



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLAN

"ESTUDIO CINÉTICO DE LA PRODUCCIÓN DE RESINAS
ALQUIDALES DE TIPO SECANTE, EN PRESENCIA DE
CATALIZADORES A BASE DE ESTAÑO O PLOMO"

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
Q U I M I C O
P R E S E N T A :
CARLOS GILBERTO ARANDA BRAVO

ASESOR: DR. RAFAEL HERRERA NAJERA



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.



FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN
UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES

UNAM
 FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
 ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS



Departamento de
 Exámenes Profesionales

UNIVERSIDAD NACIONAL
 AVENIDA DE
 MEXICO

DR. JUAN ANTONIO MONTARAZ CRESPO
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLAN
P R E S E N T E

ATN: Q. Ma. del Carmen García Mijares
 Jefe del Departamento de Exámenes
 Profesionales de la FES Cuautitlán

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la TESIS:

Estudio cinético de la producción de resinas alquidales de tipo
secante, en presencia de catalizadores a base de estaño o plomo.

que presenta él pasante: Carlos Gilberto Aranda Bravo
 con número de cuenta: 9037294-4 para obtener el título de:
Químico

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

ATENTAMENTE
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 10 de junio de 2002.

PRESIDENTE	<u>Dr. Rafael Herrera Nájera</u>	
VOCAL	<u>I.Q. Guadalupe Franco Rodríguez</u>	
SECRETARIO	<u>Q. Aurora Karina Franco Francisco</u>	
PRIMER SUPLENTE	<u>Q. Graciela Martínez Cruz</u>	
SEGUNDO SUPLENTE	<u>M. en C. María del Rosario Rodríguez Hidalgo</u>	

Aunque las palabras no son necesarias, a veces son importantes decirlas, quiero agradecerte tu apoyo porque siempre que he necesitado de el lo encontrado de una manera incondicional porque desde que era un niño me has ayudado a resolver mis problemas, agradecerte todo el tiempo que de manera tan generosa me has regalado, pero sobre todo quiero agradecerte por tu amistad que es lo mas importante en este mundo para mí y espero nunca defraudarte.

Gracias por siempre.

Al recuerdo inolvidable mis abuelitos José Aranda Sánchez (QEPD) y Josefina Ruiz Valencia (QEPD); con quienes pase la mejor etapa de mi vida hasta ahora y a quienes extraño cada día que pasa aún mas algún día espero estar junto a ustedes de nuevo.

A mi abuelita Delia Olguín Mendoza (QEPD); por haber traído ha este mundo a la mujer mas importante para mi a mi madre.

A mis padres Gilberto Aranda Ruiz y Norma Bravo Olguín; porque son un ejemplo para mi y mis hermanos de comprensión, amistad y cariño, gracias por aguantarme tanto.

A mis tíos José Aranda Valenzuela, Eduardo Aranda Ruiz Rafael Aranda Ruiz, Carmen Aranda Ruiz, Benito Guerra Ruiz y Jesús Guerra Ruiz (QEPD); porque siempre que he necesitado de su amistad, ayuda y comprensión me la han brindado de una manera desinteresada, y porque todos juntos forman un buen núcleo familiar donde mis hermanos, mis primos y yo hemos crecido de una manera muy feliz.

A mis hermanos Víctor Manuel, José Daniel, Carmen Delia y Leonardo (QEPD); a quienes admiro por su inteligencia, respeto por su valentía, quiero por forma de ser y porque juntos algún día nos comeremos el mundo.

A MIS PROFESORES

A mi profesor, asesor de tesis y amigo, al Dr. Rafael Herrera Nájera; porque es una persona muy importante en mi desarrollo personal, gracias por la confianza que ha depositado en mi Doctor.

A mi profesor Jesús García (QEPD); quien me brindo parte de sus conocimientos cuando era un niño lo cual es un tesoro invaluable para mi, gracias maestro.

A mis profesores de muy gratos recuerdos en la FES-C; a la profesora Elia Catalina porque siempre que necesite de sus consejos y de su apoyo me los brindo puntualmente y por ser la mejor amiga de todas las generaciones de Químicos de Cuautitlán, a la profesora Margarita Alonso por su confianza y apoyo, al profesor Rafael García por su respeto y comprensión hacia un servidor.

A todos mis profesores del Postgrado en Ciencias Químicas, quienes con su dedicación e interés han logrado avivar aún más en mi el deseo por conocer acerca de un área fascinante que es la Físicoquímica.

Gracias a todos ustedes profesores, siempre guardare buenos recuerdos de ustedes.

A Danielita a quien recuerdo con mucho cariño perdóname haber sido un estúpido contigo, se feliz donde estés y con quien estés, te deseo eso y mas porque tú te mereces lo mejor de lo mejor.

