

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
ESCUELA NACIONAL DE CIENCIAS QUIMICAS

*Condiciones Optimas en la Obtención
del
Abietato de Etilen Glicol*

T E S I S

que presenta

Manuel Gutiérrez Alvarez

para su Examen Profesional de
QUIMICO

MEXICO, D. F.

1950

1611



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.

A MIS PADRES
Con respeto y agradecimiento

A MIS HERMANOS:
MARIA ELENA, JAVIER Y FERNANDO.
Con mi afecto.

**A MIS MAESTROS, COMPAÑEROS Y
AMIGOS.**

Este trabajo fué desarrollado en el Laboratorio de "Materias Primas" de la "Escuela Nacional de Ciencias Químicas", y dirigido por el Sr. Profesor Químico Alfonso Graf G.

S U M A R I O .

INTRODUCCION.

I.—MATERIAS PRIMAS EMPLEADAS.

II.—CATALISIS.

III.—VARIACIONES DE TIEMPO Y TEMPERATURA.

IV.—CONCLUSIONES.

Y
BIBLIOGRAFIA.

INTRODUCCION.

El uso de resinas sintéticas tiene importante significado en la economía de productos que se emplean como materiales de revestimiento, adhesivos, y otros numerosos productos que requieren para su fabricación resinas.

La brea se consume desde hace mucho tiempo en grandes cantidades, siendo principalmente las industrias de pinturas y barnices, la de jabón, y la de papel, las que la solicitan en mayor demanda. Pero, la brea bruta adolece de ciertos defectos que limitan su uso, presenta poca resistencia a la intemperie, tiene un bajo punto de fusión que la hace blanda y pegajosa, y posee un elevado índice de acidez por lo que reacciona con los álcalis y con los pigmentos básicos; todo ésto hace que no pueda aplicarse en la elaboración de un barniz, pues el producto tendría el inconveniente de ser inestable. Por tanto, para poder utilizar la brea en la industria de pinturas y barnices debe ser modificada.

Debido a lo anterior, la resina natural se modifica para que no reaccione con los pigmentos básicos, y adquiera mayor resistencia a los agentes físicos. Tal modificación consiste en bloquear el carboxilo del ácido abietico que es el constituyente principal de la brea.

La modificación de la brea se logra por formación de un resinato metálico como el abietato de calcio, reduciendo su acidez por neutralización con óxido de calcio. Otra manera de modificar la brea se hace mediante esterificación de la resina natural con un alcohol que puede ser mono, di, o polibásico; se aprecia en el éster obtenido una mayor resistencia al agua y a los agentes físicos, y

desde luego puede aplicarse el producto en la fabricación de aquellos materiales que contengan pigmentos básicos.

Los productos que se obtienen de la reacción de esterificación de la breá con un alcohol, como metanol, dietilén glicol, glicerina, etc., se conocen con el nombre genérico de ester gums o gomas éster. Aunque comercialmente, el nombre de ester gum se aplica al producto resultante de la reacción de breá con glicerina.

El ester gum tiene amplia utilidad en la fabricación de pinturas, barnices, lacas, esmaltes, tintas para artes gráficas, linóleums, adhesivos, pegamentos, etc.

Dado el extenso uso de la breá modificada con glicerina, el objeto de éste trabajo consistió en encontrar las condiciones óptimas en la obtención del ABIETATO DE ETILEN GLICOL, tomando en cuenta que el costo del etilén glicol es menor que el de la glicerina y de la que actualmente se haya prohibida su importación. Neutralizando el ácido abiético contenido en la breá con etilén glicol para obtener una resina sintética semejante al ester gum aunque con un punto de fusión menor, ya que en algunos casos, los productos que se obtienen con éstas resinas requieren que el punto de fusión de estas sea más bajo.

CAPITULO I

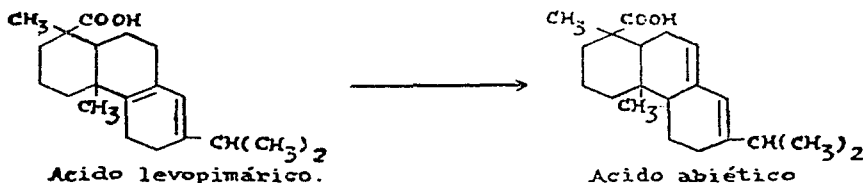
MATERIAS PRIMAS EMPLEADAS COLOFONIA O BREA

Diversas especies de pinos y abetos segregan una oleorresina o savia resinosa, cuando se hacen incisiones en su corteza. Esta secreción, cuando está fresca, tiene una consistencia y un aspecto de miel; es lo que se llama "trementina" o resina de pino. La trementina de pinos y abetos se espesa rápidamente y oscurece al aire. Por destilación con vapor se separa una fracción volátil (15-30%) obteniéndose el aguarráz o esencia de trementina cuyo componente principal es el pineno, en tanto que el residuo fijo de la destilación recibe el nombre de colofonia o brea.

