

15257
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
ESCUELA NACIONAL DE CIENCIAS QUIMICAS

**CONDICIONES OPTIMAS EN LA OBTENCION
DE ABIETATO DE CALCIO**

ESTE LIBRO NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA
TESIS

QUE PARA SU EXAMEN PROFESIONAL
DE QUIMICO PRESENTA EL ALUMNO

ANTONIO OCEJO GIRON

MEXICO
1950

2202



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Con todo cariño a la memoria
de mi madre q. e. p. d.

Dña. Eloisa Girón de Ocejo.

Con todo respeto y agradecimiento
a mi padre

Don Andrés Ocejo Río.

A mis Hermanos.

A mis maestros con agradecimiento; especialmente al
Sr. Químico *Alfonso Graf*,
por su valiosa ayuda en la dirección de este trabajo.

SUMARIO :

- 1.—Introducción.
- 2.—Estudio de las Materias Primas Empleadas.
- 3.—Análisis y Reacciones de las Materias Primas Empleadas.
- 4.—Conclusiones.
- 5.—Bibliografía.

INTRODUCCION :

El presente trabajo persigue, como finalidad, dar una contribución a la industria de elaboración de pinturas y barnices, con la introducción de la técnica de control en la fabricación del abietato de calcio usado como secante, producto, que en la actualidad, se elabora empíricamente, cuando no proviene de importación.

Es de interés para nuestra industria, conocer las condiciones óptimas de obtención del resinato de calcio, ya que nuestros recursos naturales nos suministran ampliamente las materias primas empleadas: brea, óxido e hidróxido de calcio.

La primera la encontramos abundantemente en México, ya que su sistema orográfico y climatológico ha permitido el desarrollo de grandes bosques de coníferas, fuente de extracción de la brea. Además, debido a la gran extensión de nuestro territorio, contamos con yacimientos de calizas naturales, producto básico para la obtención de óxido e hidróxido de calcio.

Es mi intención, aportar una técnica de control en la elaboración de dicho producto para eliminar el empirismo usado actualmente y, dar una pequeña contribución para satisfacer la necesidad de nacionalizar nuestra industria, descartando la importación de productos que fácilmente pueden elaborarse en nuestro país.

MATERIAS PRIMAS EMPLEADAS

En este capítulo se tratará de las materias primas empleadas en la fabricación de Abietato de Calcio.

1º—Brea.

2º—Óxido de Calcio.

3º—Hidróxido de Calcio.

4º—Carbonato de Calcio.

Brea.—La breá fué conocida desde la más remota antigüedad, siendo desechada por considerarse como un subproducto del aguarrás, dándosele uso únicamente como combustible.

Fué hasta la edad media, cuando la gran cantidad de producto despreciado fué aprovechado por varios investigadores para descubrir cualidades antes ignoradas, que tendrían más tarde, gran aplicación en la fabricación de barnices, precisamente en la formación de compuestos llamados resinatos, que no son sino sales del ácido abiético. Los primeros resinatos usados fueron de plomo, manganeso y calcio que, adicionados de aceite de linaza, forman barnices secantes.

Estos resinatos bajan la acidez de la breá, al mismo tiempo que aumentan el punto de fusión.

La breá está constituida de 90% de ácido abiético y el 10% restante lo constituyen hidrocarburos terpénicos llamados resenos.

A medida que el uso de la breá se fué generalizando, aumentaba el interés de conocer las propiedades y substancias químicas de sus componentes.

Trabajos iniciados por Ries, quien aisló de la breá una substancia cristalizabile de color amarillento con carácter ácido que investigaciones posteriores confirmaron la existencia de ese compuesto que se de-

nomino ácido abiético. Años más tarde, Tammersdorf logró determinar su peso molecular y su fórmula bruta:



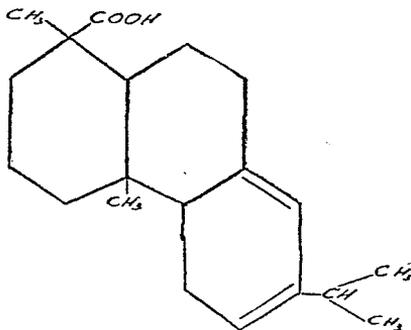
Después de Estados Unidos, que es el primer productor de breca en el mundo, le siguen en orden de importancia los siguientes países:

Francia, España, Portugal, Grecia, México, India, Austria, Rusia, Polonia y Alemania.

Al aislar la breca cuando ya se había encontrado la fórmula bruta, se empezó a discutir entre los investigadores la forma en que estaban colocadas las dobles ligaduras en los núcleos.

Diferentes investigadores propusieron cuál sería la fórmula más adecuada del ácido abiético.

El primero fué Ruzica que da la siguiente estructura:



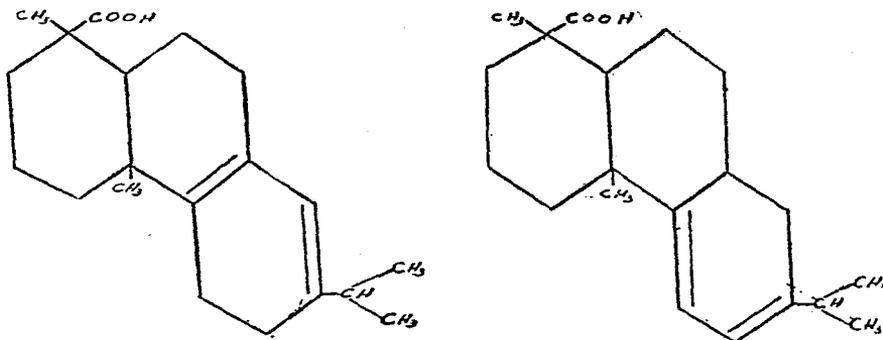
colocando las dobles ligaduras entre los carbonos: 6-7; 8-14.

