

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

T E S I S

"CINETICA DE ESTERIFICACION DEL POLI-(METACRILATO DE  
METILO-CO-METACRILATO DE GLICIDILO) CON ACIDOS GRASOS"

EDUARDO ROSALES ALDAY

INGENIERO QUIMICO

- 1984 -



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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.

# C O N T E N I D O

	PAGINA
1.- INTRODUCCION .	1
2.- ANTECEDENTES	5
2.1 Reacción de Modificación del Copolímero (MMA-GMA).	
3.- PARTE EXPERIMENTAL	10
3.1 Purificación de Reactivos.	
3.2 Obtención de los Acidos Grasos contenidos en el Aceite de Coco.	
3.3 Purificación de los Acidos Grasos conteni <u>do</u> s en el Aceite de Coco.	
3.4 Obtención del Copolímero.	
3.5 Purificación y Caracterización del Copolí <u>me</u> ro A.	
3.6 Uso del Agente de Transferencia de Cadena (MMA-GMA) tiofenol.	
3.7 Cinética de Esterificación del poli (MMA- GMA). Con Acidos Grasos.	
3.8 Determinación de la viscosidad Gardner y % de sólidos en los copolímeros.	
4.- DISCUSION	29
5.- CONCLUSIONES	35
5.1 Tablas y Gráficas	
6.- BIBLIOGRAFIA	

## 1. INTRODUCCION

## 1. INTRODUCCION

Durante la obtención de barnices alquídicos, es necesario que a la resina, sea modificada por la adición de ácidos grasos, obtenidos de aceites minerales o vegetales.

En el caso de los ácidos grasos vegetales, éstos se obtienen a partir de los aceites esenciales tanto de flores, frutas y pescados. Los ácidos grasos contenidos en los productos naturales pueden ser saponificados, así se obtiene una diversidad de ácidos carboxílicos saturados e insaturados. Los ácidos grasos pueden reaccionar con las resinas, de esta manera se modifican las propiedades del material, tanto física como químicamente.

Al revisar las estadísticas nacionales de los años 1980-81 (Tabla 6), gráficas (5, 5.1) se observó un gran aumento en las importaciones de aceite de coco, esto nos hace ver que aún existiendo materia prima para la obtención del aceite de coco, el método para la obtención de ácidos carboxílicos del aceite de coco es un método sencillo y eficiente.

La composición de aceite de coco reportada en México se ha cuantificado que el ácido laúrico en orden de abundancia en un 44% en peso en el aceite de coco, le sigue el ácido mirístico en un 18% en peso y así una serie de ácidos carboxílicos saturados.

En el año de 1980 México importó aceite de coco de E.U.A. y Francia. La importación fué de 15523.047 Tons., registrando un valor en el mercado de 10 millones de pesos, en el año de 1981 se registró una disminución en las importaciones del aceite de 99.71%; o sea, que se importaron 44.657 Tons. con un valor de mercado de 86,623 pesos, se ha observado también una gran demanda en el país de ácidos, tanto laúrico como mirístico, cuyas importaciones en 1980 fueron de 253.821 Tons. de ácido laúrico con un monto de 412,840 pesos y en 1981 de 190,558 Tons. con un valor económico de 235,619 pesos. Para el ácido mirístico, en 1980 se importaron 150.872 Tons. con un valor de 309,811 pesos y en el año de 1981 de 118.291 Tons. con un valor de 166,821 pesos.

Los principales países exportadores de ácidos carboxílicos de ácido laúrico y mirístico son Alemania Occidental (República Federal), E.U.A., Francia, Holanda, Reino Unido, España y Suiza; ellos son los que abastecen el mercado nacional.

Una resina comercial interesante es la que se obtiene al copolimerizar los monómeros de MMA y GMA\*. Esta resina presenta la posibilidad de modificación química por medio de ácidos grasos saturados e insaturados de origen vegetal. El polímero que se obtiene bajo estas condiciones tiene mejores propiedades físico-químicas cuando se le compara con una resina típica, por ejemplo la resina modificada tiene buenas propiedades de humectación a los pigmentos, de secado por evaporación, dureza, espreabilidad, resistencia a la gasolina, transparencia y adherencia.

El propósito de este trabajo de tesis, es el estudiar la reacción de esterificación entre la resina (MMA-GMA) con dos ácidos grasos (laúrico y mirístico) y una mezcla de ácidos contenidos en el aceite de coco.

El estudio se centra en la cinética de la reacción de esterificación bajo condiciones controladas de temperatura, solventes y relación de reactivos.

Se estudió la reacción de esterificación del copolímero (MMA-GMA) empleando el método integral. Se calcularon valores de las constantes de velocidad específica para la reacción con el ácido laúrico, mirístico y para una mezcla de ácidos grasos contenidos en el aceite de coco.

\*MMA = Metacrilato de Metilo

GMA = Metacrilato de Glicidilo

Se describe también, el efecto de la concentración de -  
iniciador y de agente de transferencia de cadena (tiofe  
nol) sobre el peso molecular del copolímero (MMA-GMA).

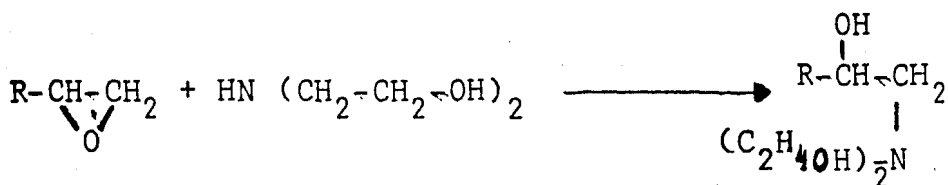


## 2.- ANTECEDENTES

## 2. ANTECEDENTES

### 2.1 Reacción de Modificación del Copolímero (MMA-GMA).

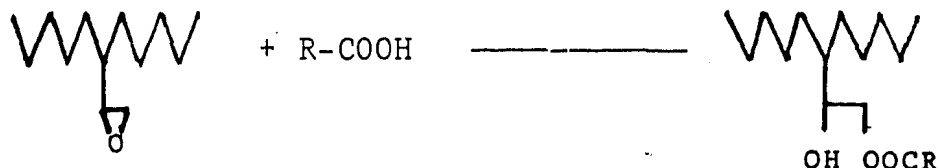
La reacción entre el grupo epoxi del copolímero (MMA-GMA) con diversos reactivos se ha reportado muy poco. A saber, solo se encontró un trabajo, el de Swaraj y Bengt Ranby (3). En este trabajo se siguió la cinética de reacción del grupo epoxi del copolímero (MMA-GMA) con un peso molecular bajo ( $M_n = 4000$  a  $5000$ ) con dietanol amina (DEA), una amina secundaria, a  $70^\circ \text{C}$ .



Los datos cinéticos se interpretaron como una reacción de pseudo segundo orden.

Los valores de las constantes de velocidad basados en el consumo total de (DEA) satisfacen la reacción de pseudo segundo orden, mientras que aquellos basados en la conversión total del grupo epóxido no lo satisfacen. Dicha desviación se debe a una reacción lateral, no específica, que involucra acoplamiento entre el grupo epóxico y los grupos hidroxilos, formados a partir de la reacción de los grupos epóxidos y la amina (DEA), a partir de la misma (DEA).

La esterificación del grupo epóxido en ciertos polímeros preparados con GMA y otros monómeros acrílicos y metacrílicos, con mezclas de ácidos grasos, se ha reportado en algunas patentes (4,5,6). En estos trabajos, no se menciona el estudio de la cinética de la reacción.



Por ejemplo, R. Dheim y L. Fleiter (4) prepararon un tetrapolímero a partir de los siguientes monómeros:

- 20 - 45 % de estireno
- 10 - 25 % de GMA ó GA.
- 10 - 30 % de acrilatos y metacrilatos.

Una vez preparado el tetrapolímero, se procedió a esterificar con un 25 a 40% de ácidos grasos secantes, con la siguiente composición.

- 0 - 10 % ácidos grasos secantes naturales
- 25 - 40 % ácidos grasos secantes isomerizados

Al copolímero modificado con ácidos grasos se le hace reaccionar con 0.5-3% en peso de anhídrido tetrahidroftálico para formar el semiester.

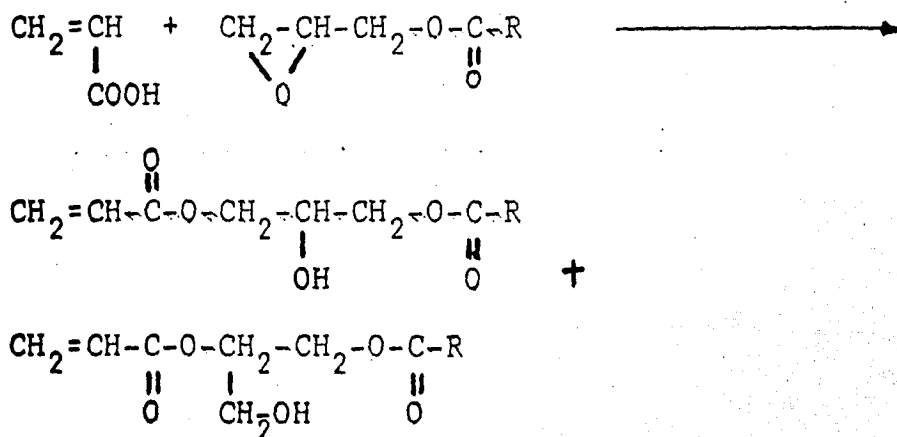
Estos copolímeros modificados, presentan muy buenas propiedades de humectación frente a los pigmentos, de secado por evaporación, dureza, espreabilidad, resistencia a la gasolina, transparencia, brillo y adherencia.

Los copolímeros se pueden aplicar, mediante un buen es-  
 preado a sustratos tales como: metal, madera, papel, vi-  
 drio, cerámica, piedra, concreto, plástico, Confirién-  
 dole las propiedades antes mencionadas.

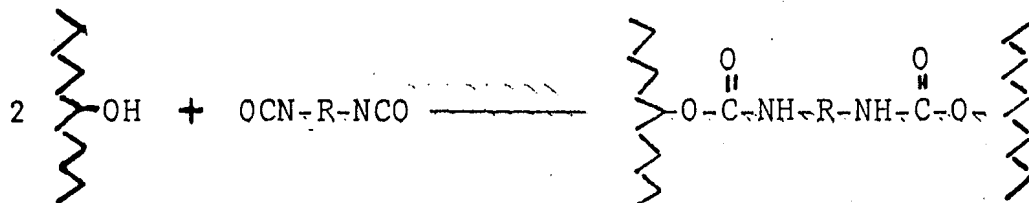
En otra patente (5), se hace uso de un copolímero seme-  
 jante al empleado en la patente anterior, en el trabajo  
 de Horst Dalibor, la composición del copolímero es la  
 siguiente:

A) De 2-50 partes en peso de un producto de adición  
 en la relación 1:1 de un grupo carboxílo de un ácido, e-  
 tilenicamente insaturado y un grupo epoxy de un ácido  
 carboxílico alifático, el que contiene átomos de carbono  
 terciarios y en los cuales los grupos alifáticos tercia-  
 rios, contienen de 4 a 26 átomos de carbono.

B) Entre 98-50 partes en peso de monómero copolime-  
 rizables, ejemplo: estireno, MMA, ácido acrílico, hidro-  
 xietil metacrilato. Las cantidades de A y B deben sumar  
 100 partes.



Una vez formado el grupo hidroxilo durante la esterificación, se hace reaccionar con un tipo de poliisocianato que contenga por lo menos 2 grupos isocianatos. En una cantidad de 0.2-5 equivalentes, basados en los hidroxilos del polímero.



Una vez reticulado, el polímero adquiere buenas propiedades adhesivas, brillo, resistencia a los álcalis, estas propiedades son muy apreciadas en los barnices automotivos.

En otra patente (6), se hace uso de un copolímero que contiene grupos epoxi. En la patente Francesa cuyo inventor es Jean-Pierre Marthe, se produce un copolímero con la composición:

- 0-50% en peso de estireno.
- 0-72% en peso de MMA.
- 10-30% en peso de acrilato y/o hidroxialquil metacrilato.
- 0-2 % en peso de ácido metacrílico.
- 8-20% en peso de GMA y/o GA.
- 10-25% en peso de ácidos grasos saturados de  $C_8$  a  $C_{12}$  (lineales o ramificados, naturales o sintéticos).

Después de esterificado, el copolímero es reticulado con un poliisocianato para conferirle propiedades, únicas, ya antes mencionadas. El producto se utiliza como recubrimiento de varios sustratos.

### 3. - PARTE EXPERIMENTAL

### 3. PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1 Purificación de Reactivos.

Disolventes: El metanol se destiló a una temperatura de 56° C (P= 585 mmHg). El tolueno igualmente se purificó a una temperatura de 100° C; la dimetil formamida (DMA) R.A. marca J.V.C. se destiló bajo atmósfera de nitrógeno a 150° C. y la acetona se destiló a 45° C. Todas las destilaciones a 585 mmHg. El etanol anhidro R.A. lo proporcionó Productos Químicos Monterrey S.A. se usó sin destilar.

Iniciador: El 2,2' azobisisobutironitrilo (AIBN), proporcionado por Dupont, bajo el nombre de vazo 64, se recristalizó dos veces con etanol anhidro, registrando un punto de fusión de 102 a 103° C, cuyo valor reportado en la literatura (7) de 107° C, Posteriormente se almacenó a 0° C, para evitar su descomposición térmica.

Agente de transferencia de cadena: tiofenol R.A. proporcionado por Fluka, S. A., se uso directamente.

Monómeros: El metacrilato de metilo (MMA), proporcionado por Celanese Mexicana, S. A., se secó sobre sulfato de sodio anhidro, se filtró y se destiló a 91-92° C (P= 585 mmHg). El metacrilato de glicidilo proporcionado por Blemmer Chemical Corporation, se usó sin ninguna purificación.



Acidos Grasos: El ácido mirístico se destiló a vacío (P= 13.6 mmHg) a una temperatura de 151-153° C, se registró un punto de fusión para el compuesto de 57-58° C, el valor reportado en la literatura (7) es 58,5° C. Con un equivalente químico de 227.17, el valor teórico de 228.38. Lo mismo se hizo con el ácido láurico, se destiló a vacío (P= 42.41 mmHg), registrando una temperatura de destilación de 202-204° C. Un punto de fusión de 43-44° C. Valor reportado en la literatura (7) de 44° C. El equivalente químico experimental fué de 199,45 y el teórico de 220.36.

Aceite de coco fué proporcionado por Empresas G. B., S. A.

Acido clorhídrico concentrado fué de J. T. Baker.

Cromato de potasio R. A. proporcionado por Técnica Química, S. A.

Carbonato de calcio R. A. de Productos Merck, S. A.

### 3.2 Obtención de los ácidos grasos, contenidos en el aceite de coco (8).

#### Procedimiento,

En un matraz de 2 l se colocaron 500g de aceite de coco, la masa se disolvió en 400g de etanol, se elevó la temperatura a 60-65° C con agitación mecánica vigorosa, se adicionó después una solución de 1:2 (107.14g de sosa y 214,29g de agua), en 17 porciones de 18 ml cada una. Después de la tercera adición, la mezcla de reacción debe ser homogénea y alcanzar

una temperatura de aproximadamente 70° C.

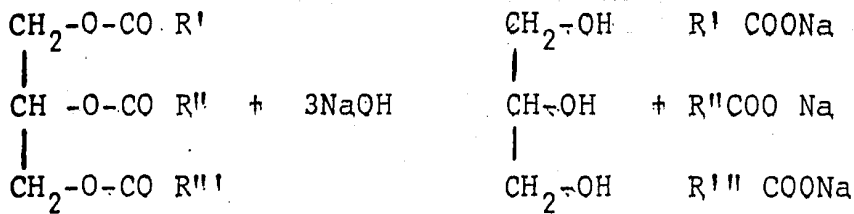
Después de la adición final, la temperatura que se alcanza es aproximadamente de 75° C. Generalmente hasta este paso, la saponificación es completa. Una prueba sencilla para verificar que la reacción es completa, se hizo: Obteniendo una pequeña porción de la mezcla y disolviéndola en un gran volumen de agua caliente, si se separan gotitas de aceite, es necesario darle mayor tiempo de reacción, aproximadamente 30 min., si no aparecen gotas de aceite, esto indica, que la reacción de saponificación ha terminado.

El siguiente paso fué, liberar al ácido de la sal con una solución ácida. Bajando la temperatura a 65° C y añadiendo una solución de 76.79g de ácido sulfúrico concentrado en 148.86g de agua (hielo). Procurando que la temperatura no se eleve a más de 80° C.

