de adición.
- e) Regulador de voltaje.
- f) Línea de gas inerte.
- g) Mantilla de calentamiento (transmisión).
- h) Espectrofotómetro Beckman modelo 26 con registrador automático.
- i) Celdas de cuarzo del 0.1 Cm de espesor.

VI.2 Materias primas.

- 2.a) Yodo en cristales (grado reactivo),

PROPIEDADES FISICAS

Punto de fusión	113.6°C
Punto de ebullición	185 °C
Densidad	4.94 g/Cm ³
Calor de fusión	<u>14.85</u> Cal/g
Calor de vaporización	39.28 Cal/g
Temperatura crítica	553 °C
Presión crítica	116 Atm
Presión de vapor	0.31 mm Hg

2.b) Brea de goma (grado Técnico)

ANALISIS FISICO-QUIMICO

Punto de ablandamiento (anillo y bola)	76°C
Indice de acidez	158
Color USDA	WW
Densidad relativa	1.07
Número de Saponificación	174
Materia Insaponificable	14.824%
Cenizas	0.0473%
Cobre	0.5 p.p.m.
Fierro	5.0 p.p.m.
Metales pesados	31.0 p.p.m.

Metales pesados: Plata, Arsenico, Bismuto, Cadmio, Mercurio, Plomo, Antimonio y Estaño.

ANALISIS ESPECTROSCOPICO

Compuestos	%
Acido Abiético	27.6336
Acido Dehidroabiético.....	9.1380
Acido Dextropimárico.....	19.1380
Acido Dihidroabiético	4.3380
Acido Levopimarico y Palustrico	17.4380
Acido Pimarico	8.8380
Acido Tetrahidroabiético	2.3380
Otros compuestos	11.1380
	<u>100.0</u> %

VI.3 Procedimientos.

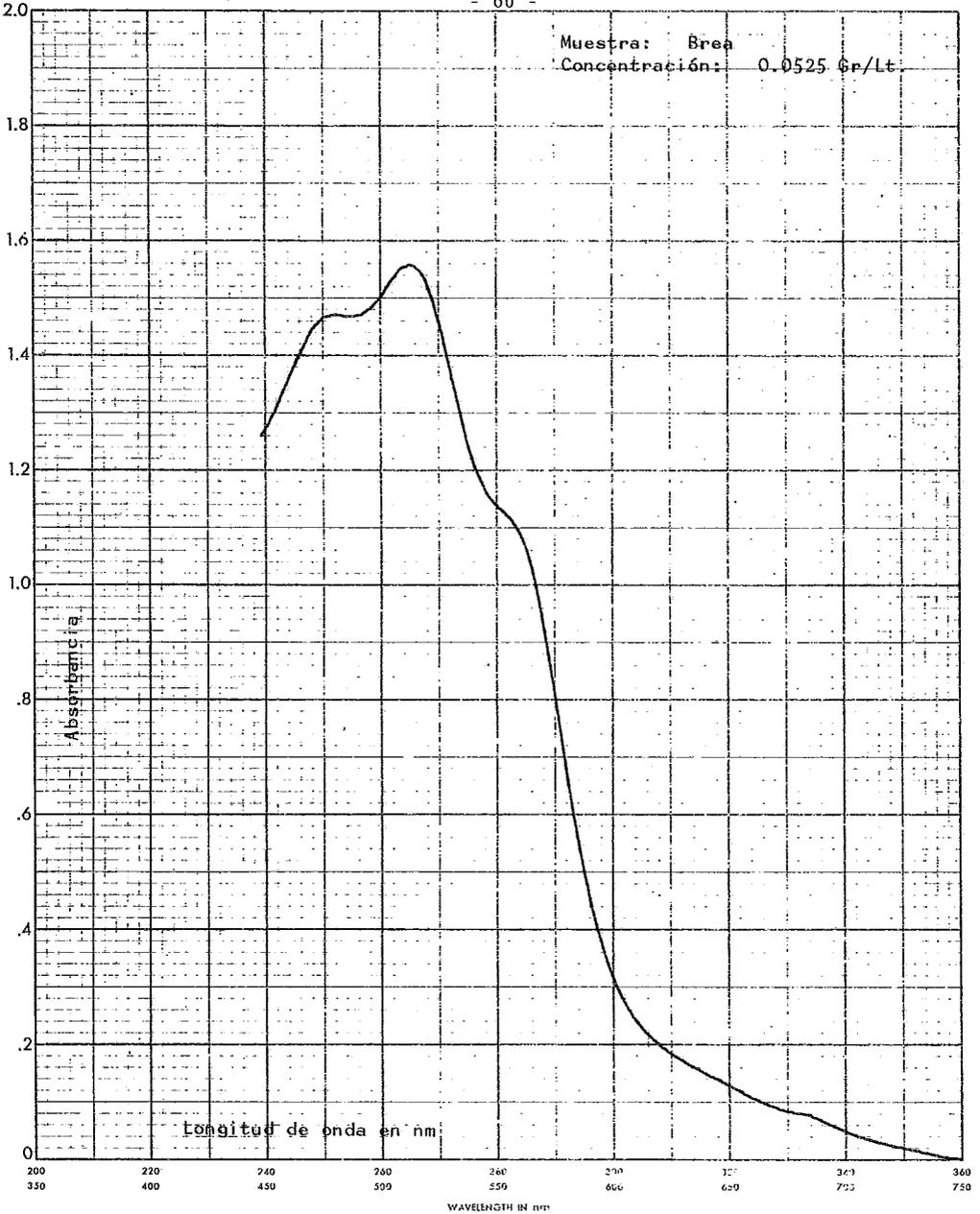
Se añadieron a un recipiente de reacción (matraz de 3 bocas) 1000 grs. de brea de goma comercial, se calentó a 160°C y se adicionó una solución de yodo por debajo de la superficie. Los materiales se calentaron a 250°C y se mantuvieron a esta temperatura durante un período de 60 minutos. Se interrumpió el calentamiento; se trató la mezcla de reacción para eliminar el yodo con gas inerte a través de la mezcla durante 15 minutos a la temperatura de reacción. Se dejó después enfriar la mezcla y se analizó.

Ahora bien, la espectroscopia ha sido un importante instrumento en la caracterización y análisis de ácidos resínicos, particularmente aquellos que contienen sistemas conjugados de dienos.

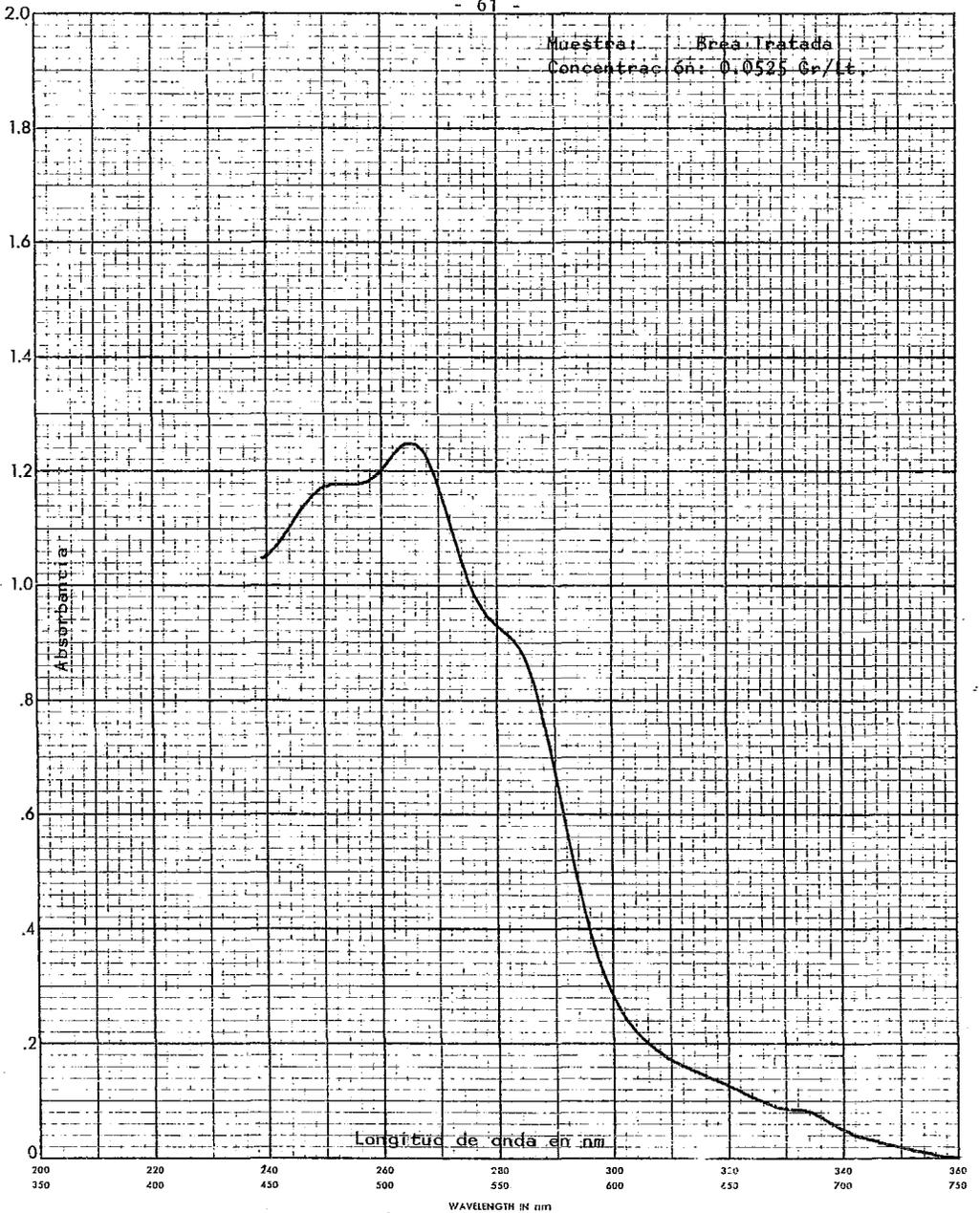
Los espectros ultravioleta han sido obtenidos con una disolución de la brea tratada en alcohol metílico absoluto (libre de acetona), usando celdas de sílica de 0.1 cm. en un espectrofotómetro Beckman modelo 26 con registrador de barrido automático, a una velocidad de escala de 20 nm/min.; a una densidad óptica de 2 A; velocidad de carta de 3 cm/minuto.

El espectro fue corregido por el solvente como blanco y graficado en papel.