ACIDOS RESINICOS.—Como ya se indicó antes, el exudado de los pinos está formado por una solución viscosa de unas cuatro partes de productos ácidos no volátiles en una parte de hidrocarburos terpénicos. La fracción ácida está compuesta en su mayoría por ácidos diterpénicos de fórmula general $C_{19}H_{30}COOH$. Casi todos éstos ácidos son substancias muy sensibles al calor, a la luz, y al aire. La oleorresina tal como es secretada por el árbol, es un fluido transparente, casi incoloro, que rápidamente se colorea al aire. Cuando la colofonia residual, de aspecto vítreo, se calienta sola o con ácidos, se producen alteraciones en los ácidos resinicos durante las cuales los ácidos se isomerizan.

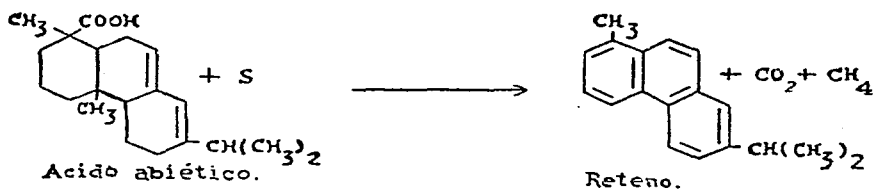
El componente primario de la colofonia no parece ser el ácido abiético, sino un isómero suyo, el "ácido levopimárico", el cual se transforma en ácido abiético al calentarlo con ácidos. Si se hierve

con ácido acético de 98% la colofonia del pino se transforma en una mezcla formada principalmente por ácido abiético.



El ácido abiético es más estable que el ácido levopimárico y por eso constituye la mayor parte del producto comercial. Pero tampoco es de una estabilidad duradera, pues con más facilidad que el ácido levopimárico, se altera por la luz, el aire, y el calor, dando una mezcla de "ácidos piroabiéticos" mal conocidos, pero de color oscuro.

La estructura de éstos ácidos se ha establecido por procedimientos de degradación, y principalmente por deshidrogenación con azufre que produce "reteno", según encontró Vesterberg.

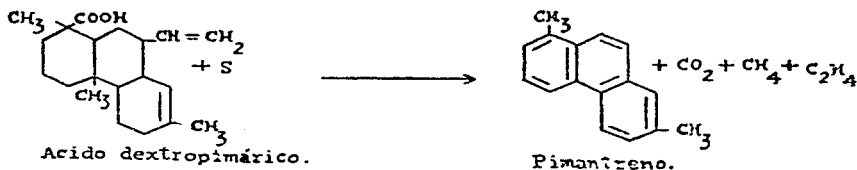


El espectro de absorción del ácido levopimárico indica la presencia de un sistema diénico incluido en un solo anillo, en tanto que

el espectro del ácido abiético indico que el sistema diénico se halla repartido entre dos anillos. De éstos resultados, así como de las conclusiones de oxidación y adiciones selectivas, se han deducido las estructuras indicadas. (Ruzicka, Campell, y Fieser).

El tratamiento de las oleorresinas presenta tales dificultades que no ha sido posible hasta ahora caracterizar otros ácidos primarios del tipo lábil fuera del levopimárico.

En cambio, se conocen ciertos ácidos resínicos estables que parecen ser constituyentes primarios. Uno de ellos es el "ácido dextropimárico", que se encuentra en pequeña cantidad en el ácidoabiético de primera cristalización (2%). Según puede verse en las fórmulas adjuntas, el ácido dextropimárico posee una estructura muy diferente a la del ácido levopimárico y a la del ácido abiético: no posee radical iso-propilo, por lo cual no puede dar reteno en la deshidrogenación con azufre, sino que produce pimantreno.



Calentando la resina o al ácido abiético hay un cambio de rotación acompañado de la descomposición del ácido abiético. En la actualidad se sabe que semejante alteración da por resultado la formación del "ácido piroabiético", el cual está a su vez formado por una mezcla de ácidos piroabiéticos isómeros denominados "dehidroabiético" y "tetrahydroabiético".

REACCION QUIMICA DE LAS RESINAS ACIDAS.—

La resina se usa poco sola o sin proceso posterior, generalmente se usa como materia prima, la capacidad de reacción de la brea ra-

dica en el carboxilo y en las dos dobles ligaduras que posee su constituyente principal, el ácido abiético.

El COOH le imparte el carácter de ácido, por lo que tiene la propiedad de esterificarse con alcoholes que contengan desde uno, dos, o más grupos OH, lo que origina ésteres de peso molecular elevado. Las características y constantes de los ésteres van modificándose a medida que aumenta el número de oxhidrilos presentes, elevándose el punto de fusión y dureza. También reacciona con los álcalis y con los óxidos metálicos para formar los correspondientes resinatos.

Las dos dobles ligaduras que posee el ácido abiético la capacitan para dar derivados de adición con el anhídrido meléico.

ANALISIS DE LA BREA EMPLEADA

El color de ésta breá corresponde al que se conoce en el mercado y según la escala como W W, o sea una breá clara.