Esta fórmula se ha prestado para muchas discusiones entre los investigadores, pues no se ponen de acuerdo en la posición del grupo carbóxico ni de las dobles ligaduras; se han basado para ello en el diferente mecanismo de reacción de la breca con el anhídrido maléico,

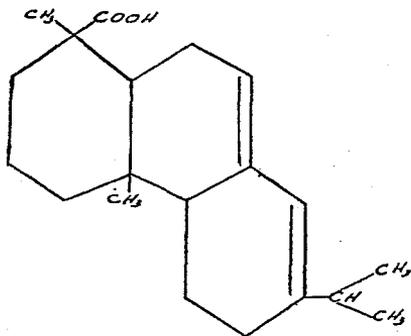
pues, si la fórmula propuesta por Ruzica, fuera la correcta, la reacción se llevaría a cabo a menores temperaturas de las que en realidad se usan. Debido a esto, la fórmula no ha sido aceptada, pero en realidad, ésta no es sino un isomero del ácido abiético que se isomeriza por los ácidos o calentando la resina natural, emigrando las dos dobles ligaduras y produciendo en esta forma el ácido abiético.

Campbell y Fieser, aceptan que en realidad existan en la breña varios isómeros que, aunque provengan de diferentes variedades de coníferas y sean inestables, tienden a su forma más estable que es el ácido abiético y, demuestran, que la fórmula propuesta por Ruzica no es sino el ácido 1-pimarico. Este hecho lo corroboran con el espectro de absorción de compuestos de constitución definida.

De acuerdo con esto, Arbusov propone dos isómeros para el ácido abiético, cuyas dobles ligaduras las coloca entre los carbonos 7-8., 13-14., y 5-12., 6-7.

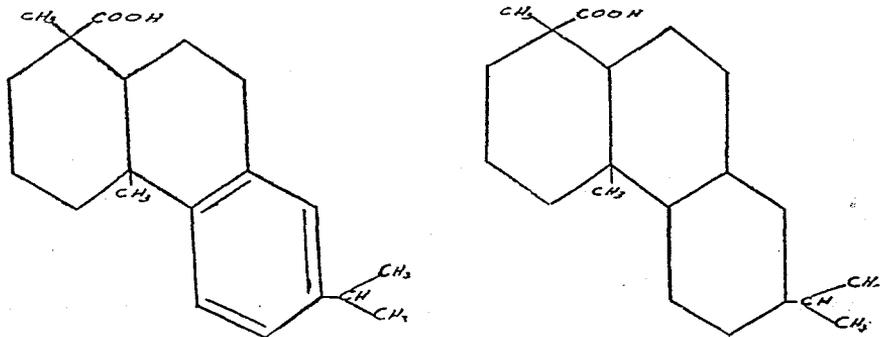


Finalmente, Vocke, que propone su fórmula diciendo que las dobles ligaduras están colocadas en diferentes anillos: en el anillo II y III:



los carbonos están colocados en 9—14, 7—8. Esta fórmula es la más aceptada actualmente.

El ácido abiético se purifica cristalizando varias veces un compuesto que está formado de una molécula de abietato de sodio y tres moléculas de ácido abiético libre. Se forma una sal compleja que más



tarde se transforma en ácido abiético que se acidula y diluye con alcohol, sistema empleado por Palkin, pero que no es correcto, pues hay variaciones en el punto de fusión. Este ácido es sensible al calor y a una temperatura de 250°; en presencia de carbón paliado produce una mezcla de ácido tetrahidro abiético y dehidro abiético.

Se ha visto que las breas extraídas en diferentes épocas del año tienen diferente porcentaje de ácidos constituyentes, ocasionando por ésto, distinto modo de reaccionar, en cuanto a temperaturas.

Las obtenidas en Primavera que son más ricas en ácido 1-pimárico, reaccionan a temperaturas menores de 140°; en cambio, las extraídas en Invierno, presentan mayor dificultad de reacción, por tener mayor contenido de ácidos dextropimárico, sapiético y piroabiético, del que comunmente contienen.

Las breas están clasificadas comercialmente por letras que se les asignan. En el presente trabajo se ha empleado brea W-W, que es la brea más clara que se fabrica en el país. Por este motivo, se ha usado la brea antes dicha, con el objeto de obtener resultados más satisfactorios.

En la industria, la brea tiene tres grandes usos: en pinturas y barnices, en jabonería y en papel.

En la industria de pintura, es principalmente usada en la forma de resinatos, ya sean de zinc, sodio, calcio, cobalto, plomo, manganeso y otros que se usan como barnices secadores. El otro gran uso es formando ésteres que en la actualidad tienen una gran demanda.

En jabonería, se usa formando sales de sodio que son buenos emulsificantes y forman el ácido graso, en la fabricación del jabón.

En la industria papelera, forman abietato de sodio utilizándolo en el encolado del papel.

Tiene además otros pequeños usos en plásticos, imprenta, hule, etcétera.

Oxido de Calcio.—Al óxido de calcio se le conoce con el nombre de cal viva. No se le encuentra libre en la naturaleza, sino siempre se le obtiene industrialmente partiendo del carbonato de calcio, que, por calcinación, desprende anhídrido carbónico produciendo óxido de calcio.

La calcinación del carbonato de calcio se hace en hornos intermitentes y hornos continuos.

El horno intermitente es una bóveda recubierta de tabique que se carga de caliza, hasta llenarla. Se calienta con leña o con quemadores de petróleo, hasta que el mineral quede incandescente, desprendiendo de este modo, anhídrido carbónico. Terminado el calentamiento, se enfría y se procede a descargar el horno recogiendo el óxido de calcio.

Los continuos, por el contrario, no necesitan dejarse enfriar para hacer la descarga, sino que es un trabajo sin interrupción alguna, razón por la que se ha descartado el uso de los hornos intermitentes.