Muestra: Brea
Concentración: 0.0525 Gr/Lt



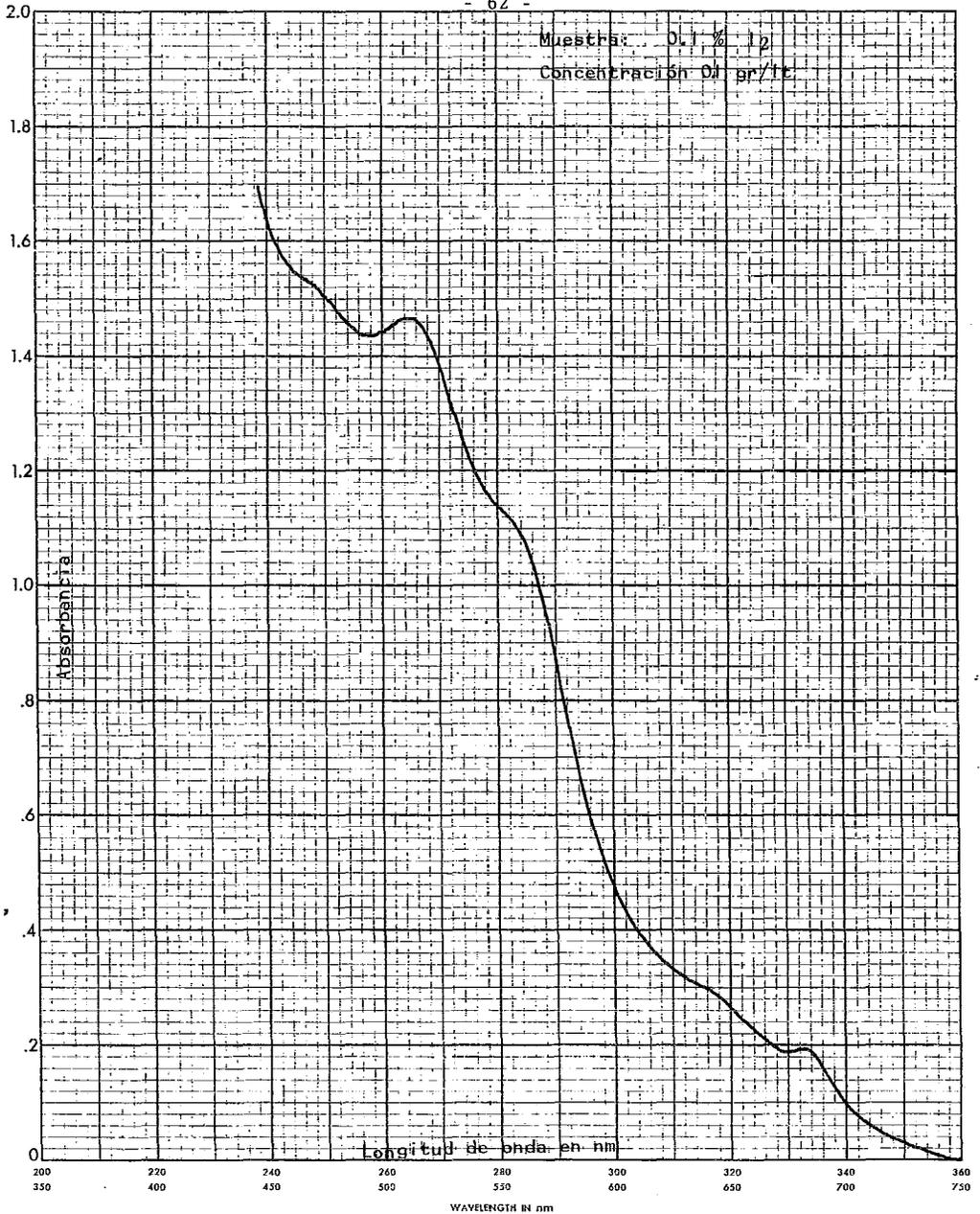
- 61 -

Muestra: Agua Tratada
Concentración: 0.0525 Gr/Lt.