MUESTREO.—El muestreo se hizo del modo siguiente: Se tomaron diferentes trozos de breá, de los que se separaron fracciones más pequeñas, que pesaban aproximadamente un kilo. La resina se pulverizó lo más completamente posible en un mortero, y una vez que se encontraba finamente dividida se procedió a hacer un cono, éste cono fué dividido en cuatro partes. Se tomaron dos partes opuestas y se formó otro cono más chico; se volvió a dividir en cuarto partes, para volver a tomar dos partes opuestas, y así sucesivamente hasta tener un cono pequeño de unos quince gramos aproximadamente con objeto de tener una muestra que representara al todo.

Las determinaciones analíticas que se hicieron, para tener un control en las características de ésta materia prima en el trabajo que nos ocupa, fueron las siguientes:

ACIDEZ, CENIZAS Y PUNTO DE FUSION

ACIDEZ.—La acidéz de la breá se determinó de acuerdo con el siguiente método:

Se pesan 2 g. de breá dentro de un matráz Erlenmeyer de 250 c.c., se adicionan 50 c.c. de alcohol neutro. Se calienta hasta diso-

lución completa de la brea y se titula con solución 0.1 N de NaOH utilizando fenolftaleína como indicador.

Se titula con agitación vigorosa, y el álcali se adiciona rápidamente dando un color rosa como punto final de la reacción durante treinta seguidos.

La acidéz de la brea se puede determinar en por ciento de ácido abiético, para lo cual se hace uso del factor 0.302 que corresponde al miliequivalente del ácido abiético; o bien, se reporta en número ácido, el cual se define como el número de miligramos de KOH necesarios para neutralizar un gramo de muestra. En éste último caso se hace uso del factor 0.056 que corresponde al miliequivalente del hidróxido de potasio.

La fórmula para calcular el por ciento de ácido abiético, o el número ácido en una muestra de brea es el siguiente:

$$\frac{F \times V \times N \times 100}{M} = \% \text{ de abiético} \quad \frac{F \times V \times N}{M} = \text{número de acidez.}$$

Donde F corresponde al factor que se emplee, V es el volumen de NaOH empleado en la titulación, N es la normalidad de el NaOH, M es el peso de la muestra.

El análisis de la brea empleada registró un índice de acidéz igual a 149 y un por ciento de ácido abiético igual a 80.41.

CENIZAS.—Las cenizas se determinaron por el método usual de cenizas en materia orgánica.

Se pesa una cantidad de resina dentro de un crisol de porcelana previamente tarado a peso constante. Se calienta el crisol para fundir la brea. Se enciende y quema dentro de una campana. Se lleva a la mufla hasta que las cenizas estén libres de materia carbonosa. Una hora en mufla a 1.000° C. Se enfría en un desecador y se pesan las cenizas. Se reporta el por ciento de cenizas.

Por ciento de cenizas en la brea empleada igual a 0.18%.

PUNTO DE FUSION.—El punto de fusión de la mayoría de las resinas es una designación errónea, puesto que las resinas no tienen punto de fusión, pero tienen punto de ablandamiento. En otras palabras, las resinas no funden exactamente a una temperatura definida tal como lo hacen algunas substancias orgánicas cristalinas. Por tanto el punto de fusión se acepta generalmente como un dato aproximadamente exacto y regularmente fácil de reproducir.

Existen varios métodos para la determinación fácil y aproximada de los puntos de fusión de las resinas, pero la mayoría de ellos son más o menos satisfactorios.

El método del tubo capilar, el cual ha sido generalizado para determinación de puntos de fusión de sustancias orgánicas no es recomendable su uso para resinas naturales o modificadas. Se obtienen diferentes resultados cuando las determinaciones se efectúan con distintos operadores.

Lo anterior no sucede con el método llamado de bola y anillo, pues el punto final es exacto y no queda el criterio del observador. Este método fué el que se siguió, y la descripción de la manipulación es la siguiente:

Se hace uso de un aparato que consta de una varilla metálica que en la parte inferior tiene un anillo por donde pasa un balín.

Una muestra de brea es fundida en un recipiente perfectamente limpio, el anillo es calentado y colocado sobre una placa de bronce. La brea se vierte sobre el anillo rápidamente con objeto de que no se formen burbujas de aire y evitar así errores que falsearían los datos obtenidos. Antes de que la brea solidifique totalmente, se deja caer en el centro del anillo el balín. Ya que se tienen éstas condiciones se procede a hacer la determinación.

Si la determinación que se va a verificar corresponde a una muestra de brea, el líquido empleado es el agua, pues su punto de ebullición es mayor que el punto de fusión de la brea; pero si la resina ha sido modificada, ya sea en el caso de un resinato metálico o de un éster, el líquido que se utilice deberá ser aquel que tenga un punto de ebullición mayor que el punto de fusión de éstos, debido a que la brea modificada aumenta considerablemente en algunos casos su punto de fusión, los líquidos que pueden utilizarse serán glicerina, o un aceite mineral que no disuelva a la resina.

Una vez sumergido el anillo conteniendo la muestra en el líquido requerido, se coloca un termómetro con el bulbo a la misma altura del anillo para tener en ese sitio la misma temperatura.

Se calienta el recipiente que contiene el líquido, y el punto de fusión se determina cuando la brea se ablanda y el balín cae al fondo del recipiente por su propio peso, es en este momento cuando se lee la temperatura que corresponde al punto de fusión o de ablandamiento.