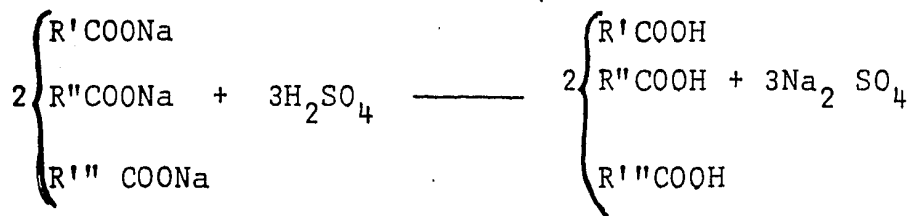
Una vez que finalizó la adición de la solución ácida, se mantuvo la agitación por un período de 15 min., para asegurar la liberación de la sal como sulfato de sodio y los correspondientes ácidos carboxílicos, entonces se procedió a separar la capa acuosa mediante un decantación.

La capa orgánica se lavó con agua caliente, 3 porciones de 200 ml. cada una, en un embudo de separación,

Reacción de Saponificación:



Reacción de liberación de los ácidos carboxílicos.



Es necesario un exceso de 23.86% en peso de sosa, para verificar una saponificación completa.

Lo mismo ocurre para liberar los ácidos y neutralizar a la sosa que quedó en exceso, Se agrega ácido sulfúrico en exceso de 7.65% en peso (8).

Reacción Sosa-Acido sulfúrico



Entonces se procedió a hacer dos lavados con salmuera completamente saturada en porciones de 50 ml.

Una vez obtenidos los ácidos grasos de coco, se pesaron y se determinó el rendimiento, equivalente químico experimental. El rendimiento promedio fué de 97.44 con un equiva-

lente químico experimental de 241,42 tabla (2).

### 3.3 Purificación de los Acidos Grasos de Aceite de Coco.

La purificación se realizó mediante una destilación a vacío, primero, eliminando pequeñas cantidades de agua que no se habían eliminado durante la decantación. El agua se recogió por destilación entre 20° C a 30° C,

Una vez que se ha eliminado el agua, se procedió a elevar la temperatura, para obtener los ácidos grasos del aceite de coco. Como se tiene una mezcla, las fracciones se destilaron en un intervalo de temperatura que fué desde 62 a 208° C.

Aquí nuevamente se determinó el rendimiento, equivalente químico, así como sus propiedades de solubilidad. Registrando un rendimiento de 91,27%, con un equivalente experimental de 222.36 ver tabla 2.

### 3.4 Obtención del Copolímero.

Se prepararon seis copolímeros (A,B,C,D,E y F) con la finalidad de observar la variación del peso molecular y en consecuencia de la viscosidad con la concentración de iniciador (AIBN) y un agente de transferencia de cadena (tio-

fenol), copolímero A al cual se le hizo dicha modificación con respecto a los demás copolímeros. El procedimiento se hace en dos etapas que son (ver tabla 3, 3-1, 3-2, 3-3 y gráfica (3.1)).

Etapa 1.- Los copolímeros preparados tienen una composición constante de monómeros, fué de 85% mol del monómero MMA y 15% mol de GMA, constante para los copolímeros (A, B, C, D, E y F).

La concentración de iniciador para los copolímeros (B, C, D, E y F) fué de 4%, 3%, 2%, 1% y 1/2% respectivamente (la concentración se reporta como por ciento en peso, con relación a el total de monómeros). El copolímero A se preparó con un 85% mol de MMA, 15% mol de GMA, 2% en peso de iniciador y un 1% en peso de agente de transferencia de cadena (tiofenol).

Nota: Cada formulación de copolímeros (A, B, C, D, E y F) se preparó en un matraz de 1000 ml., con su respectiva formulación de monómeros, iniciador y agente de transferencia de cadena para el copolímero A.

Etapa 2.- En un matraz de 2 l de capacidad, con 5 bocas, conteniendo solvente (tolueno). Siendo su relación de 40/60 en peso de monómeros/solvente.

El matraz se agitó, mediante un dispositivo mecánico de aspas con sello esmerilado colocado en una de las bocas del matraz y en las restantes, se adaptaron, termómetro 0-110° C, refrigerante, tubo de gas y un embudo de adiciones ver esquema (1).

Ahora, se procede a elevar la temperatura del disolvente hasta temperatura de 85° C, Manteniendo una atmósfera de nitrógeno con agitación de 360 RPM, Con la mezcla de monómeros preparados en la etapa (1), se hicieron 24 adiciones de 17.02 ml cada una, a intervalos de 10 min, durante 4 hrs, manteniendo temperatura constante e igual a 85° C.

Al finalizar las adiciones, se dieron dos horas de reacción, al término de las dos horas, se le hizo una adición extra de iniciador (0.1% en peso de iniciador AIBN) disuelto en acetona (2 ml). Esta operación se repitió tres veces más. Al finalizar la cuarta adición, se elevó la temperatura a 90° C., manteniéndolo así por un período de dos horas más, finalizando así, el proceso.

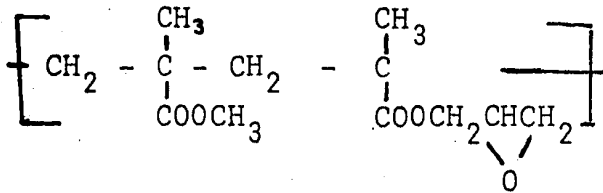
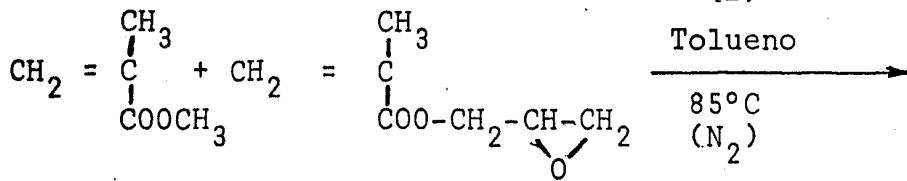
Al producto obtenido se le sometió a las pruebas siguientes, % de sólidos, viscosidad, eficiencia de reacción, rendimiento de reacción, además se encontraron las viscosidades a diferentes porcentajes de sólidos,

Resumiéndose todos estos datos en las tablas (3,3-1, 3-2, 3-3 y Gráfica (1) ).

### Reaccion de Copolimerización

MMA

GMA



(I)- Concentración de iniciador variable.

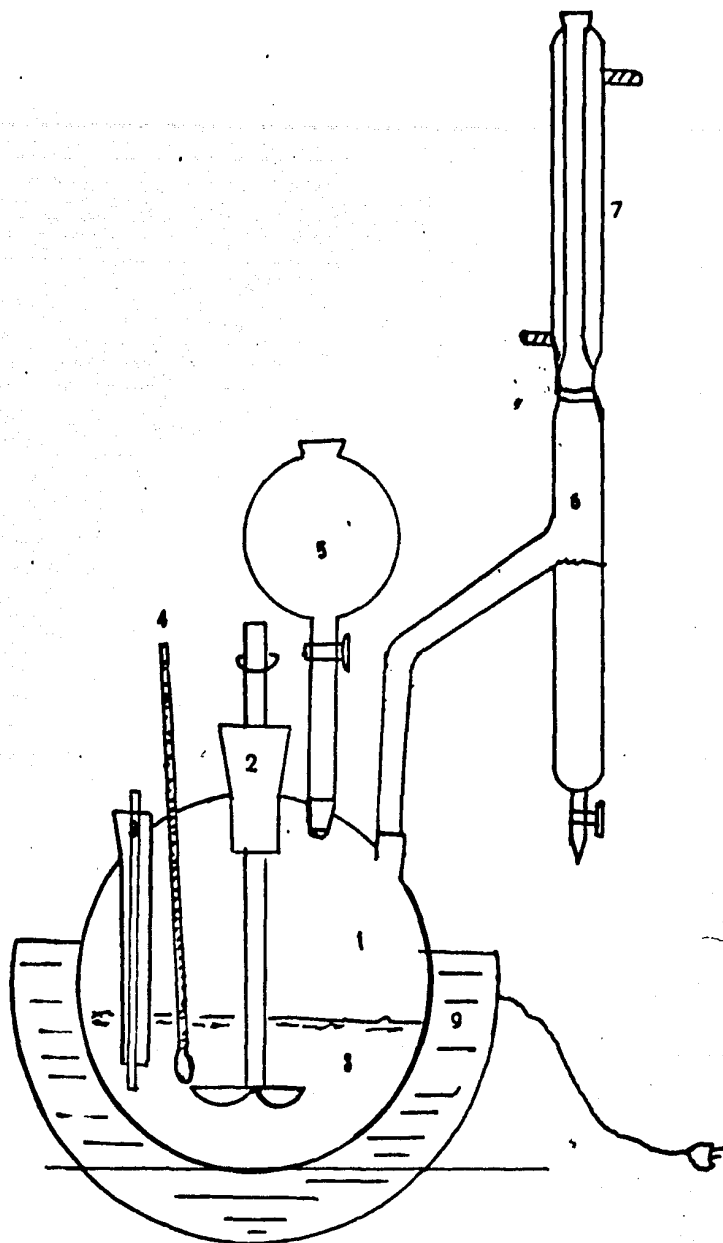
Tolueno - 60/40 por ciento en peso de solvente con relación a monómeros.

(N<sub>2</sub>) - atmósfera de nitrógeno a un flujo de 0,5 lt/min.

Cálculos para la formulación del copolímero.

	% Mol	PM	W(g)	% W (peso)
MMA	85	100.12	85.10	79.97
GMA	15	142.10	<u>21.31</u>	<u>20.03</u>
			106.41	100.00

# OBTENCION DEL COPOLÍMERO



- ① Matraz de 2 lt, sbocas.
- ② Dispositivo Mecánico para Agitación
- ③ Tubo de gas inerte ( $N_2$ )
- ④ Termómetro
- ⑤ Embudo de Adiciones
- ⑥ Refrujo
- ⑦ Refrigerante
- ⑧ Solvente
- ⑨ Mantilla de calefacción

ESQUEMA(1)



3.5 Uso del Agente de transferencia de Cadena (MMA-GMA-Tiofenol).

Ejemplo: si se preparan 1500g de copolímero A, tendremos:

	% Mol.	% Peso	W(g)	W(g)
MMA	85		479,82	
GMA	15		120,18	
Iniciador (AIBN)		2		12
Agente de transferencia de cadena (tiofenol).		1		6
Solvente (tolueno)		60	<u>900,00</u>	<u>18</u>
			1500,00	

(% Iniciador y % agente de transferencia de cadena (tiofenol), están referidos a la suma de monómeros),

3.6 Purificación y Caracterización del Copolímero A con Agente de transferencia de cadena (MMA-GMA-tiofenol),

Una vez que se cuenta con el copolímero MMA-GMA-tiofenol, es necesario purificarlo, procediendo como sigue:

En un vaso de precipitado de 1000 ml, se vertieron 100 ml de la solución del copolímero A, a este se le añadió metanol hasta el aforo de 1000 ml con una agitación vigorosa, hasta precipitación completa del copolímero, se para la agi

tación y se deja en reposo durante 10 min., al finalizar dicho tiempo, se decanta la solución. Al polímero obtenido se le disuelve en 15 ml de cloroformo R. A. con agitación vigorosa, hasta disolución completa, dicha operación se repite tres veces más, obteniendo así un copolímero aún húmedo por la presencia de disolvente, el disolvente es eliminado en un desecador al vacío y a una temperatura de 45°C en un período de aproximadamente de 12 hrs.

Para hacer la caracterización del copolímero se seleccionaron dos métodos físicos, Espectroscopía infrarroja y RMN, se analizaron las bandas características del grupo epoxi - (ver espectros 1 y 2).

Para caracterizar el grupo epoxi mediante un método químico, se utilizó el método de Mohr, el cual consiste en (3): Pesar de 3 a 4 miliequivalentes del polímero puro en un matraz Erlenmeyer de 250 ml., adicionándole 10 ml. de dimetilformamida (DMF), para disolver el polímero. A esta solución se le añaden 25 ml. 0,1891 N de ácido clorhídrico el matraz es colocado en un baño de agua caliente a 65° C, por un período de 4 hrs., con agitación ocasional. Una vez transcurrido el tiempo antes mencionado, el matraz se enfría hasta alcanzar la temperatura ambiente.

A la mezcla de reacción se le adicionan 100 ml de etanol, en seguida 0.5 g., de carbonato de calcio R. A. para neutralizar la solución y mantener un pH menor de 7, ni mayor de 10.

Después se procede a titular los cloruros que no reaccionaron con el grupo epoxi, mediante una solución valorada de 0.1999 N de nitrato de plata, así obteniendo el por ciento de oxígeno en el copolímero.

La expresión que nos proporciona el por ciento de oxígeno en el polímero será:

$$\% O = \frac{(VHC1 \text{ NHC1} - V \text{ AgNO}_3 \text{ NAgNO}_3)}{W} \times \frac{16}{10}$$

donde:

VHC1 = volúmen de ácido clorhídrico (25 ml)

NHC1 = normalidad del ácido clorhídrico (0.189 N)

VAgNO<sub>3</sub> = volúmen de nitrato de plata (volumen de titulación ml)

NAgNO<sub>3</sub> = normalidad de nitrato de plata (0.1999 N)

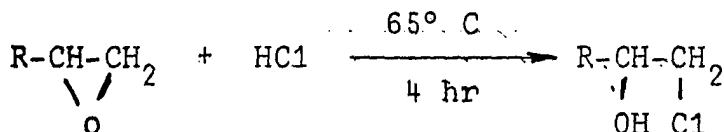
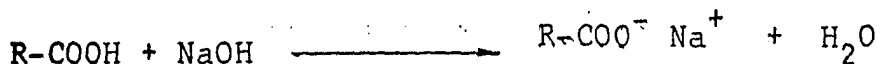
W = peso del copolímero puro en (g)

$\frac{16}{10}$  = relación de equivalente y por ciento

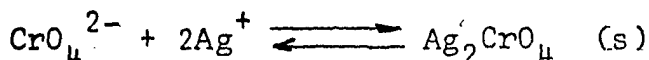
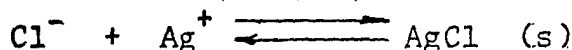
El método anterior se siguió para la cuantificación del grupo epoxi en el polímero, durante la reacción de esterificación ácido graso.- (MMA-GMA). El por ciento de oxígeno obtenido por este método fué de 1.99, siendo igual a un equivalente

lente en 100g de copolímero de 0,124,

Reacciones para las cuantificaciones de ácido graso y grupo epoxi.



Reacciones para el método de Mohr (3).



### 3.7 Cinética de esterificación del copolímero (MMA-GMA) con ácidos grasos.

De los seis copolímeros preparados, solo se tomó aquél que mostró menor viscosidad, o sea, el copolímero A, preparado con agente de transferencia de cadena (tiofenol). Los pesos moleculares y viscosidades se encuentran en la Tabla (3-1), (3-2), (3-3) y gráfica (3.1)

Para diseñar el experimento cinético se siguieron los criterios siguientes:

La relación molar del grupo epoxi reaccionante con ácido graso sera 1:1, (relación estequiométrica). Se escogió una relación 0.1 molar de grupo epoxi y de ácido, con relación al solvente tolueno fué de:

$$\frac{0.1 \text{ mol ácido graso}}{20 \text{ mol solvente (tolueno)}} = \frac{0.1 \text{ mol grupo epoxi}}{20 \text{ mol solvente (tolueno)}} = 5 \times 10^{-3}$$

Una vez establecidas las relaciones molares, se procedió a alimentar el ácido, polímero puro y solvente en las relaciones antes mencionadas cargando todo a un matraz de 5 bocas, en una de las bocas se le colocó un termómetro escala 0-110° C, un tubo de extracciones de muestras, un refrigerante, en caso de evaporación de solvente, y las dos bocas selladas perfectamente. Para proporcionar la agitación necesaria, se introdujo una bala magnética. Esquema (2).

Las condiciones del proceso fueron, de temperatura constante 100° C, agitación constante 360 RPM,

Ahora se procedió a elevar la temperatura hasta 100° C manteniéndola constante durante todo el proceso, extrayendo dos muestras, una de 15 g para cuantificar el ácido presente y otra de 25 g para cuantificar el grupo epoxi, cada 20 min. durante las primeras dos horas, después se toman muestras cada hora, hasta cubrir un total de 10 hrs,

#### Cuantificación de la Concentración de Acido Graso.

Para evaluar la concentración del ácido que no ha reaccionado, a cada una de las muestras extraídas (peso aproximado a

15 g) se colocaron en un matraz tarado anteriormente, para conocer con exactitud el peso de muestra. Se le adicionaron 100 ml de una solución 3:1 de etanol-tolueno - hasta neutralidad con indicador fenoftaleina. Se procedió a titular la mezcla, con una solución valorada de sosa de 0.1006 N.

La expresión que nos permite calcular la concentración de ácido que no ha reaccionado es la siguiente:

$$[\text{COOH}] = \frac{V_{\text{NaOH}} N_{\text{NaOH}}}{W_m} \rho_m \quad (\text{mol/lit}),$$

donde:

$V_{\text{NaOH}}$  = volúmen requerido de sosa en ml.

$N_{\text{NaOH}}$  = normalidad de la sosa (0.1006N),

$W_m$  = peso de muestra en g,

$\rho_m$  = densidad media de la mezcla reaccionante  
0,873 g/ml.