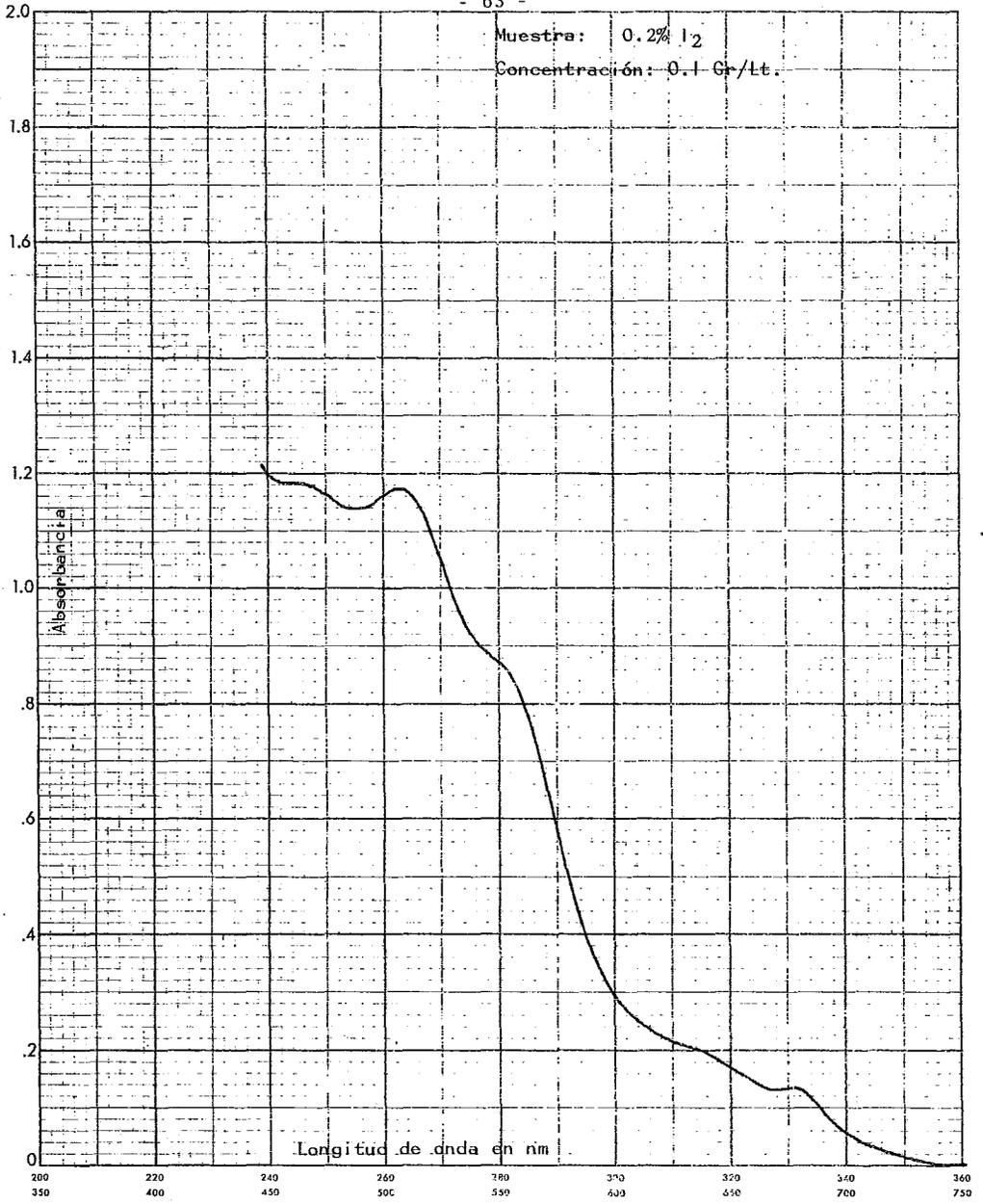
WAVELENGTH IN nm

- 62 -

Muestra: O.I. % 12
Concentración OI gr/lr

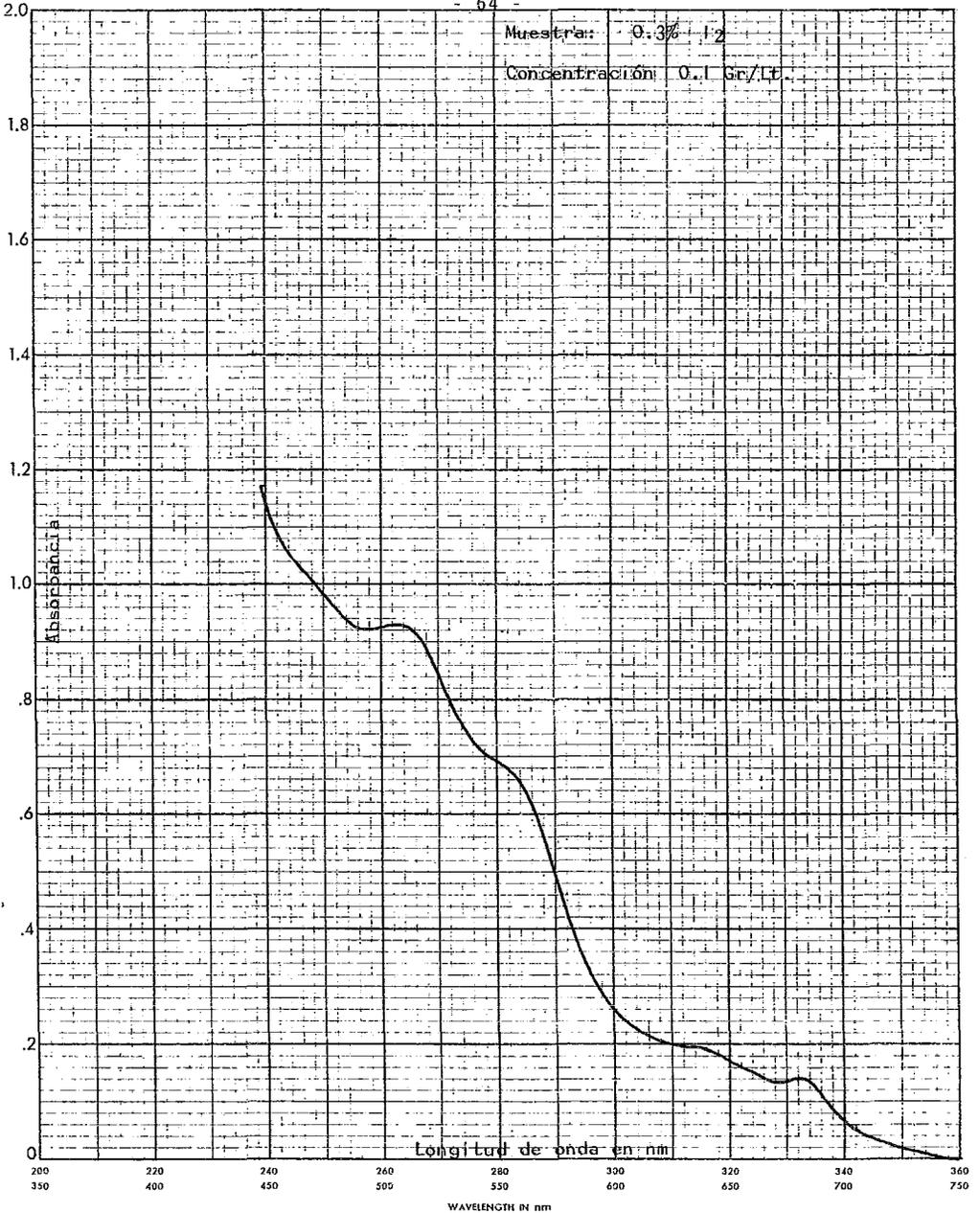


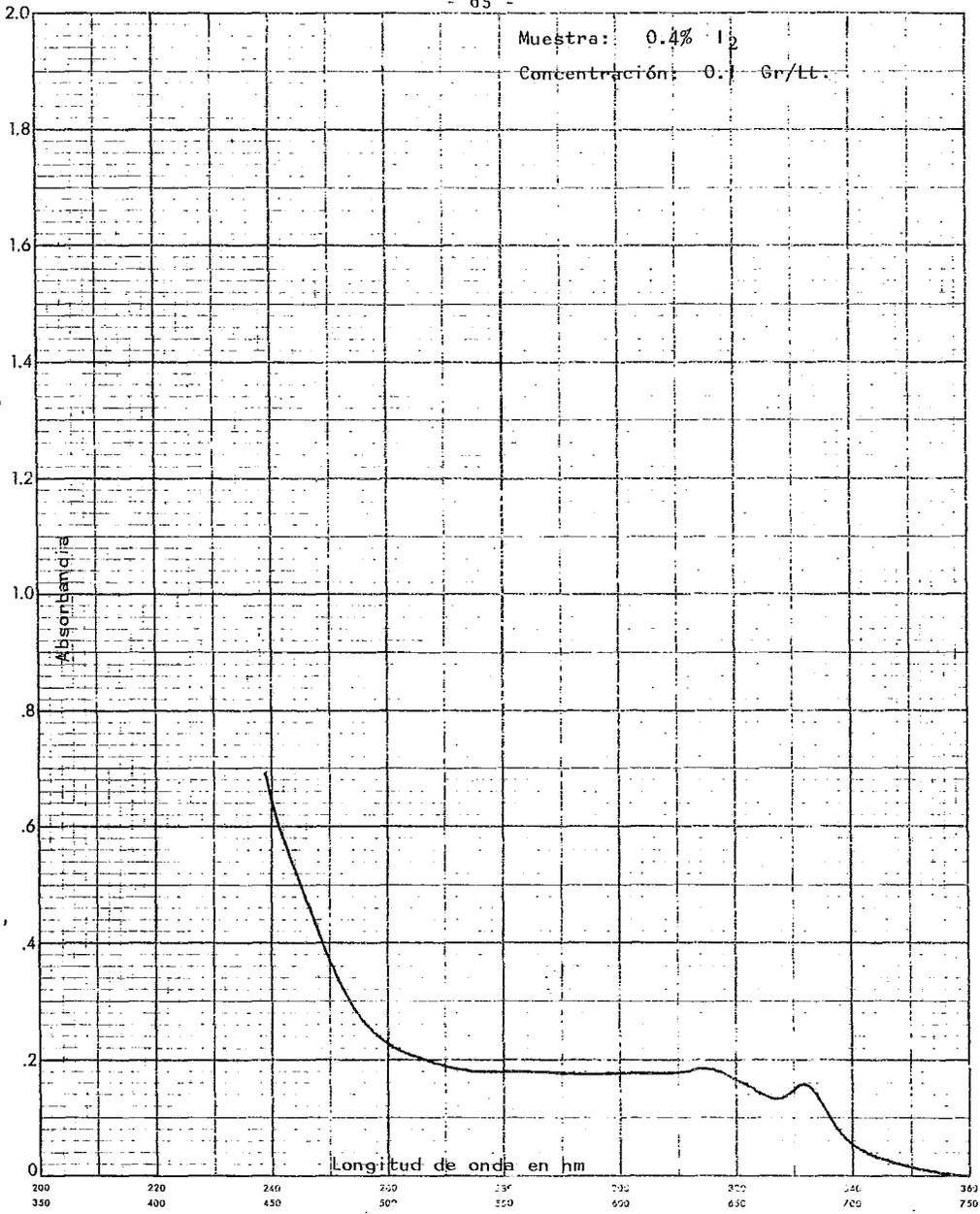
Muestra: 0.2% I₂
Concentración: 0.1 G/Lt.



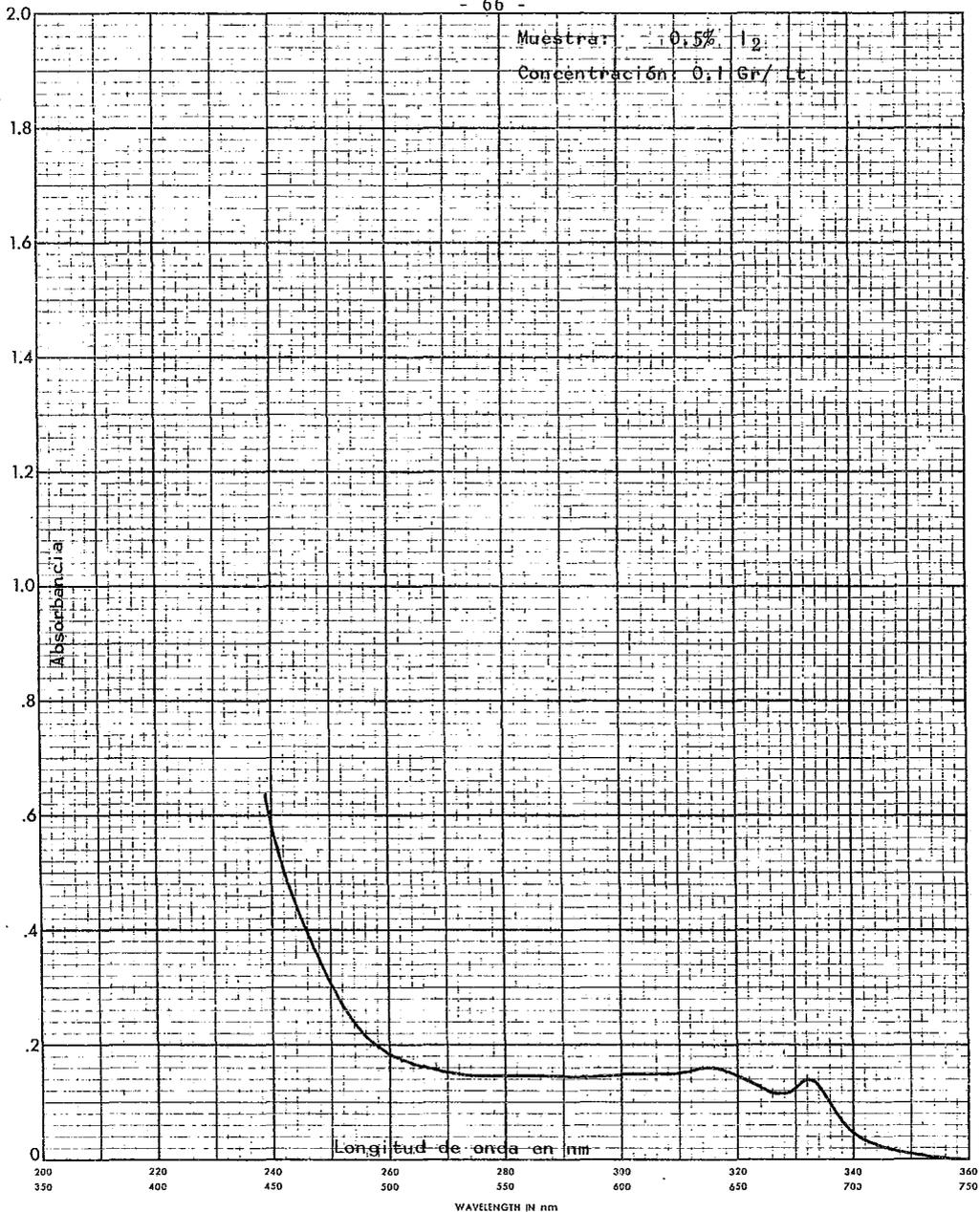
- 64 -

Muestra: 0.3% I₂
Concentración: 0.1 Gr/Lt.

