

117

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

LOS NAFTENATOS METALICOS COMO
SECANTES Y SU APLICACION EN
LA INDUSTRIA DE LA PINTURA.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
QUIMICO .

P R E S E N T A

M A R T H A F R E G O S O M A R T I N E Z

1 9 7 5



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.

A mis Padres :
Con gratitud y cariño

A mis Hermanos

A mis Maestros :
Por su desinteresada colaboración

A Arturo

A mi Hija: Karla Amaranta

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

LOS NAFTENATOS METALICOS COMO
SECANTES Y SU APLICACION EN
LA INDUSTRIA DE LA PINTURA.

MARTHA FREGOSO MARTINEZ

QUIMICO

1 9 7 5

Presidente Prof.		JULIO TERAN ZAVALAETA
Vocal	"	HECTOR SOBOL ZASLAV
Secretario	"	FERNANDO ITURBE HERMANN
1er.Suplente	"	MARGARITA GONZALEZ TERAN
2do.Suplente	"	ALFREDO R. BARRON RUIZ

Sitio donde se desarrolló el tema: FACULTAD DE QUIMICA U.N.A.M.

Nombre y Firma del sustentante: MARTHA FREGOSO MARTINEZ

.

Nombre y Firma del asesor del tema: HECTOR SOBOL ZASLAV

.

INTRODUCCION

El presente trabajo se enfoca principalmente, al efecto de los naftenatos metálicos, actuando como secantes en los recubrimientos orgánicos; así como el mecanismo por el cual los metales componentes de dichos naftenatos como son Pb, Co, Mn, Fe, Ca y Zn entre otros, aceleran el secado en las películas orgánicas.

La finalidad con que se elaboró, es la de presentar una información completa y actualizada, que permita al lector interesado obtener los datos mas importantes referentes al tema, así como las ventajas y desventajas que representa el uso de los naftenatos metálicos como aceleradores en el secado.

Se trata, al mismo tiempo, de dar una idea completa sobre los naftenatos metálicos, sus propiedades, su obtención, su uso (específicamente como aceleradores en el secado de películas orgánicas), su acción sobre los mismos y el mecanismo por el cual transcurre dicha acción, así como también algunas consideraciones económicas y de mercado nacional hasta 1974.

Se estructuró el tema de la siguiente manera:

- a) Generalidades
- b) Métodos de obtención
- c) Uso como secantes en la industria de la pintura
- d) Acción secante
- e) Explicación electrónica de la catalisis del secado de películas por metales

- f) Propiedades físicas
- g) Consideraciones económicas
- h) Bibliografía.

LOS NAFTENATOS METALICOS COMO SECANTES Y SU APLICACION EN LA INDUSTRIA DE LA PINTURA.

GENERALIDADES

El uso de los aceleradores del secado de pinturas, se remonta al tiempo en que los egipcios preparaban barnices para la momificación de sus muertos.

Los primeros secantes de que se tiene noticia, fueron los óxidos metálicos, entre los que se distinguen el litargirio ó plomo rojo, los óxidos de plomo y el óxido de zinc.

Los egipcios calentaban los óxidos de plomo con aceite de linaza, produciendo así linoleatos de plomo, muy parecidos a los secantes actuales.

No fué sin embargo, hasta los años de 1835 a 1850 cuando comenzó el verdadero desarrollo en la investigación de los jabones metálicos, debido a las necesidades que acarrea consigo, la revolución industrial.

Liebig fué el primero que demostró lo que ya Stas ⁽¹⁾ había descrito en un reporte; que los óxidos de plomo se disuelven en gran cantidad en aceite de linaza, impartiendo así a éstos, un alto poder de secado.

Las observaciones de Leclair según refiere Elm ⁽²⁾, condujeron a la teoría de que los óxidos de metales con alto contenido de oxígeno, ceden éste último al aceite haciéndolo más secante.

En base a las investigaciones de Sorel 1840 y de M.E. Barruels 1845, según refiere Elm ⁽²⁾, de que los óxidos de manganeso son secantes eficientes, Stas ⁽¹⁾ supuso que los óxidos de zinc podrían ser excelentes secantes. Con ésto y con el resultado de sus propias investigaciones, Stas concluyó que ---- "cualquier óxido de metal que sea soluble en los aceites de linoleato y margarato posee propiedades secantes". Así, por haber enfatizado la necesidad de solubilidad de un secante, se le atribuye a Stas ⁽¹⁾, la fundación de la teoría moderna del efecto de los materiales secantes, en el secado de los aceites.

Sin embargo, el resultado de las primeras investigaciones fué criticado, no teniendo buena aceptación los llamados secantes solubles, que eran los jabones de plomo ó manganeso, precipitados ó fundidos con aceite de linaza ó colofonia y que aparecieron en 1885. Poco a poco fueron teniendo aceptación en la industria, y con la introducción de los jabones de cobalto ⁽³⁾ en 1901, quedaron satisfechas las necesidades fundamentales de la industria de la pintura.

En 1907 Fokin ⁽⁴⁾ postuló la primera secuencia de metales por el orden de su capacidad de impartir aceleración al secado de aceites y en la cual el cobalto está a la cabeza.

Sin embargo, los secantes de cobalto no fueron usados comercialmente hasta alrededor de 1911, a pesar de sus ventajas sobre los secantes de manganeso y plomo, tanto en color y eficiencia, debido a su alto precio en aquel entonces.

Durante las últimas décadas se ha sugerido al cerio, vanadio, torio, níquel y zirconio para su uso como secantes, sin embargo como no ofrecen ventajas sobre el plomo, cobalto y manganeso han encontrado pocos usos, limitándose a casos especiales, sobre todo donde el metal pueda reaccionar formando sulfuros, provocando un cambio decremental en el color de la pintura.

Ya reconocida la gran importancia de la solubilidad del secante, en investigaciones más recientes se combinaron los metales secantes con radicales de ácidos orgánicos saturados para obtener sales solubles, que eliminaran las desventajas de los linoleatos, resinatos y tungatos (ésteres del ácido eleosteárico principal componente del aceite de tung); puesto que los resinatos, únicamente se disuelven coloidalmente en los vehículos de las pinturas y están sujetos a la oxidación atmosférica, causando floculación en ciertas condiciones. Además de su mayor solubilidad, los metales de ácidos orgánicos saturados tienen mayor estabilidad, mejor color y una concentración más alta de metal.

Así pues, el plomo, cobalto y manganeso fueron combinados con ácidos nafténicos (productos acídicos de la oxidación de las ceras y fracciones de petróleos crudos y refinados), ácidos sulfónicos y otros ácidos orgánicos especialmente sinterizados para éste propósito (ácido 2 etilhexóico). Los que más auge han tenido, son los naftenados ya que suministran un porcentaje más alto de metal activo en la molécula del bajón, el cual permite-

un control preciso del contenido de metal y una reducción de la cantidad total de compuesto secante necesario, para obtener las propiedades deseadas de secado.

Sin embargo, mientras que en la producción de los jabones metálicos se ha mejorado el proceso industrial, usando las más modernas técnicas de ingeniería, la química básica de la preparación de los jabones metálicos ha permanecido esencialmente inalterable hasta nuestros días.

METODOS DE OBTENCION

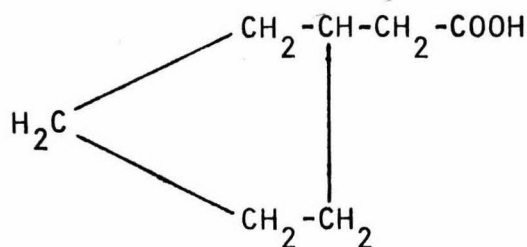
Materias primas de que se parte.

Acidos nafténicos.

El nombre de ácido nafténico, se sugirió por primera vez-- en 1883 por Markownikoff y Ogloblin, para los ácidos de fórmula $C_{11}H_{20}O_2$ y de estructura desconocida.

Actualmente, el término se usa para denotar los ácidos carboxílicos encontrados y recuperados del petróleo. El ácido nafténico comercial, es un producto que contienen todos los ácidos presentes en el petróleo crudo (5).

Químicamente, los ácidos nafténicos son ácidos monocarboxílicos derivados de la serie de hidrocarburos del nafteno ---- (alíciclico); su fórmula general se puede expresar como sigue : $R(CH_2)_nCOOH$, donde R es un núcleo cíclico compuesto de uno ó -- más anillos. Estos anillos son generalmente de cinco miembros - (ciclopentano) y pueden ser alquilados, el más simple se presenta cuando $n=1$ y corresponde al ciclopentanoacético que a continuación se describe:



Acido ciclopentanoacético

Se pueden establecer las siguientes generalizaciones de los ácidos nafténicos encontrados en el petróleo:

1.- Son predominantemente ácidos monocarboxílicos; ésto se ha establecido por el bajo peso molecular de dichos ácidos y por los trabajos de Alleman ⁽⁶⁾, Harkness y Bruun ⁽⁷⁾, y de Gohen ⁽⁸⁾, - para ácidos de más alto peso molecular.

2.- Son componentes naturales del petróleo crudo y no se forman durante la refinación.

3.- Generalmente el grupo carboxílico no está directamente unido al anillo, sino por medio de un grupo metilénico ó de una cadena que contenga hasta cinco ó más grupos metilénicos. Esto se determinó por las investigaciones de Braun J. V. ⁽⁹⁾.

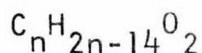
4.- Predominan los anillos de ciclopentano, pero en algunos casos también están presentes anillos de ciclohexano.

5.- El rango aproximado de número de átomos de carbono, de los diferentes tipos de ácidos nafténicos del petróleo, es el que sigue:

Acidos	Número de átomos de carbono
Alifático $C_n H_{2n} O_2$	< 7
Monocíclico $C_n H_{2n-2} O_2$	7-12
Bicíclico $C_n H_{2n-4} O_2$	12-20

Tricíclico $C_nH_{2n-6}O_2$ > 20

Policíclico $C_nH_{2n-8}O_2$ a > 20



La separación de éstos ácidos es muy compleja y sólo se logra por cromatografía de gases, espectrometría de masa ó destilación.

Algunas características físicas de los ácidos nafténicos son las siguientes: Aceitosos, de un olor característico, el cual varía con el origen del ácido y el grado de refinamiento.

Los fenoles y compuestos sulfurados son los responsables de la mayoría de estos olores, ya que éstos compuestos son muy difíciles de remover.

Comercialmente, los ácidos nafténicos pueden ser destilados al vacío, sin embargo, los destilados no son de color estable. Esto y su olor característico, restringen sus aplicaciones.

Son solubles en todas las proporciones en hidrocarburos y los miembros de más bajo peso molecular tienen ligera solubilidad en agua. La viscosidad de los ácidos aumentan al incrementarse el peso molecular y es ligeramente más alta que la del petróleo de que se recupera. El rango de densidad es alrededor de 0.95 al 1.1 y de 1.45 a 1.52 de índice de refracción.

Químicamente los ácidos nafténicos sufren las reacciones típicas de los ácidos carboxílicos saturados. La mayoría de sus derivados son líquidos o semisólidos de bajo punto de fusión y tienen una solubilidad más alta en hidrocarburos, que los correspondientes ácidos de que provienen.

Los ácidos nafténicos tienen un índice de acidez similar a los valores más altos de los ácidos grasos. Son difíciles de sulfonar con ácido sulfúrico, pero con SO_3 vapor se reportan rendimientos de 66 % (10).

Los ácidos nafténicos son muy corrosivos para muchos metales a las temperaturas que se usan en los procesos del petróleo, por ello no ha sido posible obtener ácidos nafténicos por oxidación de los hidrocarburos nafténicos; los ácidos resultantes, siempre contienen más de dos átomos de oxígeno por molécula.

Los ácidos nafténicos se encuentran en casi todos los petróleos crudos, en una proporción que abarca el rango de 0.03 a 3.0%, y en general se puede decir que los petróleos crudos más bajos en parafina son los de más alto contenido de ácido.

Recuperación y refinamiento.

Comercialmente los materiales acídicos del crudo de petróleo son recuperados por los siguientes métodos:

a) Extracción con hidróxido de sodio acuoso en concentración de 5 a 15%, para reducir la emulsificación y la solubilidad de los aceites en la solución acuosa de jabón.

b) Por destilación del petróleo crudo, sobre hidróxido de sodio, eliminando así los problemas de emulsificación.

c) por tratamiento en fase vapor con álcali.

Los anteriores son los principales, pero hay muchos otros métodos de recuperación de dichos ácidos nafténicos, como el uso de intercambio iónico, extracción de los ácidos de acidez alta con solventes como el ácido acético, acetonitrilo, fenol, nitrobenzeno y dióxido de azufre, previo tratamiento cáustico en fase vapor y recuperando como sales de guanidina.

La purificación de los jabones que se obtienen cuando se trata con álcali cáustica, se logra acidificando con ácido sulfúrico de 98% y destilando para recuperar una mezcla de aceites y ácidos; ésta mezcla se purifica por extracción de los ácidos con metanol acuoso conteniendo ácido fórmico ó acético, ó también por medio de otros alcoholes en solución acuosa ó acetonitrilo (11, 12, 13).

Hay métodos para eliminar los fenoles, ya que éstos contribuyen a la poca estabilidad del color y al olor de los ácidos nafténicos. Por ejemplo; por extracción con nafta, por elución en una columna de intercambio iónico, etc.