La densidad de mezcla usada en los cálculos se considera constante a temperatura de 25° C, ya que al determinar las experimentalmente (por el método descrito en la referencia (13)). la variación fué mínima.

Cuantificación de la concentración del grupo epoxi:

Para la cuantificación del grupo epoxi, se hace uso del método de Mohr ya descrito en la caracterización química.

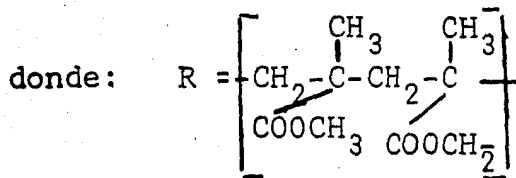
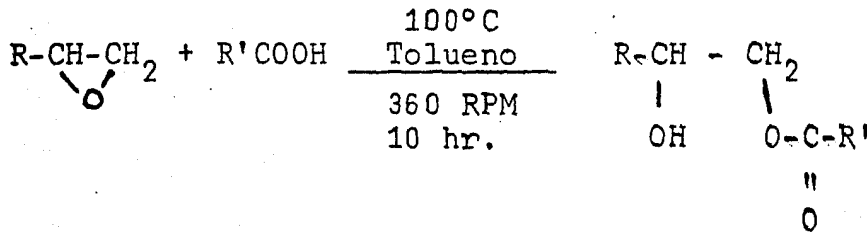
del copolímero (3); la expresión que nos proporciona la concentración del grupo epoxi será:

$$[\text{O}] = \frac{(\text{VHC1 NHC1} - \text{VAgNO}_3 \text{ NAgNO}_3) \rho_m \text{ (Mol/l)}}{W_m}$$

$W_m$  = peso de muestra (g).

$\rho_m$  = densidad de mezcla (g/ml).

Reacción de Esterificación,

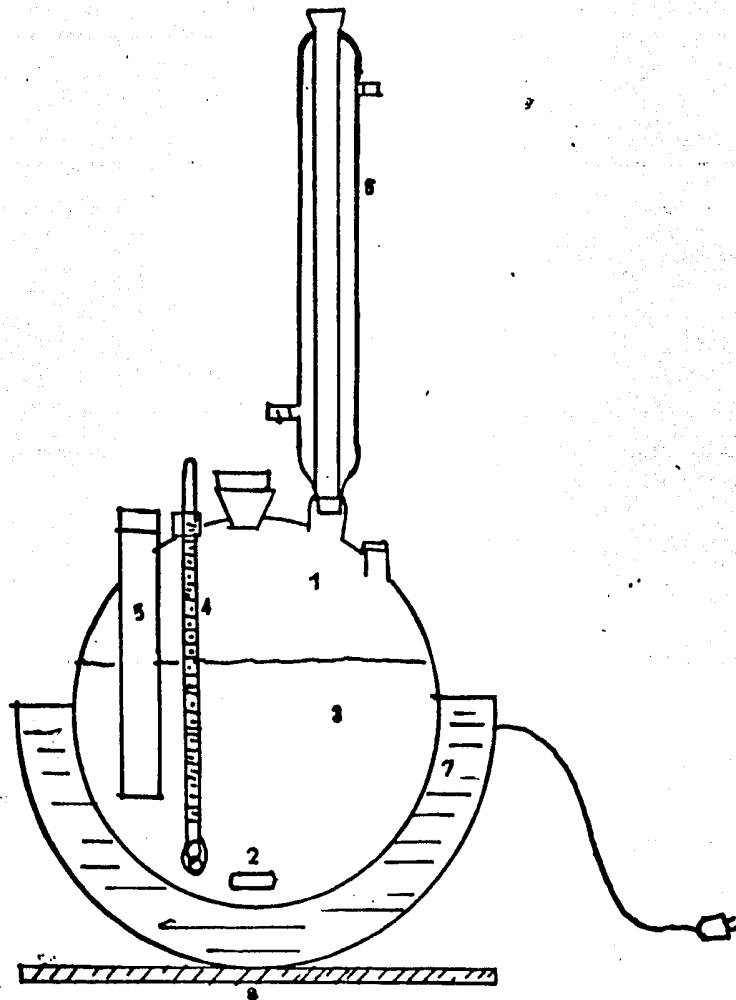


y

$\text{R}'$  = mezcla de ácidos grasos de aceite de coco, ac. laúrico ó ac. mirístico.

Una vez obtenidas las concentraciones de los reactivos, se prepararon gráficas de concentración contra tiempo, logaritmo natural de la concentración contra tiempo, el inverso de la concentración contra tiempo y de conversión de reacción contra tiempo, observando una tendencia lineal en estas gráficas al inicio de la reacción, tanto para el ácido graso como para el grupo epoxi. (ver tablas y gráficas (Sección 5).

CINÉTICA-ESTERIFICACIÓN



- ① Matraz de 2lt 5bocas.
- ② Barra Magnética.
- ③ Mezcla de reacción.
- ④ Termómetro.
- ⑤ Tubo de extracciones.
- ⑥ Refrigerante.
- ⑦ Mantilla de calefacción.
- ⑧ Campo magnético.

ESQUEMA (2)



3,8 DETERMINACION EXPERIMENTAL DEL % DE SOLIDOS EN MEZ-  
CLAS DE REACCION A,B,C,D,E y F.

(Tablas 3 y 3.2)

En una charola a peso constante (V), se le adicionó cierta cantidad de copolímero en solución para darnos un peso total de (W), dicha charola con copolímero se introdujo a una mufla a una temperatura de 70-80° C en un período de 4 hrs.

Al finalizar dicho período, la charola fue retirada de la mufla y llevada a temperatura ambiente, para después ser pesada nuevamente (X) (a peso constante).

(Esto se hizo por triplicado para cada copolímero).

La expresión que nos relaciona el por ciento de sólidos en la solución será:

$$\% \text{ Sólidos} = \frac{(X-V)}{(W-V)} \times 100$$

DETERMINACION EXPERIMENTAL DE LA VISCOSIDAD GARDNER,

(Tablas 3, 3.2)

Un tubo Gardner de 1 cm, de Ø por 11.3 cm, de largo se lle  
na de solución polimérica hasta un 85% de su volúmen, se -  
permite que una burbuja de aire aproximadamente de 0.5 ml  
permanezca dentro del tubo, sellándose el tubo perfectamen

te con un tapón de corcho, el desplazamiento de la burbuja es comparada con tubos estandares en las mismas condiciones al ser rotados  $180^\circ$ .

Los tubos estandares y el problema son introducidos a un baño maría de  $25^\circ$  C.

(El tubo problema debe encontrarse en medio de los dos estandares, todos a la misma temperatura de  $25^\circ$  C).

Estandar

Tubo	M (stokes)
A	0,50
B	0,65
C	0,85
D	1,00

4.- D I S C U S I O N

#### 4. DISCUSION

La obtención de los ácidos grasos contenidos en el aceite de coco, presenta un rendimiento muy alto para la reacción de saponificación, lo cual nos indica que el método (8), es el adecuado para la obtención de los ácidos. Los resultados se presentan en la tabla (2),

Durante la purificación de los ácidos grasos, el rendimiento bajó debido a una gran cantidad de agua que impurifica a los productos.

El equivalente experimental, se aproxima mucho al teórico lo cual nos indica que la composición reportada en la tabla (1) es congruente con la determinación experimental.

De los seis copolímeros preparados, solo se escogió el copolímero (A) de menor viscosidad en solución y por lo tanto menor peso molecular, por su gran facilidad de manipulación, en solución para la cuantificación de las concentraciones del ácido graso como la cuantificación del grupo epoxi.

La viscosidad Gardner de las soluciones del copolímero en tolueno varía linealmente con la composición en peso de copolímero gráfica (1).

Se observa la variación de la viscosidad de las soluciones del copolímero en tolueno, con respecto al contenido de iniciador en cada una de las formulaciones estudiadas desde la A a la F. A mayor cantidad de iniciador, la viscosidad de las soluciones de polímeros disminuye.

El peso molecular para las formulaciones B, C y D permanece casi constante, mientras que E y F son los más altos, cuyos por cientos de iniciador son muy bajos. En la formulación A, se incluye un 1% en peso de tiofenol (agente de transferencia de cadena), en base al total de monómeros, más 2% en peso de iniciador (tabla 3). El efecto observado fué, una reducción muy marcada en el peso molecular del copolímero, esto se refleja en una menor viscosidad del copolímero en solución (tolueno).

La caracterización del copolímero (MMA-GMA) por métodos físicos de RMN e infrarojo (IR), resultó muy útil para verificar la presencia del grupo epoxi en el copolímero, como se sabe el grupo epoxi presenta en el espectro IR, un pico característico a una longitud de onda de  $907 \text{ cm}^{-1}$  y el grupo carbonilo del GMA absorbe a  $1717 \text{ cm}^{-1}$  (17). Se presentan los espectros IR y NMR (1) y (2).

El método de Mohr (método químico), nos ayudó en la caracterización del copolímero (A), se calculó el porcentaje del grupo epoxi, contenido en el copolímero, este valor corresponde a 1,99% de oxígeno en el copolímero, Con este valor se calculó, la concentración del grupo epoxi equimolecular con los ácidos grasos.

Para estudiar la cinética de esterificación del Poli-(MMA-GMA) con los ácidos grasos, se empleó el método integral, se prepararon varias gráficas de concentración contra tiempo, ensayándose varios órdenes de reacción, desde orden cero, primero, segundo y tercer orden para el caso de reacciones irreversibles, de estos ninguna se ajustó a los datos cinéticos por lo que se ensayaron las ecuaciones para reacciones reversibles, probándose ecuaciones de primero y segundo orden, la ecuación que más se ajustó a los datos cinéticos, fué la de segundo orden al considerar su coeficiente de correlación significativo de 0,99.

Resumiéndose en las tablas de (4.1) a la (4.6), Se prepararon gráficas de conversión molar para las tres esterificaciones A, B y C. Gráficas (4.2), (4.4) y (4.6). Observándose una mayor conversión en la esterificación C, o sea, con la mezcla de ácidos carboxílicos del aceite de coco, El orden de conversión encontrado de  $3,56 \times 10^{-2}$  (mol/mol).

Al graficar C vs t se observó un mayor consumo del grupo epoxi con relación al grupo ácido consumido. La diferencia en las concentraciones de los grupos reaccionantes es del orden de  $5 \times 10^{-5}$  (mol/l) en la esterificación C. Debido probablemente a una reacción lateral no específica, que compete con la reacción principal (4). Gráficas (4.1), (4.3) y (4.5).

En la gráfica de  $\ln \frac{A-EB}{A-EC}$  vs t (4.7) se puede observar que para la reacción de esterificación del copolimero (MMA-GMA) con ácido mirístico se obtiene una línea recta. Gráfica (4.7).

Lo mismo sucede para el ácido láurico y la mezcla de ácidos contenidos en el aceite de coco. Gráficas (4.8) y (4.9).

Las constantes de velocidad de reacción de esterificación se calcularon considerando una reacción de segundo orden reversible; del Tipo  $A+B \rightleftharpoons C$

	<u>REACCION DE ESTERIFICACION</u>		
	A	B	C
Grupo Epoxi $k_1 \times 10^3$ (1/mol min)	2.60	4.09	5.10
Grupo Acido $k_1 \times 10^3$ (1/mol min)	2.49	4.18	5.19
Grupo Epoxi $k_2 \times 10^3$ (min <sup>-1</sup> )	6.04	6.59	6.00
Grupo Acido $k_2 \times 10^3$ (min <sup>-1</sup> )	6.07	7.20	6.74

La conversión en la reacción de esterificación es muy baja, se piensa que esto se debe al empleo de tolueno como disolvente, a pesar de que el tiempo de reacción fue 10 hrs.

En relación a los datos económicos reportados en este trabajo, el consumo nacional del aceite de coco en los dos primeros años de la década de los setenta fué inferior a la producción, no así, en el tercer año, en el cual disminuyó, se presentó la necesidad de importar aceite gráfica (5.1).

Se observa un incremento tanto en la producción como en el excedente de aceite hasta el séptimo año, en el octavo año, se presenta el punto máximo del consumo nacional en la década, nuevamente se tuvo que importar dicho aceite. En el año de 1979, se observó un mínimo crítico tanto en el consumo de aceite como en su producción, en el ochenta, el consumo nuevamente vuelve a superar la producción en una menor escala.

Durante los tres últimos años de la década de los setenta, México se vió en la necesidad de importar aceite de coco, el año de 1978 fué crítico, pero no tanto como en el año de 1973, gráfica (5.1).

México no es autosuficiente en la producción del aceite de coco, por lo que se puede apreciar de los datos económicos de la tabla (6). Ya que año con año aumenta la importación



de dicho producto, se observa que la disponibilidad de materia prima para la obtención del aceite es mucho mayor que su producción (13).

Es necesario impulsar la producción de aceite de coco, puesto que en México existe materia disponible para el proceso. Así se evita la dependencia del exterior, contando con el aceite de coco es posible obtener los ácidos carboxílicos correspondientes para orientarlos a la producción de resinas alquídica, base de recubrimientos.

## 5.- CONCLUSIONES

## 5. CONCLUSIONES.

- 1.- Se probó la efectividad de un método (8) para la obtención de la mezcla de ácidos grasos contenidos en el aceite de coco, se obtuvo un 97% de rendimiento de ácidos grasos contenidos en el aceite de coco, este aceite puede incorporarse a la formulación de pinturas de base acrílica.
- 2.- Debe incrementarse la producción de ácidos grasos a partir del aceite de coco, puesto que se cuenta con suficiente materia prima para la producción.
- 3.- El iniciador AIBN (VAZO), de la reacción de copolimerización entre el MMA-GMA, se probó a varias concentraciones, se corroboró que a mayor concentración de iniciador el peso molecular del copolímero disminuye.
- 4.- El tiofenol es un efectivo agente de transferencia de cadena para la reacción de copolimerización (MMA-GMA).
- 5.- Se estudió la cinética de la reacción de esterificación del copolímero (MMA-GMA) con: el ácido laúrico, ácido mirístico y una mezcla de ácidos grasos contenidos en el aceite de coco.

- 6.- Se probó el método integral para determinar el orden de reacción de esterificación entre los ácidos grasos y el copolímero. El método integral resultó apropiado para definir el orden de las reacciones de esterificaciones.
- 7.- Los datos cinéticos nos demuestran que la reacción de esterificación es una reacción reversible de segundo orden total.
- 8.- El análisis estadístico, (regresión lineal), nos proporcionó el valor de la constante de velocidad multiplicada por un valor  $\alpha$ , en este método se observó un coeficiente de correlación aceptable de 0,99.
- 9.- La conversión no fué la deseada, debido a que se trabajó con un solvente poco apropiado para este tipo de reacción como fue el tolueno. El valor máximo observado para la conversión fue de  $3,56 \times 10^{-2}$  (mol/mol).

Es importante hacer este tipo de estudio cinético ya que el conocimiento del valor de la constante de velocidad específica para estas reacciones, así como el orden de reacción, es útil en el diseño del proceso y en el diseño del equipo empleado a nivel industrial.

5.1 - T A B L A S    Y    G R A F I C A S

COMPOSICION DE ALGUNOS ACEITES VEGETALES COMUNES  
ACEITE DE COCO (2)

Acido (Nombre)	Fórmula	%Peso	PM
Ac. Caprílico (Octanoico)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CO}_2\text{H}$	6	144
Ac. Cáprico (Decanoico)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CO}_2\text{H}$	6	172
Ac. Láurico (Dodecanoico)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CO}_2\text{H}$	44	200
Ac. Mirístico (Tetradecanoico)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{CO}_2\text{H}$	18	228
Ac. Palmítico (Hexadecanoico)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CO}_2\text{H}$	11	256
Ac. Estéarico (Octadecanoico)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CO}_2\text{H}$	6	284
Ac. Oleico (Cis-9-Octadecanoico)	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H}$	7	282
Ac. Linoleico (Cis-9, Cis-12-Octadecanoico)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H}$	<u>2</u>	280
		100	

$\overline{\text{PM}}$  - Peso Molecular Medio Teórico

$\overline{\text{PM}} = 218.54$

Tabla (1)

PROPIEDADES Físico-Químicas  
DEL  
ACEITE DE COCO. (9)

Valor de $I_2 = 7-10$
Viscosidad Gardner = A
$\rho (lb/gal) = 7.68$
Color Gardner = 5
Valor de Acidez = 2
Valor de Saponificación = 250
$P_f = 21-25^\circ C$

Solubilidad (7)  
(Literatura)

Agua	Insoluble
Cloroformo	Soluble
Ether	Soluble
Disulfuro de Carbono	Soluble

Solubilidad Experimental

Tolueno	Ligeramente Soluble
Gas. Nafta	Soluble
Xileno	Ligeramente Soluble
Etanol	Insoluble
Metanol	Insoluble
Acetona	Soluble
Cloruro de Metileno	Soluble

Resultados Experimentales de Saponificación

Rendimiento de Reacción = 97.44
Equivalente Químico de Saponificación = 241.42

Tabla (1.1)

RESULTADOS EXPERIMENTALES DE LA PURIFICACIÓN  
DE LOS ÁCIDOS GRASOS DEL ACEITE DE COCO.