Además, en los hornos continuos, también se puede aprovechar el anhídrido carbónico que tiene gran aplicación para la obtención del carbonato de sodio por el método de Solvay.

El óxido de calcio en contacto con el aire absorbe humedad produciendo hidróxido de calcio, el cual fija el anhídrido carbónico del aire dando carbonato de calcio.

En el presente estudio, el óxido de calcio debe estar libre de carbonato, pues éste le implicaría una opalescencia, restándole gran aceptación al producto, objeto de este trabajo.

Es muy importante la transformación de la cal con carbono para convertirlo en carburo de calcio, otro uso, aunque de menor importancia, es en la fabricación de pinturas a la cal.

El óxido de calcio, obtenido industrialmente, se presenta en forma sólida de color blanco; fundido se solidifica en forma cristalina.

Hidróxido de Calcio.—Comunmente se le conoce con el nombre de cal apagada y se obtiene a partir del óxido de calcio por calcinación de las calizas naturales, que tratadas con agua, producen el hidróxido de calcio.

Industrialmente, se emplea una gran cantidad en la preparación del producto, que comercialmente se designa con el nombre de cal hidratada.

Puede presentarse en dos formas: como hidróxido seco y como lechada de cal.

Al agregar a la cal viva el agua, la reacción se efectúa con gran desprendimiento de calor que es suficiente para encender la paja.

En la industria química, cuando conviene producir un hidróxido de cal seco, pulverizado, se emplean aparatos especiales para ese objeto.

También se emplea la cal para la purificación del agua de alimentación de las calderas y para la caustificación del carbonato en la fabricación de la sosa. La solubilidad de la cal cáustica en el agua es insignificante.

En el comercio se vende bajo diferentes nombres, ya sea, Calidra, Piracal, etc.

En este trabajo se ha empleado la Piracal en la reacción, por ser la de mayor pureza y alto contenido de hidróxido de calcio. Su uso principal es como material para construcción.

Carbonato de Calcio.—Es el compuesto de calcio que más abunda en la naturaleza y se encuentra esparcido sobre la corteza terrestre formando espato, corteza calcarea y el mármol conocido desde hace mucho tiempo.

Presenta diferentes variedades que, según el grado de pureza en que se encuentra el mineral, cristaliza en diferentes formas, ya sean romboedros exagonales, prismas exagonales, etc.

La caliza forma todos los mármoles ordinarios tenidos por materias carbonosas u óxidos metálicos.

Según sea la variedad, así también será la densidad del carbonato de calcio: así, la calcita tiene 2.70 y el aragonito 2.95. El carbonato de calcio es casi insoluble en agua.

El carbonato de calcio se descompone por calcinación en anhídrido carbónico y óxido de calcio.

Las aplicaciones del carbonato de calcio son numerosísimas; los mármoles y piedras calizas que se emplean en construcción; la caliza ordinaria que se emplea para la obtención del óxido de calcio; el conocido con el nombre de "blanco de españa", que se emplea en la preparación de pinturas al temple y para mastiques.

El carbonato de calcio no se usó en ésta síntesis por descomponerse en óxido e hidróxido de calcio, que son las materias primas empleadas, ya que esta descomposición del carbonato de calcio, se efectúa a

muy alta temperatura, en la cual la brea se convertiría en coke y, para poder emplear el carbonato de calcio, se necesitaría recurrir a su descomposición y se volvería a los dos productos antes citados.

Es por este motivo, por lo que se limitó la síntesis para producir el resinato de calcio, únicamente con óxido e hidróxido de calcio.

ANÁLISIS DE LAS MATERIAS PRIMAS EMPLEADAS

ANÁLISIS DE LA BREA.—

Muestras.—Se toman varias porciones aproximadamente de dos kilogramos cada una y éstas se dividen a su vez en porciones mucho más pequeñas para quedar así una muestra final, que representará la totalidad de la muestra lo más uniforme posible.

Porcentaje de Acido Abiético.—Se pesa 0.9411 gramos de breas muestreada, y se colocan en un matraz Erlenmayer y adicionando 50 ml. de alcohol previamente neutralizado; después se calienta hasta aproximadamente 40° C. para después titularlo con solución .1 Normal de Hidróxido de Sodio, usando como indicador fenolftalcina. Se adiciona rápidamente el alcalí y cuando el punto final se aproxima se agregan 30 ml. de agua caliente aproximadamente, con el objeto de facilitar el vire en la reacción.

Se continúa la titulación con agitación vigorosa hasta la aparición de una coloración rosada que permanezca 30 segundos constantemente, siendo éste el punto final.

En esta muestra se usaron 25.2 ml. de la solución de sosa de .1 Normal.

Cálculos:

$$\% = \frac{N \times Me \times ml \times 100}{M}$$

N — Normalidad de .1 N
Me — miliequivalente del Ac. Abiético —.302
M — Peso de la muestra .9411 gramos.
ml — mililitros gastados de sosa — 25.2

Substituyendo en la primera muestra:

$$\% = \frac{.1 \times .302 \times 25.2 \times 100}{.9111} = 80.86\%$$

2a. Muestra

Peso de la muestra .5016
ml. usados de NaOH 13.45

$$\% = \frac{.1 \times .302 \times 13.45 \times 100}{.5016} = 80.97\%$$

3a. Muestra

peso de la muestra .6778
ml. usados de NaOH 18.15

$$\% = \frac{.1 \times .302 \times 18.15 \times 100}{.6778}$$

Haciendo un promedio de estas tres determinaciones se obtiene que el porciento de ácido abiótico en esta muestra será:

$$\underline{\underline{80.90 \%}}$$

Neutralización del Alcohol:— Se hace una mezcla de alcohol metílico en alcohol etílico, en una proporción de 10 a 1 y después agregándole fenoltaleína, se neutralizan con solución de hidróxido de sodio, hasta ligera coloración rosada para así quedar neutralizado el alcohol.