La demanda de los ácidos nafténicos aumenta cada año debido a la gran variedad de usos que tienen los naftenatos, aún cuando los ácidos libres tienen un uso muy limitado.

Constituyentes catiónicos de los jabones metálicos.

El sulfato de cobalto que es uno de los materiales del proceso de fabricación de los jabones metálicos, se purifica en un medio consistente en una mezcla de ácido sulfúrico y agua a una temperatura de 93°C (adicionando primero, lentamente una cantidad de sulfato de cobalto) para retener ó reducir el hidrato de cobalto que no ha reaccionado, en seguida se agrega el hidrato de cobalto crudo y finalmente el cobalto metal finamente dividido, dejándose reaccionar 5 ó 6 horas con agitación continua. Luego se pasa la mezcla a los tanques de tratamiento, adicionando una solución al 30% de agua oxigenada para oxidar las impurezas de hierro, precipitándolo como hidróxido.

Otros cationes que se usan en la preparación de jabones de metales, resultan comercialmente útiles, ya que no requieren purificación adicional. El plomo por ejemplo se usa en el proceso de reacción por fusión, en la forma PbO y no es necesario transformarlo a una forma soluble; el sulfato de manganeso se utiliza tetrahidratado y para su uso se disuelve y filtra, haciéndose una solución con la concentración deseada de metal; el cobre se introduce en los procesos, como carbonato básico de cobre; el hidróxido de zinc y de calcio se usan en el proceso de fusión y son de suficiente pureza, para adicionarse directamente en el recipiente de reacción.

PROCESOS DE OBTENCION.

Hay fundamentalmente dos diferentes procesos usados en la ma

nufactura comercial de jabones de metales pesados : uno, el proceso de fusión y el otro el proceso de precipitación. Sus respectivas aplicaciones dependen de la solubilidad de los reactivos y productos, la reactividad de los compuestos metálicos y la sensibilidad al calentamiento de éstos últimos productos. En general las técnicas de fusión son más baratas y se usan siempre que las condiciones lo permitan. Sin embargo, cuando el rendimiento de reacción, entre el óxido de metal ó hidrato y el ácido es bajo, ó cuando el jabón producto es viscoso, el proceso de precipitación es el más empleado. También cuando se requieren jabones extremadamente puros se emplea éste último proceso.

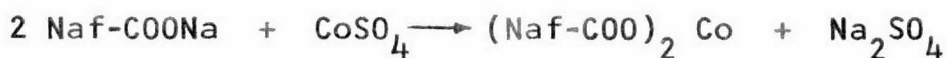
Las materias primas inorgánicas que se usan en la fabricación de jabones por el proceso de fusión son: óxidos, hidróxidos, carbonatos ó acetatos; tales como el litargirio, el hidróxido ó acetato de cobalto, el dióxido de manganeso, el óxido de zinc, el hidróxido de calcio y el hidróxido ó carbonato de cobre.

Para la fabricación de secantes por el proceso de precipitación se usan sales hidrosolubles, como el acetato y el nitrato de plomo, el sulfato de cobalto, de manganeso ó de zinc y el cloruro de calcio.

Los materiales deben estar exentos de metales inconvenientes, tales como el hierro, y de aniones no volátiles; éste último es indispensable en el proceso de fusión.

Proceso de precipitación.

Un ejemplo típico de éste proceso, es la fabricación de naftanato de cobalto. Las reacciones en éste proceso de dos pasos, se pueden condensar de la siguiente manera:



En vista de que varía la composición de los ácidos nafténicos, dependiendo de su procedencia, para compensar ésta amplia variación de pesos moleculares, es necesario calcular antes de efectuar el proceso, las proporciones estequiométricas de ácido y álcali que se necesitan para cada partida de jabón sódico. Por ejemplo, comenzando con 265 Kgs. de sosa cáustica y un ácido nafténico que tenga un valor ácido de 230 (basado en hidróxido de potasio), podemos determinar la cantidad de ácido que se requiere según la siguiente ecuación:

$$\text{Kg de ácido} = \frac{\text{Kg de NaOH}}{\text{P.M de NaOH}} \times \frac{\text{P.M de KOH}}{\text{valor del ácido}} \times 1000$$

por ejemplo, sustituyendo valores

$$\text{Kg de ácido nafténico} = \frac{265}{40} \times \frac{56}{230} \times 1000 = 1613$$

El procedimiento consisten en colocar primeramente en la caldera de reacción, una cantidad de álcali menor que la estequiométrica, para cerciorarse de que la solución terminada de jabón sódico, estará en el lado ácido; se agregan para el ejemplo particular antes mencionado, 4172 litros de agua, para obtener una solución final de jabón conteniendo una concentración de alrededor de 30 a 35%, en seguida se añade el ácido lentamente, cuando ya la caldera ha alcanzado una temperatura de 93°C , para obtener una reacción completa. Cuando la carga total de ácido está en la caldera, se toma una muestra de 50 ml y se titula con solución de NaOH 0.1N, representando cada mililitro de NaOH 0.1N requerido para neutralizar la muestra, una deficiencia de 454 gramos de sosa cáustica en la reacción.

Una vez que se ha llevado a cabo la neutralización en el reactor, se ajusta el pH entre 8 y 10 y se agregan 10 Kg. más de ácido nafténico para producir un naftenato cuyo valor ácido sea de 10 a 16. Este ácido libre que lleva el producto terminado, sirve para acelerar la velocidad de deshidratación y la estabilidad del secante terminado. También previene la formación en el reactor de precipitación, de jabones básicos insolubles y tiende a prevenir carbonizaciones y resecamiento durante la deshidratación.

El material así obtenido se filtra, para eliminar contaminantes sólidos antes de bombearlo a la caldera de precipitación. La impureza sólida que puede presentarse en el naftenato de calcio, formado por el calcio de las aguas duras.

Precipitación final.- En éste segundo paso, se añade lentamente a la caldera de reacción (100°C), una solución acuosa de sulfato de cobalto al 6% y se agita continuamente el material -- hasta que la espuma se deshace súbitamente en la superficie del líquido. Para llegar a éste punto preciso, se usan (en nuestro ejemplo) unos 3250 Kgs. de solución de sulfato de cobalto, con un contenido de metal de 195 Kg.

Otro método de precipitación, es la adición del jabón sódico a la solución de la sal de cobalto, ó la adición simultánea de las dos soluciones a un tanque de agua caliente, en las cantidades adecuadas a las proporciones estequiométricas.

Los jabones de metales pesados precipitan inicialmente como partículas finamente divididas, dando una apariencia lechosa a la solución. Sin embargo si las condiciones de temperatura, concentración y basicidad del jabón de sosa son buenas, ocurre rápidamente la precipitación completa.

El precipitado de cobalto se lava tres veces, con alrededor de dos veces su volúmen con agua caliente, para eliminar las sales solubles, principalmente el sulfato de sodio.

Las concentraciones y temperaturas para éste proceso final, se deben escoger convenientemente y mantener, pues sobre ciertas condiciones, las soluciones de sales metálicas y los jabones de sosa pueden existir como un líquido homogéneo (emulsión) sin precipitación. A más bajas temperaturas que las de operación (100°C),

el jabón de sodio se presenta en forma de agregados coloidales, los cuales no reaccionan rápidamente, ocurriendo una precipitación ligera. A temperaturas más altas, los agregados se dispersan y se forma una solución verdadera.

Si las soluciones de cobalto se adicionan al jabón rápidamente, ó se produce una baja de temperatura en la caldera de reacción durante la adición, se forma una masa grumosa y viscosa, la que ocluye cantidades sustanciales de sales de álcali y jabones de álcali. Estos compuestos son insolubles en solventes orgánicos, y cuando el producto se disuelve en solventes alifáticos, causa dificultades considerables en la filtración.

Deshidratación.- Después del último lavado con agua, se suspende la agitación y el precipitado se calienta a 100°C para eliminar el agua, durante 4 ó 5 horas. Posteriormente, otras 3 horas a una temperatura unos cuantos grados más alta, para eliminar completamente el agua residual.

Disolución.- Los tanques de disolución son precargados con una cantidad de solvente alifático, calculado por la siguiente fórmula, para dar 2854 Kg. de solución de jabón conteniendo un 6.1 a 6.2% de cobalto.

$$\left[\frac{56.1 \times 1000}{\text{Índice de acidez del ácido nafténico}} \times \left[\frac{6.1 (\% \text{ metal que se desea})}{29.5 (\text{peso equiv. del Co.})} + \frac{14 (\text{índice de acidez del producto})}{561} \right] \right] = \% \text{ del anión en el producto terminado.}$$

O sea que:

% de solvente = $100 - \% \text{ anión} - 6.1$ (% de metal que se desea en la solución final).

El jabón metálico se adiciona al tanque de dilución donde se encuentra el solvente, con agitación continua y una vez que se completa la dilución, se adiciona sílice diatomácea, con el fin de eliminar el sulfato de sodio. Posteriormente la solución se pasa a través de un filtro. Cuando el filtrado pasa sin turbiedad, se bombea hacia un tanque mezclador, donde se mezclará con soluciones similares, procedentes de otros tanques. La carga combinada se analiza en su contenido de metal, agregando solvente alifático para llevar a una concentración de metal de $6.0 \pm 0.02\%$. El producto estandarizado se bombea a los tanques de almacenaje. Este naftenato de cobalto se puede almacenar en forma de polvo, cuando no se añade solvente.

Modificación del proceso para otros jabones.

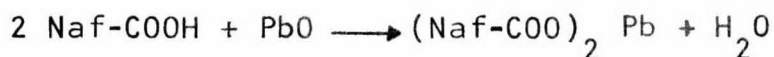
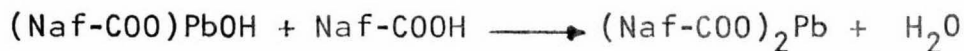
El procedimiento para la manufactura de naftenato de manganeso es esencialmente idéntica a la que se describió anteriormente. Para el naftenato de hierro el procedimiento es casi igual, con la única modificación de que se agrega un exceso de ácido nafténico, una vez que la precipitación fué completa, con el fin de evitar la oxidación del hierro por el aire, lo cual causaría la liberación de hidróxido férrico en el secante terminado.

Proceso de fusión.

Los jabones metálicos en éste proceso, se fabrican por la reacción directa de un ácido ó éster orgánico con un óxido, hidróxido ó sal inorgánica del metal, suprimiendo el paso por la sal sódica del proceso de precipitación. La reacción general se describe de la forma siguiente (M es un metal bivalente y R= un radical alifático o cíclico):



Es típico de éste proceso, la fabricación del naftenato de plomo. Las reacciones que tienen lugar en éste caso son las siguientes:



El proceso consiste en:

Primeramente el ácido nafténico destilado se bombea hacia la caldera de reacción fabricada de acero inoxidable, y equipada con un agitador especial que roza el fondo, como una medida para prevenir la pirólisis durante la reacción. En segundo lugar se procede a calentar el ácido nafténico, siguiendo la adición del litargirio lentamente y con agitación continua. El resultado es una mezcla cremosa que se continúa agitando durante 15 minutos, mientras que la temperatura aumenta gradualmente --

hasta los 60°C aproximadamente, debido al calor liberado por la reacción que es exotérmica. Al finalizar éste período se prosigue el calentamiento adicional que completará la reacción y eliminará el agua que se produce en la reacción de neutralización. La temperatura a que se llega en éste paso es aproximadamente de 102°C y se conserva durante tres horas. Posteriormente se aumenta la temperatura hasta 150°C por un tiempo corto. Durante éste último período de calentamiento, se requiere un control muy cuidadoso para prevenir la pirólisis, al mismo tiempo que rapidez para impedir la creación de un color excesivo en el material, aunque dicha rapidez de calentamiento no debe ser tanta, que se produzca pirólisis sobre la superficie de la caldera.

El ciclo de calentamiento en general es una función de la cantidad de reactivos procesados, el tipo de agitación y el tipo de caldera usada.

Durante el calentamiento a 102°C , mientras se elimina el agua, ocurre considerable formación de espuma que decrece cuando se eleva la temperatura hasta 150°C .

Dependiendo del peso molecular del ácido nafténico usado y la basicidad del producto final, el contenido de metal de los jabones de plomo de la caldera de reacción, varía desde alrededor de 26% hasta 40% ó más en algunos ácidos nafténicos de muy bajo peso molecular.

Cuando se fabrican los secantes para las pinturas, a partir de jabón de la caldera de reacción, se bombea a dicho jabón di -

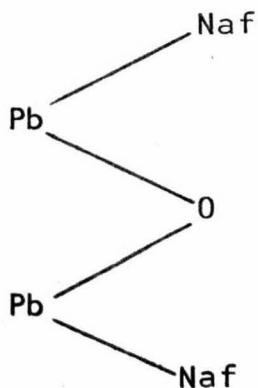
rectamente hasta los tanques de dilución, y se diluye a una concentración de aproximadamente 24% en contenido de metal. Se adiciona únicamente un 0.5% de sílice diatomácea, pues estos jabones de plomo son mucho más fáciles de filtrar que los de cobalto y manganeso. Esta facilidad de filtración se debe a la ausencia de agua y de jabones gelatinosos de sosa, aunque también se atribuye en gran parte a la menor tendencia de éstos jabones de plomo, a asociarse. En cambio los jabones de calcio preparados por ésta técnica de fusión, tienen una gran tendencia a asociarse y por lo tanto son los más difíciles de filtrar.