Rendimiento Promedio de purificación = 91.27 %  
Equivalente Químico Experimental = 222.56  
Equivalente Químico Teórico Calculado  
de acuerdo con la composición = 218.54

Solubilidad Experimental de los Ácidos Grasos  
del Aceite de Coco.

Etanol	Soluble
Metanol	"
Acetona	"
Xileno	"
Gas. Nafta	"
Tolueno	"
Cloruro de Metileno	"

Tabla (2)



FORMULACIÓN Y PROPIEDADES DE LOS  
COPOLÍMEROS PREPARADOS.

Copolímero A

MMA - 85% mol
GMA - 15% mol
Tolueno - 60% Peso
Iniciador - 2% Peso
Tiofenol - 1% Peso

Propiedades del  
Copolímero A

% Sólidos = 41.78
Conversión = 98.79%
Eficiencia = 96.71%
$\mu_g = A_5$

% Sólidos	$\mu_{\text{Gardner}}$
40	A <sub>1-4</sub>
41.78	A <sub>5</sub>
45.00	D <sub>6</sub>
47.50	H

Copolímero B

MMA - 85% mol
GMA - 15% mol
Tolueno - 60% Peso
Iniciador - 4% Peso

Propiedades del Copolímero B

	% Sólidos	$\mu_{\text{Gardner}}$
% Sólidos = 41.89%	40.00	B <sub>1</sub>
Conversión = 100.00%	41.89	D
Eficiencia = 100.00%	45.00	H <sub>2</sub>
$\mu_g = D$	47.50	N <sub>5</sub>

Tabla (3.)

FORMULACIÓN Y PROPIEDADES DE LOS COPOLÍMEROS PREPARADOS.

Copolímero C

MMA	85% mol
GMA	15% mol
Tolueno	60% Peso
Iniciador	3% Peso

Propiedades del Copolímero C

	% Sólidos	$\mu_{\text{Gardner}}$
% Sólidos = 43.21	37.50	A1-8
Conversión = 100.00%	40.00	B1
Eficiencia = 97.39%	43.21	E5
$\mu_{\text{G}} = \text{E5}$	45.00	I9

Copolímero D

MMA	85 % mol
GMA	15 % mol
Tolueno	60 % Peso
Iniciador	2 % Peso

Propiedades del Copolímero D

	% Sólidos	$\mu_{\text{Gardner}}$
% Sólidos = 43.35	37.50	B1
Conversión = 100.00 %	40.00	D6
Eficiencia = 94.21 %	43.35	I
$\mu_{\text{G}} = \text{I}$	45.00	N

Tabla(3.1)

FORMULACIÓN Y PROPIEDADES DE LOS  
COPOLÍMEROS PREPARADOS.

Copolímero E

MMA	85% mol
GMA	15% mol
Tolueno	60% Peso
Iniciador	1% Peso

Propiedades del Copolímero E

	% Sólidos	$\mu$ Gardner
% Sólidos = 40.97	30.00	A1-c
Conversión = 98.28%	32.50	B3
Eficiencia = 96.76%	35.00	E
$\mu_g = P_3$	37.50	H5

Copolímero F

MMA	85% mol
GMA	15% mol
Tolueno	60% Peso
Iniciador	0.5% Peso

Propiedades del Copolímero F

	% Sólidos	$\mu$ Gardner
% Sólidos = 40.59	30.00	I3
Conversión = 99.01%	32.50	S3
Eficiencia = 97.98%	35.00	W3
$\mu_g = Z2-4$	37.50	Z

Los % en Peso son en base a total de monómeros.

Tabla (3.2)

RESULTADOS OBTENIDOS POR CROMATOGRASIA  
Líquido GPC

Equipo: ALG/GPC 501 CROMATOGRAPH Líquido.  
MODEL 440, WATER ASS.

Solvente: Tolueno  
Velocidad de Carta: 0.5cm/min  
Flujo = 1ml/min  
Inyección al 2% de Polímero =  $\pm 100 \mu\text{l}$   
Temperatura Ambiente

Columnas

ID	Longitud		
8mm	30cm.	$10^4 \text{ A}^\circ$	Altos- $\mu$ -styragel
"	"	$10^5 \text{ A}^\circ$	"
"	"	$10^6 \text{ A}^\circ$	"

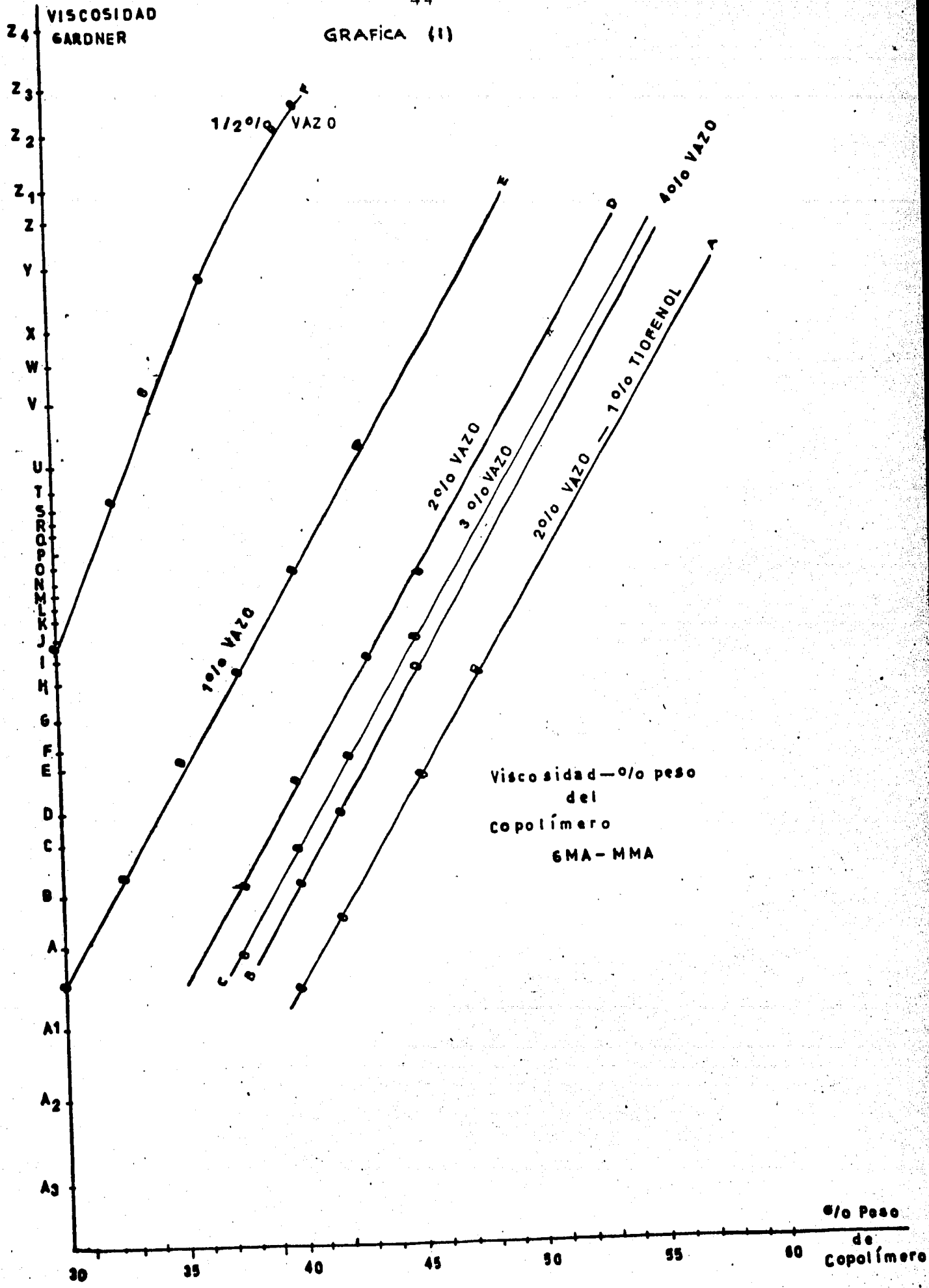
Copolímero	$\bar{P}M_{GPC}$
A	14 206.92
B	15 667.51
C	15 667.51
D	15 667.51
E	48 278.08
F	71 408.51

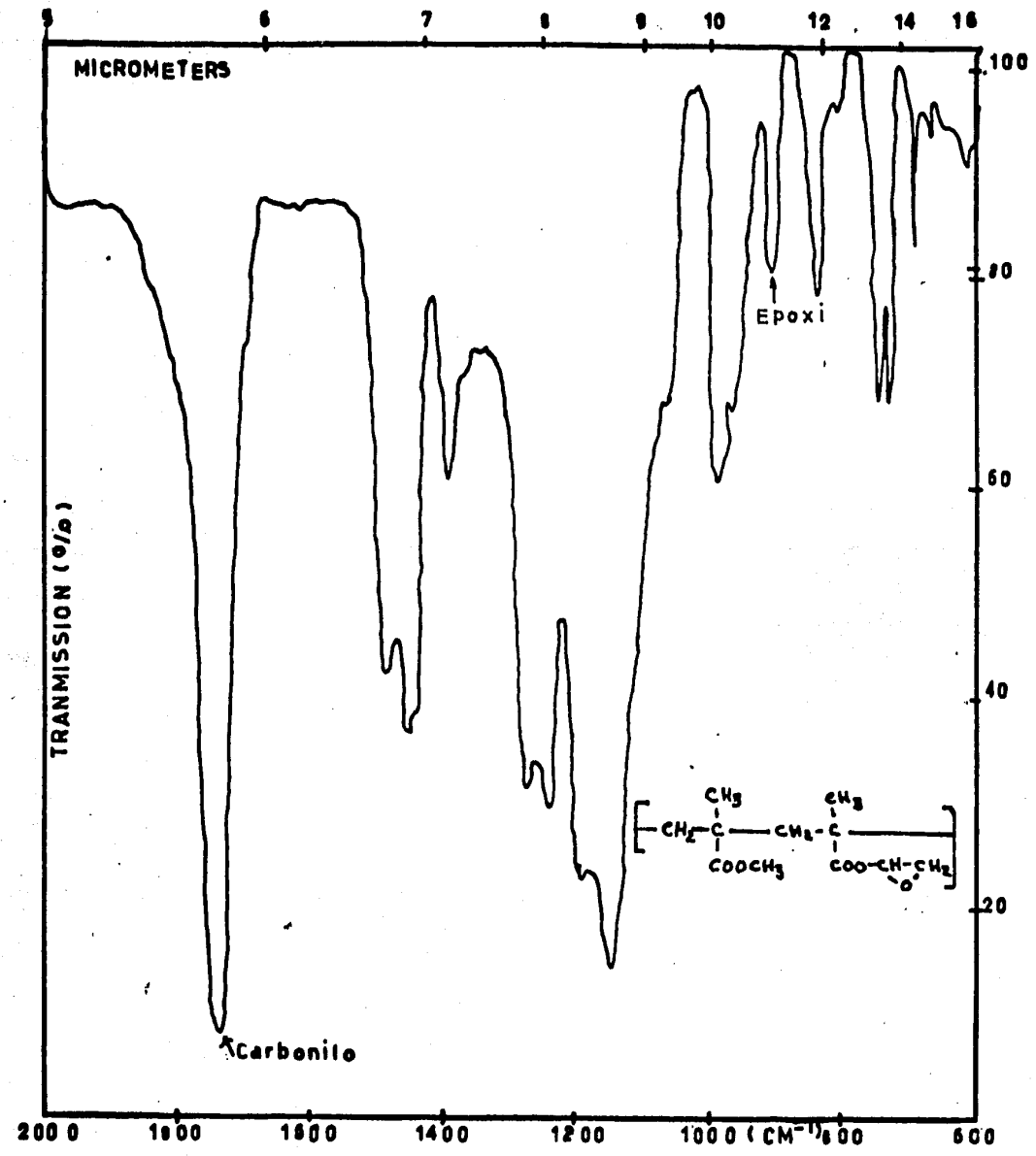
El Cromatógrafo se calibró usando  
muestras de poliestireno.  
Encontrándose la siguiente ecuación.

$$\bar{P}M_n = 10^{(10.825 - 0.2125 V_e(\text{ml}))}$$

$$\log \bar{P}M = 10.82 - 0.21 V_e$$

Tabla (3.3)



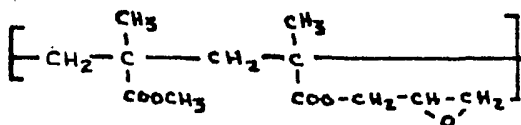
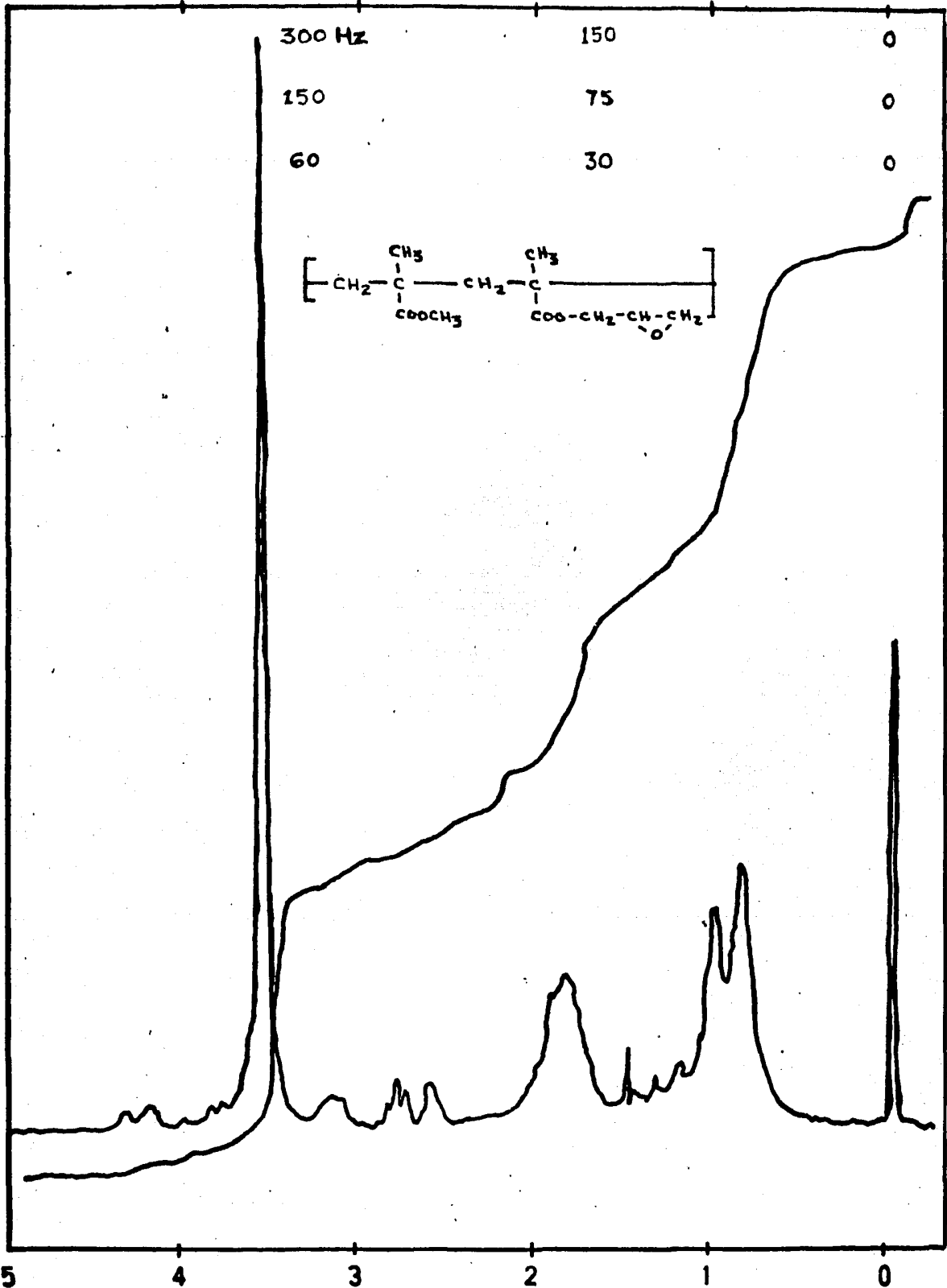


KS Pastilla

SOLVENT KBr

REFERENCE Aire

ESPECTRO (2)



ppm (δ)

SPECTRUM AMPL 5.2 x 100 min    NUCLEUS <sup>1</sup>H ED-1    FILTER 0.05 sec  
 SWEEP WIDTH 10 ppm    ZERO REF. TMS    RF POWER 0.05 mG  
 END OF SWEEP 0 ppm    SAMPLE TEMP A °C    SOLVENT: CDCl<sub>3</sub>

ECUACIONES DE VELOCIDAD  
DE  
REACCIONES SIMPLES (II)

REACCIONES IRREVERSIBLES.