Saponificación:— Se pesa una muestra de 2.0004 gramos en un Erlenmayer; después se adiciona 25 ml. de potasa alcohólica de .5475 Normal previamente preparada y por medio de una pipeta se deja escurrir poco a poco esta solución durante 30 segundos.

Conectando después el Erlenmayer a un condensador de reflujo, calentando hasta hervir vigorosamente durante una hora exactamente; se enfría y titula el exceso de potasa alcohólica con solución de ácido

clorhídrico de normalidad igual a .5146 Normal usando fenolfaleína como indicador.

Se emplea un testigo que contiene exactamente 25 ml. de potasa alcohólica y se titula con ácido clorhídrico de .5146 N. empleando 26.6 ml. de esta solución, es decir, que 25 ml. de potasa alcohólica son neutralizados por 26.6 ml. de ácido clorhídrico de .5146 N.

En el problema con la muestra de 2.0004 gramos de breca se usó 15.75 ml. de solución de ácido clorhídrico de .5146 N.

Los mililitros de ácido clorhídrico equivalentes a la breca, serán iguales a: los mililitros de ácido clorhídrico usados para neutralizar la potasa menos los mililitros de ácido clorhídrico que titulan el exceso de potasa que no reaccionaron con la breca.

Esto es: Mililitros de ácido clorhídrico equivalentes a la breca será igual a: $26.6 - 15.75 = 10.85$ ml.

Siendo el cálculo:

$$\text{Saponificación} = \frac{\text{ml. de HCl equivts. a la breca} \times .056}{\text{Muestra}}$$

.056 es el miliequivalente de la potasa.

De donde:

$$\frac{10.85 \times .056}{2.0004} = .303 \text{ gramos de KOH}$$

luego:

$$.303 \text{ gramos de KOH} = 303. \text{ miligramos de KOH}$$

2a. Muestra:— ml. que neutralizan la potasa 26.6
 Peso de la muestra: 2.013 gramos
 ml. usados en el problema 15.95
 ml. equivalentes a breca: $26.6 - 15.95 = 10.65$

de donde:

$$\frac{10.65 \times .056}{2.013} = .2962 \text{ gramos de KOH}$$

luego:

$$.2962 \text{ gramos de KOH} = 296.2 \text{ miligramos de KOH}$$

3a. Muestra:— ml. que neutralizan la potasa 26.6
 Peso de la muestra: 2.0010 gramos
 ml. usados en el problema 15.8
 ml. equivalentes a breca: $26.6 - 15.8 = 10.8$

de donde:

$$\frac{10.8 \times .056}{2.001} = .3022 \text{ gramos de KOH}$$

luego:

$$.3022 \text{ gramos de KOH} = 302.2 \text{ miligramos de KOH}$$

Sacando el promedio de estos tres resultados tenemos:

$$.3007 \text{ miligramos de KOH}$$

Preparación de la potasa alcohólica.— Se pulverizan 40 gramos de potasa químicamente pura en un mortero; se le adicionan 45 gramos de óxido de calcio y se tritura hasta convertirlo en un polvo; se adiciona después alcohol, lavando repetidas veces el mortero, pasándolo después a un frasco midiéndolo hasta completar 1000 ml. Se agita repetidamente la mezcla durante todo el día; al siguiente, se filtra la solución quedando así la potasa alcohólica preparada; después, se titula con solución de ácido clorhídrico titulado.

Cenizas.—Se pesa una muestra de 1.2091 gramos de breca en un crisol tarado previamente llevándolo a la mufla a 1200° C. durante una hora y después de enfriado se pesó de nuevo el crisol con el residuo para encontrar el peso de las cenizas y después sacar el por ciento de las mismas.

Cálculos:	Crisol vacío	16.4841	gramos
	Crisol con muestra	17.6932	"
	Peso de la muestra	1.2091	"
	Crisol con cenizas	16.4846	"
	Peso de las cenizas	.0005	"

Reportando las cenizas por ciento se tiene:

$$1.2091 : .0005 : : 100 : x$$

$$\text{de donde: } \% = \frac{.0413}{\text{-----}}$$

Porcentaje de Oxido de Calcio en la muestra.—Se toman dos gramos de óxido de calcio en 80 ml. de ácido acético, pasándolo a un matraz aforado de 200 ml.; se completa hasta su aforo con agua y, se filtra a través de papel filtro; se toman 50 ml. de la muestra y se diluye hasta 200 ml.; se calienta hasta ebullición y se precipita el calcio con oxalato de amonio, se deja reposar 3 ó 4 horas en lugar fresco, se filtra el precipitado y se lava éste con agua caliente disolviéndose después con 200 ml. de agua que contengan 25 ml. de ácido sulfúrico.—Se calienta a 70° C. y se titula con solución estandard de permanganato de potasio.

Cálculos:—

ml. de permanganato usados de .5 Normal = 16.89 ml.
un ml. de KMnO_4 de .5 N. equivale a .02 gramos de calcio
 $16.89 \times .02 = .3378$ gramos de calcio

$$\text{de donde: } \frac{.3378 \times 56}{40} = .4729$$

luego el porcentaje de óxido de calcio será:

$$\frac{.4729 \times 100}{.5000} = \frac{94.58}{\text{-----}} \%$$

Cálculo de la Pérdida por calcinación del Oxido de Calcio.