La dilución final para especificaciones exactas, es idéntica a la seguida con el producto obtenido por precipitación.

Otros jabones obtenidos por el proceso de fusión.

Los jaftenatos de zinc se fabrican generalmente por un proceso similar al de fusión descrito para los jabones de plomo, - utilizando óxidos de zinc, Los naftenatos sólidos se diluyen al 8% de contenido de zinc con solventes alifáticos.

Cuando la cantidad de ácido nafténico usado para la obtención de los jabones de plomo y zinc, es ligeramente menor que la cantidad estequiométrica requerida, hay una posibilidad adicional de que se forme un anhídrido de la siguiente estructura:



Cuando se usan temperaturas más altas que las debidas, los jabones secantes así procesados, imparten diferentes características de secado que los jabones procesados normalmente, pues el anhídrido tiene un porcentaje más alto de metal secante que el jabón normal, por lo que puede acrecentar su actividad catalítica por unidad de peso.

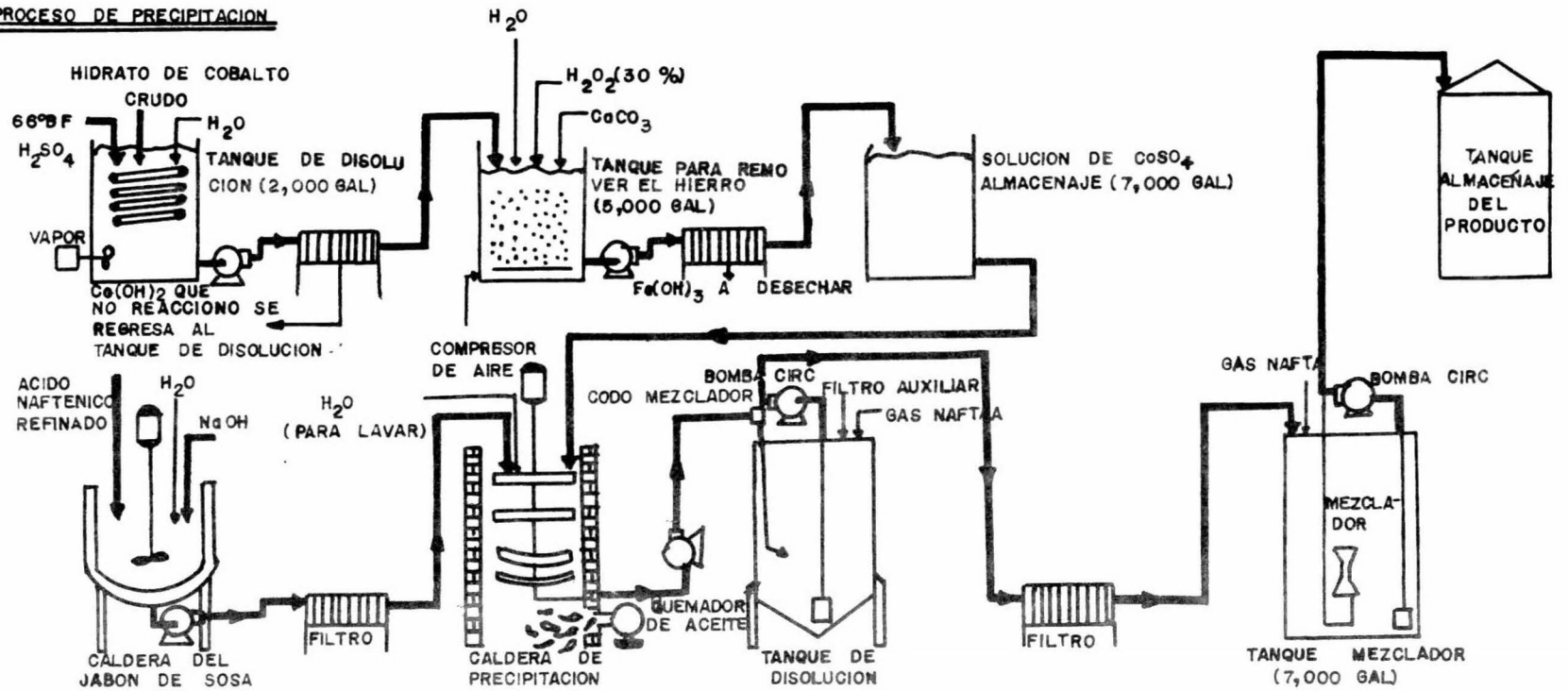
Los naftenatos de cobre se obtienen también por el proceso de fusión y en éste caso el hidrato de cobre o carbonato, se --adiciona siempre en forma sólida. El ácido nafténico se calienta a 150°C en la caldera de reacción, antes de adicionar el compuesto de cobre pulverizado.

En cuanto a los naftenatos de calcio, también se fabrican por este proceso de fusión, aunque con una ligera modificación:

El hidróxido de calcio disuelto en un solvente polar, se introduce muy lentamente en la caldera de reacción, donde se encuentra el ácido nafténico que previamente se ha calentado a --una temperatura de 104°C . Donde el solvente hierve muy cerca de la temperatura de reacción, la caldera está equipada con un condensador para retornar el solvente al reactor. Una vez que se han adicionado todos los reactivos, se eleva la temperatura en la caldera a 150°C para que se lleve a cabo la reacción completa. Este jabón se diluye a un contenido de metal de 4%.

El jabón de calcio también se prepara por el proceso de --

PROCESO DE PRECIPITACION



PROCESO DE FUSION

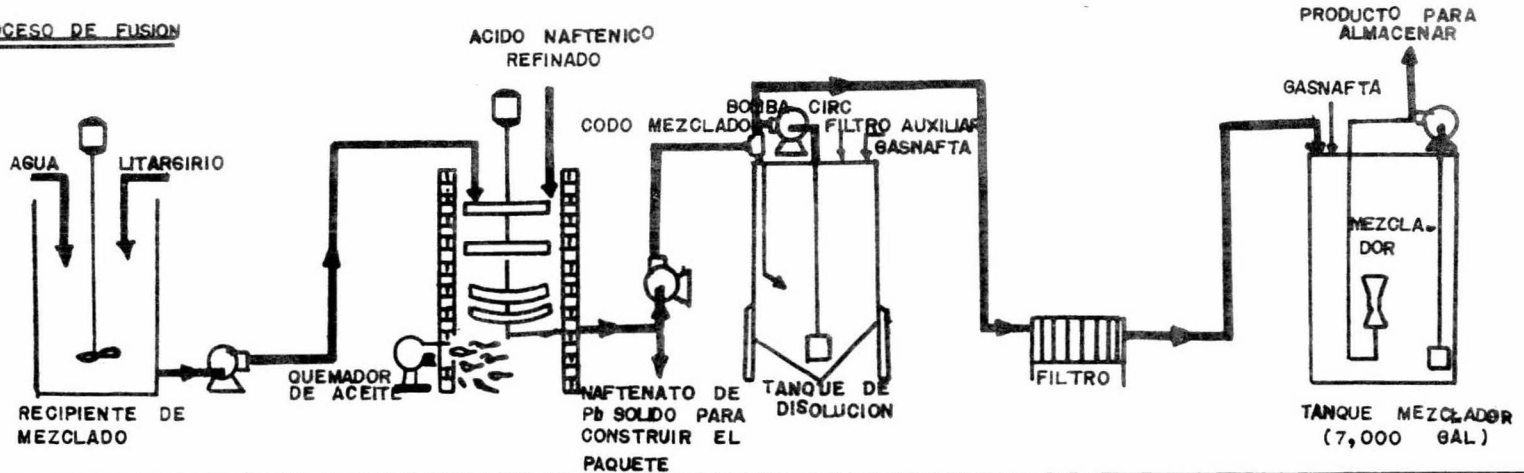


FIGURA # 1

precipitación, ya que si se desea un contenido alto de calcio, el proceso de fusión no es el indicado, porque los jabones de alto contenido de calcio, tienen la desventaja de ser infusibles, descomponiéndose antes de fundir.

A continuación se presentan en la figura No. 1 los diagramas de flujo de los procesos por precipitación y por fusión.

USO DE LOS NAFTENATOS METALICOS EN EL SECADO DE PINTURAS.

Generalidades

Los naftenatos metálicos tienen diversos usos, pero el más importante sin duda, es su aplicación como catalizador positivo de la oxidación y polimerización de los ácidos grasos y aceites-secantes utilizados en los recubrimientos orgánicos de superficie (pinturas), para acelerar así el secado de éstos recubrimientos, por lo que la industria de la pintura, consume la mayor parte de la producción de dichos jabones metálicos.

Hay en la actualidad varios tipos diferentes de secantes, sin embargo los naftenatos metálicos son los más ampliamente utilizados, ya que reúnen varias ventajas, como son las siguientes:

- a) Producción a bajo costo
- b) Alto contenido de metal
- c) Alta solubilidad en solventes orgánicos y vehículos de pinturas.
- d) Estabilidad y resistencia a la oxidación
- e) Buenas propiedades de color y olor, etc.

Según las necesidades de la industria, los secantes se fabrican en forma sólida, pastas o líquidos, aún cuando la mayoría de los jabones se preparan en forma sólida, a menos que haya gran exceso de ácido libre. Sin embargo como la mayoría son fácilmente solubles en varios hidrocarburos, basta agregar un disolvente para formar una pasta o un líquido de buena fluidez.

Como ya establecimos en páginas anteriores, la solubilidad de los jabones metálicos en los aceites y resinas que se usan como vehículos en la pintura, depende casi enteramente del anión secante.

Por regla general los secantes con radicales de ácidos grasos de cadena larga insaturados, y más aún los radicales ácidos cíclicos, son muy solubles en disolventes no polares. La insaturación generalmente mejora la solubilidad, pero si el grado de insaturación es muy alto, el anión es muy susceptible a la oxidación en el aire, con la consiguiente disminución de la solubilidad.

De todo lo anterior se establece que los naftenatos son jabones metálicos más solubles.

La viscosidad de los secantes que se usan en la industria de la pintura, debe ser la más baja posible a fin de que el consumidor los manipule más fácilmente y con mínima pérdida, al tiempo que disuelve o dispersa los secantes en pinturas y barnices.

En la industria de las tintas para imprenta, los secantes tienen viscosidad muy variada para que combine dicha viscosidad con la de la tinta y evitar así alteraciones en la penetración y fluidez de ésta.

En cuanto al olor se puede decir, que el de la mayoría de los jabones secantes no es desagradable, pues de ordinario los ácidos que se emplean en su fabricación están bien refinados.

Sin embargo para pinturas especiales y para tintas que se han de usar en envolturas de productos alimenticios, se necesitan tratamientos especiales de las materias primas, o bien escoger un ácido que tenga poco olor.

Los productos de oxidación de los aceites secantes suelen ser sustancias odoríferas, de manera que variando el tipo de anión en el secante, se ocasiona poca variación en el olor que desprende durante el secado de las películas.

El color es a menudo de mucha importancia, ya que los productos finales en que se usan los secantes, se fabrican conforme a normas de colores. Los jabones metálicos de plomo, zinc y calcio son de color claro y permiten la fabricación de líquido de color ámbar claro, con gran concentración de metal. Los jabones de cobalto, manganeso y hierro producen colores inconvenientes, pero como éstos metales son muy activos raras veces se necesitan fuertes concentraciones. Con cobalto y manganeso es posible reducir a lo mínimo la coloración, usando materias primas inorgánicas purificadas y ácidos orgánicos de colores claros.

Efecto catalizador de los naftenatos metálicos.

El efecto catalizador de los secantes produce las siguientes modificaciones en el curso de la formación de la película del recubrimiento orgánico.

1.- La solidificación de la película, que contiene el ácido graso ó aceite secante, se efectúa con menor contenido de oxígeno.

- 2.- La oxidación y subsecuente polimerización del ácido graso ó aceite secante, es más rápida.
- 3.- Hay disminución de la absorción total de oxígeno por la película que contiene los ácidos grasos ó aceites secantes.
- 4.- Se acorta el período de inducción (período en el que el --- aceite absorbe muy poco oxígeno).

Aunque no se sabe exactamente la manera como se efectúan - éstas modificaciones parece probable que el catión metálico del secante sea oxidado por el aire y posteriormente reducido por - el aceite al oxidarse éste. Por lo tanto, el metal debe tener - la propiedad de existir en más de un estado de valencia.

Unos cuantos metales como el zinc, que solo existen en un - estado de valencia, sólo son útiles para aumentar la eficacia - catalizadora de otros metales y en consecuencia se usan siempre en combinación con otros metales.

Es más conveniente usar una combinación bien escogida de - metales que valerse de uno solo, pues algunos producen las ante - riores cuatro modificaciones del secado con velocidad desigual; por ejemplo, si se acelera la velocidad de oxidación sin que se - aumente proporcionalmente la velocidad de polimerización, se -- produce un secado superficial rápido, permaneciendo líquido el - material subyacente. Los secantes que producen éste efecto, se - llaman "secantes superficiales" y los que hacen que el aceite - secante se solidifique de manera homogénea en toda la profundi-

dad de la película del recubrimiento, quizás principalmente por polimerización, se clasifican de "secantes completos". Esta distinción es importante al hacer la selección del secante para una aplicación particular.