REACCIÓN	ORDEN	ECUACION DE VELOCIDAD	FORMA INTEGRADA
$A \rightarrow B$	CERO	$-\frac{d[A]}{dt} = k_0$	$[A] = [A]_0 - k_0 t$
$A \rightarrow P$	PRIMER	$-\frac{d[A]}{dt} = k_1 [A]$	$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -k_1 t$
$A+B \rightarrow P$	SEGUNDO $C_{A_0} = C_{B_0}$	$-\frac{d[A]}{dt} = k_2 [A]^2$	$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = k_2 t$
$A_3 \rightarrow P$	TERCER	$-\frac{d[A]}{dt} = k_3 [A]^3$	$\frac{1}{[A]^2} - \frac{1}{[A]_0^2} = 2k_3 t$

REACCIÓN REVERSIBLE

$A \rightleftharpoons B$	PRIMER	$-\frac{d[A]}{dt} = k_1 [A] - k_2 [B]$	$\ln \left( \frac{[A]_0 - [A]_e}{[A] - [A]_e} \right) = (k_1 + k_2) t$
$A+B \rightleftharpoons C$ $C_{A_0} = C_{B_0}$	SEGUNDO	$-\frac{d[A]}{dt} = k_1 [A][B] - k_2 [C]$	$\ln \frac{A-EB}{A-EC} = k_1 t$ $\ln \frac{2K[A]_0^2 - E(2K[A]_0 + 1 - \alpha K)}{2K[A]_0^2 - E(2K[A]_0 + 1 + \alpha K)} = k_1 t$ $\alpha = \sqrt{\frac{E}{K} [A]_0 + \frac{1}{K^2}}$

TABLA (4)

$$\begin{aligned}
 A &= 2K[A]_0^2 \\
 B &= 2K[A]_0 + 1 - \alpha K \\
 C &= 2K[A]_0 + 1 + \alpha K
 \end{aligned}$$



CINETICA DE ESTERIFICACION DEL  
POLI (MAM-MAG)-AC. GRASOS DEL  
ACEITE DE COCO.

La relación molar del grupo Epoxi reaccionante con los ácidos grasos será (1:1 Equimolecular), 0.1 molar de grupo ácido y grupo Epoxi.

La relación a solvente será de:

$$\frac{0.1 \text{ mol Acido Graso}}{20 \text{ mol Solvente (Tolueno)}} = \frac{0.1 \text{ mol Grupo Epoxi}}{20 \text{ mol Solvente (Tolueno)}} = 5 \times 10^{-3}$$

Como base, se tomó la capacidad máxima del matraz, haciendo un ajuste de 1500g de mezcla.

REACCION DE ESTERIFICACION A  
POLI (MAM-MAG) AC. MIRISTICO

	n (mol)	PM	W (g) (g)	W (g)
MAM-MAG	0.124	16	100.00	61.79
Ac. Mirístico	0.124	227.17	28.34	17.51
SOLVENTE (TOLUENO)	24.95	92.13	<u>2299.15</u>	<u>1420.69</u>
TOTAL			2427.50	1500.00

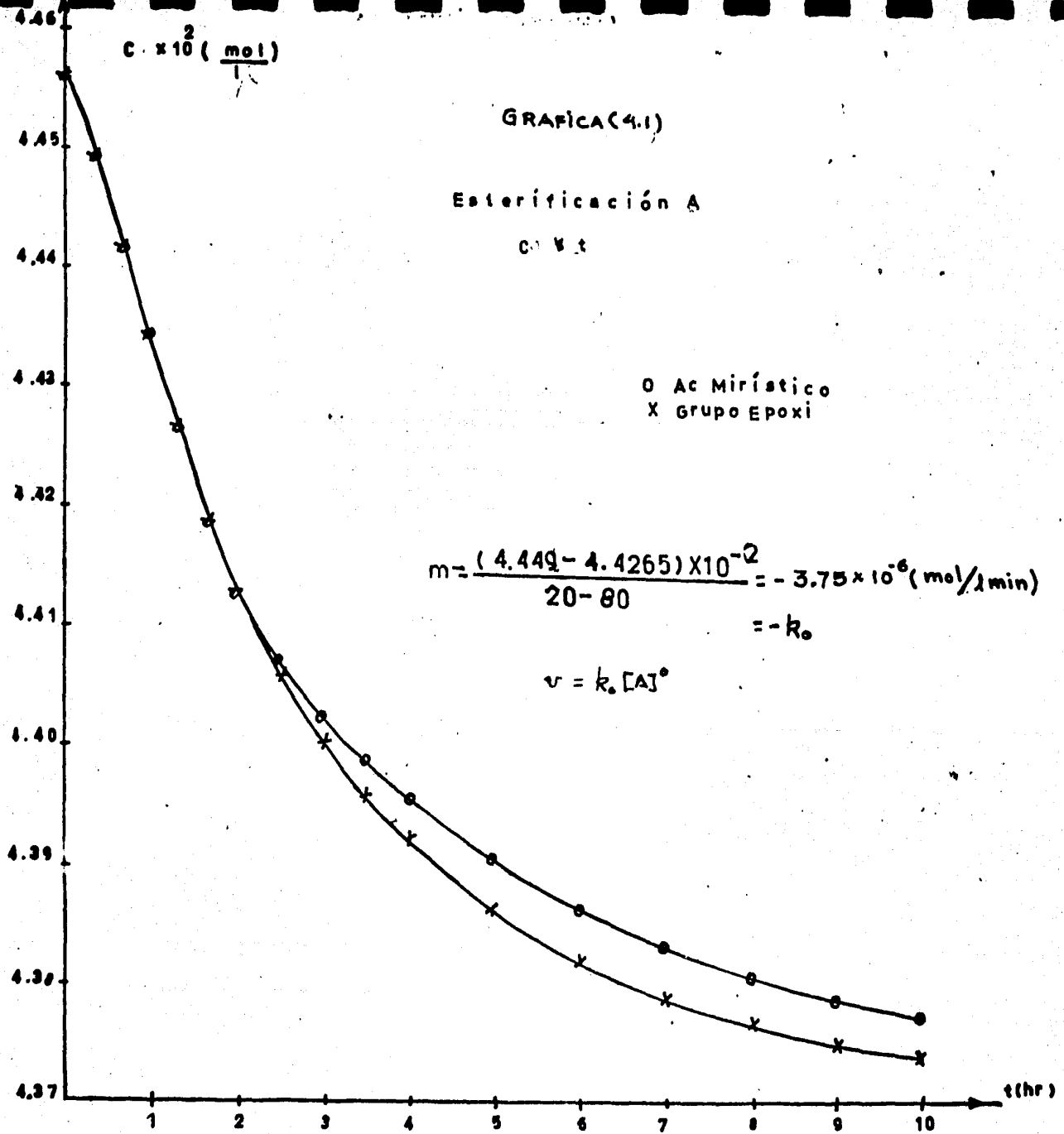
REACCION DE ESTERIFICACION B  
POLI (MAM-MAG)-AC. LAURICO

	n (mol)	PM	W (g)	W (g)
MAM-MAG	0.124	16	100.00	61.88
Ac. Laurico	0.124	199.45	24.88	15.40
SOLVENTE (TOLUENO)	24.95	92.13	<u>2299.15</u>	<u>1421.71</u>
TOTAL			2424.04	1500.00

REACCION DE ESTERIFICACION C  
POLI (MAM-MAG) - AC. GRASOS DE COCO

	n (mol)	PM	W (g)	W (g)
MAM-MAG	0.124	16	100.00	61.80
Ac. GRASOS DE COCO	0.124	222.36	27.74	17.14
SOLVENTE (TOLUENO)	24.95	92.13	<u>2299.15</u>	<u>1421.04</u>
TOTAL			2426.90	1500.00

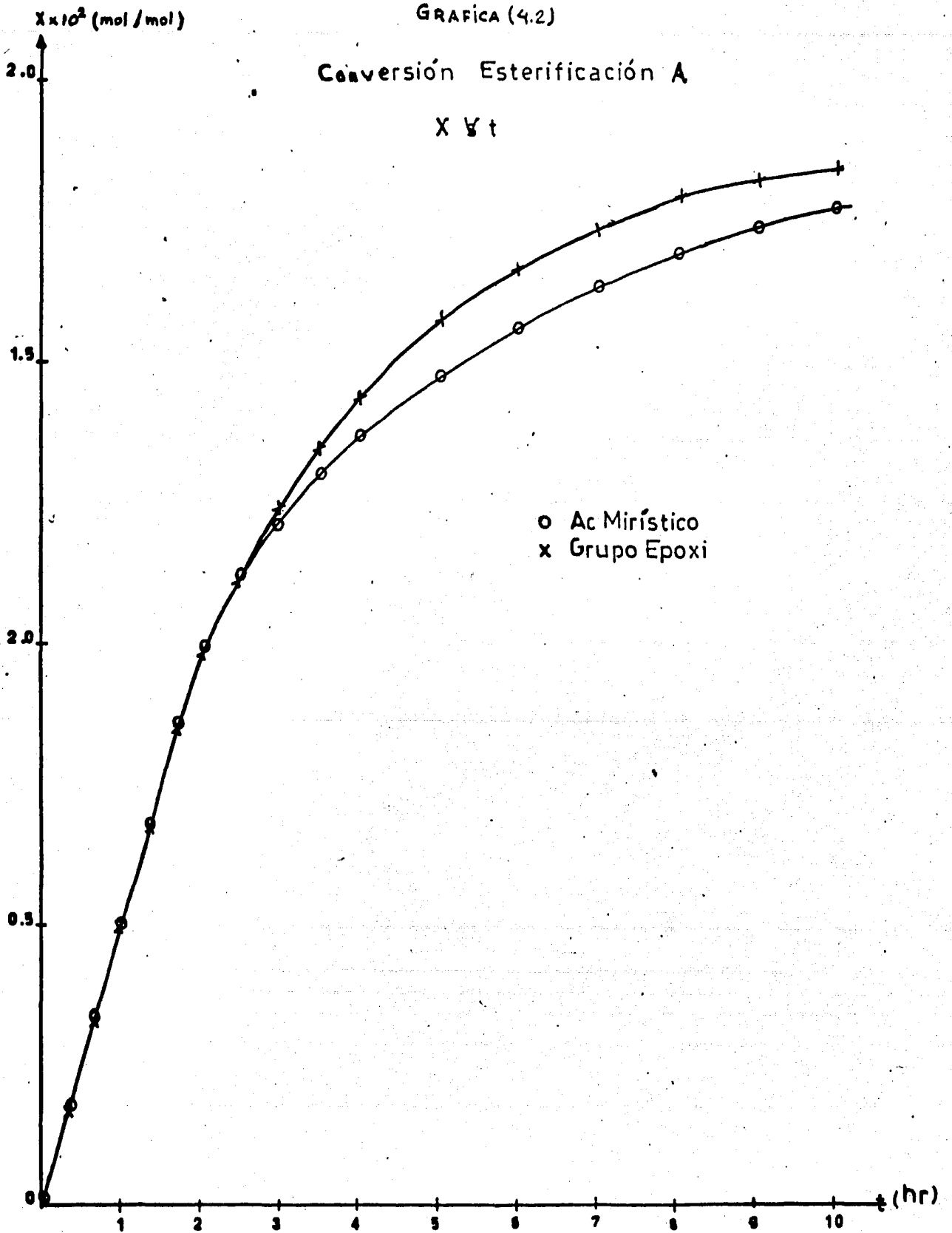
TABLA (4.0)



GRAFICA (4.2)

Conversión Esterificación A

X Y t



o Ac Mirístico  
x Grupo Epoxi

GRAFICA (4.3)

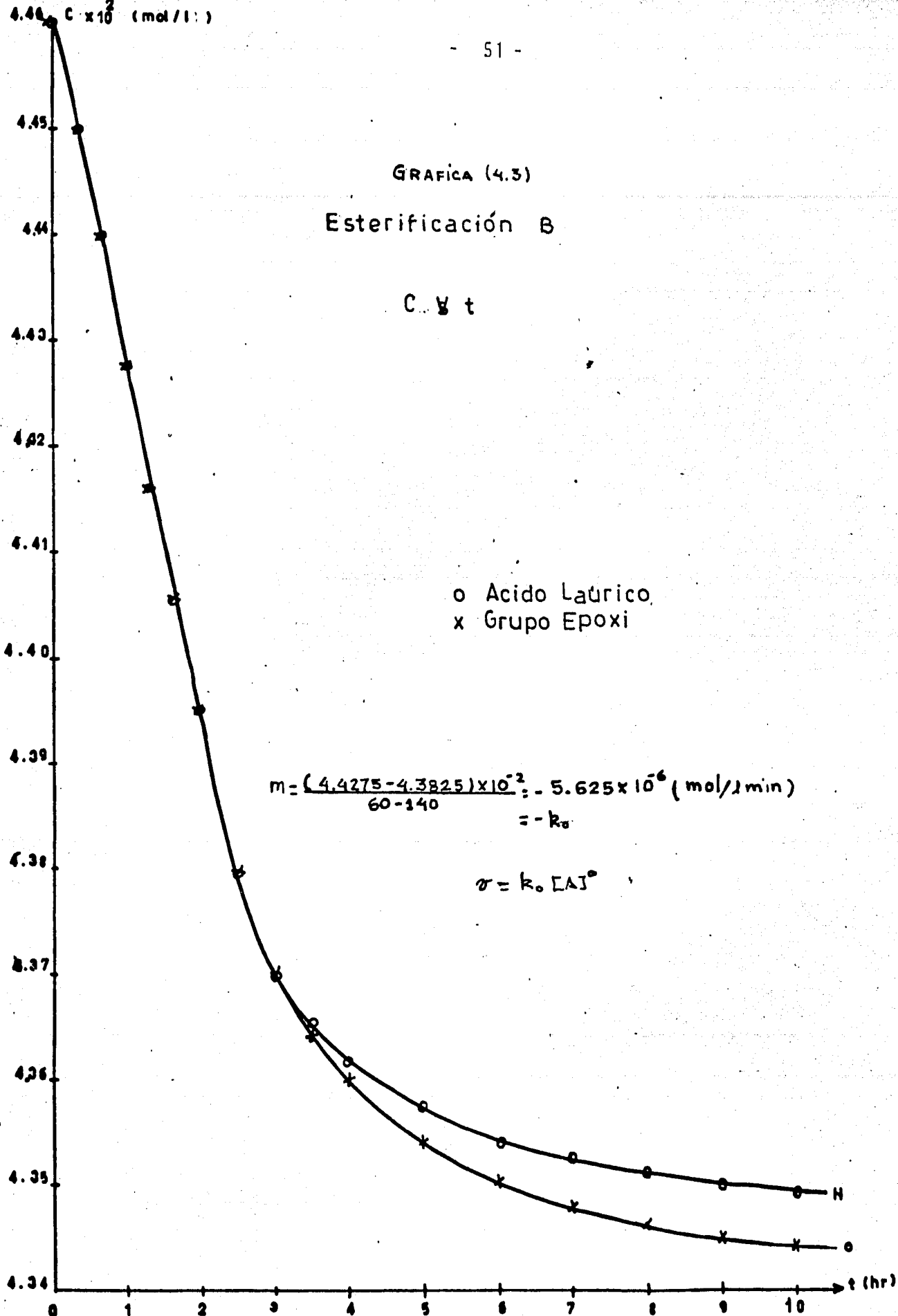
Esterificación B

C vs t

o Acido Láurico  
x Grupo Epoxi

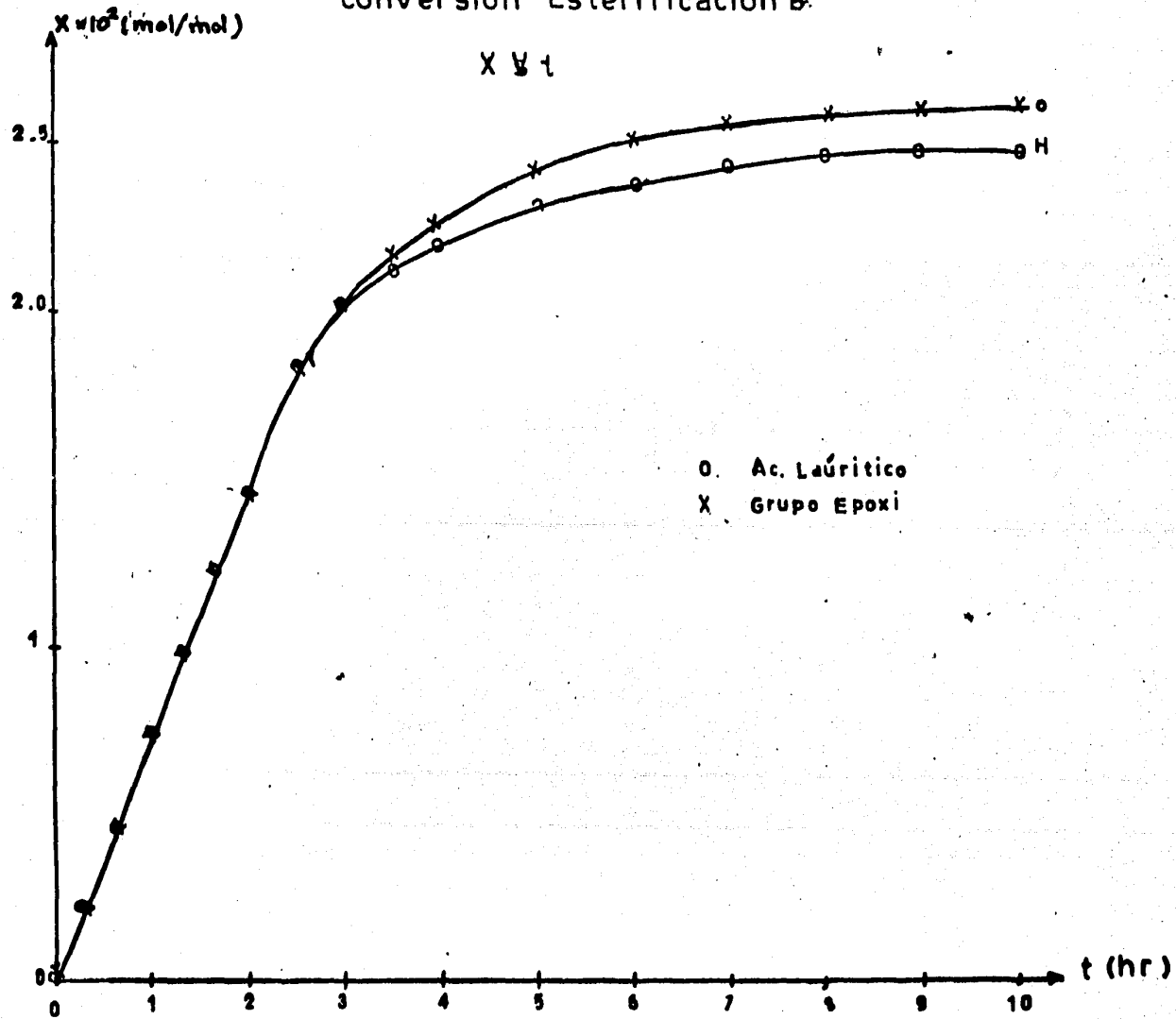
$$m = \frac{(4.4275 - 4.3825) \times 10^{-2}}{60 - 140} = -5.625 \times 10^{-6} \text{ (mol/l min)}$$
$$= -k_0$$