Punto de ablandamiento de la brea empleada = 82° C.

ETILEN GLICOL.

Cuando un alcohol contiene dos oxhidrilos (o grupos OH), se conoce como un glicol. Por ejemplo, cuando un segundo grupo OH se introduce en alcohol etílico, el producto resultante se conoce como etilén glicol.

El grupo OH adicional aumenta grandemente la avidez de estos compuestos a tomar y retener la humedad de la atmósfera; aumenta su punto de ebullición aproximadamente 100° C., y disminuye corespondientemente su rapidez de evaporación.

La marcada higroscopicidad y baja presión de vapor de los glicoles hace que éstos se utilicen para humedecer tabacos, celofán, fibras textiles, etc.

Prácticamente incoloros, sin olor, los glicoles tienen propiedades solventes excelentes para pigmentos, tintas de imprenta, aceites esenciales y varias gomas y resinas.

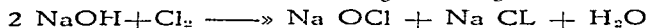
Químicamente, los glicoles se prestan para la preparación de varios ésteres, los cuales son importantes como plastificantes, agentes emulsificantes, y resinas intermedias.

El etilén Glicol (HO—CH₂—CH₂—OH) es un líquido incoloro, sin olor, de sabor dulce, de consistencia siruposa y con propiedades físicas intermedias entre el etanol y la glicerina. Es extremadamente higroscópico y completamente soluble en agua.

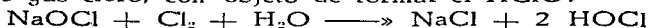
OBTENCION.—El etilén glicol se obtiene industrialmente del modo siguiente:

Primeramente es obtenido el gas etileno (CH₂=CH₂) por destrucción de fracciones convenientes de gas de petróleo, o por destrucción de gas natural, en los que se encuentra en apreciable cantidad. También se produce convenientemente etileno por deshidratación catalítica del alcohol etílico.

En el segundo paso, el etileno forma un compuesto de adición con el ácido hipocloroso (HClO) en solución acuosa, siendo formada la clorhidrina (HO—CH₂—CH₂—Cl). En ácido hipocloroso no es estable, por lo que es preparado el hipoclorito de sodio (NaOCl). Se pasa una corriente de gas cloro a través de una solución de NaOH. Teniendo lugar la siguiente reacción.



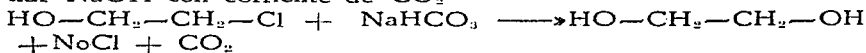
La solución de NaOCl es descompuesta mediante una corriente de gas cloro, con objeto de formar el HClO:



El ácido hipocloroso así formado reacciona con el gas etileno para producir la clorhidrina:



La etilén clorhidrina es transformada en etilén glicol mediante una solución de bicarbonato de sodio, producto de hacer reaccionar NaOH con corriente de CO_2 .



La solución de glicol obtenida es concentrada por calentamiento en vacío, y cuando está deshidratado es un líquido viscoso, con las propiedades ya enunciadas anteriormente.

CARACTERISTICAS DE LETILEN GLICOL EMPLEADO

Peso molecular	62.07
Peso específico a 20° C.	1.1155
Punto de ebullición a 760 m.m. de Hg.	197.2°C.
Solubilidad en agua.	Completa.
Solubilidad en brea.	Parcial.
Pureza	99.9%

CAPITULO II

CATALISIS

La combinación directa de alcoholes y ácidos orgánicos se verifica con gran lentitud, alcanzando la reacción un punto de equilibrio en que la proporción de éster formado es muy escasa y a veces hasta prácticamente nula. Generalmente en toda reacción de esterificación se hace uso de catalizadores con objeto de incrementar la velocidad de reacción de los reactivos.

En el trabajo que nos ocupa, el catalizador que se empleó para acelerar la reacción fué el metal Zinc en estado pulverulento.

Catalizadores son todas aquellas substancias que influyen en la velocidad de una reacción, pero no constituyen uno de los reactivos originales o uno de los productos finales. El catalizador debe participar en pasos intermedios de modo que facilite el curso total de la reacción, formando un complejo activado, el cual por su misma naturaleza es inestable.

El zinc en polvo constituye un catalizador de tipo sólido; los catalizadores sólidos aumentan la rapidez de las reacciones cuyos reactivos son líquidos o gases en muchos procesos importantes. Se cree que tales sólidos funcionan a través de reacciones intermedias en sus superficies. La magnitud de la superficie es muy importante en la determinación de la efectividad catalítica, por lo que se desea que el catalizador tenga una gran superficie de contacto por unidad de masa o de volumen accesible a la mezcla de reactivos flúidos a través de poros interconectados.

Las reacciones catalizadas por sólidos realmente ocurren en la superficie de los sólidos en puntos de actividad química gran-

de llamados centros de actividad. La actividad de una superficie catalítica es proporcional al número de centros activos por unidad de área.

Un método para aumentar la extensión de superficie accesible, ya que de esta depende la rapidez de reacción catalítica, es el uso de partículas finamente divididas de catalizador suspendidas como un polvo fino en la corriente de la reacción.