Se toma una muestra de .9210 gramos de óxido de calcio, colocándolo en un crisol tarado, se lleva a la mufla a 1200° C durante una hora, se deja enfriar y se pesa la muestra calcinada obteniendo los siguientes resultados:

<i>Cálculos:</i>	Crisol Vacío	16.4836	gramos
	Crisol con muestra	17.4047	"
	Peso de la muestra	.9210	"
	Crisol con residuo	17.3797	"
	Peso del residuo	.0249	"

Reportando en por ciento se tiene:

$$.9210 : .0294 : : 100 : x$$

$$\% = \frac{2.7}{\text{---}}$$

Por ciento de Hidróxido de Calcio en la Muestra.—Se toma una muestra de .1038 gramos en un Erlenmayer y se le agregan 100 ml. de agua, después se le añade un exceso de ácido clorhídrico; en este caso se añadieron 10 ml. de ácido clorhídrico de .5115 N. para su completa disolución. Esto se hace con el objeto de poder apreciar el vñre exactamente, pues no haciéndolo así, hay un margen de error muy grande, debido a que el hidróxido de calcio no se disuelve totalmente en agua, el exceso de ácido clorhídrico se retitula con solución de hidróxido de sodio de .1010 Normal.

Cálculos:

ml. de ácido clorhídrico gastados	10 ml.
ml. de hidróxido de sodio gastados	24 ml.

ml. de HCl gastados por la normalidad = ml. normales
 así: $10 \times .5115 = 5.115$ ml. normales

ml. de NaOH gastados por la normalidad = ml. normales

así: $24 \times .1010 = 2.424$ ml. normales

Restando los ml. normales de sosa de los de ácido clorhídrico, se tiene

$$5.115 - 2.424 = 2.691$$

de donde

$$\% = \frac{\text{ml. normales} \times \text{miliequivalente} \times 100}{\text{Muestra}}$$

luego:

ml. normales	2.691
miliequivalente del Ca (OH) ₂	.03705
Peso de la muestra	.1038

$$\% = \frac{2.691 \times .03705}{.1038} = \frac{96.05}{100} \%$$

2a. Muestra:

ml. gastados de HCl	10
ml. gastados de NaOH	3.35
peso de la muestra	.1841 gramos

$$10 \times .5115 = 5.115 \text{ ml. normales}$$

$$3.35 \times .1010 = .338 \text{ ml. normales}$$

de donde: $5.115 - .338 = 4.777$

luego:

$$\% = \frac{4.777 \times .03705}{.1841} = \frac{96.13}{100} \%$$

Sacando el promedio entre los dos resultados se tiene:

El porcentaje de hidróxido de calcio es

$$\frac{96.06}{100} \%$$

GENERALIDADES DE LOS RESINATOS METÁLICOS.

Los resinatos tienen la ventaja de contener metales que los hacen de un alto punto de fusión aparte de tener bastante solubilidad en los solventes orgánicos. — Estas propiedades hacen que tengan gran variedad de uso que son utilizados en diversas Industrias.

El alto contenido de metal en los resinatos, es ventajoso y ésto hace que mientras más aumente la proporción del metal, así también aumenta el valor de la resina hasta determinados límites.

Así, en el resinato de calcio, el contenido de este metal hace que aumente considerablemente su punto de fusión. Aproximadamente de 20 a 22° C por cada 1% de calcio que se encuentre en el resinato formado.

De acuerdo con el contenido de calcio hace que la resina pueda llegar a hacerse insoluble en los solventes orgánicos.

Es por esto, que tampoco es conveniente que el contenido de calcio sea más elevado que el normal, que aproximadamente de 2 a 4 % de calcio.

Es muy importante la viscosidad del resinato en la fabricación de tintas.

El proceso que se ha usado en este trabajo ha sido por fusión.

El proceso de fusión es una simple operación de fundir la breá; una vez fundida se agita vigorosamente empleando para ésto un agitador mecánico, después se adiciona poco a poco el compuesto metálico para obtener así el resinato.

Los resinatos obtenidos por este proceso tienen la ventaja de ser resinas de buena solubilidad y transparentes.

El proceso es muy sencillo y económico por lo que se prefiere al método de precipitación que consiste en formar primero el abietato de sodio y después precipitarlo con cloruro de calcio para así formar el abietato de calcio por precipitación.

De los resinatos empleados es el de calcio, el que tiene mayor punto de fusión.

Las variaciones en las condiciones de la reacción, tales como tiempo, temperatura, porcentaje de reactivo, forma de agregarlo, etc., hacen que las propiedades del producto obtenido varíen grandemente.

Una vez fundida la breá a la temperatura adecuada, se debe agregar el compuesto de calcio en pequeñas porciones, con el objeto de que la reacción sea completa y hasta que la primera porción cesa de reaccionar, se vuelve a agregar más cantidad de reactivo para que esta parte reaccione completamente con la breá.

En general, el período de adición es aproximadamente entre 15 y 90 minutos, para que haya una completa reacción.

Un tiempo excesivo de calentamiento tiende a dar productos no homogéneos, que serían inutilizados por ser insolubles en los derivados del petróleo y de ninguna aceptación comercial.

Los resinatos no homogéneos, son reconocidos por ser opacos, debido a la materia suspendida que se encuentra en ellos. Estos resinatos podrían homogeneizarse diluyendo el resinato con breá, hasta aclarar la mezcla. Si después fuera necesaria la adición del reactivo, se puede hacer hasta obtener el producto ya claro.

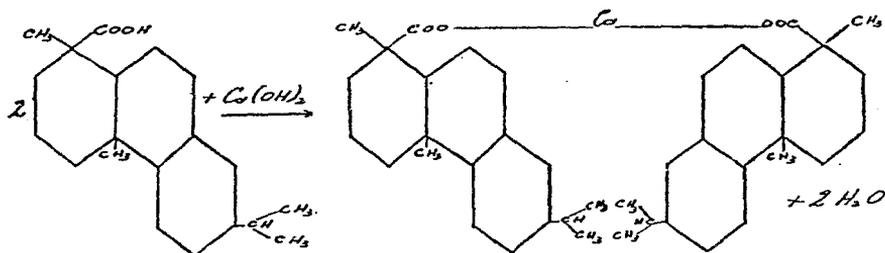
Todo ésto se efectúa a temperatura elevada aproximadamente entre 285 y 320° C.