Normalmente se usa una combinación estándar con las siguientes proporciones: 0.5% de plomo, 0.05% de cobalto y 0.02% de manganeso, basados en el peso de la resina ó vehículo a secar.

Se puede decir en general que el tipo y cantidad de secantes usados en una pintura, está regido por muchos factores de acuerdo a las necesidades particulares de cada caso, como lo evidencia la variedad de productos.

Clasificación y uso.

Muchos investigadores han evaluado los jabones de metales en orden de su relativa actividad de promover el secado, sin embargo las condiciones externas de temperatura y humedad afectan dicha actividad, resultando que éste orden se altere.

En una de las series de actividad de los secantes publicada por Eibner y Fallauf ⁽¹⁴⁾, los evalúan en orden decreciente a saber: Cobalto, manganeso, plomo, hierro, cobre, níquel, vanadio, calcio, aluminio, cadmio, zinc, zirconio, estaño y molibdeno, dentro de los metales más usuales, aún cuando en la actualidad se conocen alrededor de 24 metales secantes.

En cuanto a lo que se refiere a los jabones de platino, oro, plata, bismuto y uranio, se ha encontrado que no tienen una significativa actividad catalítica.

Actualmente los jabones que mayor aplicación encuentran, son los de cobalto, manganeso, plomo, hierro, calcio, zinc y zirconio.

Naftenato de cobalto

El cobalto es el más activo de los metales secantes conocidos, ya que es un excelente catalizador de la oxidación, requiriéndose muy pequeñas cantidades para lograr un buen secado (ordinariamente se adicionan en un 0.005-0.05% base metal).

El cobalto es un secante de superficie e influye tan poco en la polimerización, que puede producir arrugas en la película de recubrimiento a causa de la deformación superficial que acompaña al secado muy rápido de la superficie mientras el resto de la película permanece sin secar, por lo que para contrarrestar dicho efecto y equilibrar el secado en los casos en que se emplea para secar películas gruesas, se usa en conjunción con alguno de los jabones de los siguientes metales: manganeso, calcio, plomo ó zinc.

Por lo general es conveniente la relación de 10:1 a 5:1, entre secante completo y secante superficial, aunque en casos especiales se requieren modificaciones notables; también se usa el cobalto combinado con peróxidos orgánicos, como acelerador en la polimerización de resinas de poliéster.

Debido a su carácter de secantes superficial, el cobalto se usa ampliamente en el secado de tintas de imprenta, en donde se requiere un secado sumamente rápido y no tiene importancia el arrugamiento, debido al poco grosor de la película. En la indus -

tria de las pinturas también se consumen gran cantidad de éstos secantes de cobalto.

El naftenato de cobalto se usa como líquido con una concentración de metal de 6.0%; tiene un excelente color y estabilidad.

Naftenato de manganeso.

Aún cuando éstos jabones de manganeso no son tan activos como los de cobalto, quedan comprendidos dentro de la clase de secantes superficiales, pues producen oxidación rápida fomentando también la polimerización, y por lo tanto hay menos probabilidades de arrugamiento, o sea que el manganeso promueve tanto la oxidación como la polimerización, aunque en lo que respecta a la catalización de la polimerización, no es tan activo como el plomo. Tampoco en la catalización de la oxidación, es tan poderoso como el cobalto.

A pesar de lo que acabamos de citar, los jabones de manganeso casi nunca se usan solos, debido a su tendencia a producir películas extremadamente duras y sin flexibilidad, por lo que con frecuencia se usa en un sistema secante de tres componentes que consta de manganeso, cobalto y algún secante completo como el plomo. También se usan en unión con jabones de plomo, en pinturas para exteriores, con una dosificación comprendida en el rango de 0.01 a 0.1% de metal sobre el vehículo (base sólidos).

Son particularmente útiles en revestimientos incoloros, como las llamadas pinturas contra humos, en virtud de que los sulfuros que se forman en atmósferas industriales son de colores -

relativamente más claros, en comparación con los sulfuros muy oscuros de cobalto y plomo que mancharían la pintura. Se usan también en consecuencia con jabones de zinc o calcio para prevenir aún más contra las manchas de sulfuros en atmósferas contaminadas.

El naftenato de manganeso, que normalmente se prepara al 6.0%, combina un secado económico con una excelente estabilidad y relativo bajo color.

Naftenato de plomo.

Son eficaces catalizadores de la polimerización y por lo tanto son excelentes secantes completos, pero como producen poco efecto en la oxidación, casi siempre se usan en combinación con algún metal oxidante, como el de cobalto y el de manganeso, ya que así se reduce el tiempo de secado total y se obtiene una acción secante balanceada, tanto en el interior de la película como en la superficie. La proporción de jabones de plomo que se requiere, usualmente varía en un intervalo de 0.05 al 2.0%.

Los secantes de plomo a menudo ocasionan dificultades en el vehículo de la pintura ó barniz, por la formación de precipitados insolubles, tales como las sales plúmbicas de ácidos saturados (éstos ácidos saturados se hayan en pequeña proporción en la mayoría de los aceites vegetales) ó también los alquilftalatos de plomo originados por las resinas alquídicas de anhídrido ftálico.

El naftenato de plomo es de color excepcionalmente claro y produce películas de una claridad poco usual y libres de manchas. Se les prepara en concentraciones de 16 y 24% de contenido de metal.

Naftenato de hierro.

Los jabones de hierro no son secantes muy eficientes a las temperaturas ordinarias, pero a temperaturas altas son extremadamente activos, acelerando la polimerización con lo que mejoran el lustre, la flexibilidad y la tenacidad de los acabados horneados.

Los secantes de hierro se usan sólo en pinturas y esmaltes de colores oscuros (por ejemplo el charol), en virtud de que los jabones férricos (que son más estables que los jabones ferrosos, de color verde pálido), tienen color oscuro pardo y mancharían los acabados claros.

Los naftenatos de hierro se preparan con un contenido de metal de 6.0%.

Naftenatos de zinc.

Ocupan un lugar importante en la rama de los secantes en pinturas, no obstante que el zinc tienen un solo estado de valencia, usándose por lo tanto como un secante auxiliar en combinación con un secante activo, por ejemplo el cobalto. No se conoce muy bien la razón de ésta actividad, que quizás es fundamental en el efecto dispersante de los jabones de zinc.

Los naftenatos de zinc contribuyen al endurecimiento de la película, además de incrementar la humectabilidad e inhibir el resquebrajamiento de la película.

Se usan principalmente en la industria de los recubrimientos orgánicos de superficie, ya que son buenos humectantes y estabilizadores, ayudando a la mejor dispersión de los pigmentos, e impartiendo un mayor brillo a la película final de recubrimiento. Estos jabones tienen una concentración de metal de un 8.0%.

Naftenatos de calcio.

Son secantes auxiliares. Se usan en sistemas secantes de --- tres o cuatro componentes; combinados con jabones de plomo, cobalto y manganeso.

El jabón de calcio forma un complejo con el de plomo y reduce notablemente ó evita del todo la formación de sales insolubles de plomo.

Son también agentes humectantes y se preparan con un contenido de metal de 4.0 y 5.0%.

Naftenatos de cerio, vanadio y zirconio.

Estos jabones se usan ocasionalmente como auxiliares, y aunque son secantes efectivos, económicamente no se justifica su uso, excepto para casos especiales.

Los jabones de zirconio favorecen la dureza, adhesión y brillo, además mejoran la retención del color.

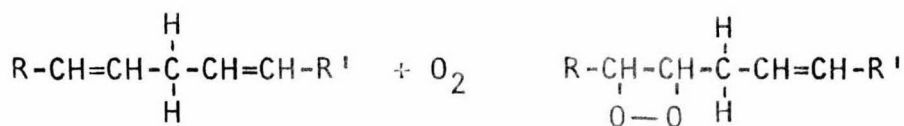
MECANISMO DE LA ACCION SECANTE.

Se ha establecido que el proceso de secado de una película consta de los siguientes cuatro pasos principales: inhibición, formación del peróxido, descomposición del peróxido y polimerización.

La inhibición tiene lugar durante el período de inducción - en el cual se absorben cantidades insignificantes de oxígeno. Generalmente ésta inhibición se atribuye a la presencia de antioxidantes naturales, tales como los tocoferoles, aunque también pueden ser responsables otros factores no bien comprendidos (15).

Formación del peróxido.- Coincidiendo con la primera absorción de oxígeno detectable, comienza la formación de peróxidos, - por adición de oxígeno molecular al doble enlace de los ácidos grasos insaturados, formando peróxidos cíclicos.

Posteriormente a la adición del oxígeno a un doble enlace - no conjugado, éste cambia para producir un hidroperóxido alfa-metilénico como vemos en la figura No. 2, además ver figuras No. 3 y 4.

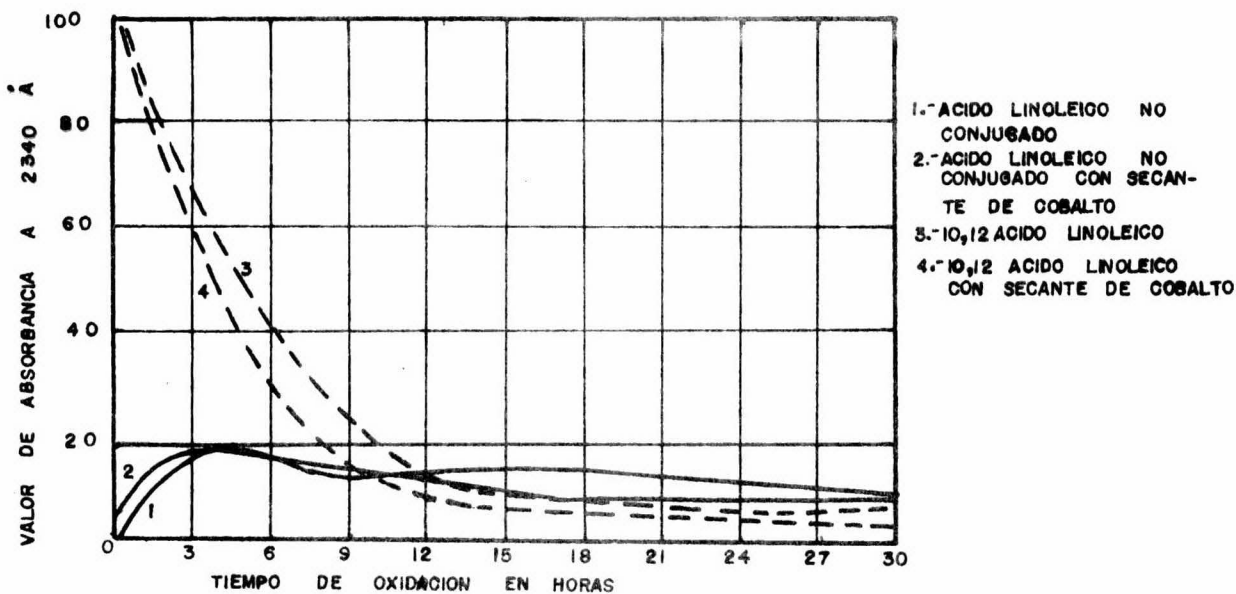


linoleato normal (no conjugado)

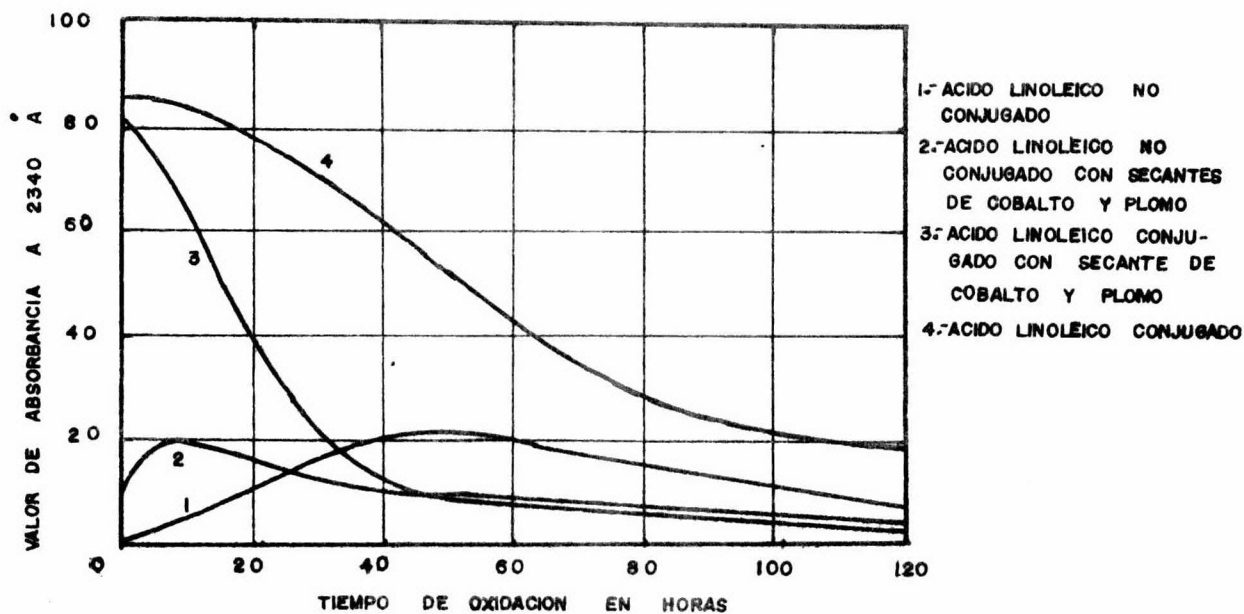


peróxido capaz de descomponerse originando dos radicales libres.