$$v = k_0 [A]^n$$



GRAFICA (4.4)

Conversión Esterificación B.



$\times 10^{-2}$  (mol/l)

GRAPICA(4.5)

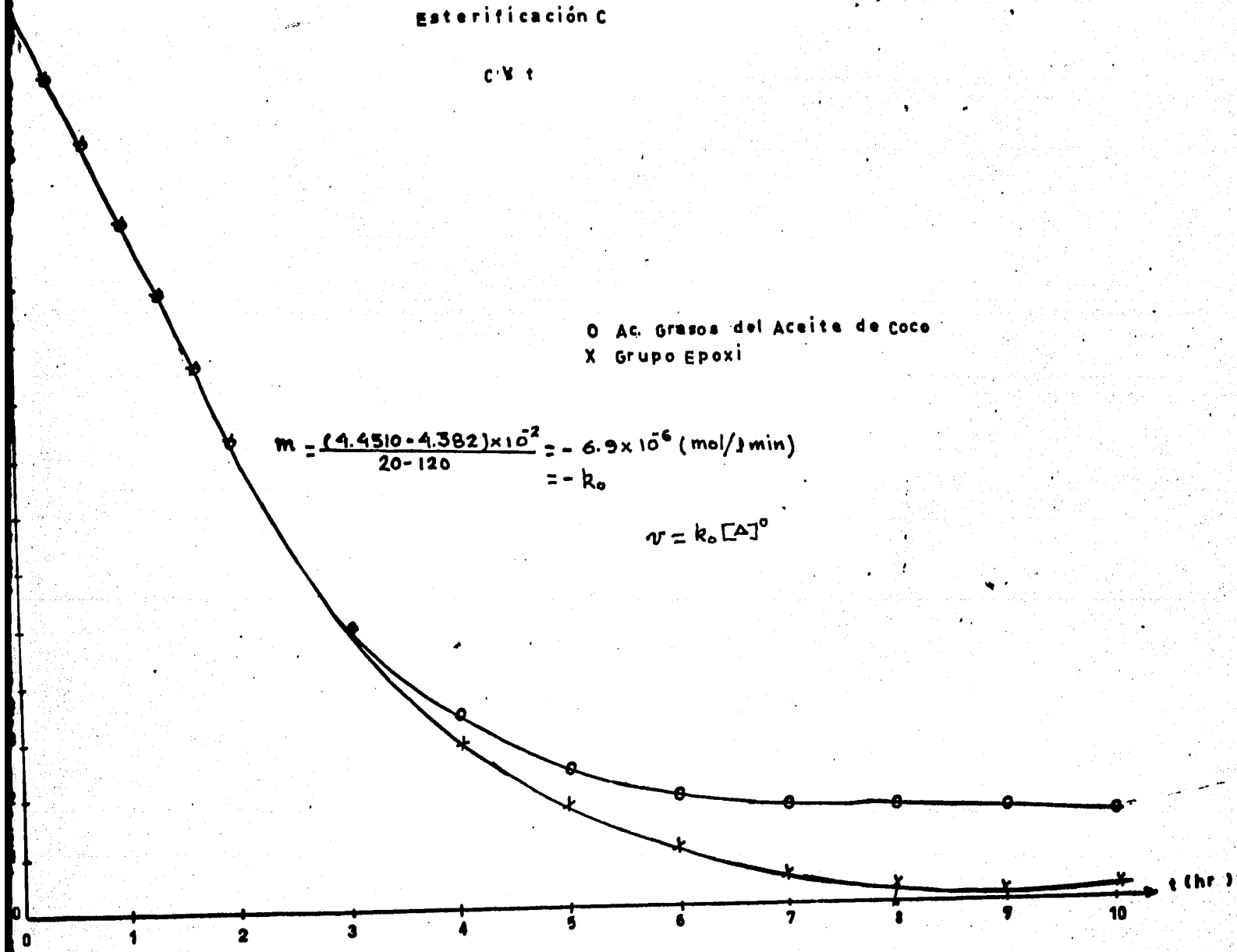
Esterificación C

C.V t

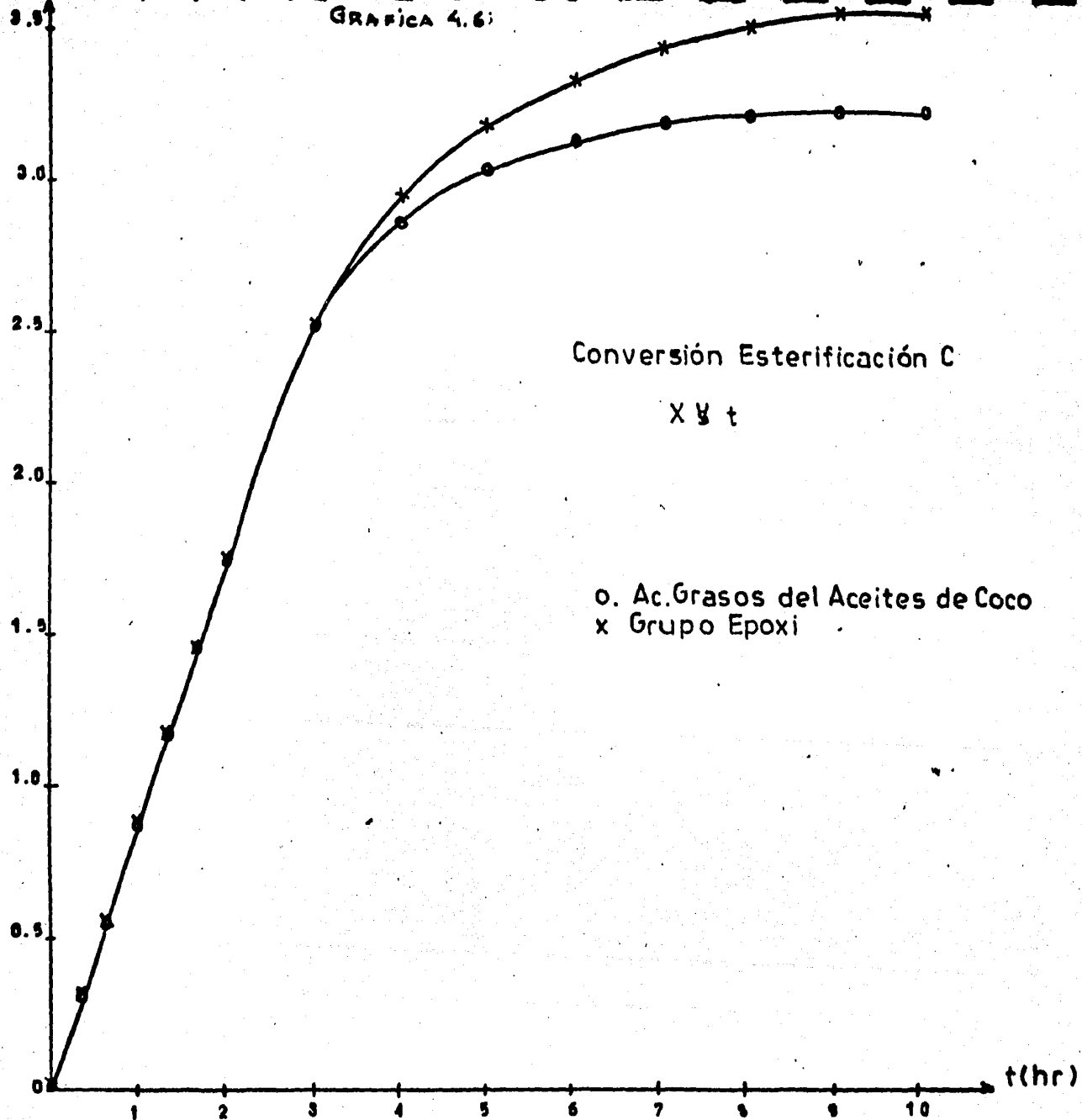
O Ac. Grasos del Aceite de Coco  
X Grupo Epoxi

$$m = \frac{(4.4510 - 4.382) \times 10^{-2}}{20 - 120} = -6.9 \times 10^{-6} \text{ (mol/l) min}$$
$$= -k_0$$

$$v = k_0 [A]^0$$



GRAFICA 4.6:



Reacción de Esterificación A  
 Poli (MMA-GMA) - Ac. Mirístico  
 (Tabla 4.1)

Valores de las constantes de velocidad de reacción, para las concentraciones de ácido mirístico, considerando las ecuaciones de velocidad de reacciones reversibles de la tabla (4)

T = 100°C    P = 585 mm Hg    360 RPM    CTE

t (min)	C x 10 <sup>2</sup> (mol/l)	ln $\frac{A-EB}{A-EC}$	A + B ⇌ C	
			E = C <sub>0</sub> - C E x 10 <sup>4</sup>	k x 10 <sup>3</sup> (l/molmin)
0	4.436	—	—	—
20	4.448	1.08 x 10 <sup>-1</sup>	0.82	2.17
40	4.441	2.11 x 10 <sup>-1</sup>	1.53	2.12
60	4.434	3.33 x 10 <sup>-1</sup>	2.26	2.23
80	4.426	4.81 x 10 <sup>-1</sup>	3.05	2.42
100	4.418	6.64 x 10 <sup>-1</sup>	3.87	2.66
120	4.412	8.07 x 10 <sup>-1</sup>	4.42	2.70
150	4.407	9.69 x 10 <sup>-1</sup>	4.95	2.59
180	4.403	1.11	5.36	2.48
210	4.398	1.30	5.81	2.49
240	4.395	1.48	6.16	2.47
300	4.391	1.72	6.55	2.30
360	4.386	2.14	7.04	2.39
420	4.383	2.50	7.32	2.34
480	4.380	3.17	7.64	2.65
540	4.378	3.94	7.82	2.93
600	4.377	—	7.95	—

C <sub>0e</sub> = 4.377 x 10 <sup>-2</sup> (mol/l) K <sub>e</sub> = 0.416 α = 2.48 A = 1.65 x 10 <sup>-3</sup> B = 6.67 x 10 <sup>-4</sup> C = 2.07	<table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr><td>Σ x<sup>2</sup></td><td>9.22 x 10<sup>-5</sup></td></tr> <tr><td>Σ x</td><td>0.03</td></tr> <tr><td><math>\frac{n}{x}</math></td><td>15</td></tr> <tr><td>Σ n</td><td>2.44 x 10<sup>-3</sup></td></tr> <tr><td>Σ n-1</td><td>2.11 x 10<sup>-3</sup></td></tr> <tr><td>0.0</td><td>-6.9 x 10<sup>-2</sup></td></tr> <tr><td>m</td><td>6.55 x 10<sup>-3</sup></td></tr> <tr><td>C.C</td><td>6.997</td></tr> </table>	Σ x <sup>2</sup>	9.22 x 10 <sup>-5</sup>	Σ x	0.03	$\frac{n}{x}$	15	Σ n	2.44 x 10 <sup>-3</sup>	Σ n-1	2.11 x 10 <sup>-3</sup>	0.0	-6.9 x 10 <sup>-2</sup>	m	6.55 x 10 <sup>-3</sup>	C.C	6.997
Σ x <sup>2</sup>	9.22 x 10 <sup>-5</sup>																
Σ x	0.03																
$\frac{n}{x}$	15																
Σ n	2.44 x 10 <sup>-3</sup>																
Σ n-1	2.11 x 10 <sup>-3</sup>																
0.0	-6.9 x 10 <sup>-2</sup>																
m	6.55 x 10 <sup>-3</sup>																
C.C	6.997																



Reacción de Esterificación A  
 Poli (MMA-GMA) - Ac. Mirístico  
 Tabla (4-2)

Valores de las constantes de velocidad de reacción, para las concentraciones del grupo epoxy, Considerando las ecuaciones de velocidad de reacciones reversibles de la tabla (4)

T = 100°C P = 505 mm Hg 360 RPM ECR A + B ⇌ C				
t (min)	C x 10 <sup>2</sup> (mol/l)	λ <sub>n</sub> $\frac{A-EB}{A-EC}$	E = C <sub>0</sub> - C E x 10 <sup>4</sup>	k x 10 <sup>3</sup> (l/mol/min)
0	4.456			
20	4.448	1.02 x 10 <sup>-1</sup>	0.80	2.11
40	4.441	1.97 x 10 <sup>-1</sup>	1.98	2.05
60	4.434	3.10 x 10 <sup>-1</sup>	2.20	2.14
80	4.425	4.61 x 10 <sup>-1</sup>	3.05	2.39
100	4.417	6.29 x 10 <sup>-1</sup>	3.85	2.61
120	4.411	7.73 x 10 <sup>-1</sup>	4.44	2.67
150	4.406	9.32 x 10 <sup>-1</sup>	5.00	2.58
180	4.400	1.11	5.55	2.58
210	4.396	1.29	5.99	2.56
240	4.392	1.48	6.38	2.57
300	4.385	1.94	7.07	2.69
360	4.382	2.25	7.38	2.60
420	4.378	2.81	7.75	2.78
480	4.376	3.48	7.99	3.01
540	4.374	4.86	8.18	3.04
600	4.374	—	8.20	—

C <sub>A0</sub> = 4.373 x 10 <sup>2</sup> (mol/l)	Σ x <sup>2</sup>	1.04 x 10 <sup>-4</sup>
K <sub>e</sub> = 9.30 x 10 <sup>-1</sup>	Σ x	0.039
α = 2.89	n	15
A = 1.71 x 10 <sup>3</sup>	$\bar{x}$	2.60 x 10 <sup>3</sup>
B = 7.18 x 10 <sup>4</sup>	σ <sub>n</sub>	3.91 x 10 <sup>-4</sup>
C = 2.07	σ <sub>n-1</sub>	4.04 x 10 <sup>-4</sup>
	0.0	-2.08 x 10 <sup>-1</sup>
	n1	7.88 x 10 <sup>-3</sup>
	CC	0.988