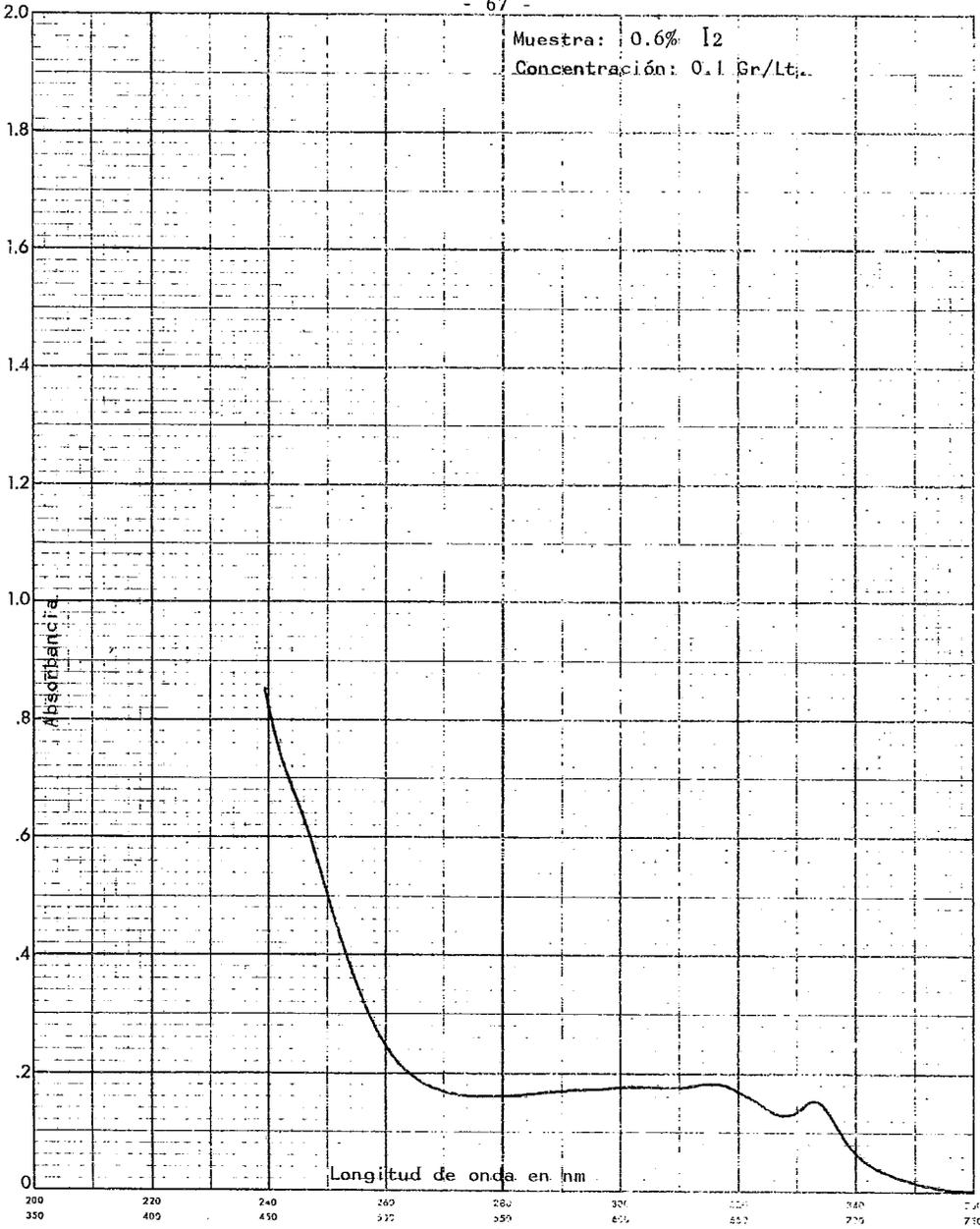




- 66 -



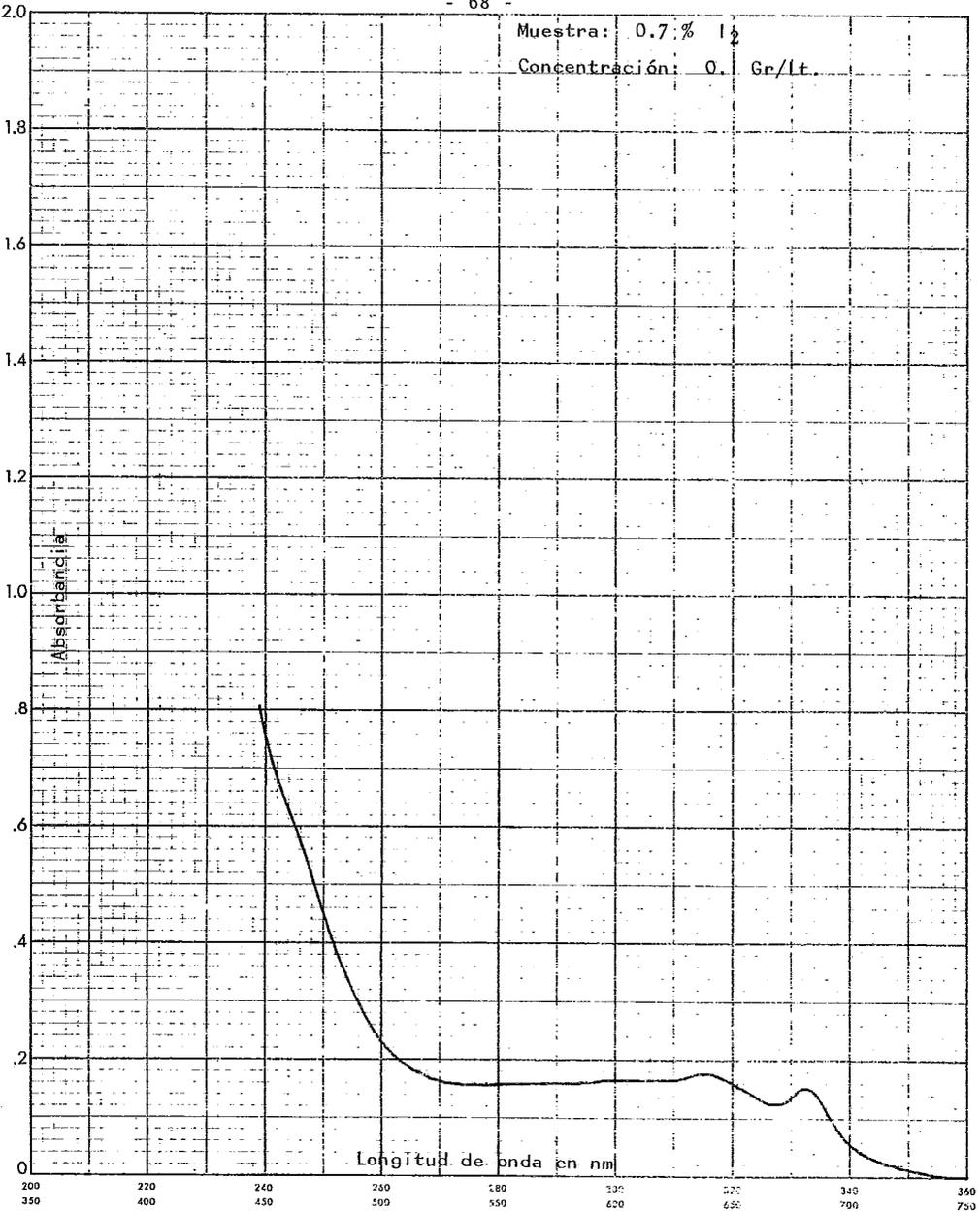
Muestra: 0.6% I₂
Concentración: 0.1 Gr/Lt.



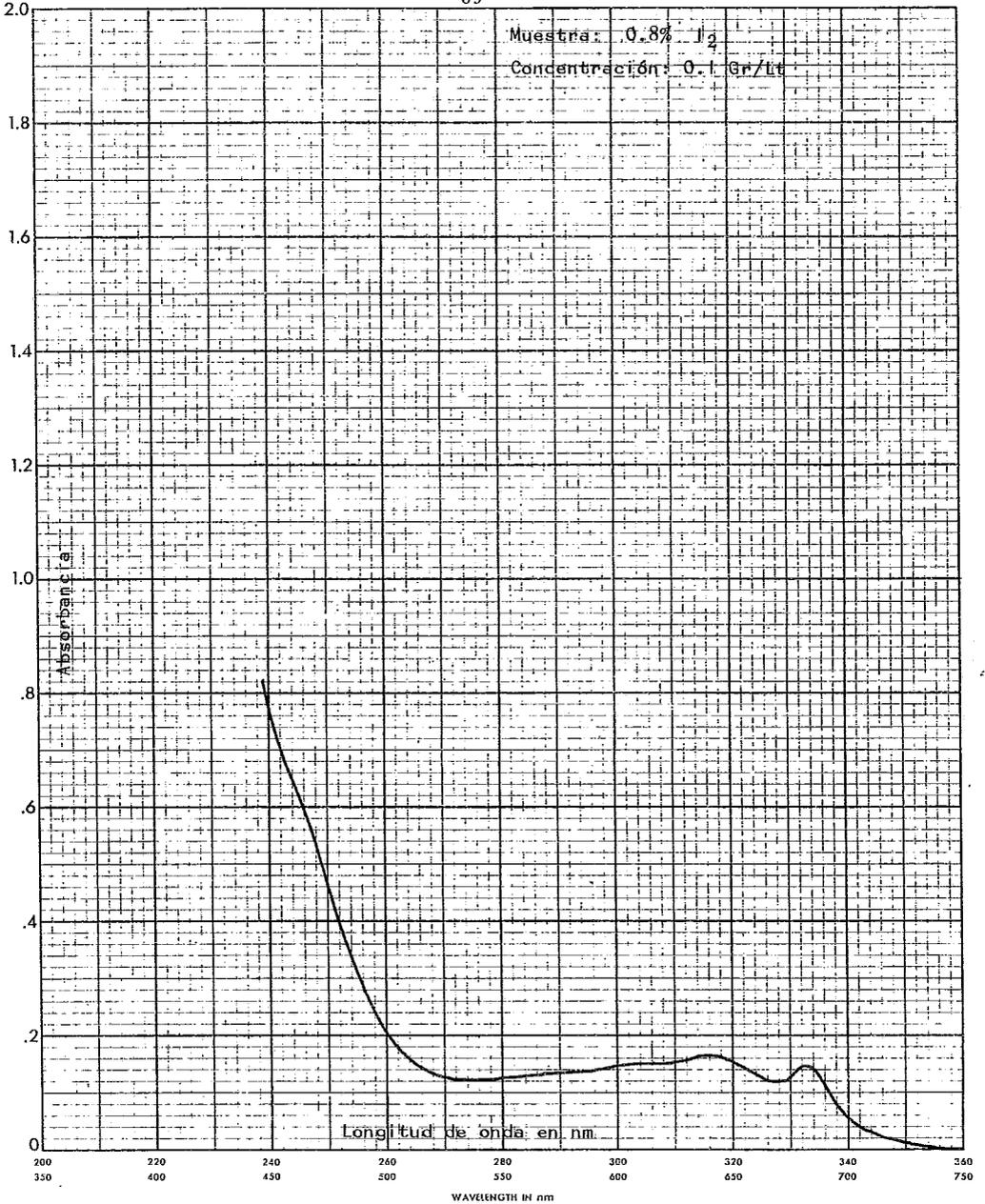
- 68 -

Muestra: 0.7% I₂

Concentración: 0.1 Gr/lit.

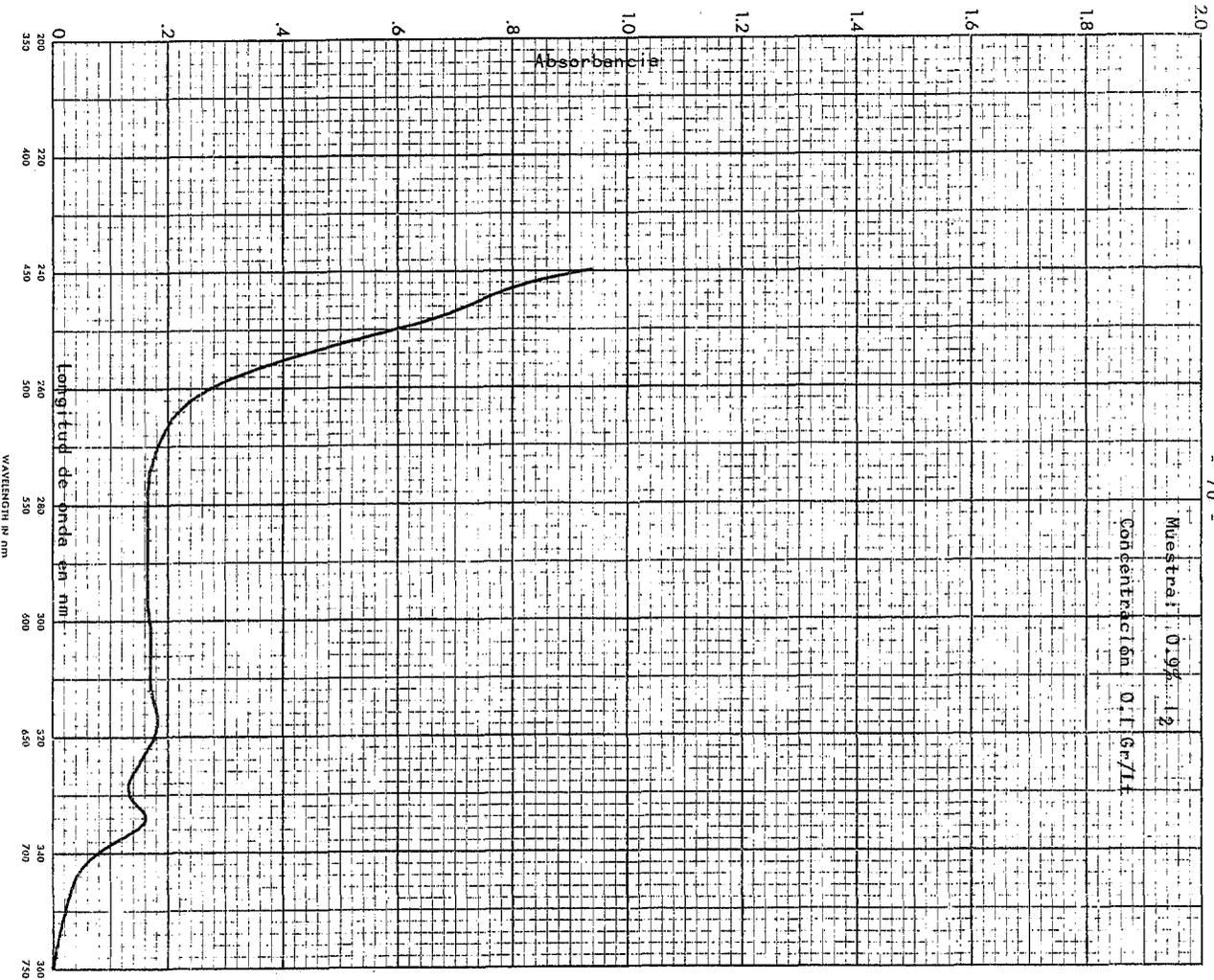


- 69 -



- 70 -

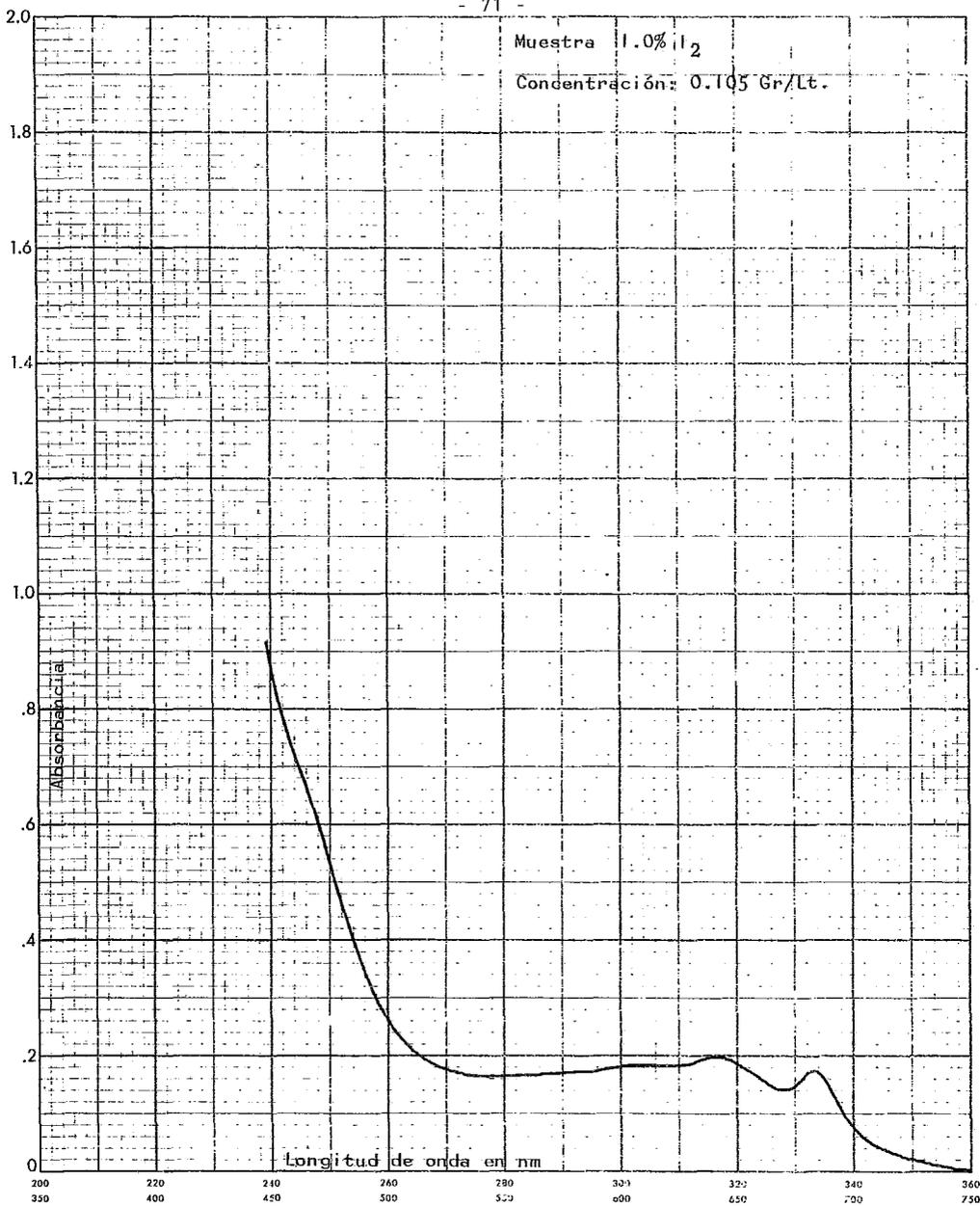
Muestra: 0.9% L2
Concentración 0.1 Gr/lit