Figura No. 2



EFFECTO DEL NAFTENATO DE COBALTO EN EL COEFICIENTE DE ABSORCION ESPECIFICO DE LA OXIDACION DEL ACIDO LINOLEICO CONJUGADO Y NO CONJUGADO A 65°C



EFFECTO DEL NAFTENATO DE COBALTO EN EL COEFICIENTE DE ABSORCION ESPECIFICO DE LA OXIDACION DEL ACIDO LINOLEICO CONJUGADO Y NO CONJUGADO A 30°C

Resultando además un aumento en la conjugación como se muestra.

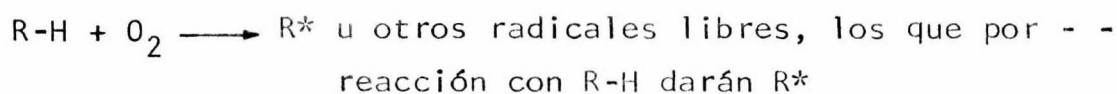
También se ha comprobado ⁽¹⁶⁾ que la peroxidación puede comenzar igualmente en un átomo de carbón alfa metilénico en un sistema conjugado, dependiendo de las condiciones de oxidación y los materiales de que se parta, incluyendo los secantes.

Polimerización.- Con la posterior descomposición de los hidroperóxidos, se producen radicales libres que inician la polimerización por reacción en cadena.

Aún cuando es innegable que también paralelamente ocurren otras reacciones, las cuales no involucran la propagación en cadena por radicales libres, como la esterificación de alcoholes y ácidos formados durante la oxidación de la película, lo cual contribuye a aumentar la polimerización.

Mecanismo en cadena de la polimerización oxidante por radicales libres.

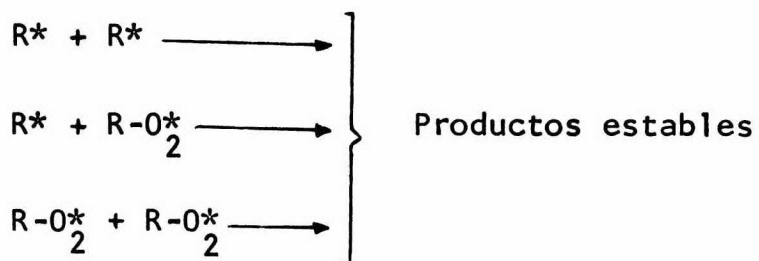
Iniciación.



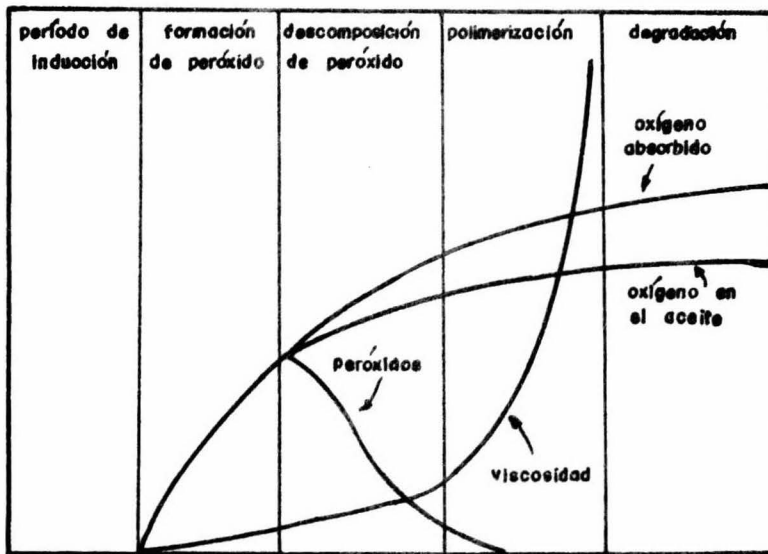
Propagación.



Terminación.



Ver figura No. 5



TIEMPO →

ESTADOS DE LA POLIMERIZACION OXIDATIVA

F I G U R A # 5

ACCION SECANTE DE LOS METALES

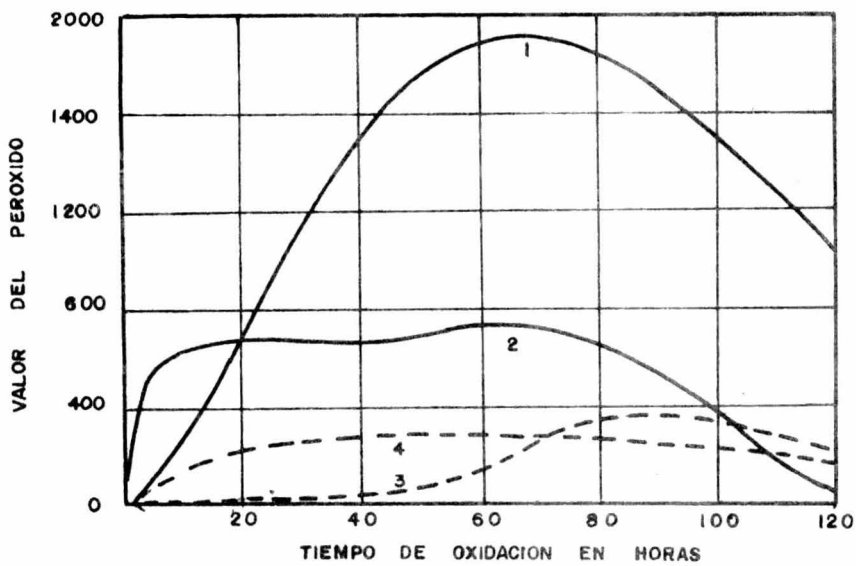
En los diversos estudios que se han llevado a cabo sobre la acción de los secantes metálicos en el secado de las películas, se ha comprobado que toman parte activa en todas las etapas de la oxidación, como vemos:

- 1.- Acortan o eliminan el período de inducción, desactivando los antioxidantes naturales que impiden la absorción de oxígeno.
- 2.- Aceleran la formación de peróxidos por absorción catalítica de oxígeno. Ver figura No. 6 y 7.
- 3.- Aceleran la descomposición del peróxido.
- 4.- Aceleran la polimerización por radicales libres.

Actualmente se ha establecido ⁽¹⁷⁾ que los secantes toman parte activa en la oxidación, reaccionando con el oxígeno para formar un compuesto que reacciona con el doble enlace de los aceites. El oxígeno es cedido a la doble ligadura y el secante queda libre para reaccionar con más oxígeno.

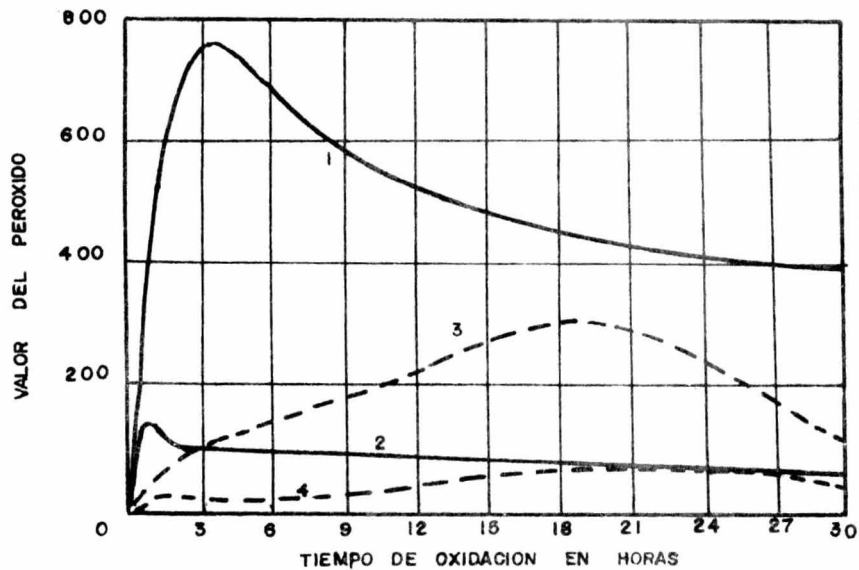
El compuesto secante también puede entrar en combinación química con los dobles enlaces de los aceites a secar ⁽¹⁷⁾, formando un nuevo compuesto que reaccionará más fácilmente con el oxígeno que con el doble enlace original.

En el caso particular del cobalto, parece ser que se forma un complejo inestable de composición variable, con los ésteres-



EFFECTO DEL NAFTENATO DE COBALTO EN EL VALOR DEL PEROXIDO EN LA CONJUGACION DE ACIDOS LINOLEICO CONJUGADOS Y NO CONJUGADOS A 30°C

F I G U R A # 6



EFFECTO DEL NAFTENATO DE COBALTO EN EL VALOR DEL PEROXIDO EN LA OXIDACION DE ACIDOS LINOLEICOS CONJUGADOS Y NO CONJUGADOS A 65°C

F I G U R A # 7

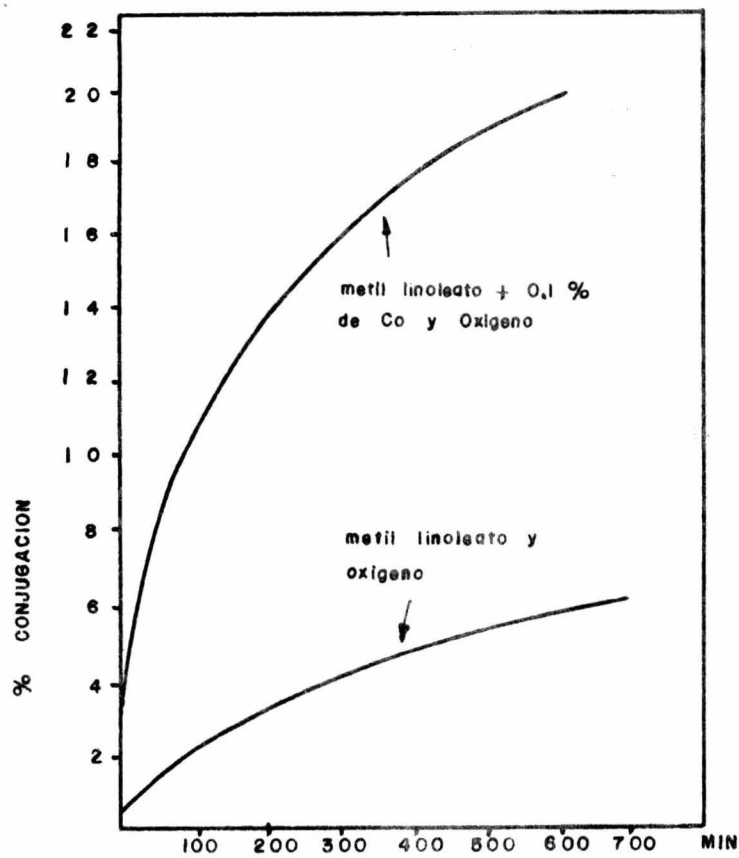
polinsaturados; éstos complejos catalizan de alguna forma la absorción de oxígeno por el éster. Experimentalmente ⁽¹⁸⁾ se ha establecido que la energía de activación para el oxígeno tomado -- por el éster, en presencia de cobalto, es únicamente de 1.3 ---- Kcal/mol, mientras que en su ausencia la energía de activación - es de 10.8 Kcal/mol.

La absorción de oxígeno por el éster, es seguida de la formación de grupos hidroxí ó hidroperoxi, pérdida de grupos alquenos, incremento en la conjugación, conversión de los insómeros - cis a trans y polimerización en un nivel más bajo de oxidación, - que en la ausencia del cobalto. Ver figuras 8 y 9.

También se ha observado ⁽¹⁹⁾, la gran discrepancia que existe cuando el catalizador está presente, en la fijación de oxígeno y la concentración de peróxido, con respecto al caso cuando no - se adiciona catalizador.

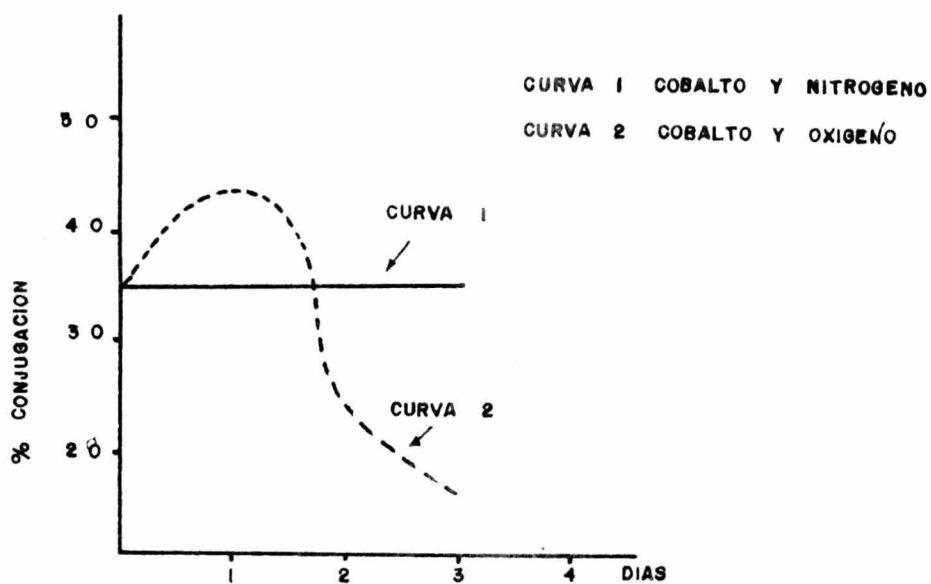
Lo anterior se puede deber a las reacciones de terminación de cadena por las cuales, se convierten radicales libres que contienen oxígeno, en polímeros en los cuales el oxígeno no se encuentra como grupo peróxido.