METODO SEGUIDO EN LA OBTENCION DEL ABIETATO DE CALCIO.

Reacción del Óxido de Calcio con la Breá.—La reacción de la breá con el óxido de calcio se efectúa en la práctica de la siguiente forma:

Se coloca en un vaso una muestra de breá de 100 gramos, se funde a 300° C. con agitación vigorosa; una vez elevada la temperatura se deja enfriar hasta 200° C. para después empezar a agregar pequeñas porciones del óxido de calcio. La reacción dura de 15 a 90 minutos según se quiera.

La reacción efectuada será:



Para encontrar las condiciones óptimas en la obtención de un producto útil en la industria de pinturas, se siguió un método variando el tiempo de reacción, la temperatura y la cantidad de reactivo. De estas tres variables, dos de ellas se conservaron constantes y una de ellas variará en esta forma:

1o.—Cuando la temperatura y el tiempo son constantes, se variará la cantidad de reactivo. — En este caso es el óxido de calcio.

2o.—Cuando el reactivo y tiempo permanecen constantes se variará la temperatura.

3o.—Cuando la temperatura y el reactivo permanecen constantes se variará el tiempo de reacción.

Primer Caso.—Tomando como variable la cantidad de reactivo; para este caso el óxido de calcio y permaneciendo constantes la temperatura y el tiempo, se tiene el siguiente cuadro:

Muestra	Grs. de Brea	Grs. de CaO	Tiempo de Reacción.	Temp. de la Reacc.	Punto de Fusión	Porcentaje Ac. Abiet.
1o.	100	2.	25'	285°	114°	53.33
2o.	100	2.5	25'	285°	120°	44.10
3o.	100	3	25'	285°	134°	41.02
4o.	100	4	25'	285°	148°	21.72

Este cuadro corresponde a la Gráfica Núm. 1.

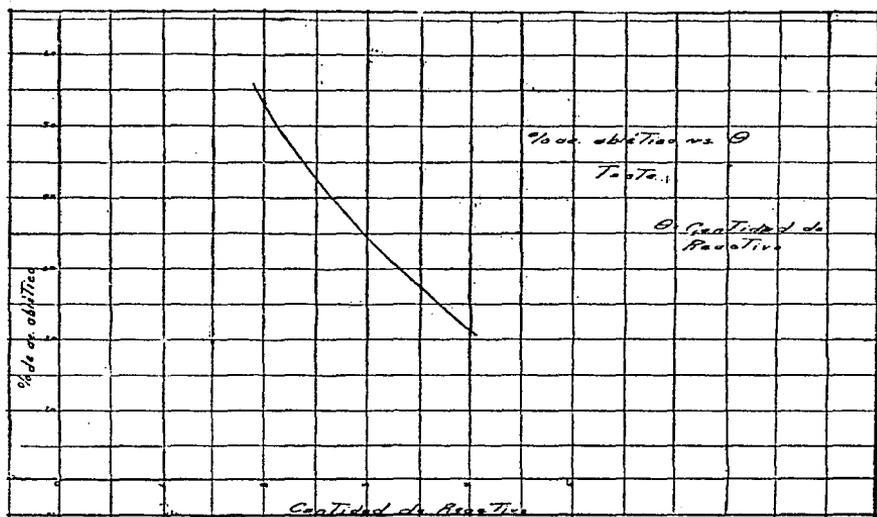
La gráfica muestra que al aumento de la cantidad de reactivo corresponde un aumento en el punto de fusión y a la menor cantidad de reactivo se tiene mayor porcentaje de ácido abiético; con esto se puede ver que la muestra Núm. 4 de abietato de calcio contiene el mayor punto de fusión y el menor porcentaje de ácido abiético.

Segundo Caso:—En que se varía la temperatura y permanecerán constantes tiempo y reactivo.

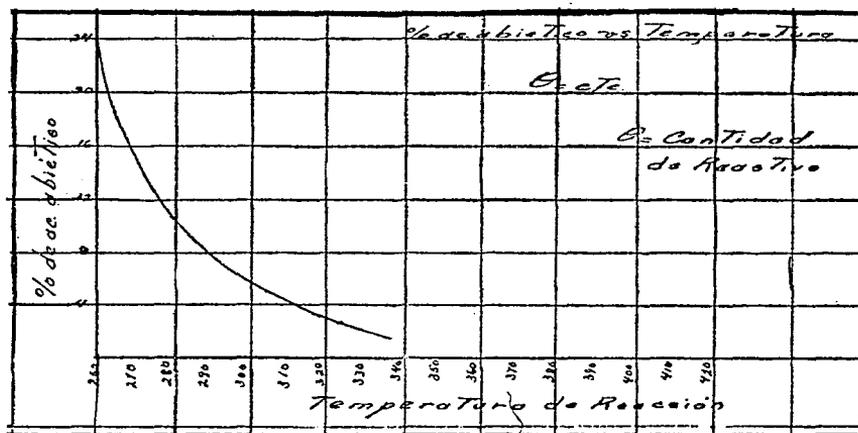
Muestra	Grs. de Brea	Grs. de CaO	Tiempo de Reacción.	Temp. de la Reacc.	Punto de Fusión	Porcentaje Ac. Abiet.
5o.	100	5	90'	260°	154°	26.90
6o.	100	5	90'	280°	158°	10.35
7o.	100	5	90'	290°	176°	7.97
8o.	100	5	90'	325°	185°	2.72

Este cuadro corresponde a la gráfica Núm. 2.

Como se puede ver en esta gráfica al permanecer constantes el reactivo y el tiempo de la reacción y variar la temperatura de la reacción; se ve que al aumento de temperatura, tiene un punto de fusión más elevado y mientras menor sea éste, mayor es el porcentaje de ácido abiético.