- 71 -

Muestra 1.0% I₂

Concentración: 0.105 Gr/Lt.



VI.4 Métodos de análisis:

Índice de Acidez.¹

Punto de ablandamiento (anillo y bola)³¹

Número de saponificación.³⁰

Cenizas.³

Insaponificables.²⁰

Color USDA

Contenido de Hierro.²¹

Contenido de Cobre y metales pesados.⁷

Espectrofotometría.^{5, 33}

VI.5 Resultados.

Debido a que no es posible usar con seguridad los pesos moleculares en mezclas de breas, los cálculos son por gramo de muestra y no por mol, por lo cual se usan coeficientes de absorción específica en lugar de coeficiente de extinción.

Los resultados obtenidos que aparecen en la tabla N°. 7 son promedios de experimentos realizados por triplicado.

La fórmula empleada para calcular el porcentaje de ácido abiético es la siguiente:

Resultados (Tabla N°. 7)

CATALIZADOR	ABSORBANCIA		CONCENTRACION	AC. ABIETICO	B&R	INDICE DE ACIDEZ	COLOR
	%	$\lambda_{241 \text{ mu}}$	$\lambda_{248.5 \text{ mu}}$	Gr/Lt	%	°C	USDA
Control	0.443	0.357	0.010	27,6336	76	158.0	WW
0.0	0.108	0.057	0.010	18,5436	75	149.0	WG
0.1	1.450	1.217	0.100	8,4720	73	146.3	X
0.2	1.089	0.859	0.100	8,3630	68	147.5	X
0.3	0.864	0.675	0.100	6,8720	68	150.0	X
0.4	0.146	0.101	0.100	1,6362	69	149.4	X
0.5	0.096	0.057	0.100	1,4180	68	150.0	X
0.6	0.185	0.110	0.100	2,7270	70	147.1	WG
0.7	0.172	0.100	0.100	2,6180	70	147.0	WW
0.8	0.121	0.045	0.100	2,7815	66	146.5	WW-X
0.9	0.184	0.096	0.100	3,2000	66	146.3	X
1.0	0.113	0.105	0.105	3,0820	69	148.0	X

$$\% \text{ Ac Abiético} = \frac{A_{241} - A_{248.5}}{C} \times 0.03636 \times 100$$

A = Absorbancia

C = Concentración

Los análisis de la tabla N°. 7 son también promedios de los experimentos efectuados.

CAPITULO VII

EVALUACION DE RESULTADOS

VII

EVALUACION DE RESULTADOS.

De acuerdo a los datos experimentales el producto que mejores resultados aportó es el procesado con 0.5% de catalizador. En consecuencia a lo anterior, procedimos a efectuar un emulsificante¹⁸ el cual será empleado en base a lo siguiente:

VII.1 Hule sintético.

Las polimerizaciones de estireno-butadieno, butadieno-isopreno, cloropreno, isobutileno, copolímeros de etileno propileno, terpolímeros de etileno propileno y acrilonitrilo butadieno, pueden ser hechas en emulsión o en solución. Ya que todas las reacciones son exotérmicas, es necesario disipar y controlar el calor de reacción. La polimerización en

masa debe ser conducida lentamente, o por otra parte habrá un sobre calentamiento debido a que la pobre conductividad induce a productos de bajo peso molecular.

1.a) Polímeros en emulsión.

Los polímeros en emulsión se procesan en dos diferentes formas:

Polímeros calientes a temperatura de polimerización de 50°C y polímeros frios a temperatura de reacción de 5°C.

Debido a la gran variedad de monómeros, iniciadores, catalizadores, emulsificantes, etc., lo siguiente es una información general sobre los diversos componentes utilizados.

a.1) Monómeros.

1.1) Dienos - Butadieno.

1.2) Comonómeros - Estireno, Acrilonitrilo.

a.2) Medio de dispersión.

2,1) Agua.

a.3) Emulsificantes,

3.1) Jabones de ácido graso (brea hidrogenada)

- 3.2) Jabones de ácido resínico (breas desproporcionadas: madera o tall oil).
 - 3.3) Mezclas de jabones (tall oil hidrogenado - mezclas de brea desproporcionada) (tall oil derivado de mezclas de breas de ácido resínico).
 - 3.4) Emulsificantes secundarios.
- a.4) Modificadores - controles del peso molecular, por ejemplo los mercaptanos que actúan como agentes de transferencia de cadena y minimizan el entrecruzamiento.
- a.5) Iniciador (activador) - Sistema de catalizador.
- 5.1) Polímeros calientes.
Se emplean generalmente persulfatos como catalizador y los radicales son formados por activación térmica en combinación con un modificador.
 - 5.2) Polímeros fríos.
Son hechos por sistema de oxidación-reducción para formar los radicales libres.
 - 5.2.1) Agente oxidante.
 - 5.2.2) Agente reductor.
 - 5.2.3) Agente secuestrante.
 - 5.2.4) Metal multivalente.

a.6) Electrolitos.- Sirven como buffer para los sistemas de emulsión para minimizar los cambios de pH y sirve para reducir la viscosidad del latex y fluidizarlo.

a.7) Paradores de polimerización. Quinonas para polímeros calientes y carbamatos para polímeros fríos.

a.8) Anti-oxidantes, Si no se emplean causan ruptura o cruzamiento de ligaduras en polímeros no vulcanizados bajo condiciones de oxidación.

1.b) Polímeros en solución.

b.1) Solvente - Benceno

b.2) Monómeros - Butadieno, isopreno, etileno, propileno.

b.3) Catalizadores,- Organometálicos, Zeigler.

b.4) Paradores de cadena - Cualquier compuesto polar (brea desproporcionada).

b.5) Antioxidantes.

VII.2 Emulsificante.

Las características fundamentales de los emulsificantes son las de generar latex uniformes, rápidas velocidades de polimerización y producir latex estables y libres de coagulos a través de operaciones de lavado y recuperación.

También, es conocido que el oxígeno causa más problemas que cualquier otro factor.

Por lo que es necesario contar con electrodos sensibles al oxígeno, expulsadores de oxígeno, y controlar el pH de las soluciones emulsificantes como factores primordiales para controlar el proceso y obtener polímeros uniformes.

Dentro de los factores que afectan la estabilidad del latex estan; La velocidad de polimerización inicial y la cantidad de jabón, por lo tanto depende directamente del emulsificante.



VII.3 Método analítico típico de la actividad de polimerización.

El producto obtenido con 0,5% de catalizador fué saponificado a un número ácido de 12 y un contenido de sólidos del 70% en solución acuosa y empleado en la prueba de actividad; que es el porciento de conversión del monómero en la prueba de polimerización a continuación descrita, para

el mismo período de tiempo en el cual un emulsificador estándar alcanza el 60% de conversión

Por ser la producción del polímero de estireno-butadieno (SBR) el "caballo de batalla" de la industria hulera, se escogió el procedimiento de polimerización en emulsión en frío⁶ para obtener el latex:

3.a) Fórmula general:

Componentes	Partes
Butadieno, 98%	70,000
Estireno, 99,5%	30,00
Emulsificante	6,600
Agua	200,000
Emulsificante secundario	0,200
Electrólito	0,200
Modificador	0,300
Metal multivalente	0,200
Agente oxidante	0,120
Agente reductor	0,050
Agente secuestrante	0,055
Parador de cadena	0,150
Solución reguladora de pH	10,200
Sólidos al 60% de conversión	21,30 %

3.b) Las soluciones empleadas para la preparación del SBR son las siguientes:

b.1) Solución emulsificante:

Emulsificante	3.69 %
Emulsificante secundario	0.11
Electrólito	0.11
Agente secuestrante	0.02
Agua destilada	96.07

b.2) Solución modificadora:

Modificador	1.00 %
Estireno	99.00

b.3) Solución catalizadora:

Agente oxidante	5.00 %
Monómero de Estireno	95.00

b.4) Solución activadora

Agente reductor	0.45 %
Agente secuestrante	0.68
Metal multivalente	0.20
Agua destilada	98.67

Es necesario tomar precauciones antes de iniciar la polimerización, por ejemplo, a los monómeros les es removido el inhibidor y se refrigeran antes de usarse, - también es necesario que las soluciones activadora y - emulsificadora sean usadas tan pronto son preparadas y ajustadas a pH de 10.2 y 9.2 respectivamente para evitar su descomposición.

3.c) Procedimiento de carga.

Las botellas donde se llevarán a cabo las polimerizaciones se llenan en el siguiente orden:

c.1) Solución emulsificante	262.24 partes
c.2) Solución modificadora	43.40 "
c.3) Solución activadora	15.72 "
c.4) Butadieno	100.00 "

Ahora las botellas se tapan con un tapón perforado el cual tiene un empaque auto-sellable. Son colocadas en un disco, montadas en un contenedor y agitadas 10 - minutos mientras se enfrían a 5°C. Entonces empieza la reacción de polimerización por la inyección de 3.14 partes de solución catalizadora y las series de muestras inyectadas se verifican cada cierto intervalo de tiempo para determinar sólidos.

Al cargar las botellas con los ingredientes se debe hacer de tal manera que se minimice la disolución del aire. Incluso durante la adición del butadieno éste se vaporiza para purgar el aire de las botellas, sin embargo si las soluciones (emulsificante y modificadora) no se adicionan adecuadamente forman espuma, y esto evita la eliminación del aire, lo cual causa problemas de velocidades de polimerización erráticas. Por lo tanto, antes de inyectar la solución activadora debemos asegurarnos que las burbujas de aire no estén presentes.

3.d) Determinación de la actividad.²²

Como hemos mencionado el tiempo de reacción empieza cuando las botellas son inyectadas con la solución catalizadora y las muestras son removidas usando una jeringa en intervalos de tiempo determinados para analizar los sólidos.