Todas estas observaciones están ampliamente comprobadas experimentalmente ⁽¹⁸⁾, por determinaciones químicas de los peróxidos y ácidos, determinación de oxígeno fijado, titulaciones en tálpicas de grupos OH, C=O y enlaces dobles conjugados, por métodos espectrofotométricos y por métodos polarográficos, la formación de complejos, según figuras No. 10, 11, 12, 13 y 14.



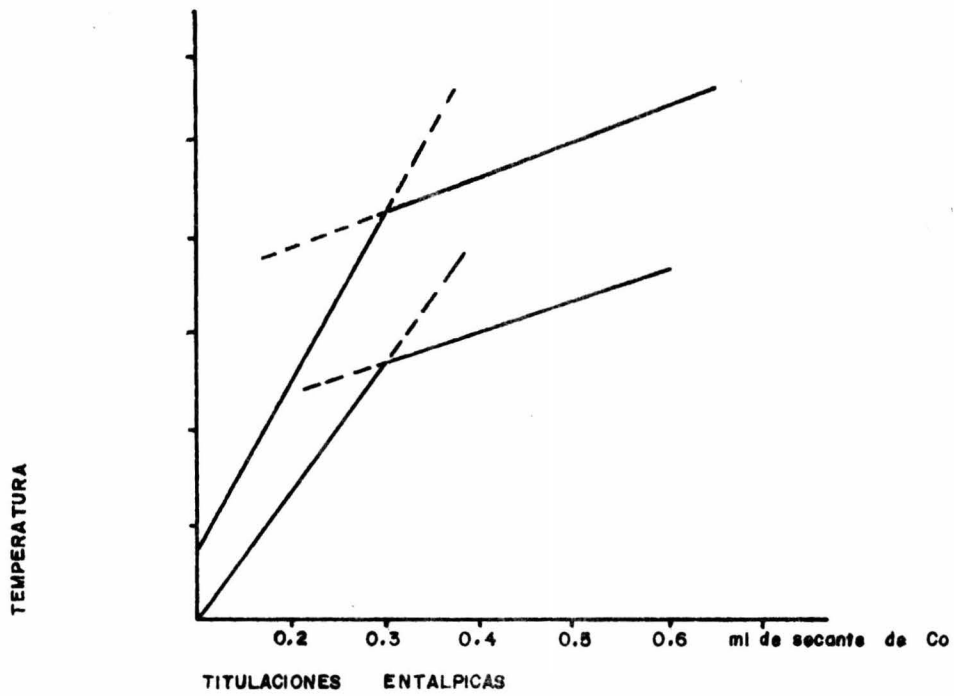
OXIGENO-INDUCCION DE LA CONJUGACION EN METIL LINOLEATO NO CONJUGADO A 25°C

FIGURA # 8

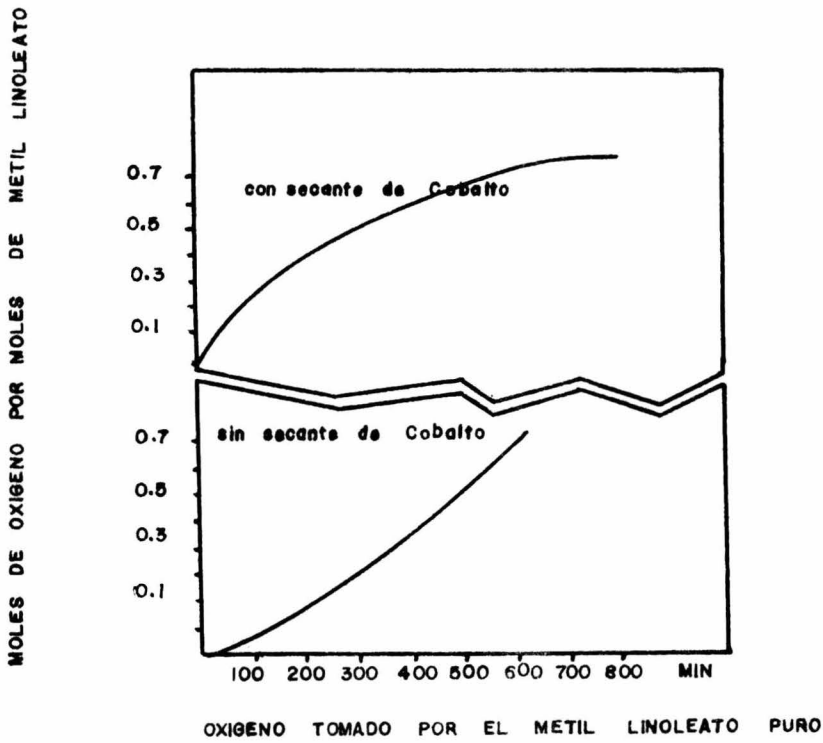


CAMBIO EN LA COMPOSICION DEL METIL LINOLEATO CONJUGADO

FIGURA # 9



F I G U R A # 10



F I G U R A # 11

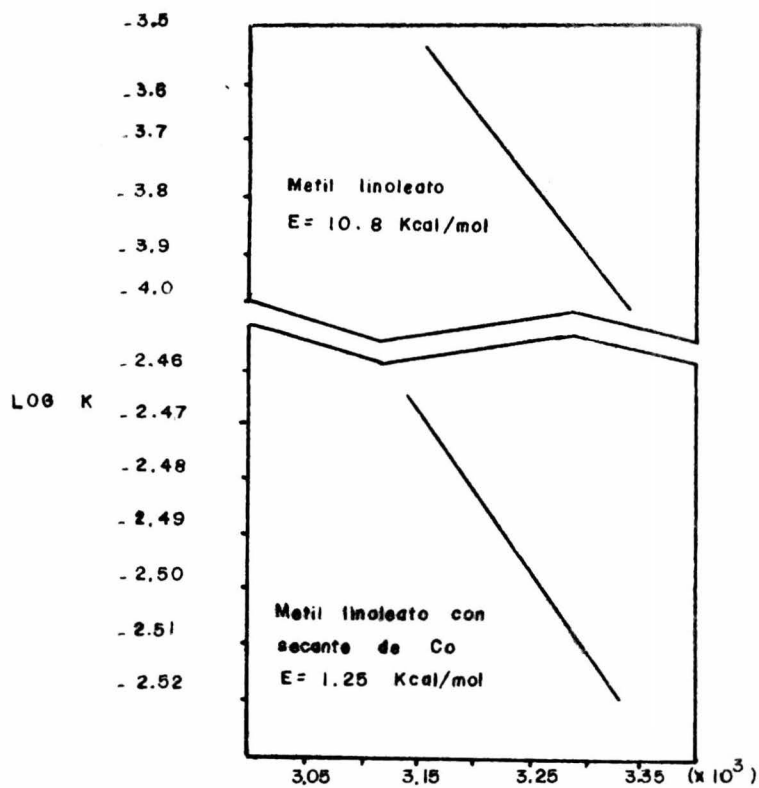


FIGURA # 12

LOG DE LAS PROPORCIONES CONSTANTES VS 1/T

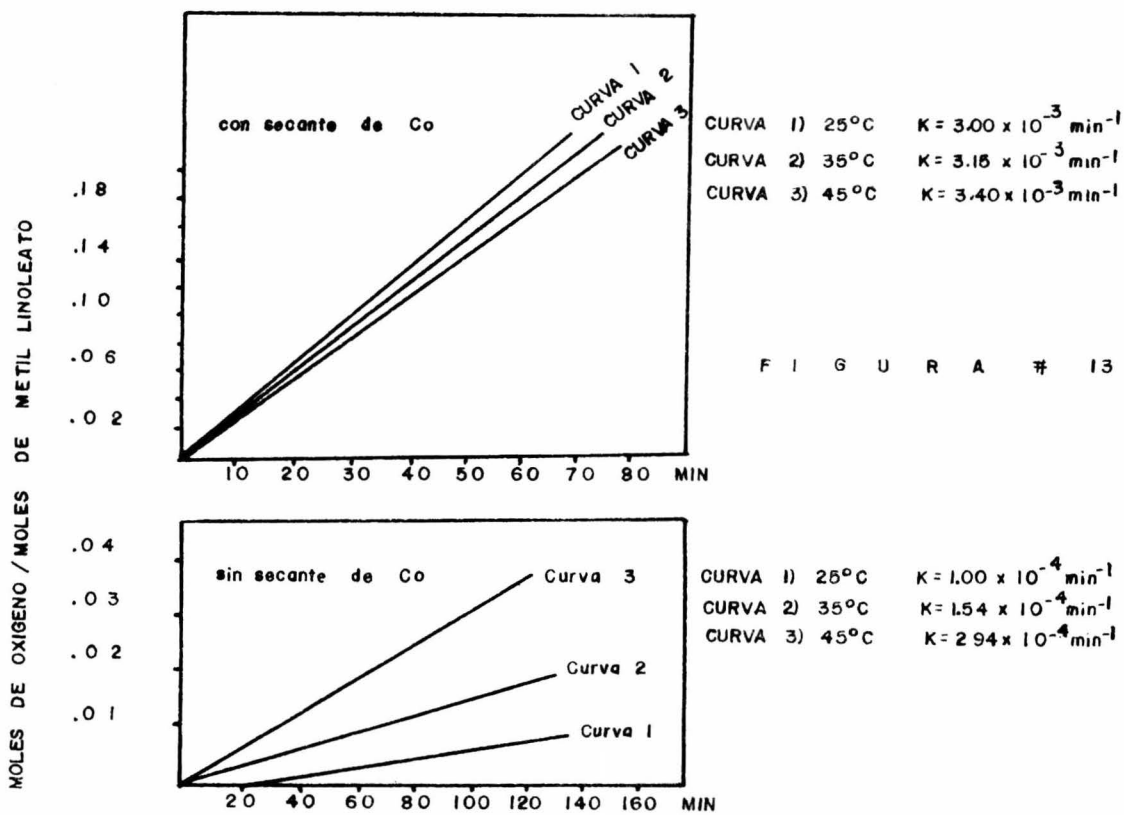
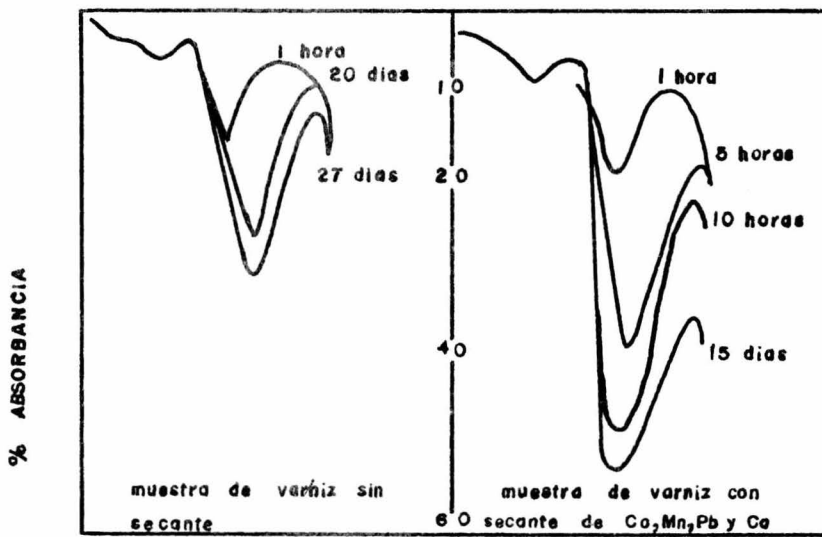


FIGURA # 13

PROPORCIONES CONSTANTES PARA EL METIL LINOLEATO NO CONJUGADO



BANDAS DE ABSORCION A 2.9 MICRAS, DEMOSTRANDO EL EFECTO DEL SECANTE EN EL NIVEL DE OH

F I G U R A # 14

Sin embargo, aún cuando se conocen los efectos de los secantes en la acción del secado de películas, el mecanismo exacto por el cual tienen lugar dichos efectos, es todavía motivo de controversia y no ha sido establecido de una manera definitiva.

Lo que sí es generalmente aceptado respecto al mecanismo, es que se produce por radicales libres. Los tipos de radicales libres producidos, dependen de las condiciones prevalecientes y del metal secante presente.

Los efectos producidos por las mezclas de secantes, incluyendo los secantes auxiliares, se explican por el hecho de que los metales más activos, tales como el cobalto son efectivos en la promoción inicial de radicales libres, para así dar comienzo a la peroxidación, mientras que los secantes auxiliares como el zinc, calcio y zirconio son efectivos en la destrucción del peróxido y puesto que los secantes auxiliares son más lentos en la destrucción del peróxido, presentan por lo tanto una situación favorable para la copolimerización de diferentes monómeros, más bien que para la homopolimerización de los monómeros más activos. Esto explica la razón por la que los naftenatos de tierras raras en combinación con los secantes activos producen sorprendentes resultados.