Cuando se cataliza por medio de un sólido una reacción química en fase gaseosa o líquida generalmente ocurre en la superficie del catalizador y comprende la reacción de moléculas o átomos los cuales son adsorbidos en los centros activos de la superficie.

La reacción se catalizó con un solo tipo de catalizador. Hubiera sido deseable haber podido repetir las pruebas que se relatarán posteriormente usando el catalizador (zinc) a diversos tamaños de partícula para observar la influencia que puede tener la estructura del catalizador en la reacción de esterificación del ácido abiético con el etilén glicol.

Olaf A. Hougen sugiere para el cálculo de la superficie del catalizador la siguiente ecuación empírica:

$$A = 6.6 \times N^{1/3} \left(\frac{D_a}{D_r} \right)^{2/3}$$

Donde A es la superficie de partícula, N es el número de partículas por pie cúbico, D_a es la densidad aparente del catalizador, y D_r es la densidad real del catalizador.

La dificultad principal para la aplicación de la ecuación anterior en éste caso, es la extrema subdivisión de las partículas del zinc, lo que hizo prácticamente imposible con los medios disponibles hacer el recuento de las partículas por unidad de volumen.

CARACTERISTICAS DEL ZINC EMPLEADO.—Polvo de color gris azulado, con un límite máximo de impurezas correspondiente a:

Arsénico	0.00001 %
Fierro	0.01 %
Plomo	0.01 %

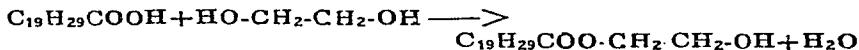
CAPITULO III

VARIACIONES DE TIEMPO Y TEMPERATURA.

Ya fué anotado anteriormente que la breá conviene ser neutralizada de algùn modo, para aumentar su utilidad en la fabricación de barnices. Un importante método es la conversión de la breá en ésteres. Estos ésteres están caracterizados analíticamente por contener un índice de acidez bajo. El agente empleado en la neutralización debe ser barato, y al mismo tiempo conviene que imparta buen color.

ABIETATO DE ETILEN GLICOL

El ácido abiético es un ácido monobásico, y el etilén glicol es un alcohol que contiene dos grupos OH. El abietato de etilén glicol es el producto de la reacción siguiente:



302 g. de ácido abiético necesitan para su esterificación 6'2 g. de etilén glicol; lo que equivale a 100 partes en peso de ácido abiético para 20.52 partes en peso de glicol. Sabemos que la breá empleada tiene un por ciento de ácido abiético correspondiente a 80.41%. Haciendo el cálculo respectivo necesitamos teóricamente para esterificar 100 partes en peso de la breá empleada 16.5 partes en peso de glicol etilénico. No obstante, en la práctica, la completa esterificación de un ácido orgánico es difícil, por lo que se usa generalmente un exceso del alcohol.

EXPERIENCIAS.—La parte experimental de este trabajo consistió en efectuar diferentes pruebas variando las condiciones de reacción, hasta obtener una resina que presentara un número ácido lo más bajo posible.

Inicialmente, se trató de obtener el éster del modo siguiente:

La breá era fundida en un vaso de cristal y el glicol era agregado (en algunas ocasiones todo de una sola vez y en otras gota a gota) cuando la resina presentaba una temperatura de 120-150°C. Una vez agregado todo el glicol, la mezcla era agitada continuamente mediante un agitador mecánico con objeto de mantener homogénea la mezcla, pues el glicol es parcialmente soluble en la breá, la temperatura era incrementada y se mantenía constante durante el tiempo de la experiencia.

A continuación se citan algunas de las pruebas verificadas con el método anterior, citando los resultados.

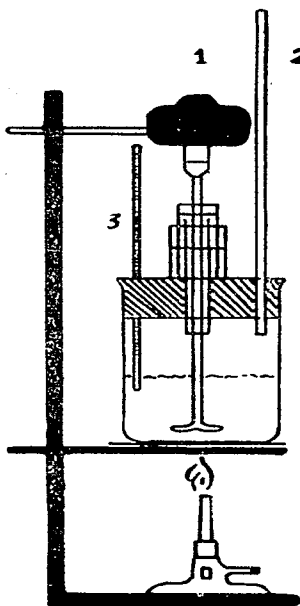
Prueba No.	Brea WW	Etilén Glicol	Tiempo de reacción en hs.	Temp. de reacción ° C.	Índice de acidez.
1	50 g.	8.25 g.	1	180	102
5	50 g.	10.00 g.	0.5	180	143
8	50 g.	10.00 g.	1	200	139

Como se vé, los productos presentaban una acidez demasiado alta, casi igual a la de la breá original (149), la esterificación resultaba prácticamente nula. Se observó y se dedujo, que el problema consistía en el método de trabajo; pues el sistema era abierto y lo que sucedía era que el glicol al tener una gran superficie de evaporación y con ayuda de la temperatura se voltilizaba.

Se estudió el problema, y se vió que el proceso de esterificación debería llevarse a cabo en un sistema cerrado a fin de no tener pérdida de glicol. Utilizando para las pruebas posteriores el aparato representado en la figura.