Esta determinación se hace en base a lo siguiente:

- d.1) Peso de la jeringa más el latex.
- d.2) Transferir el latex a una charola de aluminio tarada.
- d.3) Pesar la jeringa vacía.
- d.4) Calcular el peso de la muestra.
- d.5) Evaporar el latex a sequedad para determinar los

sólidos por peso.

d.6) Cálculos:

$$\% \text{ Sólidos} = \frac{\text{Peso del polímero seco} \times 100}{\text{Peso del latex}}$$

$$\% \text{ Conversión} = \frac{\% \text{ Sólidos} \times 60}{21.3}$$

3.e) Resultados:

Los resultados obtenidos aparecen en las siguientes tablas (8 y 9), las muestras fueron tomadas a las 2 1/2 hrs. y 5 hrs. de polimerización contra un estándar que tiene un grado de conversión del 60%.

Resultados (Tabla 8)

	ESTANDARES				EMULSIFICANTE				
Botella No.	1	2	3	4		5	6	7	8
Jeringa y Latex	53.640	53.880	53.850	54.100		54.150	53.950	54.000	54.600
Jeringa	50.760	50.880	50.810	50.800		50.850	50.800	50.900	50.850
Muestra	2.880	3.000	3.040	3.300		3.300	3.150	3.100	3.750
Polimero y Charola	1.700	2.040	1.720	2.080		1.690	2.010	1.690	2.100
Charola	1.380	1.390	1.380	1.390		1.380	1.400	1.400	1.400
Polímero	0.320	0.650	0.340	0.690		0.310	0.610	0.290	0.700
% Sólidos	11.1	21.666	11.18	20.91		9.39	19.36	9.35	18.66
% Conversión	31.26	61.03	31.49	58.90		26.45	54.53	26.34	52.56
Horas	2½	5.0	2½	5.0		2½	5.0	2½	5.0

Resultados (Tabla 9)

P R O M E D I O S	% C O N V E R S I O N	
	2 $\frac{1}{2}$ Hrs.	5 Hrs.
Estandar 1 y 3	31.375	- - -
Emulsificante 5 y 7	26.395	- - -
Estandar 2 y 4	- -	59.965
Emulsificante 6 y 8	- -	53.545

El latex fabricado con el procedimiento propuesto en esta tesis tiende a cuagularse en almacenamiento a los 10 días de haberse hecho.

DISEÑO DE EQUIPO

VIII.

DISEÑO DE EQUIPO.

VIII. 1 Criterio de selección de materiales de construcción.

En base a las reacciones que se llevan a cabo, así como, a los reactivos que se utilizan, se consideran los siguientes efectos sobre el material específico de construcción.

- 1.a) Resistencia a la temperatura. La temperatura máxima de operación será de 250°C.
- 1.b) Material que no imparta color y evite la oxidación. El color degrada la calidad del producto y la oxidación perjudica la reacción de desproporción.
- 1.c) Resistencia al ataque químico. De todos y cada uno de los componentes en particular.
- 1.d) Resistencia mecánica. Que no sufra deformaciones por la temperatura.
- 1.e) Facilidad de lavado y maquinado.

VIII. 2 Descripción de equipo, accesorios y servicios auxiliares.

El equipo necesario para la fabricación es el siguiente:

- 2.a) Reactor. Recipiente construido con un material determinado expresamente para llevar a cabo la reacción. En este caso se seleccionó el acero inoxidable Tipo 316. La capacidad estará en función del volumen de fabricación y debe estar constituido por lo siguiente:

Entradas para líneas de alimentación, mirillas de vidrio, medidor de temperatura, valvulas de muestreo y descarga, manómetro, disco de ruptura, registro hombre y mamparas para ayudar al enfriamiento - cuando se requiera.

También debe estar conectado a los elementos auxiliares siguientes:

- a.1) Sistema de gas inerte. Tiene por objeto prevenir oxidaciones poco deseadas ya que imparten coloración (obscurciendo los productos), prevenir incendios, aumentar la presión en el reactor, ayudar a la agitación y en el caso de evaporar algún solvente a su eliminación por arrastre de su vapor.

El gas inerte debe alimentarse por la parte superior (capa) y por la parte inferior (arrastre) fluidizándose a través de un anillo difusor.

El gas inerte puede ser Nitrógeno ó Dióxido

de Carbono, éste último es preferido por su cos
to.

- a.2) Sistema de alimentación de brea. La cual se --
fundirá en un equipo especial para posteriormente
en estado líquido y a una temperatura de - -
110°C - 120°C se adicione al reactor por medio
de una línea (con camisa de calentamiento) usando
una bomba de desplazamiento positivo.
- a.3) Sistema de alimentación para la disolución de -
Yodo. Se deberá preparar en un pequeño tanque
de acero inoxidable con sistema de agitación, para
adicionarse por la parte inferior del reactor
por medio de un anillo difusor, para lo cual puede
servir la línea de arrastre del gas inerte.
- a.4) Columna. Colocada en la parte superior de la tapa
con el objeto de conducir la salida de vapo--
res, subproductos, etc., al condensador. Normalmente
está encamisada y se mantiene caliente con
vapor ó líquido térmico para evitar el retorno -
de probable agua, solvente e incluso gases de --
brea que podrían tapar la columna si no se man--
tiene caliente.
- a.5) Condensador. La columna esta conectada al con--
densador y debido a que las condiciones de operación
requieren de temperaturas mayores a los puntos
de ebullición de alguno ó algunos reactivos,
el uso del condensador es necesario para recupe-

rar el material y asegurar las condiciones de trabajo.

Este aparato debe construirse con tubos de acero inoxidable por el que circularan los vapores y condensados y por una camisa de acero al carbón por la que circulará el medio de enfriamiento. Este condensador debe estar conectado a un decantador con el objeto de recibir los condensados y éste a su vez estará unido al reactor ó por medio de la línea de retorno del condensador.

Debe tener un tubo de alivio para prevenir aumentos de presión cuando esto no sea necesario.

a.6) Agitador. El reactor debe tener una boca para la flecha del agitador en el centro del recipiente, es posiblemente el aditamento más importante del reactor ya que ayuda a:

- 6.1) Mejorar la distribución de los reactivos.
- 6.2) Obtener un calentamiento uniforme y mejorar la transferencia de calor.
- 6.3) Disminuir el tiempo de reacción.
- 6.4) Uniformizar el producto.

La agitación se logra por medio de un impulsor acoplado a una flecha y estará determinada por las características de la mezcla de reactivos ó productos. En este caso es recomendable un sistema de agitación a prueba de explosión tipo paletas.

a.7) Extractor de humos. Durante la fabricación de este tipo de productos, algunos componentes se volatilizan y desprenden en forma de humo.

Estos componentes tienen olores desagradables, son irritantes y tóxicos a más de ser inflamables, por lo que es conveniente que estos productos sean descargados a un lugar específico, arrastrándose los vapores a una trompa de agua convenientemente colocada y que provoca - el arrastre de vapores.

a.8) Dispositivos de seguridad. Tienen por objeto prevenir que un aumento brusco de presión dañe al equipo, usualmente se emplean discos de ruptura y válvulas de alivio, colocadas en tal -- forma que al romperse el disco y si la presión ya no es excesiva, la válvula no actue evitándose el desperdicio del material.

Estos dispositivos funcionan únicamente en el reactor.

2.b) Sistema de calentamiento. La selección se hizo en - base a los parámetros siguientes:

La temperatura de operación será de 250°C que - correspondería para el uso de vapor, a una presión - de vapor saturado de 39 Kg/cm² y que trabajando con aceite térmico sería una presión de 3 Kg/cm².

Desde el punto de vista económico y de seguridad el empleo del aceite térmico es aceptable, aún toman-

do un margen de seguridad podemos suponer que la temperatura de diseño será de 300°C y la presión de diseño de 3.5 Kg/cm².

Como consecuencia se seleccionó como medio de calentamiento terminol (aceite térmico) circulando a través de una camisa convencional. Y este aceite -- precalentado es suministrado por un equipo llamado caldereta.

VIII. 3 Cálculo del reactor.

3.a) Capacidad. La selección de la capacidad se hará tomando como base lo siguiente:

a.1) Producción de hule estireno - butadieno².

a.2) Tiempo de reacción.

a.3) Componentes de adición.

a.4) Disponibilidad de servicios.

Para un plan de ventas de 340 toneladas mensuales y considerando un tiempo de proceso de 20 horas (ver tabla No. 10) y una semana de trabajo de 6 días, se requerirá de un reactor con capacidad de carga de 12 toneladas.

<u>T i e m p o</u>	<u>Horas</u>
Carga	2 $\frac{1}{2}$
Reacción	14
Descarga	1
Limpieza	1
Mantenimiento	$\frac{1}{2}$
Muerto	1
<u>T o t a l</u>	<u>20</u>

Por datos obtenidos en la práctica, sabemos:
Densidad relativa del producto a 25°C = 1.07 , entonces
para calcular el volumen de carga se tiene:

$$V_c = \frac{\text{Peso}}{\text{Densidad}} = \frac{12\ 000\ \text{Kgs.}}{1.07\ \text{Kg/L}} = 11,214.95\ \text{L}$$

Considerando un 18% más de volumen para espacio
por vapores, incremento de volumen por densidad, espuma
etc., tenemos:

$$V_r = 11,214.95 \quad \times \quad 1.18 = 13,233\ \text{L}$$

Seleccionando una capacidad óptima para el reactor
de 13,247.5 L (3,500 galones).

- 3.b) Dimensiones. Por experiencias de importantes industrias
en el ramo de resinas, un reactor cilíndrico -
vertical con tapas semiesféricas es apropiado.

Tomando en cuenta los siguientes datos los cuales son considerados desde el punto de vista económico, podemos encontrar el diámetro del cilindro.

$$\frac{L}{D} = 1.5 \pm 0.05$$

Teniendo los casquetes una altura aproximada de $\frac{1}{4}$ de la altura del reactor.

El volumen de éste, es representado por la ecuación siguiente:

$$V_r = \pi R^2 H + \frac{2}{3} \pi h^2 (3r - h) \dots (1)$$

Ecuación en la cual:

- V_r = volumen del reactor.
- R = radio del cilindro.
- H = altura del cilindro.
- r = radio del casquete.
- h = altura del casquete.

De los siguientes datos calculamos el radio del cilindro:

$$H = 2.25 \quad R \dots \dots \dots (2)$$

$$R = r \dots \dots \dots (3)$$

$$h = 0.351 \quad r \dots \dots \dots (4)$$

Sustituyendo en la ecuación (1)

$$V_r = 3.1416 r^2 2.25 r + 2 \times \frac{3.1416}{3} (0.351r)^2 (3r - 0.351 r)$$

$$Vr = 7.0686 r^3 + 0.7741 r^3 - 0.0905 r^3$$

$$Vr = 7.7522 r^3$$

Sabemos que $Vr = 13,247.5 \text{ L} = 13.2475 \text{ m}^3$,
entonces:

$$r = \left(\frac{13.2475}{7.7522} \right)^{1/3}$$

$$r = 1.1953 \text{ m.}$$

Sustituyendo el valor de r en (2):

$$H = 2.25 (1.1953)$$

$$H = 2.6894 \text{ m.}$$

De la ecuación (3):

$$R = r$$

$$R = 1.1953 \text{ m.}$$

De (4):

$$h = 0.351 (1.1953)$$

$$h = 0.4195 \text{ m.}$$

3.c) Espesor del envoltente.²⁷ Es necesario calcular el espesor debido a que el reactor será sometido a presión reducida y para calcular el área de calentamiento.

El material escogido para la construcción es acero inoxidable Tipo 316. Este material tiene un esfuerzo máximo permisible⁴ de 1197.183 Kg/cm^2 a una temperatura de diseño de 300°C .

Consideraremos la eficiencia de soldadura del cuerpo y tapas del 70% y 85% respectivamente. Además, el coeficiente de corrosión será nulo por el empleo de acero inoxidable.

c.1) Espesor del cilindro sujeto a presión interna.