Aunque sin coordinar perfectamente algunos detalles sobre los tipos de radicales libres que se pueden producir durante el proceso, estableceremos el mecanismo en su posible secuencia.

MECANISMO PROPUESTO

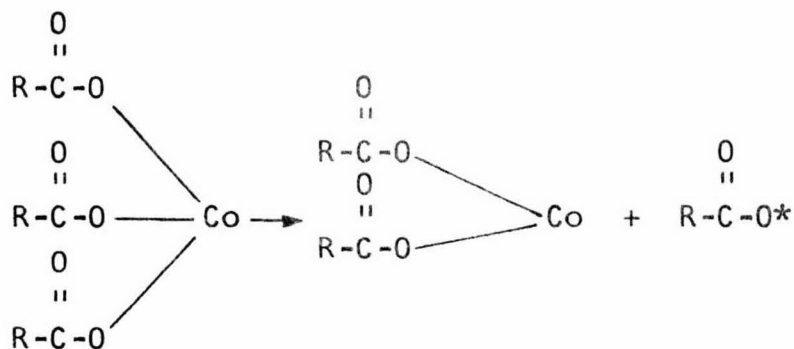
Período de inducción.

a) Los antioxidantes son oxidados por el mecanismo de óxido reducción.

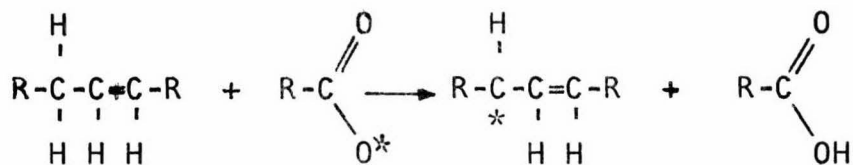
Son probablemente necesarios los metales capaces de existir en varios estados de valencia, por ejemplo el cobalto y el manganeso.



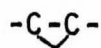
b) Muller ⁽²⁰⁾ propuso la generación de radicales libres -- carboxílicos a partir de las sales metálicas al disociarse:



éstos radicales libres carboxílicos pueden extraer un hidrógeno del átomo de carbono alfa metilénico y dar principio así, a la reacción en cadena (polimerización no oxidante) :



c) se generan dobles enlaces activados:



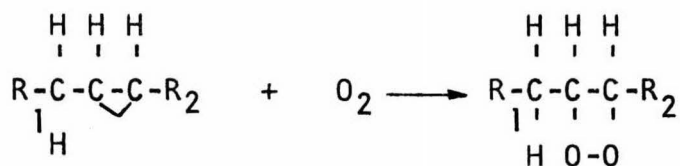
y oxígeno (O_2) activado:



Peroxidación inicial

A) El oxígeno activado se adhiere a un doble enlace

B) El oxígeno ataca al doble enlace activado.

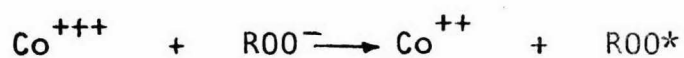
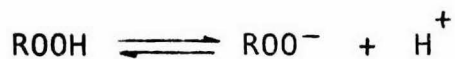
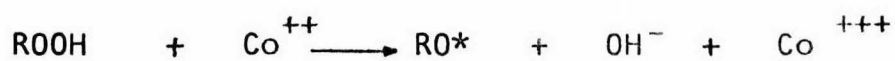


cambiando entonces a:



C) Descomposición del peróxido:

a) El cobalto descompone peróxidos (21)



b) Tiene lugar la escisión de cadena (producción de cadenas cortas de aldehidos y ácidos).

c) Formación de perácidos (no detectables).

D) Polimerización:

a) Formación de enlaces de éter.

b) Se forman nuevos enlaces de carbón a carbón

c) Tiene lugar la esterificación.

d) Formación de otros enlaces.

EXPLICACION ELECTRONICA DE LA CATALISIS DEL SECADO DE PELICULAS POR METALES.

a) Observaciones generales:

Sobre la base de observación de 160 aminas ⁽²²⁾ se ha reforzado una hipótesis para explicar el papel de las configuraciones electrónicas de los metales y aminas metálicas usadas como catalizadores en el proceso de secado. Por medio de ésta hipótesis se ha abierto un camino hacia el desarrollo de la teoría electrónica de la catálisis, involucrando enlaces metálicos covalentes, iónicos y complejometálicos. Una teoría ha sido postulada por -- Farmer ⁽²³⁾, de que el primer paso en el secado, es la oxidación del vehículo. Este paso parece ser determinante, considerando -- que un oxígeno activado puede extraer un átomo de hidrógeno del átomo de carbón alfa, a la doble ligadura de la insaturación.

La reacción entre el metal y el oxígeno es el interés principal de la hipótesis. Esta reacción no involucrará tanta energía como para que no se rompa el enlace metal oxígeno fácilmente, ni tan poca que la catálisis no sea efectiva.

Los datos en que se basa el desarrollo de ésta explicación son los siguientes:

1.- Las configuraciones electrónicas de varios iones metálicos - establecidas por espectroscopía ⁽²²⁾ son según se muestran en la Figura No. 15.

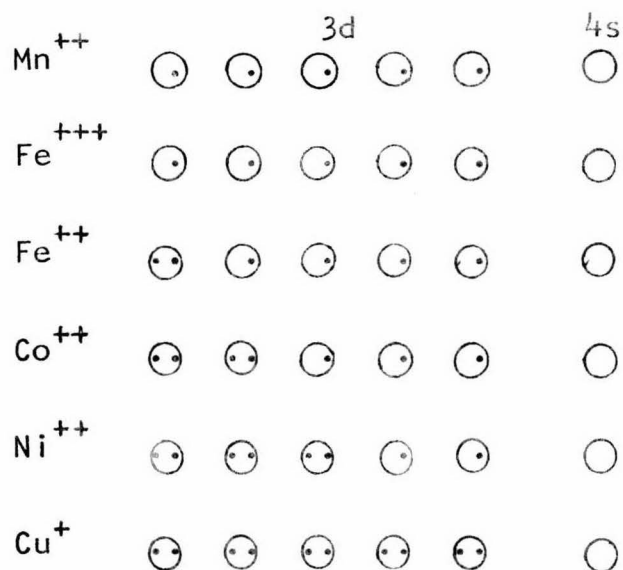


Figura No. 15

2.- En el arreglo periódico de los elementos hay una tendencia general hacia la simetría de orbitales, y se ha observado que en el caso de los orbitales "d" hay tres configuraciones favorecidas: electrones no "d", cinco electrones en cinco orbitales diferentes, ó diez electrones en cinco orbitales ⁽²⁴⁾.

3.- La peculiar característica redox que resulta de la tendencia a la simetría de orbitales de los electrones "d" es que, el ión férrico es más estable que el ferroso, que el cobre es el único elemento de éste grupo que existe en estado monovalente, que el ión mangánico (+3) es convertido rápidamente a valencia +2 ó +7, y que la valencia (+4) del níquel es preferida sobre la valencia (+3).

4.- Los cambios complejos de la característica redox de los iones en el grupo considerado, por ejemplo el potencial redox del

par cobaltoso-cobáltico, es reducido de 1.8 a 0.08 volts por -- cianuros; en el par ferroso-férrico se incrementa su potencial desde 0.74 a 1.14 volts por la o-fenantrolina.

5.- Las diaminas básicas fuertes, reducen la eficacia catalítica del cobalto y del manganeso. Estéricamente, las aminas estorban, y los compuestos que contienen nitrógeno en un sistema resonante probablemente mejoran la eficacia del manganeso.

6.- El aumento en la actividad catalítica del cobalto, vfa la - ruta del complejo, ocurre únicamente en ciertos sistemas pigmen - tados (25).

b) Mecanismo electrónico:

En la figura No. 15, se representan el orden de los electrones - extremos de algunos de los elementos de transición del tercer - periodo. Los círculos grandes representan orbitales. Cada orbi - tal puede contener de cero a dos electrones y puede compartir - un electrón con el orbital de otro átomo. Ocurre la formación - de enlaces cuando hay participación de electrones ó cuando un - orbital del átomo neutro pierde un electrón.

Prescindiendo de que tipo de enlace se forma, si el parti - cipante está situado a la derecha del metal en la tabla perfo - dica se considera que el metal es oxidado.

Se puede predecir cual será el más efectivo catalizador de los iones representados en la figura No. 15, dependiendo de la - posibilidad de establecer un enlace covalente homopolar con el - oxígeno.

Estadísticamente el ión manganeso tiene un 25% de mayor -- oportunidad de captar una molécula de oxígeno, su competidor -- más cercano es el ión ferroso. Esta ventaja resulta de los cinco orbitales "d" semillenos en el ión manganeso en comparación con los cuatro orbitales "d" semillenos del ión ferroso.

El ión férrico tiene la misma ventaja estadística que el ión manganeso, pero tendría que ser oxidado por sobre una valencia de (+3). Como ya anotamos el ión ferroso tiene ventaja estadística sobre los restantes iones metálicos en el grupo de transición considerado y como consecuencia se puede esperar que sea un catalizador fuerte. Por todo esto se podría pronosticar que tanto el manganeso como el hierro serán secantes más activos -- que los metales restantes.

Sin embargo la experiencia muestra que ninguno de los dos son tan efectivos como el cobalto, el cual posee únicamente --- tres orbitales "d" semiocupados. Claramente la explicación invoca algún efecto no considerado aún.

En la multitud de los elementos que forman la tabla periódica se encuentran únicamente dos casos en los cuales un electrón "s" es dotado con más energía que un electrón "d" del número cuántico principal próximo más bajo. Estos casos son: ---- cuando en "d" se encuentra un electrón solo, como en el caso -- del Cr^{+3} , ó cuando los orbitales "d" están completamente ocupados como en el caso del Cu^{+} .

La tendencia a la simetría de orbitales da origen a esas - configuraciones favorecidas, lo cual resulta en una energía de activación más baja que la esperada para el metal en cuestión. - Estas características energéticas son las determinantes y no -- los factores estadísticos, estableciendo así el número de uniones reversibles con el oxígeno.

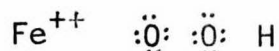
Se puede predecir que los requerimientos energéticos para la adición de un electrón a una configuración favorecida, son - un poco más altos que la energía normal asociada con el orbital "3d".

Tenemos entonces que la razón para la resistencia del manganeso para asumir la valencia (+3), a pesar de su ventaja estadística, es que la configuración favorecida de cinco electrones en cinco orbitales "d", será destruida en el proceso, independientemente de que la oxidación sea vista como una pérdida de - un electrón por el metal al oxígeno, ó como la formación de un enlace homopolar.

La pasividad del hierro como secante y su extrema espontaneidad para entrar al estado trivalente, son manifestaciones de algún fenómeno. Como el hierro tiene ambas ventajas, estadística y energética, lo cual conduce a su unión con el oxígeno. El impedimento a su efectividad como secante está en el requerimiento de que el proceso sea reversible. El ión férrico una vez formado es difícil de reducir, ya que ha obtenido la configura-

ción favorecida de cinco electrones en cinco orbitales.

Como una explicación para la aptitud del hierro para funcionar como eficiente catalizador de secado a altas temperaturas, - se puede decir que sea debido a la termodinámica de la composición de la estructura siguiente, para liberar el ión ferroso.



El cobalto ofrece una buena combinación de aspectos energéticos y estadísticos. El ión cobaltoso no sólo posee tres formas degeneradas de un electrón en tres orbitales "d" sino que además se caracteriza por el hecho de que no siempre se acerca a la configuración favorecida durante el proceso. Como consecuencia ésta energía inercial no se requiere en la aceptación del oxígeno ni en la subsecuente pérdida del mismo, hacia el vehículo.