GRÁFICA I



GRÁFICA 2

Tercer Caso:—En el que variará el tiempo permaneciendo constantes la cantidad de reactivo y la temperatura y está representado por el cuadro siguiente:

Muestra	Grs. de Brea	Grs. de CaO	Tiempo de Reacción.	Temp. de la Reacc.	Punto de Fusión	Porcentaje Ac. Abiet.
9a.	100	5	30'	280°	147°	36.95
10a.	100	5	90'	280°	158°	10.35
11a.	100	5	60'	280°	150°	21.10
12a.	100	5	120'	280°	176°	7.93

El cuadro anterior corresponde a la Gráfica Núm. 3.

Se puede observar que la variación del tiempo en la reacción influye mucho en el punto de fusión y en la cantidad de ácido abiético libre, pues mientras más aumenta el tiempo de la reacción, va aumentando así el punto de fusión y al mismo tiempo disminuye el porcentaje de ácido abiético.

Se ha sacado como conclusión que la muestra Núm. 4 es la más aceptada, debido a que aparte de tener un porcentaje de ácido abiético de 21.72% ha aumentado el punto de fusión a 148° y, aunque se ha obtenido algún abietato de calcio de menor porcentaje de ácido abiético y mayor punto de fusión, éstos no tendrían ninguna aceptación, pues aparte de ser completamente opacos, son insolubles en los derivados del petróleo; la muestra Núm. 4 es completamente transparente, que la hace de una gran aceptación, aparte de disolverse en los derivados del petróleo.

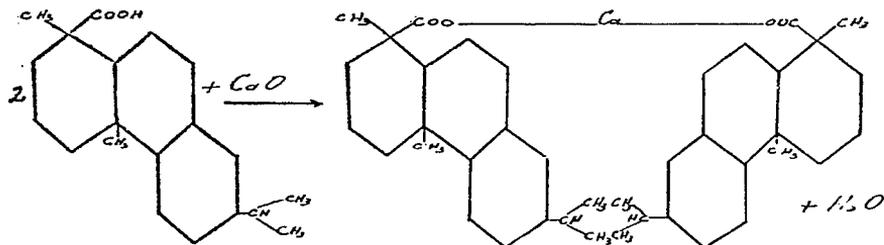
La muestra Núm. 4 se efectuó de la siguiente manera:

Se tomó una muestra de brea de 100 gramos y una de 4 gramos de óxido de calcio.—Se calentó la brea hasta fundirla a 250° con agitación vigorosa mediante un agitador mecánico, se dejó enfriar hasta 200° C y después se agregaron los cuatro gramos de óxido de calcio en pequeñas porciones, en intervalos de cinco minutos agitando constantemente para que la reacción sea completa, el tiempo de esta reacción

fue de 25 minutos permaneciendo la temperatura constantemente a 285° C.

Para la determinación del porcentaje de ácido abiético en el abietato de calcio, los cálculos y el modo de analizarse se hace en la misma forma que para la determinación del porcentaje de ácido abiético en la breca descrito anteriormente.

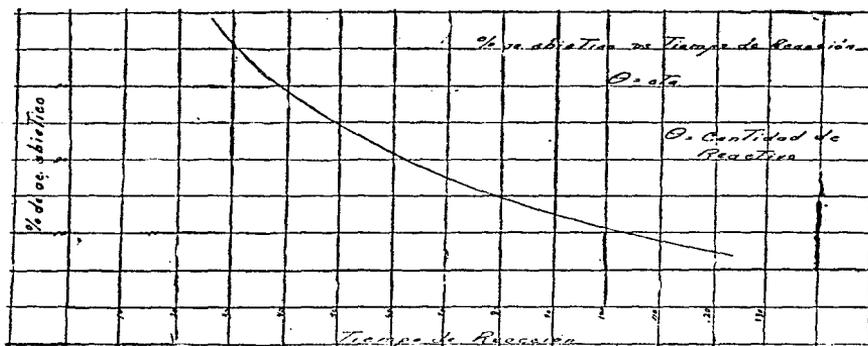
Obtención del resinato de calcio usando hidróxido de Calcio.— Esta reacción se efectúa en la práctica en la misma forma que con el óxido de calcio, agregando la cantidad correspondiente de hidróxido. La reacción se efectúa de la manera siguiente:



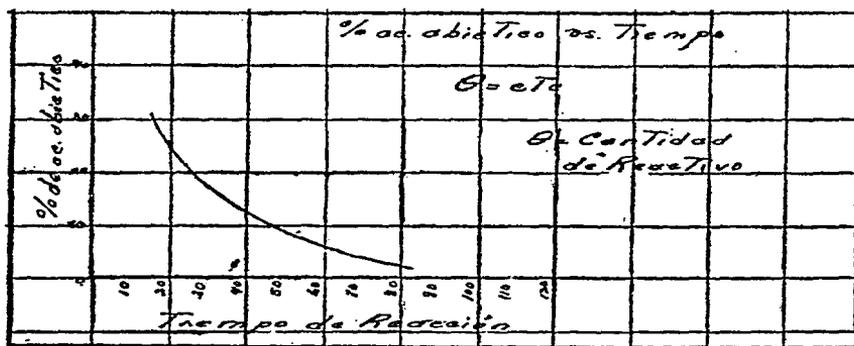
En el abietato de calcio, usando como reactivo al hidróxido de calcio, se ha tomado como constante la temperatura y la cantidad de reactivo y variando el tiempo de la reacción se ha obtenido el siguiente cuadro:

Muestra	Grs. de Breca	Grs. de CaO	Tiempo de Reacción.	Temp. de la Reacc.	Punto de Fusión	Porcentaje Ac. Abiet.
1	100	6.9	38'	300°	161°	13.97
2	100	6.9	20'	300°	152°	26.80
3	100	6.9	80'	300°	210°	2.96
4	100	6.9	60'	300°	169°	6.23
5	100	6.9	28'	300°	164°	18.72

Este cuadro corresponde a la gráfica Núm. 4.