REACCION DE ESTERIFICACION A

$\ln \left( \frac{A-EB}{A-EC} \right)$

$\ln \left( \frac{A-EB}{A-EC} \right) \text{ vs } t$

$A+B \frac{k_1}{k_2} C$

(GRAFICA 4-7)

o Ac. MIRISTICO

$A = 1.65 \times 10^3$

$B = 6.67 \times 10^4$

$C = 2.07$

$A = 2K[CA]_0^2$

$B = 2K[CA]_0 + 1 - \alpha K$

$C = 2K[CA]_0 + 1 + \alpha K$

x GRUPO EPOXI

$A = 1.71 \times 10^3$

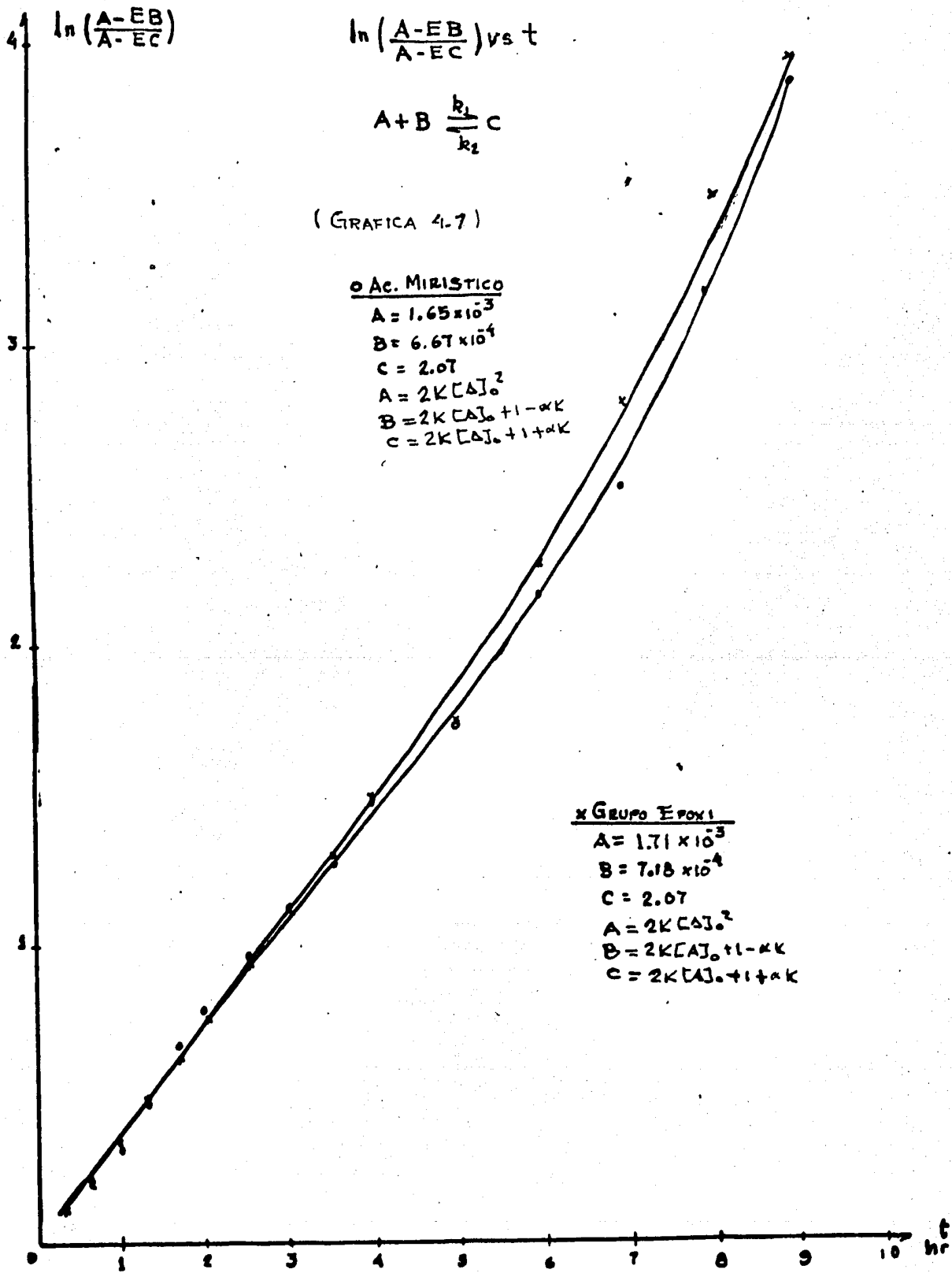
$B = 7.18 \times 10^4$

$C = 2.07$

$A = 2K[CA]_0^2$

$B = 2K[CA]_0 + 1 - \alpha K$

$C = 2K[CA]_0 + 1 + \alpha K$



Reacción de Esterificación B  
 Pm (MMA-GMA)-Ac. Láurico  
 Tabla (4.5)

Valores de las constantes de velocidad de reacción, para las concentraciones del ácido láurico, considerando las ecuaciones de velocidad de reacción reversible de la Tabla (4).

$T = 100^{\circ}\text{C}$   $P = 585\text{ mmHg}$   $360\text{ RPM}$   $\text{PCTE}$   $A+B \rightleftharpoons C$

$t$ min	$C \times 10^2$ (mol/l)	$\ln \frac{A-EB}{A-EC}$	$F=C_0-C$ $E \times 10^4$	$k \times 10^3$ (l/mol min)
0	4.460	—	—	—
20	4.460	$9.14 \times 10^{-2}$	0.97	2.56
40	4.440	$1.98 \times 10^{-2}$	2.00	2.77
60	4.427	$3.45 \times 10^{-2}$	3.25	3.22
80	4.416	$4.99 \times 10^{-1}$	4.37	3.48
100	4.405	$6.79 \times 10^{-1}$	5.48	3.79
120	4.396	$8.55 \times 10^{-1}$	6.39	3.98
150	4.379	1.30	8.09	4.84
180	4.370	1.62	8.92	5.03
210	4.365	1.89	9.45	5.05
240	4.360	2.22	9.91	5.17
300	4.358	2.49	10.20	4.65
360	4.354	2.99	10.56	4.65
420	4.352	3.41	10.75	4.55
480	4.351	3.95	10.90	4.60
540	4.350	4.15	10.94	4.30
600	4.349	—	11.11	—

$C_{Ae} = 4.349 \times 10^2$ (mol/l)	$\Sigma x^2$	$2.72 \times 10^{-4}$
$K_e = 0.587$	$\Sigma x$	0.062
$\alpha = 1.73$	$n$	15
$A = 2.35 \times 10^3$	$\bar{x}$	$4.18 \times 10^{-3}$
$B = 1.34 \times 10^3$	$\sqrt{n}$	$8.12 \times 10^{-4}$
$C = 2.103$	$\sqrt{n-1}$	$8.40 \times 10^{-4}$
	0.0	$-5.66 \times 10^{-2}$
	m	$8.32 \times 10^{-3}$
	c.c.	0.998

Reacción de Esterificación B  
 Pol (MMA-GMA) - Ac. Láurico  
 Tabla (4.4)

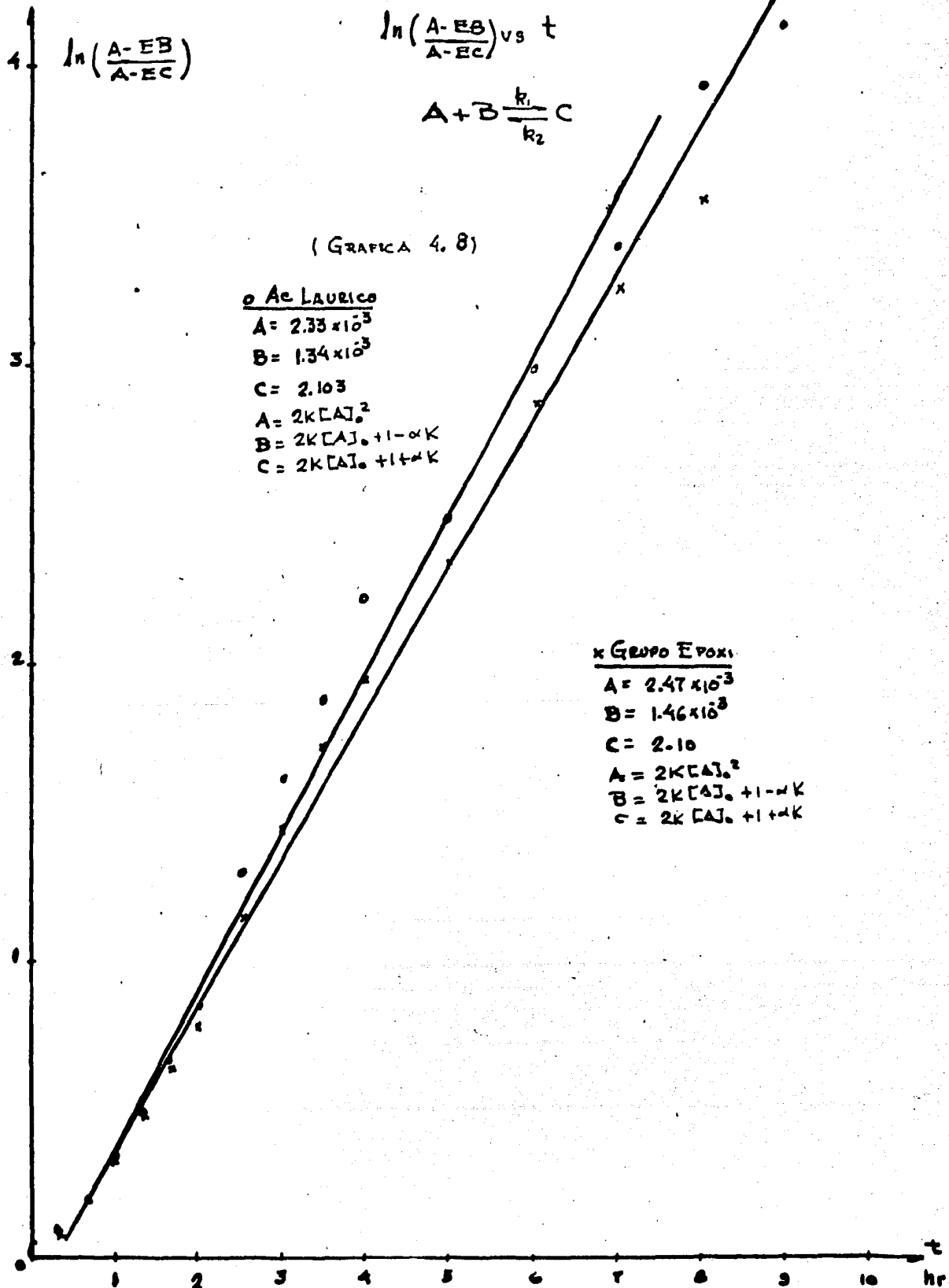
Valores de las constantes de velocidad de reacción, para las concentra-  
 ciones del grupo epoxi, considerando las ecuaciones de velocidad de reacción  
 reversible de la tabla (4)

T=100°C P=585mmHg 360RPM P.CTE		A+B ⇌ C		
t	C x 10 <sup>2</sup>	ln $\frac{A-EB}{A-EC}$	E=C-C	k x 10 <sup>3</sup>
(min)	(mol/l)		E x 10 <sup>4</sup>	(l/mol/min)
0	4.460	—	—	—
20	4.450	8.92 x 10 <sup>-2</sup>	1.00	2.62
40	4.439	1.92 x 10 <sup>-1</sup>	2.05	2.83
60	4.428	3.14 x 10 <sup>-1</sup>	3.16	3.08
80	4.417	4.50 x 10 <sup>-1</sup>	4.25	3.31
100	4.405	6.24 x 10 <sup>-1</sup>	5.44	3.67
120	4.395	7.99 x 10 <sup>-1</sup>	6.45	3.91
150	4.379	1.16	8.06	4.57
180	4.370	1.45	8.94	4.77
210	4.363	1.73	9.65	4.87
240	4.359	1.94	10.00	4.76
300	4.354	2.34	10.59	4.60
360	4.349	2.87	11.05	4.70
420	4.347	3.27	11.27	4.59
480	4.346	3.56	11.38	4.37
540	4.344	4.28	11.55	4.67
600	4.344	—	11.68	—

$C_{A0} = 4.345 \times 10^{-2}$ (mol/l) $K_e = 0.62$ $\alpha = 1.69$ $A = 2.47 \times 10^{-3}$ $B = 1.46 \times 10^{-3}$ $C = 2.10$	$\sum x^2$ $\sum x$ $n$ $\bar{x}$ $\bar{y}$ $\bar{y}_{n-1}$	$2.60 \times 10^{-4}$ $0.061$ $15$ $4.09 \times 10^{-3}$ $7.58 \times 10^{-4}$ $7.84 \times 10^{-4}$
	$\sigma_0$ $m$ $cc$	$8.37 \times 10^{-2}$ $8.01 \times 10^{-3}$ $0.998$

REACCION DE ESTERIFICACION B



$$\ln \left( \frac{A-EB}{A-EC} \right)$$

$$\ln \left( \frac{A-EB}{A-EC} \right) \text{ vs } t$$

$$A + B \frac{k_1}{k_2} C$$

(GRAFICA 4.8)

o Ac LAURICO

- A =  $2.33 \times 10^3$
- B =  $1.34 \times 10^3$
- C = 2.103
- A =  $2K[A]_0^2$
- B =  $2K[A]_0 + 1 - \alpha K$
- C =  $2K[A]_0 + 1 + \alpha K$

x GRUPO EPOXI

- A =  $2.47 \times 10^3$
- B =  $1.46 \times 10^3$
- C = 2.10
- A =  $2K[A]_0^2$
- B =  $2K[A]_0 + 1 - \alpha K$
- C =  $2K[A]_0 + 1 + \alpha K$

t  
hr

Reacción de Esterificación c  
 Poli (MMA-GMA)-Ac. Grasos  
 del aceite de coco.

(tabla 4.5)

Valores de las constantes de las constantes de velocidad de reacción, para las concen-  
 traciones de los acidos grasos del aceite de coco, considerando las ecuaciones de velo-  
 cidad de reacción reversible de la tabla (4)

$T=100^{\circ}\text{C}$     $P=505\text{ mm Hg}$     $360\text{ RPM}$     $P=CTE$     $A+B=C$

t (min)	$C \times 10^2$ (mol/l)	$\ln \frac{A-EB}{A-EC}$	$E=C-C$ $E \times 10^3$	$k \times 10^3$ (l/mol.min)
0	4.461	—	—	—
20	4.447	$9.19 \times 10^{-2}$	1.27	3.34
40	4.436	$1.79 \times 10^{-1}$	2.37	3.25
60	4.421	$3.06 \times 10^{-1}$	3.82	3.71
80	4.403	$4.43 \times 10^{-1}$	5.18	4.03
100	4.395	$5.89 \times 10^{-1}$	6.44	4.28
120	4.383	$7.60 \times 10^{-1}$	7.76	4.60
180	4.348	1.47	11.14	5.45
240	4.333	2.07	12.63	6.27
300	4.325	2.70	13.48	6.55
360	4.320	3.34	13.94	6.72
420	4.318	3.84	14.14	6.66
480	4.317	4.19	14.23	6.85
540	4.317	4.29	14.25	5.78
600	4.315	6.27	14.42	—
		$C_{Ae} = 4.316 \times 10^{-2}$ (mol/l)	$\sum x^2$	$3.73 \times 10^{-4}$
		$K_e = 0.775$	$\sum x$	0.067
		$\alpha = 1.375$	$\sum x^3$	13
		$A = 3.08 \times 10^{-3}$	$\sum \ln$	$5.19 \times 10^{-3}$
		$B = 2.256 \times 10^{-3}$	$\sum \ln^2$	$1.29 \times 10^{-3}$
		$C = 2.136$	$\sum \ln^3$	$1.34 \times 10^{-3}$
			$\sigma_c$	$-1.50 \times 10^{-1}$
			$\sigma_m$	$8.38 \times 10^{-3}$
			$\sigma_c$	0.096

Reacción de Esterificación C  
 Poli(MMA-GMA) Ac. Grasos del  
 aceite de coco.  
 Tabla (4-6)

Valores de las constantes de velocidad de reacción, para las concentraciones del grupo epoxi, considerando las ecuaciones de velocidad de reacciones reversibles de la tabla (4)

T=100°C P=585mmHg 360RPM  $\rho_{\text{ETE}}$  A+B=C

t (min)	C x 10 <sup>2</sup> (mol/l)	$\ln \frac{A-EB}{A-EZ}$	$\frac{E-C}{E} \times 10^4$	$k_2 \times 10^3$ (l/mol/min)
0	4.460			
20	4.476	$9.09 \times 10^{-2}$	1.38	3.62
40	4.435	$1.67 \times 10^{-1}$	2.45	3.34
60	4.420	$2.86 \times 10^{-1}$	3.95	3.80
80	4.407	$4.05 \times 10^{-1}$	5.29	4.04
100	4.396	$5.12 \times 10^{-1}$	6.36	4.03
120	4.385	$6.54 \times 10^{-1}$	7.62	4.35
160	4.348	1.21	11.14	5.37
240	4.327	1.79	13.21	5.95
300	4.318	2.22	14.13	5.90
360	4.309	2.99	15.06	7.97
420	4.307	3.21	15.25	6.22
480	4.304	3.97	15.55	6.59
540	4.301		15.88	
600	4.301		15.85	