Ya con este aparato, las experiencias se efectuaron del modo siguiente:

La breá era fundida rápidamente, y se agregaba el glicol a una temperatura de 100-150°C. Se agitaba continuamente la mezcla, y la temperatura se aumentaba para mantenerla constante durante el tiempo de la experiencia.



- 1 AGITADOR MECANICO CON CIERRE HIDRAULICO
- 2 CONDENSADOR DE AIRE
- 3 TERMOMETRO

A continuación se citan algunas de las pruebas verificadas con éste nuevo sistema de trabajo, dando los resultados.

Prueba No.	Brea WW	Etilén Glicol	Tiempo de reacción en hs.	Temp. de reacción ° C.	Indice de acidez.
11	100 g.	20 g.	3	180	125
14	100 g.	20 g.	2	185	123
18	100 g.	20 g.	3.5	200	104

Como se ve los productos seguían presentando una acidez alta, pero menor que en las pruebas anteriores. Los productos presentaban un color que variaba desde amarillo hasta café claro, eran demasiados blandos, teniendo un aspecto en el cual se notaba que constituían una suspensión. De estas pruebas se concluyó que el glicol no se volatilizaba como en el caso anterior, pues el condensador de aire del aparato tenía por objeto impedir la evaporación del etilén glicol, pues éste se mantenía a reflujo y regresaba al seno de la reacción. Se vió que el método de trabajo si daba un poco de más resultado, nada más que la nueva condición en el proceso de esterificación consistía en que el tiempo de reacción debería ser prolongado.

Se hicieron más experiencias, en las cuales fué incrementado el tiempo de reacción, y se hizo uso de catalizadores para aumentar la velocidad de la reacción. El catalizador que presentó mayor ventaja fué el zinc en polvo. Fueron utilizados también como catalizadores ácido fosfórico y cloruro de zinc anhidro, pero no son recomendables; pues el fosfórico imparte acidez al producto, y el cloruro de zinc le da al éster una consistencia chichosa además de que carboniza la brea.

Algunas de las pruebas que siguieron se citan con los resultados obtenidos. La acidez fué determinada durante el proceso cada hora.

Prueba No.	Brea WW	Etilén Glicol	Tiempo de reacción en hs.	Temp. de reacción ° C.	Indice de acidez.
20	100 g.	20 g.	8	180	65
21	100 g.	20 g.	8.25	180	34
24	100 g.	20 g.	13	190	25
25	100 g.	20 g.	21	190	11
27	100 g.	20 g.	24	180	8

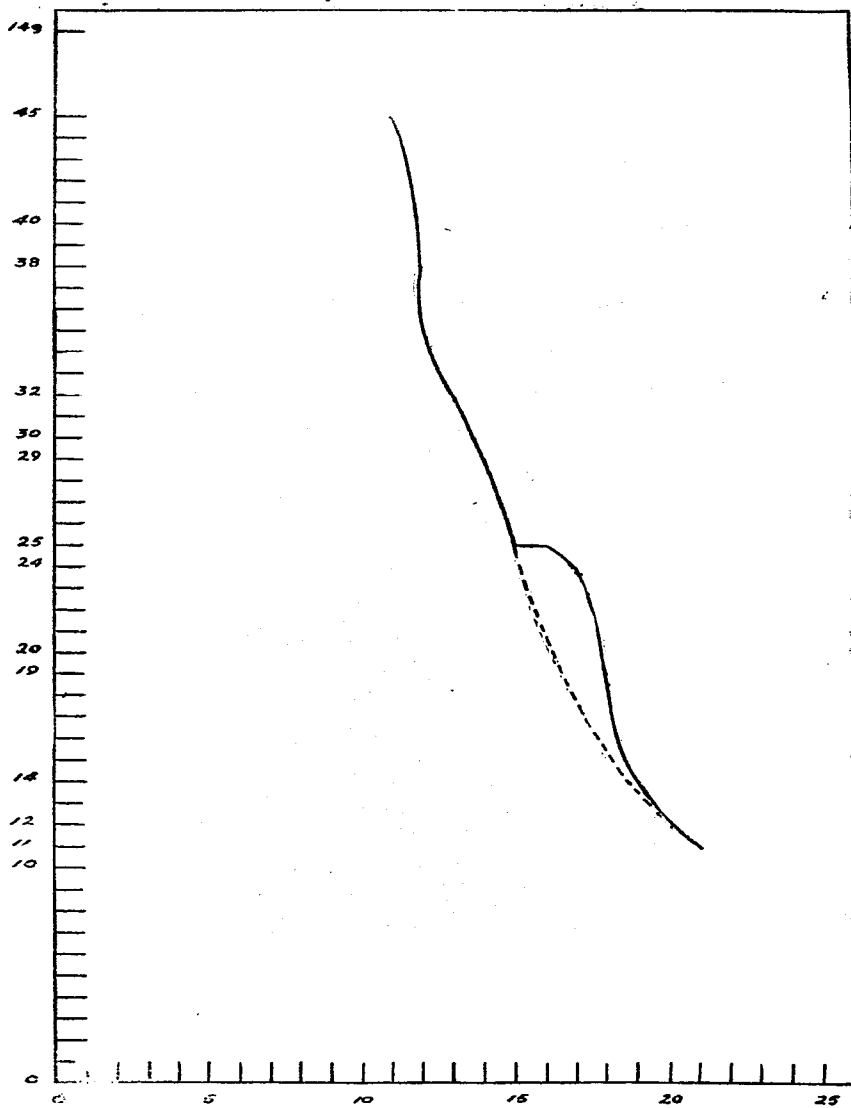
La cantidad de zinc empleada fué de 0.5% sobre el peso de la brea.