Aplicando la fórmula:

$$e = \frac{P R}{S E - 0.6 P} \dots \dots \dots (5)$$

en donde:

- e = espesor del cilindro.
- p = presión de diseño.
- r = radio del cilindro en cm.
- s = esfuerzo máximo permisible.
- E = eficiencia de soldadura.

Sustituyendo valores en (5):

$$e = \frac{3.5 \cdot x \cdot 119.53}{1197.183 \cdot x \cdot 0.7 - 0.6 \cdot x \cdot 3.5}$$

$$c = 0.5004 \text{ cm.}$$

c.2) Espesor de los casquetes sujetos a presión interna. El espesor se obtiene por la siguiente fórmula:

$$e = \frac{P R}{2 S E - 0.2 P} \dots \dots \dots (6)$$

en donde:

- e = espesor del casquete.
- p = presión de diseño.

R = radio del casquete en cm.

S = esfuerzo máximo permisible.

E = eficiencia de soldadura.

Sustituyendo en (6):

$$e = \frac{3.5 \times 119.53}{2 \left(\frac{1197.183}{0.85} - 0.2 \times 3.5 \right)}$$

$$e = 0.2056 \text{ cm.}$$

Los valores de espesor tanto del cilindro como de los casquetes fueron calculados para una presión de diseño de 3.5 Kg/cm², sin embargo sabemos que la presión de prueba es:

$$P_p = 2 P_T \dots \dots \dots (7)$$

donde:

P_p = presión de prueba.

P_T = presión de trabajo.

Sustituyendo en (7):

$$P_p = 2 \times 3$$

$$P_p = 6.0 \text{ Kg/cm}^2$$

Por lo que es conveniente suponer un espesor de 0.9525 cm para cumplir con la presión de prueba requerida.

3.d) Superficie sujeta a presión.²⁷ La superficie del cilindro y los casquetes se obtiene por la ecuación siguiente:

$$A = 2 \pi R H + 4 \pi r h \dots \dots \dots (8)$$

en donde:

A = superficie total.

R = radio del cilindro.

H = altura del cilindro.

r = radio del casquete.

h = altura del casquete.

Sustituyendo valores en (8) obtendremos:

$$A = 2 \times 3.1416 \times 1.1953 \times 2.6894 + 4 \times 3.1416 \times 1.1953 \times 0.4195$$

$$A = 20.1982 + 6.3011$$

$$A = 26.4993 \text{ m}^2$$

3.e) Presión interna máxima de trabajo.

e.1) Cilindro. La cual se calcula por la fórmula

$$P = \frac{SEe}{R + 0.6 e} \dots \dots \dots (9)$$

Los simbolos significan:

P = presión interna máxima en el cilindro.

S = esfuerzo máximo permisible.

E = eficiencia de soldadura.

e = espesor

R = radio del cilindro en cm.

Sustituyendo en (9):

$$P = \frac{1197.183 \times 0.7 \times 0.9525}{119.53 + 0.6 \times 0.9525}$$

$$P = 6.6462 \text{ Kg/cm}^2$$

e.2) Casquetes. La presión interna máxima se obtiene por:

$$P = \frac{2 SE e}{R + 0.2e} \dots \dots \dots (10)$$

en donde:

P = presión interna máxima del casquete.

S = esfuerzo máximo permisible.

E = eficiencia de soldadura.

e = espesor

R = radio del casquete en cm.

Sustituyendo valores en (10) tendremos:

$$P = \frac{2 \times 1197.183 \times 0.85 \times 0.9525}{119.53 + 2 \times 0.9525}$$

$$P = 16.1922 \text{ Kg/cm}^2$$

VIII. 4 Cálculo de la camisa de calentamiento.

4.a) Dimensiones.²⁴

a.1) Altura de la camisa. La altura debe ser menor - que la ocupada por el volumen de reactivos, teniendo en cuenta que el volumen de éstos ocupa - el 85% del volumen de reactor, esta disminución también es apropiada para evitar zonas de sobrecalentamiento y que el producto al salpicar en - estas zonas se quemé y oscurezca lo que afectaría la calidad del producto.

De lo anterior conocemos el volumen de reactivos, ahora calculando para calentar el 85% de

éstos tendremos:

$$11,214.95 \times 0.85 = 9,532.70 \text{ L} = 9,5327 \text{ m}^3$$

Este volumen incluye el volumen de la sección esférica del fondo, por lo que únicamente estará afectada la altura del cilindro. Esto es, si restamos el volumen del casquete tendremos:

$$9.5327 - 0.5880 = 8.9447 \text{ m}^3$$

Sustituyendo este valor en la fórmula para obtener el volumen del cilindro calcularemos la altura de la camisa en la parte recta.

$$V = \pi r^2 H \dots \dots \dots (11)$$

donde:

- V = volumen afectado.
- r = radio del cilindro.
- H = altura de la camisa.

Sustituyendo en (11):

$$8.9447 = 3.1416 (1.1953)^2 H$$

despejando:

$$H = \frac{8.9447}{4.4885}$$

$$H = 1.9928 \text{ m}$$

- a.2) Diámetro de la camisa. La camisa del reactor se construirá con placa de acero al carbón con el mismo espesor nominal que el cuerpo del reactor, ya que estos materiales son similares.

Se consideran 5 cm. de espacio entre la chaqueta y el reactor con el fin de permitir la circulación del fluido de calentamiento.

Entonces el diámetro lo calculamos por la ecuación siguiente:

$$D_c = D + 2 e + 2 e_i \dots \dots \dots (12)$$

Ecuación donde:

D_c = diámetro de la camisa en mm.

D = diámetro del reactor en mm.

e = espesor nominal del reactor en mm.

e_i = espacio interior entre las paredes de la camisa y reactor en mm.

Sustituyendo en (12):

$$D_c = 2390.6 + 2 \times 10 + 2 \times 50$$

$$D_c = 2510.6 \text{ mm.} = 2.510 \text{ m.}$$

a.3) Altura y diámetro de la camisa del casquete

3.1) Altura. Esta será calculada por:

$$h_c = h + e + e_i \dots \dots \dots (13)$$

en donde:

h_c = altura de la camisa del casquete - en mm.

h = altura del casquete del reactor en mm.

e = espesor del casquete del reactor - en mm.

e_i = espacio interior entre las paredes

de la camisa y reactor en mm.

Sustituyendo valores en (13):

$$h_c = 419.5 + 10 + 50$$

$$h_c = 479.5 \text{ mm.} = 0.4795 \text{ m.}$$

3.2) Diámetro. Por tratarse de tapas semiesféricas el diámetro de la camisa del casquete es equivalente al diámetro de la camisa del cilindro.

Esto es:

$$d = D \dots \dots \dots (14)$$

Sustituyendo en (14):

$$d = 2.510 \text{ m.}$$

4.b) Superficie sujeta a presión. Se tomará en cuenta el área de calentamiento del casquete inferior, más el área del cilindro a la altura de la chaqueta.

La ecuación:

$$A = 2 \pi R_c H_c + 2 \pi r_c h_c \dots \dots (15)$$

En donde:

A = área sujeta a presión.

R_c = radio de la camisa del cilindro.

H_c = altura de la camisa del cilindro.

r_c = radio de la camisa del casquete.

h_c = altura de la camisa del casquete.

Sustituyendo en (15):

$$A = 2 \times 3.1416 \times 1.255 \times 1.9928 + 2 \times 3.1416 \times 1.255 \times 0.4795$$

$$A = 15.7140 + 3.7810$$

$$A = 19.495 \text{ m}^2$$

La superficie sujeta a presión será igual al área de calentamiento.

- 4.c) Presión interna máxima de trabajo. La presión se calculará considerando que el material acero al carbón SA-285 C tiene un esfuerzo máximo⁴ de 971.83 - - Kg/cm² a una temperatura de diseño de 300°C.

La eficiencia de soldadura en el cuerpo es del 70% y en las tapas de 100% ya que estas son radiografiadas.

- c.1) Cilindro. En la parte recta está dada por la siguiente ecuación:

$$P = \frac{S E e}{R + 0.6 e} \dots \dots \dots (16)$$

Donde los simbolos significan:

P = presión.

S = esfuerzo máximo permisible.

E = eficiencia de soldadura.

R = radio de la camisa en cm.

e = espesor.

Sustituyendo en la ecuación (16):

$$P = \frac{971.83 \times 0.7 \times 0.9525}{119.28 + 0.6 \times 0.9525}$$

$$P = 5.4064 \text{ Kg/cm}^2$$

c.2) Casquete. La presión en el casquete se calcu la por la fórmula:

$$P = \frac{2 S E e}{R + 0.2} \dots \dots \dots (17)$$

en donde:

P = presión.

S = esfuerzo máximo permisible.

E = eficiencia de soldadura.

e = espesor.

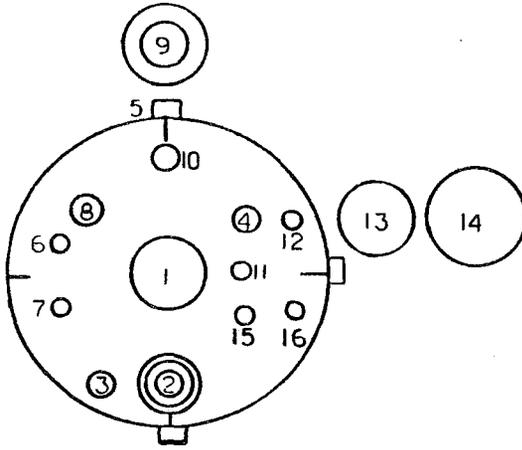
R = radio de la camisa en cm.

Sustituyendo valores en (17):

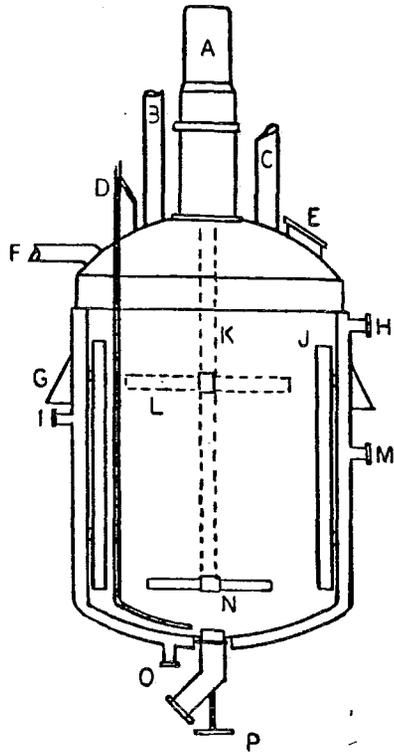
$$P = \frac{2 \times 971.83 \times 1.0 \times 0.9525}{119.28 + 0.2 \times 0.9525}$$

$$P = 15.4961 \text{ Kg/cm}^2$$

Los resultados obtenidos corroboran que el espesor supuesto para la camisa de calentamiento es más que suficiente para soportar la máxima presión del aceite térmico de 3.5 Kg/cm².



TAPA
(Fig. N° 17)



REACTOR
(Fig. N° 18)

DISTRIBUCION DE EQUIPO Y ACCESORIOS (TAPA)
(Fig. N° 17)

1. Motor del agitador.
2. Agujero de carga.
3. Mirilla.
4. Salida del condensador.
5. Soportes.
6. Línea de alimentación.
7. Línea de alimentación.
8. Salida del diafragma de seguridad.
9. Extractor de humos.
10. Salida al extractor de humos.
11. Indicadores de temperatura.
12. Entrada de condensados.
13. Condensador.
14. Decantador.
15. Indicador de presión.
16. Entrada de gas inerte.