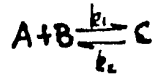
  

$C_{\text{Et}} = 4.30 \times 10^{-2}$ (mol/l) $K_c = 0.856$ $\alpha = 1.25$ $\Delta = 3.40 \times 10^{-3}$ $\beta = 2.70 \times 10^{-3}$ $c = 2.15$	$\sum x^2$ $\sum x$ $n$ $\bar{x}$ $\sigma_n$ $\sigma_{n-1}$	$3.35 \times 10^{-4}$ 0.061 12 $5.10 \times 10^{-3}$ $1.37 \times 10^{-3}$ $1.94 \times 10^{-3}$
	0.0 $\bar{m}$ C.C	$-2.06 \times 10^{-4}$ $8.44 \times 10^{-3}$ 0.996

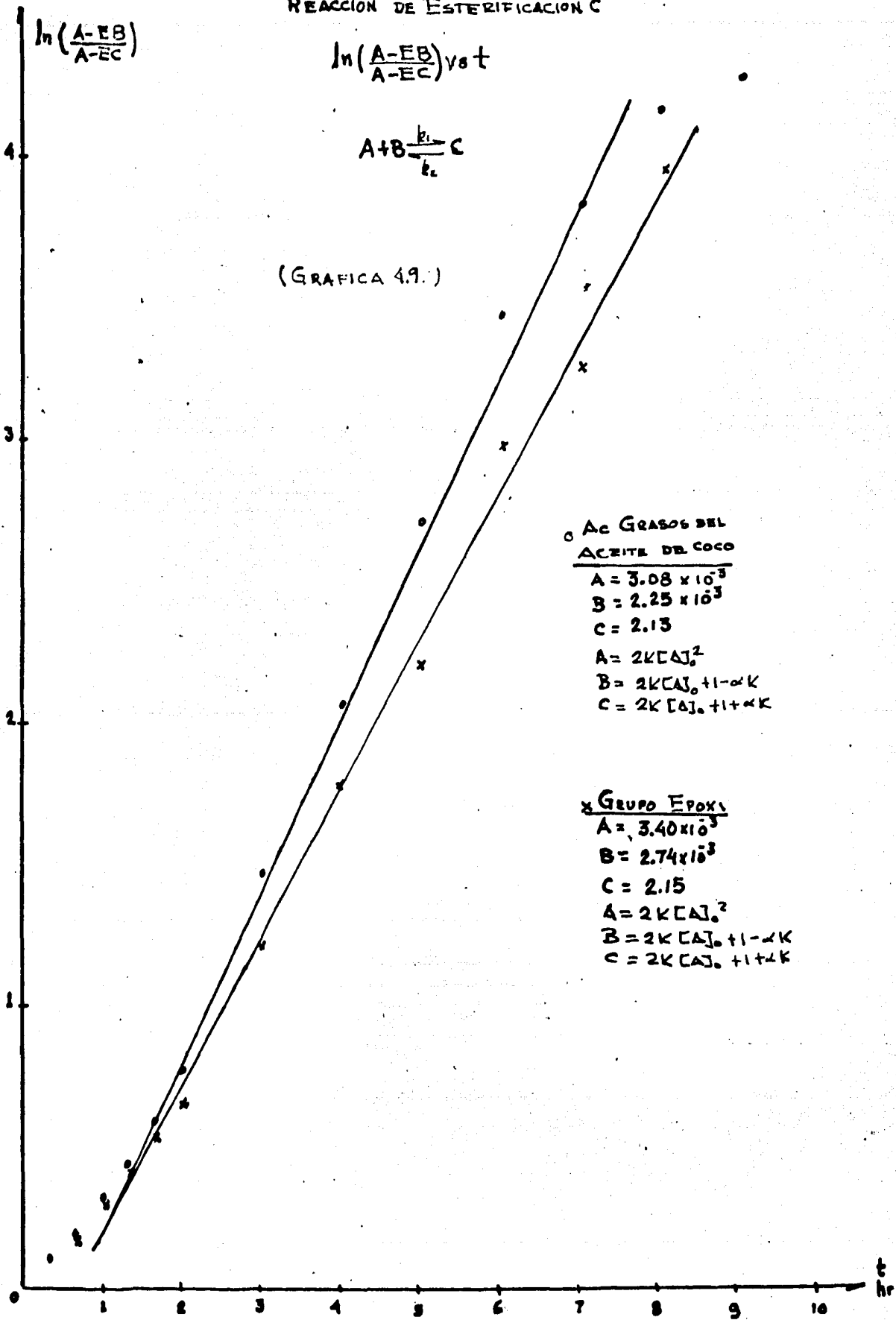
REACCION DE ESTERIFICACION C

$$\ln \left( \frac{A-EB}{A-EC} \right)$$

$$\ln \left( \frac{A-EB}{A-EC} \right) \text{ vs } t$$



(GRAFICA 4.9.)



o Ac Grasos del Aceite de Coco

$$A = 3.08 \times 10^3$$

$$B = 2.25 \times 10^3$$

$$C = 2.13$$

$$A = 2K[A]_0^2$$

$$B = 2K[A]_0 + 1 - \alpha K$$

$$C = 2K[A]_0 + 1 + \alpha K$$

x Grupo Epoxi

$$A = 3.40 \times 10^3$$

$$B = 2.74 \times 10^3$$

$$C = 2.15$$

$$A = 2K[A]_0^2$$

$$B = 2K[A]_0 + 1 - \alpha K$$

$$C = 2K[A]_0 + 1 + \alpha K$$



PROPIEDADES FISICAS DE LOS  
REACTIVOS.

Nombre	Sinónimo y Fórmula	PM	Sg	Tf°c	Te°c	Solubilidad		
						Agua	Alcohol	Eter
(15) Metil ester del Ac. Metacrílico.	Metil Metacrilato $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_3$	100.12	0.94 <sub>25</sub>		100-101	SS	∞	∞
(15) 2,3 Epoxi propil ester del Ac. Metacrílico	Glicidil Metacrilato $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_2$	142.1	1.073		75 <sub>9.8</sub>	-	-	-
(7) 2,2' Azobisisobutironitrilo	Vazo 64 $((\text{CH}_3)_2\text{CCNN})_2$	164.21	1.128	168		∞	S	S
(7) Benzenetiol	Tiofenol $\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$	110.17	1.0728 <sub>25</sub>		168.3	i	S	M
(7) Metil benceno	Tolueno $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	92.13	0.866 <sub>25</sub>		110.6	VS	M	M
(10) Ac. Dodecanoico	Ac. Láurico $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	200.31	0.8694	44	225 <sub>100</sub>	i	S	S
(10) Ac. Tetradecanoico	Ac. Mirístico $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$	228.36	0.8622 <sub>54</sub>	58.5	250.5 <sub>100</sub>	i	S	S

S.S. sumamente soluble  
 ∞ infinitamente soluble  
 i insoluble  
 VS ligeramente soluble  
 M miscible

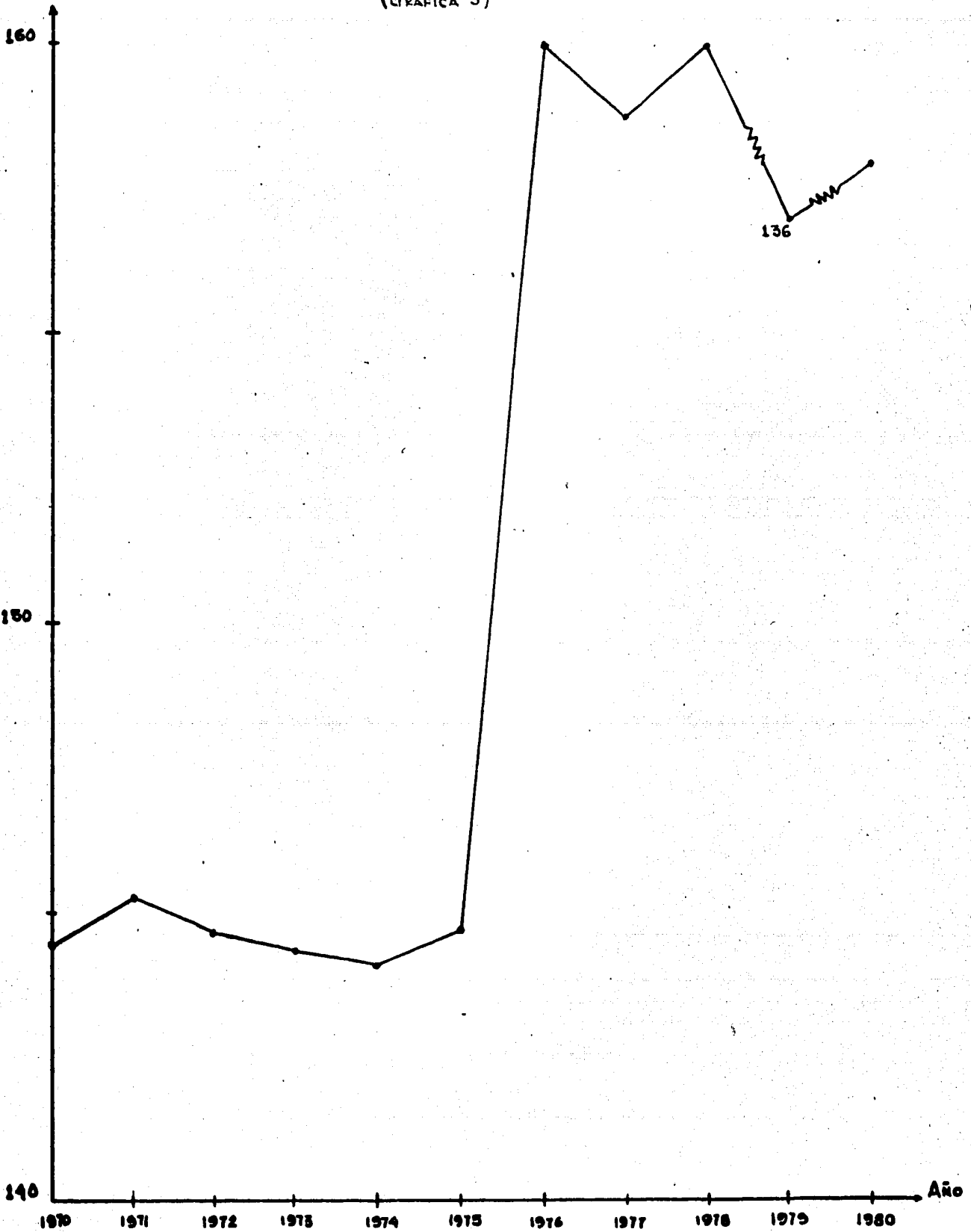
TABLA 5

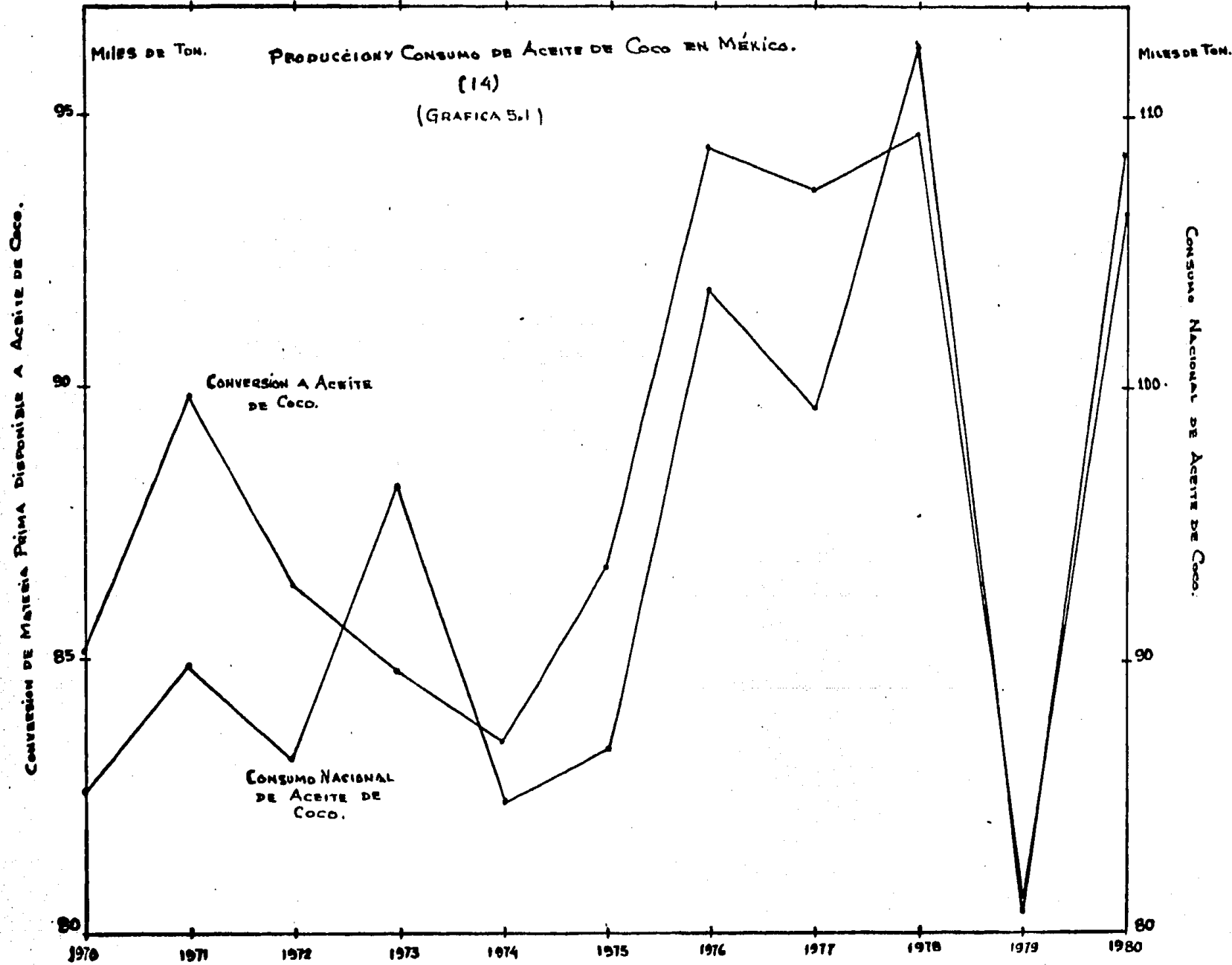
DISPONIBILIDAD DE MATERIA PRIMA PARA  
LA OBTENCIÓN DE ACEITE DE COCO.

(14)

(GRAFICA 5)

MILES DE TON.





COMERCIO EXTERIOR DE LOS ESTADOS  
UNIDOS MEXICANOS (1970-1980)

( 1 )

ACEITE DE COCO  
(1970-1980)

COMERCIO EXTERIOR

AÑO	IMPORTACION	EXPORTACION
	TON.	TON.
1970	10	10.
1971	1	-
1972	8	-
1973	11 430	-
1974	1 238	-
1975	6	-
1976	9 161	-
1977	5 518	-
1978	17 955	-
1979	39	▲
1980	15 523	-

(TABLA 6)

## 6.- BIBLIOGRAFIA

## BIBLIOGRAFIA.

- 1).- Anuario Estadístico de Comercio Exterior de los Estados Unidos Mexicanos. Secretaría de Agricultura y de Recursos Hidráulicos. (1980-1981).
- 2).- D.H. Solomon. The Chemistry of Organic Film Formers, John Wiley & Sons, Inc. N.Y. (1980).
- 3).- Swaraj Paul & Beng Ranby, Journal of Polimer Science: 14, 2449 ; 2461 (1976).
- 4).- Rolf Dhien & Lothar Fleiter, British Patent, No. 1557387 Oct. 19, (1977).
- 5).- Horst Dalibor, United States Patent, No. 4163836 Aug. 7, (1979).
- 6).- Jean-Pierre Marthe, French Patent, No. 7907620 Marz. 27, (1979).
- 7).- The Merck Index, 9a. Edition, Merck & Co, Inc. N.Y. (1980).
- 8).- M.S. Dunn & M.P. Stoddard, Biochemical Preparation, 2, 69, 1952).
- 9).- Charles R. Martens Robert E. Krieger, Technology of Paints Varnishes & Lacquers, Publishing Co. Huntington, N.Y. (1974).
- 10).- Perry & Chilton, Chemical Engineers Hand-book 5a. Edition, Mc. Graw Hill, N.Y. (1980).
- 11).- Paul Ander y Anthony J. Sonnessa, Principios de Química, Editorial Limusa, Mex. (1973).
- 12).- Octave Levespiel, Ingeniería de las Reacciones Químicas, Editorial Reverté, S. A. Barcelona (1980).

- 13).- Boletín Mensual de Información Económica Vol, VI, No. 2, Secretaría de Programación y Presupuesto, (1980).
- 14).- Boletín Mensual de Coordinación General de Integración y Desarrollo, Secretaría de Agricultura y Recursos Hidráulicos (1981).
- 15).- J. Brandrup E.M. Immergut, Polymer Handbook 2a Edition, John Wiley & Sons, N.Y. (1975).
- 16).- Shoemaker-Garland, Experimentos de Fisico-Química UTEHA, 2a. Edition, Madrid (1968).
- 17).- Swaraj Paul and Bengt Ranby, Anal. Chem., 47, 1428 (1975).