De los datos anteriores se observa que la esterificación de la brea con etilén glicol es una reacción lenta, y de un modo más claro se puede ver en las gráficas adjuntas que corresponden a las experiencias 25 y 27 respectivamente. La curva formada por los factores Tiempo contra Acidez, y construída con datos experimentales, semejan una hipérbola en la que se nota que la esterificación se lleva a cabo durante varias horas de reacción.

En las pruebas Nos. 25 y 27 la temperatura de reacción se mantuvo constante a 190° y 180°C. respectivamente, y luego fué elevada a 220°C. a fin de esterificar otros ácidos contenidos en la brea aparte del ácido abiético que reaccionan a más alta temperatura, así como facilitar la eliminación del agua y exceso de glicol que pueda existir.

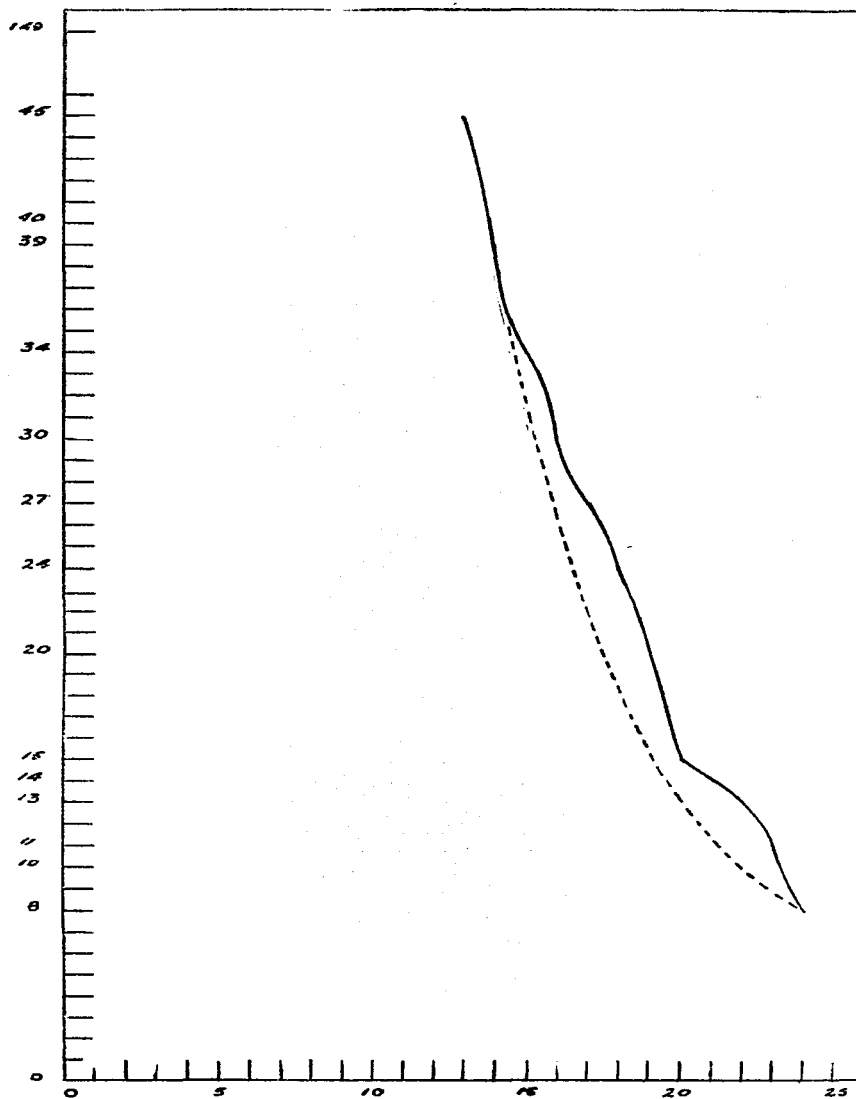
En las gráficas se nota que las curvas siguen un curso anormal al cabo de las 15-16 horas de reacción, de lo que se deduce que la temperatura puede mantenerse constante durante unas 15 horas a la temperatura óptima, y después de éste tiempo se incrementará y seguirá la reacción hasta obtener en la resina un índice de acidez tan bajo como se desee. De este modo se puede obtener una reducción en el tiempo de reacción.