R E A C T O R

(Fig.Nº 18)

- A. Motor del agitador.
- B. Salida del disco de ruptura.
- C. Salida del condensador.
- D. Entrada de gas inerte.
- E. Agujero de carga.
- F. Salida al extractor de humos.
- G. Soportes del reactor.
- H. Entrada del aceite térmico (zona superior).
- I. Salida del aceite térmico (zona superior).
- J. Mamparas.
- K. Flecha del agitador.
- L. Rompe espumas.
- M. Entrada del aceite térmico (zona inferior).
- N. Agitador.
- O. Salida del aceite térmico (zona inferior).
- P. Válvula de descarga.

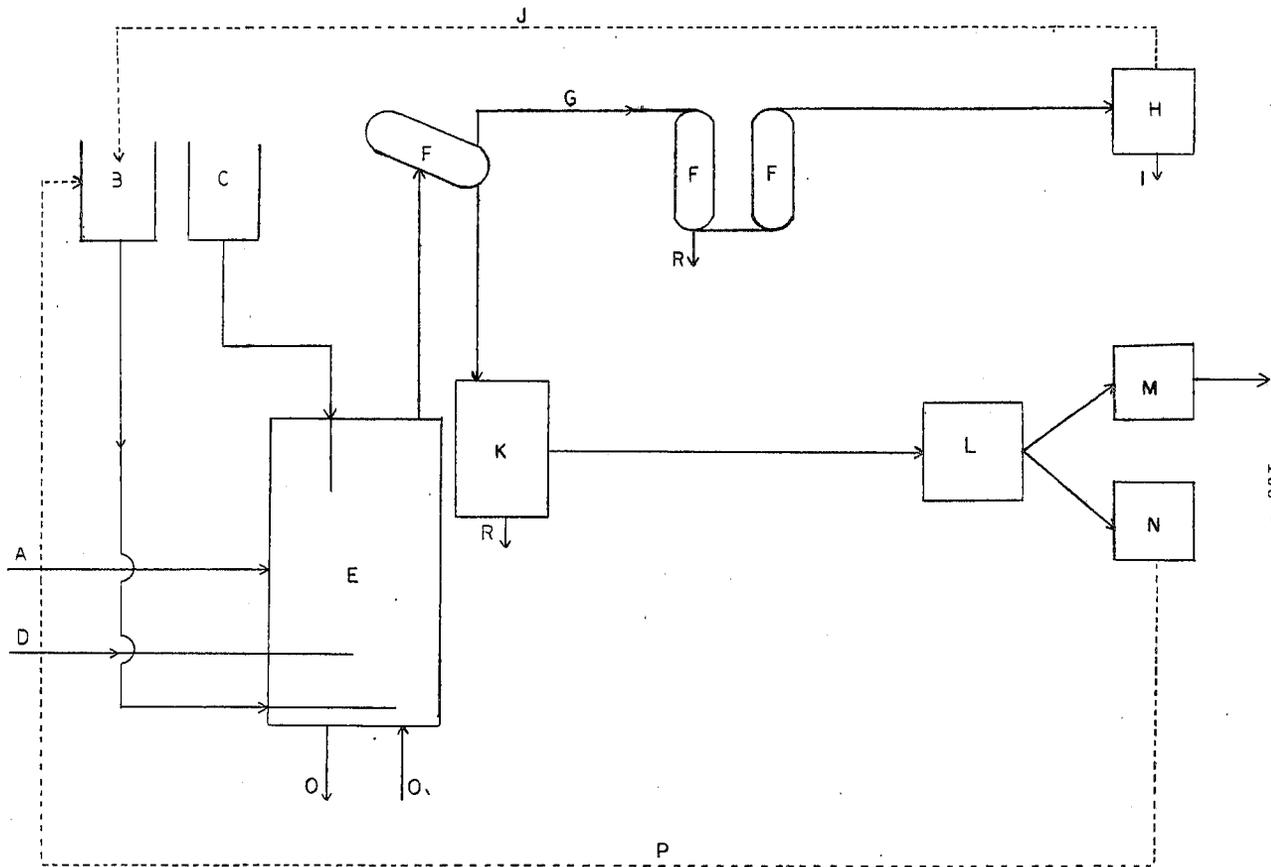


DIAGRAMA DE FLUJO (Fig. N° 19)

DIAGRAMA DE FLUJO

(Fig. N° 19)

- A. Brea.
- B. Solución de Yodo.
- C. Otros Aditivos.
- D. Vapor.
- E. Recipiente de reacción.
- F. Condensador.
- G. Línea de gases.
- H. Yodo recuperado.
- I. Yodo removido.
- J. Línea de retorno de Yodo.
- K. Solvente, agua y aceite de brea.
- L. Recuperación de subproductos.
- M. Aceite de brea.
- N. Solvente.
- O. Producto.
- P. Línea de retorno del solvente.
- Q. Arrastre de Gas Inerte.
- R. Agua removida.

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

1. El procedimiento de desproporcionamiento indudablemente puede ser aplicado a breas de madera y aceite de resina (tall oil), por ser de mayor producción en México la brea de goma se dirigió el estudio a este tipo de brea.
2. La cantidad apropiada de Yodo para desproporcionar la brea será de 0.5% en peso.
3. El método UV empleado para determinar el contenido de ácido abiético no es del todo exacto ya que aún un bajo contenido de reteno interfiere con la detección de pequeñas cantidades de ácido abiético, pero por la rapidez del análisis es preferido sobre el cromatografo en fase vapor que a pesar de ser mucho más exacto requiere de mayor tiempo la determinación.

Esto es, un 3% de ácido abiético analizado por UV, es equivalente a un 1% de ácido abiético en cromatografo en fase vapor.

4. Obtuvimos una conversión aceptable en el latex fabricado pero la pobre estabilidad presentada se debe a que la brea empleada contiene una cantidad elevada de insaponificables, además, de la descarboxilación que sufre durante el tratamiento con Yodo. Esto, causa una reducción en el número - ácido lo cual ocasiona una baja conversión de jabón (al saponificar) por lo que al emplearse en la polimerización causa inestabilidad al producto.
5. Puede reducirse la cantidad de insaponificables siguiendo procedimientos adecuados en la recolección o purificando la brea al tratarla.
6. La descarboxilación puede salvarse mediante la incorporación de componentes que la eviten o por lo menos que sustituyan los grupos perdidos.
7. El equipo propuesto es lo bastante versatil para emplearse - en la producción de resinas y barnices, ya que cubre con facilidad los intervalos de temperatura adecuados para todas y cada una de las resinas y barnices.

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

1. Acid Number of Rosin, ASTM D 465 - 59 (1975).
2. Anderson V. E. Mexican Rubber Industry Plans Big Growth., C. & E N., April 14., 13 - 14 (1980).
3. Ash in Rosin, ASTM D 1063 - 51 (1975).
4. A.S.M.E. Unfired Pressure Vessels. Sec VIII., Boiler and Pressure Vessel Code (1962 ed.).
5. Ball, F. J., y Vardell, W. G., Spectrophotometric Analysis of Tall Oil Rosin Acids., J. Am. Oil Chemists Soc., 28, -- 137 - 41 (1951).
6. Bebb, R. L., Carr, E. L., y Wakefield, L. B., Synthetic - Rubber Polymerization Practices., Ind. Eng. Chem, 44, 724 - 29 (1952).

7. Burriel, F., Lucena, F., y Arribas, S., Química Analítica Cuantitativa (1967).
8. Brice, B. A., J. Opt. Soc. Amer., 30, 152 (1940).
9. Campbell, W. P., y Morgana, M., Substitution Reaction of Dehydroabietic Acid. 11., J. Am. Chem. Soc., 63, 1838 - 43 (1941): Campbell, W. P., y Todd D., The Structure and Configuration of Resin Acids., *ibid.*, 64, 928 - 35 (1942).
10. Cox., R.F.B., Constituents of Wood Rosin: 3, 5 Dimethoxystilbene., J. Am. Chem. Soc., 62, 3512 - 13 (1940).
11. Farmer, H., y Sundralingam, A., The Course of Autoxidation Reactions in Polyisoprenes and Allied Compounds., Part VI., The Peroxidation of Rubber., J. Chem., Soc., 125 - 33 (1943).
12. Fiesser, L. F., y Campbell, W. P., Substitution Reactions of Dehydroabietic Acid., J. Am. Chem. Soc., 60, 2631 - 36 - - - (1938): Hydroxyl and Amino Derivatives of Dehydroabietic - - Acid and Dehydroabietinol., *ibid.*, 61, 2528 - 34 (1939).
13. Harris, G. C. Tech. Pulp. Ind., Monograph Series No. 6, 167 (1948).
14. Harris, G. C., Wood Resins, en Wise y Jahn, Wood Chemistry., Reinhold, N. Y., 1952, Vol. 1, pags. 590 - 617.

15. Harris, G. C., y Sanderson, T. F., Resin Acids VII. Isolation and Structure of Isodextropimarimal, a Possible Resin Acid Precursor., J. Am. Chem. Soc., 70, 3870 - 72 - (1942).
16. Hasselstrom, T., y McPherson, J. D., On Dehydrodibromo--- abietic Acid., J. Am. Chem Soc., 61, 1228 - 30 (1939).
17. Hasseltrom, T., Brennan, E. A., y Hopkins, S., On the Reaction of Hydrogenation and Dehydrogenation Through Disproportionation of Hydrogen in Abietic Acid., J. Am. Chem. Soc., 63, 1759 - 60 (1941).
18. Hays J. T., Drake, A. E., y Pratt, Y. T., Disproportionated Rosin Soap in GR - S Polimerization., Ind. Eng. Chem., 39, 1129 - 132 (1947).
19. Humpry, I. W., Solvent Refining of Wood Rosin., Ind. Eng. - Chem., 35, 1062 - 67 (1943).
20. Insaponifiable Matter in Rosin., ASTM D 1065 - 56 (1975).
21. Iron in Rosin., ASTM D 1064 - 58 (1975).
22. Método Analítico del Porciento de Sólidos., Office of Rubber Reserve L. M., 2.29.2, ASTM D - 460 - 58.

23. Palkin, S., y Harris, T. H., The Preparation of I-Abietic Acid (Schulz) and Properties of Some of its Salts., J. Am. Chem. Soc., 56, 1935 - 37 (1934).
24. Parrilla C. F., Tesis Profesional., Discusión y selección del equipo en el anteproyecto de un reactor para la obtención de resinas sintéticas empleadas en la fabricación de pinturas y tintas., U.I.A. (1965).
25. Patrick, P. D., y Bestul, M G., Fluid Rosins., U. S., patent, 3 277 072, referencia 18834 A., Vol. 65 (1966).
26. Patrick, P. D., Tall Oil Fatty Acids Modification., U. S., patent, 3 157 629, referencia 5444 E., Vol. 62 (1965).
27. Perry John., Chemical Engineer's Handbook., Sec. 23, 24., McGraw-Hill Book Co. Inc., New York, (4 ed).
28. Ritchie, P. F. y McBurney, L. F., Kinetics of the Acid - catalyzed Isomerization of Levopimaric Acid in Anhydrous Ethanol., J. Am. Chem. Soc., 71, 3736 - 40 (1949); Kinetics of the Acid - Catalyzed Isomerization of Neoabietic Acid in Anhydrous Ethanol, *ibid.*, 72, 1197 - 200 (1950).
29. Sampling and Grading Rosin., ASTM D 509 - 70 (1975).
30. Saponification Number of Rosin., ASTM D 464 - 59 (1975).

31. Softening Point by Ring and Ball Apparatus., ASTM E 28 - 67 (1972).
32. Schantz, J. L., y Marvin, T., Waste Utilization., Ind. Eng. Chem., 31, 585 - 95 (1939).
33. Stephens, R. L., y Lawrence, R. V., The Spectrophotometric Determination of Abietic Type Dienoic Rosin Acids., Anal. Chem., 34, 199 - 201 (1962).
34. Symposia on Rosin., ASTM, Proc., 26, II, 493 (1926); 30; II, 794 (1930).