PROPIEDADES TÍPICAS DE NAFTENATOS METÁLICOS COMERCIALES

Naftenato de cobalto (6%)

Propiedades típicas:

Estado físico -----	líquido púrpura
% de metal -----	6.0 ± 0.1
Viscosidad, Gardner-Holdt -----	Menor de A
% no volátil -----	53
Solvente -----	gasnafta
Peso específico -----	0.94
Densidad lbs/gal -----	7.8
Solubilidad, aceite de linaza (1:19 por - vol) -----	miscible

Naftenato de cobalto (10.5%)

Propiedades típicas:

Estado físico -----	sólido rojo azulado
% de metal -----	10.5 ± 0.1
Viscosidad, Gardner-Holdt -----	sólido
% no volátil -----	100
Peso específico -----	1.149
Punto de fusión -----	77

Naftenato de manganeso (6%)

Propiedades típicas:

Estado físico -----	líquido café rojizo
% de metal -----	6.0 ± 0.1
Viscosidad, Gardner-Holdt -----	menor de A

Color, Gardner -----	17
% no volátil -----	60
Solvente -----	gasnafta
Peso específico -----	0.95
Densidad lbs/gal -----	7.9
Solubilidad, aceite de linaza 1:19 por vol ---	miscible

Naftenato de manganeso (10%)

Propiedades típicas:

Estado físico -----	sólido pardo
% de metal -----	10.0 \pm 0.2
Viscosidad, Gardner-Holdt -----	sólido
% no volátil -----	100
Peso específico -----	1.108
Color Gardner -----	pardo
Punto de fusión -----	104° C

Naftenato de plomo (16%)

Propiedades típicas:

Estado físico -----	líquido claro dorado
% de metal -----	16.0 \pm 0.2
Viscosidad, Garner-Holdt -----	menor de A
Color Gardner -----	9
% no volátil -----	45
Solvente -----	gasnafta
Peso específico -----	1.00

Densidad lbs/gal ----- 8.3
Solubilidad, aceite de linaza (1:19 por vol) --- miscible

Naftenato de plomo (24%)

Propiedades típicas:

% de metal ----- 24.0 \pm 0.2
Viscosidad, Gardner-Holdt ----- menor de A
Color Gardner ----- 10
% no volátil ----- 62
Solvente ----- gasnafta
Peso específico ----- 1.16
Densidad lbs/gal ----- 9.7
Solubilidad, aceite de linaza (1:19 por vol.) -- miscible

Naftenato de plomo (37%)

Propiedades típicas:

Estado físico ----- sólido pardo claro
% de metal ----- 37.0 \pm 0.2
Viscosidad, Gardner-Holdt ----- sólido
% no volátil ----- 100
Peso específico ----- 1.528
Color Gardner ----- pardo claro
Punto de fusión ----- 30°C

Naftenato de calcio (4%)

Propiedades típicas:

Estado físico -----	líquido claro dorado
% de metal -----	4.0 ± 0.1
Viscosidad, Gardner-Holdt -----	A
Color Gardner -----	8
% no volátil -----	47
Solvente -----	gasnafta
Peso específico -----	7.6
Solubilidad, aceite de linaza (1:19 por vol.)---	miscible

Naftenato de calcio (5%)

Propiedades típicas;

Estado físico -----	líquido claro dorado
% de metal -----	5.0 ± 0.1
Viscosidad, Gardner-Holdt -----	A
Color Gardner -----	9
% no volátil -----	60
Solvente -----	gasnafta
Peso específico -----	0.96
Densidad lbs/gal -----	8.0
Solubilidad, aceite de linaza (1:19 por vol.) --	miscible

Naftenato de zinc (8%)

Propiedades típicas:

Estado físico -----	líquido amarillo claro
% de metal -----	8.0 ± 0.1
Viscosidad, Gardner-Holdt -----	menor de A

Color Gardner ----- 7
 % no volátil ----- 52
 Solvente ----- gasnafta
 Peso específico ----- 0.95
 Densidad lbs/gal ----- 7.9
 Solubilidad, aceite linaza (1:19 por vol.) ---- miscible

Naftenato de zinc (10%)

Propiedades típicas :

Estado físico ----- líquido
 % de metal ----- 10.0 ± 0.2
 Viscosidad, Gardner-Holdt ----- M
 % no volátil ----- 65
 Color Gardner ----- 8
 Peso específico ----- 1.00

Naftenato de zinc (12%)

Propiedades típicas:

Estado físico ----- líquido viscoso
 % de metal ----- 10.0 ± 0.2
 Viscosidad, Gardner-Holdt ----- líquido viscoso
 Color Gardner ----- ámbar
 % no volátil ----- 100
 Peso específico ----- 1.070

Naftenato de zinc (14.5%)

Propiedades típicas:

Estado físico -----	sólido café
% de metal -----	14.5 ± 0.1
Viscosidad, Gardner-Holdt -----	sólido
Color Gardner -----	café
% no volátil -----	100
Peso específico -----	1.14
Punto de fusión -----	28

Naftenato de fierro (6%)

Propiedades típicas:

Estado físico -----	líquido café rojizo
% de metal -----	6.0 ± 0.1
Viscosidad, Gardner-Holdt -----	C
% no volátil -----	58
Solvente -----	gasnafta
Peso específico -----	0.95
Densidad lbs/gal -----	8.0
Solubilidad, aceite de linaza (1:19 por vol.) -	miscible

Naftenato de cobre (8%)

Propiedades típicas

Estado físico -----	líquido
% de metal -----	8.0 ± 0.2
Viscosidad, Gardner-Holdt -----	X
Color Gardner -----	verde esmeralda
% no volátil -----	75
Peso específico -----	1.019

Los naftenatos metálicos se producen en México por NOUDEX-MEXICANA y por MEXAQUIMIA, S. A.

A continuación se dan los datos de importación correspondientes a los años de 1967 a 1974.

1967 importación

Naftenatos	país	Kgs.	Costo (pesos)
Zinc	E.U.A.	3,102	71,405
Calcio	E.U.A.	3,382	93,282
Cobalto	E.U.A.	128	679
Manganeso	E.U.A.	2,318	52,592
Plomo	E.U.A.	243	812
Cobre	E.U.A.	20	400
TOTAL		<u>9,193</u>	<u>219,170</u>

1968 importación

Naftenatos	país	Kgs.	Costo (pesos)
Zinc	E.U.A.	4,665	158,029
Calcio	E.U.A.	2,082	36,821
	Italia	3	47
Cobalto	E.U.A.	1,390	17,764
	R.F. Alemana	2	113
Manganeso	E.U.A.	2,744	5,336
Plomo	E.U.A.	4	909
Cobre	E.U.A.	2,018	18,620
TOTAL		<u>12,908</u>	<u>239,639</u>

1969 importación

Naftenatos	país	Kgs.	Costo (pesos)
Zinc	E.U.A.	21,872	156,737
	R.F. Alemana	21	1,001
Calcio	E.U.A.	2,163	66,530
	R.F. Alemana	1	23
Cobalto	E.U.A.	74	1,492
	R.F. Alemana	12	565
Manganeso	E.U.A.	2,268	67,844
Plomo	E.U.A.	265	1,024
Cobre	E.U.A.	6	550
	Francia	10,880	97,376
TOTAL:		37,562	303,142.

1970 importación

Naftenatos	país	Kgs.	Costo (pesos)
Zinc	E.U.A.	1,669	15,181
Calcio	E.U.A.	1,700	39,423
Cobalto	E.U.A.	596	17,928
	R.F. Alemana	5	123
Manganeso	E.U.A.	108	11,926
Plomo	E.U.A.	1,201	4,648
Cobre	E.U.A.	413	4,978
TOTAL		5,692	94,207

1971 importación

Naftenatos	país	Kgs.	Costo (pesos)
Zinc	E.U.A.	88,076	380,285
Calcio	E.U.A.	1,594	76,004
Cobalto	E.U.A.	339	17,582
	R.F. Alemana	5	137
Manganeso	E.U.A.	251	1,955
Plomo	E.U.A.	383	5,226
Cobre	E.U.A.	211	1,447
	R.F. Alemana	1	39
TOTAL		<u>90,859</u>	<u>482,675</u>

1972 importación

Naftenato	país	Kgs.	Costo (pesos)
Zinc	E.U.A.	495	7,819.
	perímetro libre	2,636	16,375
Calcio	E.U.A.	1,340	20,259
	Francia	208	904
	perímetro libre	6,150	38,375
Cobalto	R.F. Alemana	4	126
	perímetro libre	4,910	37,350
Manganeso	E.U.A.	9,498	187,707
Plomo	E.U.A.	10,640	82,613
	perímetro libre	8,725	64,175
Cobre	E.U.A.	16	80.
TOTAL:		<u>44,614</u>	<u>445,785</u>

1973 importación

Naftenato	país	Kgs.	Costo (pesos)
Zinc	R.F. Alemana	19	2,113
	E.U.A.	2,519	34,569
Calcio	España	222	3,409
	E.U.A.	945	17,220
Cobalto	E.U.A.	282	8,154
Manganeso	E.U.A.	120	1,000
Plomo	E.U.A.	168	580
Cobre	E.U.A.	<u>1,402</u>	<u>14,228</u>
TOTAL :		5,677	81,333

1974 (enero-agosto) importación

Naftenato	país	Kgs.	Costo (pesos)
Zinc	E.U.A.	453	14,945
Calcio	E.U.A.	6,010	59,395
Cobalto	E.U.A.	7,234	164,383
Manganeso	E.U.A.	3,928	37,246
Plomo	E.U.A.	<u>154</u>	<u>6,032</u>
TOTAL :		17,779	282,001

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Stas, J. S., "oeuvres Completes", Brussells, C. Muqueardt. - Pub. Co. (1894) (reprint of report given at Paris Expositios (1855).
- 2.- Elm, A. C., Ind. Eng. Chem., 23, 881, 1931
- 3.- Fokin, S., J. Russ. Phys. Chem. Soc., 39, 607 - 609, 1907.
- 4.- Fokin, S., Seifensieder-Ztg., 34, 821, 1907
- 5.- Lochte, H.L. and Littman, E.R., Petroleum Acids and Bases, - Chemical Publishing Co., N. Y., p 9 - 279, 1955.
- 6.- U.S. Pat 1,694,461 (dec. 11, 1928), G. A. Alleman (to sun -- oil Co.)
- 7.- Harkness, R. W. and Bruun, J. H., Ind. Eng. Chem., 32, 499, - 1940.
- 8.- Goheen, G. E., Ind. Eng. Chem. 32, 503, 1940
- 9.- Braun, J. V., Science of Petroleum, Vol. 11, Oxford Univer - sity Press, N. Y., p 1007, 1938.
- 10.- Ger. Pat. 884, 644, Horst, K. and Schild, H., Chem. Abstr. - 48, 7921, 1954.
- 11.- U. S. Pat. 2,391,739 (dec. 25, 1945), W. Mc. Corquodale (to - Sun Oil Co.).
- 12.- U.S. Pat. 2,610,209 (sep. 9 1952) Honeycutt, E. M. (to Sun - Oil Co.)
- 13.- U.S. Pat 2,637,744 (May 5, 1953), Jolly, S. E. (to Sun Oil - Co.)

- 14.- Eibner, A., and Fallauf, F., Chem Umschau Gebiete Fette, Ole, Wachse u. Harze., 32, 25, 1925.
- 15.- A. Berry, David and Mueller, E. R., Offic. Digest. Federation Socs. Paint. Thechnol., 32, 340-350, 1960.
- 16.- Farmer, E. H., Trans. Faraday Soc., 38, 340-348-1942.
- 17.- Klebsattel, C. A., in Mattiello, J. J., " Protective and Decorative Coatings", Vol. 1, Chap. 22, p499-534, N.Y. John Wiley and Sons, 1941.
- 18.- A. Girard, T., Myron, B., and E. Bricker, J. Amer. Oil Chem. Soc., 42, 828-833, 1965.
- 19.- Lundberg, W. O., Scofield, F., Greenawald, F. M., and Fitzgerald, E. B., Ind. Enge. Chem., 46, # 3, 570-572, 1954.
- 20.- Mueller, E. R., Ind. Eng. Chem., 46, 564, 1954.
- 21.- Wibaut, J. P., and Strang, A. G., Koninkl. Ned. Akad. Wetenschap., Proc., 54 B, 102-109, 229-235, 1951.
- 22.- Myers, R. R., and Zettlemyer, A., Ind. Eng. Chem., 46, # 10, 2223-2225, 1954.
- 23.- Farmer, E. H., and Sutton, D. A., J. Chem. Soc., p 125, 1943.
- 24.- Emeleus, H. J., and Anderson, J. S., "Modern Aspects of Inorganic Chemistry", D. Van Nostrand, N. Y., p 11, 1949.
- 25.- Zettlemyer, A. C., and Myers, R. R., Ind. Eng. Chem., 46, 2220, 1954.

BIBLIOGRAFIA GENERAL

Elm, A. C., Ind. Eng. Chem., 26, 386-388, 1934.

Encycl. Chem. Technol., Interscience Publishers, Inc. N.Y. 7 -- -
272-286, 1967.

Kastens, M. L., Kastens, F. R. and Hansen, F. R., Ind. Enge. Chem.
41, 2080-2090, 1949.

Jolly, S. E., (Sun oil Co.), Philadelphia, Pa., Kirk-Othmer En --
cycl. Chem. Technol., Interscience Publishers, Inc. N. Y. 2da. --
Ed., 13, 727-734, 1967.

Marley-Smith, C. T., B. Sc. F. R. I. C., Paint Manufacture, 224 -
226, 1954.

Encycl. of Science and Technol., Mc. Graw-Hill., 4, 273, 1968

Criers-Naptenates, Octoates, Taliates (Wittal), and emulsive ----
criers., WITCO-Manufactured in Witco Plants of Chicago and Los --
Angeles., p 53-70, 118-119, 1969.

Lochte, H. L. and Littman, E. R., Chemical Publishing Co. N. Y., -
p 9-279, 1955.

Algeo, W. J., et al. J., Paint. Technol. (eng), 40, 528-535, 1968.

Kaufmann, H. P., and Gulinsky, E., Fette, Soifen, Anstrinchnmittel.,
57, 677, 681, 1955.

Mueller, E. R. and Smith, A. C., Ind. Eng. Chem., 49, 210-219, 1957.

Sward, G. G., Amer. Soc. Test. Mater. Spec. Tech. Publ., p 71-74,
1972.

**Anuario Estadístico de Comercio Exterior de los E. U. M., 1967, -
1968, 1969, 1970, 1971, 1972, 1973 y 1974.**

Secretaría de Ind. y Comercio., Dirección General de Estadística.

La Economía Mexicana 1972, Direc. F. Harvey Popell, Lic. René So-
lís.

**John H. Christman y Jesús M. Valdez., Publicaciones Ejecutivas de
México, 1972.**