INDICE DE ACIDEZ VS. TIEMPO DE REACCION



GRAFICA CORRESPONDIENTE A LA PRUEBA NO. 25
TEMPERATURA CONSTANTE a 190° C DURANTE 18 HORAS
e INCREMENTADA A 220° C TRES HORAS MAS

INDICE DE ACIDEZ VS. TIEMPO DE REACCION



GRAFICA CORRESPONDIENTE A LA PRUEBA NO. 27
TEMPERATURA CONSTANTE A 180° C DURANTE 20 HORAS
e INCREMENTADA A 220° C CUATRO HORAS MAS

CONDICIONES OPTIMAS.—La cantidad de glicol requerido para formar el abietato de etilén glicol es de 20% sobre el peso de la breá. Usando así un ligero exceso para obtener un buen producto; este exceso puede ser retirado posteriormente del éster por aumento de temperatura al finalizar la reacción.

Como es usual en gran cantidad de esterificaciones orgánicas, la velocidad o grado de esterificación es aumentada además del uso de catalizadores con la temperatura. La temperatura de reacción a la cual el proceso es más rápido corresponde a 190°C. Manteniendo constante la reacción a temperatura, más baja la esterificación es más lenta, y si se eleva la temperatura tenemos el inconveniente de que el glicol se pierda por evaporación.

La breá es fundida rápidamente y sometida a una agitación mecánica constante. La temperatura se lleva a 150°C., en este punto el glicol etilénico es introducido continuamente. Tan pronto como el glicol toca la breá caliente, el proceso de esterificación comienza, acompañado por el desprendimiento de agua en forma de vapor.

Cuando la adición del glicol ha sido completada, la temperatura del recipiente es incrementada a 190°C. para completar la reacción. El exceso de glicol desplaza el equilibrio de la reacción hacia la derecha de acuerdo con la Ley de Acción de Masas.

El empleo del condensador de reflujo en el aparato que se usó para éstas pruebas de laboratorio tiene por objeto permitir que la mayor parte del agua y de los volátiles se eliminen, pero la mayoría del glicol que escapa condensa y vuelve a caer debido a su mayor punto de ebullición. El exceso de glicol usado para acelerar el comienzo de la reacción es por tanto conservado mediante el

condensador de reflujo hasta que la reacción llega a su parte final.

El zinc en polvo es agregado un poco antes de introducir el etilén glicol.

CARACTERISTICAS DEL ABIETATO DE ETILEN GLICOL OBTENIDO

INDICE DE ACIDEZ	8-11
CENIZAS	0.19%
PUNTO DE FUSION	65-68°C.
COLOR	OBSCURO. K según escala.

CAPITULO IV

CONCLUSIONES

Observando las experiencias de laboratorio efectuadas para la obtención del Abietato de Etilén Glicol, se concluyó que las condiciones óptimas para obtener una resina con un índice de acidez bajo, son llevando a cabo el proceso de esterificación con 20% en peso de Etilén glicol sobre el peso de la brea, manteniendo constante la agitación mecánica y la temperatura de 190°C. Necesitando solamente a esta temperatura 21 horas de reacción incluyendo el aumento de 3 horas a 220°C., en cambio, manteniendo constante la temperatura a 180°C. con el aumento respectivo de 4 horas a 220° C. se requieren 24 horas, lo cual no es costoso, pues a 190°C. se obtiene un ahorro de tres horas que constituye una economía.

La diferencia en acidez de las resinas obtenidas a ambas temperaturas no tiene importancia, si tomamos en cuenta que este tipo de resina modificada con etilén glicol se adquiere en el mercado con un índice de acidez comprendido entre los límites 10-15, y como se sabe, las resinas que se obtuvieron presentaron un número ácido comprendido entre estos límites.

BIBLIOGRAFIA

- 1.—A.O.A.C.—METHODS OF ANALYSIS.—Fifth Edition
Washington, D. C.—1940.
- 2.—Carbide and Carbon Chemicals Corporation.—GLYCOLS.—
Catálogo.—New York, N. Y.—1947.
- 3.—CHEMICAL ABSTRACTS.—1932, 26, 1297.
1934, 28 7560.
- 4.—Ellis, Carleton.—THE CHEMISTRY OF SYNTHETIC
RESINS.—Vol. I—II.—Reinhold Publishing Corporation.—
New York, U. S. A.—1935.
- 5.—Fieser, Louis F. y Mary.—QUIMICA ORGANICA Editor-
ial Atlante, S. A.—México, D. F.—1948.
- 6.—Fouque Diaz, Agustin.—LOS ESTERES DE LA BREA Y
DEL PENTAERITRITOL.—Tesis.—U.N.A.M.—E.N.C.Q.
México 1046.
- 7.—Herculés Powder Co.—SYNTHETIC RESINS.—Catálogo.—
1947.
- 8.—Hougen and Watson.—CHEMICAL PROCESS PRINCIPLES.—
Part three.—Kinetic and Catalysis.— John Wiley
and Sons., Inc.— New York, 1949.
- 9.—Mattiello, Joseph J.—PROTECTIVE AND DECORATIVE
COATINGS.— Vol. I.—John Wiley and Sons., New
York, 1941.
- 10.—Rojahn y Giral.—PRODUCTOS QUIMICOS Y FARMACEUTICOS.—
Vol. III.—Editorial Atlante, S. A. —México
D. F.—1946.
- 11.—Ullman, Fritz.—ENCICLOPEDIA DE QUIMICA INDUSTRIAL.—
Gustavo Gili-Editor-Barcelona.—1931.