GRÁFICA 3



GRÁFICA 4

Como se puede apreciar en la gráfica, se ve que al variar el tiempo de la reacción, mientras mayor sea, baja el por ciento de ácido abiético y en las mismas condiciones aumenta el punto de fusión.

La mejor muestra del cuadro anterior es la Núm. 2, pues en la misma forma que la muestra mejor para el óxido de calcio.—Se distingue por tener una cantidad de ácido abiético libre que la hace que sea soluble en los derivados del petróleo; aparte de ser menos opacas que las demás muestras; aunque debido a que el reactivo usado fue piracal, siempre contienen impurezas que los vuelve algo opacos. Se puede observar que la muestra Núm. 3 contiene un por ciento muy pequeño de ácido abiético y un punto de fusión sumamente elevado pero carece de las cualidades que la pudieran hacer comercial, sino por el contrario, no es de ninguna utilidad.

La muestra Núm. 2 se efectuó de la siguiente manera:—Se pesa una muestra de brea de 100 gramos y se calienta hasta su fusión. Una vez fundida se agita vigorosamente y se eleva la temperatura hasta 250° C para después dejar enfriar hasta 200° C y empezar a agregar en pequeñas porciones el hidróxido de calcio; se mantiene la temperatura constante a 300° C y cuando ya se ha agregado todo el hidróxido a los 15 minutos de la reacción, se empieza a poner un poco pastoso, pero se puede agitar con el agitador mecánico perfectamente, a los 20 minutos de reacción se deja de calentar y se vacía rápidamente con el objeto que quede lo menos posible en el vaso, obteniendo después los resultados descritos en el cuadro en lo que respecta a punto de fusión y por ciento de ácido abiético.—El modo de analizarlo se hace en la misma forma que para el por ciento de ácido abiético en la brea.

Método usado para la determinación del punto de fusión.—Para determinar el punto de fusión en materiales que no son blandos a una temperatura definida, se ha ideado un aparato que consta de una varilla que en la parte inferior tiene un anillo por el cual pasa un balín.

A este aparato se le ha dado el nombre de "Ball and Ring".

La operación se hace del siguiente modo.—Se calienta una muestra de la brea en un vaso perfectamente limpio y cuando la brea funde, se vierte rápidamente sobre el anillo que también ha sido previamente calentado.

El anillo se coloca sobre una placa de bronce y se deja caer la breca rápidamente sobre el anillo con el objeto de que la muestra no contenga burbujas de aire, evitando de este modo errores que provocaría una determinación falsa.

Todavía cuando la muestra no se solidifica totalmente se deja caer sobre el centro del anillo el balín, para así poder hacer la determinación.

Una vez teniendo la muestra en el aparato ya solidificada, se procede a hacer la determinación del punto de reblandecimiento, pues en realidad en estos materiales no es punto de fusión sino de ablandamiento.

Según el caso la muestra se sumerge en agua, cuando el punto de ablandamiento se trata de breca solamente, pero en el caso de abietato de calcio como su punto de ablandamiento es mayor a la temperatura de ebullición del agua, se necesita en lugar de agua, emplear glicerina o un aceite mineral en el que no se disuelve la breca; en este trabajo se ha empleado un aceite mineral blanco, con el objeto de poder apreciar con mayor claridad el punto de ablandamiento exacto.

La determinación se hace del siguiente modo.—Una vez sumergido el anillo con la muestra en el aceite mineral se coloca también un termómetro con el bulbo a la misma altura del anillo que contiene muestra de breca, con el objeto de que en ese lugar tengan la misma temperatura, la muestra y el termómetro y así obtener un dato lo más correcto posible.

Se empieza a calentar y el punto final de la determinación será cuando la breca se reblandece, y cae al fondo del vaso por el peso del balín, tomando en ese momento la temperatura, siendo la misma el punto de ablandamiento de la breca.

En la breca empleada en este trabajo se obtuvo un punto de ablandamiento de 82° C.

En las determinaciones del abietato de calcio, los puntos de ablandamiento están en sus cuadros correspondientes.

CONCLUSIONES

El método óptimo es el de óxido de calcio, siempre y cuando éste estuviera libre de carbonato de calcio, pues daría un producto transparente que llena las especificaciones que requiere la Industria.

El método con la piracal es mucho más económico y da buenos resultados cuando se consigue eliminar la opacidad que le da el carbonato de calcio que contiene la piracal.

Los dos métodos pueden ser aplicados en las condiciones descritas en este trabajo dando resultados satisfactorios.

B I B L I O G R A F I A

- 1.—Association of Official Agricultural Chemists. Official and Tentative Methods of Analysis. Sixth Edition. 1945.
- 2.—Calvert Enrique. Química Orgánica General. Ed Salvat Edts. Barcelona. 1930. Vol. I.
- 3.—Ellis Carleton. Chemistry of Syntetic Resins. Reinhold Publishing Corporation. New York U.S.A. 1935. Vol. I.
- 4.—Fieser F. Louis y Fieser Mary. Química Orgánica. Ed. Atlante, S. A. México, D. F. 1948.
- 5.—Freser. Chemistry of Natural Products related to Phenantrene.
- 6.—Matiello J. Joseph. Protective and Decorative Coatings. Ed. Chapman and Hall. London. 1941-1946.
- 7.—Murphy. J. Walter. Industrial and Engeneering Chemistry. Vol. 36. Pág. 752. 1944.
- 8.—Riensenfield Ernesto. Química Inorgánica. Ed. Manuel Marín. Buenos Aires 1942.
- 9.—Snell F. and Biffen F. Commercial Methods of Analysis. First Edition. 1944.
- 10.—Ullman. Fritz. Enciclopedia de Química Industrial.