A toda la raza de la Preparatoria 7 "Ezequiel A. Chávez", de la cual forme parte mas que activa tanto en la primera como en la última jardinera y en el 455, en especial a mi banda de amigos mas cercanos, los cuales para que no se sientan los voy a mencionar por orden cronológico estrictamente: Van - Der, Gerardo y Alejandro II; recuerden por siempre "Cemento, Chochos y Mota arriba la Prepa 7 y su Flota" y "él que no brinque es burro".

A mis amigos del Bachilleres 2, a Rocío y Gustavo que fueron y siguen siendo grandes amigos míos, y espero seguir contando con su amistad por siempre.

A toda la 21 única de Química bien por todos ustedes raza.

A mis amigos y compañeros de la UNIPOL, a los que están y los que estuvieron tratarse de que no se pase ninguno pero si asi sucede disculpen; Lorena, Pedro, Manuel, Juan, Juanjo, Viridiana, Tenorio, Margarita, Adán, Octavio, Graciela, Elizabeth, Abi, Angeles, Mario.

A mis dos amigos y compañeros de generación de la Maestría en Fisicoquímica; a Elizabeth y Marco, por compartir bastantes ideas y gustos en común.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México, por mantener sus puertas abiertas para que dentro de sus aulas se forjen mentes capaces de resolver problemas que nos presentan la vida.

A la Preparatoria 7 "Ezequiel A. Chávez", donde pase una de las mejores épocas de mi vida y por dejarme pertenecer a la mejor institución educativa del país, gracias por todo Preparatoria 7.

A la FES – C por haberme dado la oportunidad de estudiar la carrera de Químico, que para mí es la única ciencia que ha sido capaz de ayudar a la evolución del hombre de una manera harmónica, espero continuar con el compromiso que esto implica.

Al convenio UNAM – DUPONT, Para el Desarrollo de Pinturas Base Agua, por el apoyo e interés mostrado en el tema.

El presente trabajo se realizó en las instalaciones de la UNIPOL I. en el laboratorio L – 213, edificio "E" de la Facultad de Química (UNAM), bajo la asesoría del Doctor Rafael Herrera Nájera, el apoyo en materias primas y becas fueron donadas por la compañía DuPont de Neumors, Pinturas y Polímeros de Ingeniería planta Tlalhepantla, Bajo el convenio UNAM – DUPONT, Para el Desarrollo de Pinturas Base Agua.

Las resinas alquidales son un tipo especial de polímeros de condensación, que pueden producirse a partir de un monoglicérido (que es el producto de reacción de un alcohol multifuncional y un ácido graso) y un ácido bifuncional (como el ácido ftálico), o un anhídrido bifuncional (como el anhídrido ftálico). La reacción de esterificación da lugar a lo que se denomina comúnmente como resina alquidal, y la velocidad con la que esto ocurrió se siguió mediante la determinación del número ácido, que indica la acidez (ácidos carboxílicos) de dicha resina. A partir de esta información se obtuvieron las expresiones cinéticas para la velocidad de producción de la resina alquidal en dos condiciones: en ausencia de catalizador (no-catalizada); y en presencia de catalizador a base de Plomo o Estaño. En el caso de la resina no-catalizada se observó una cinética de primer orden respecto de la concentración del producto de la reacción entre el monoglicérido y el anhídrido ftálico (monómero precursor de la síntesis de esta resina alquidal); mientras que en los casos de los sistemas catalizados la cinética fue de segundo orden, como se muestra en las siguientes ecuaciones:

Sistema	Ecuación de velocidad de reacción
No-catalizado	- $dC/dt = 1.1222$
Catalizado con Estaño	- $dC^2/dt = 2.131$
Catalizado con Plomo	- $dC^2/dt = 2.0562$

Cualitativamente, estos resultados están de acuerdo con lo publicado para sistemas no-catalizados (Flory, Principles of Polymer Chemistry, 1953 y Paul, Surface Coatings, 1996), en cuanto a que la

cinética que describen para un polímero producido por condensación a través de monómeros bifuncionales (dioles y diácidos), los cuales se encuentran que en concentraciones iguales el resultado presentado por Flory es de tercer orden con respecto a la concentración total de los monómeros bifuncionales, puesto que un grupo funcional ácido actúa como catalizador de la reacción; esto es presentado de una forma similar para el precursor de síntesis de la resina alquídica, el cual contiene una funcionalidad ácida y otra básica.

CAPITULO	PAGINA
• LISTA DE FIGURAS	1
• LISTA DE TABLAS	3
1. OBJETIVO	5
2. INTRODUCCION	6
3. ANTECEDENTES	8
4. DESARROLLO EXPERIMENTAL	27
4.1. Síntesis de la Resina Alquidal	27
4.2. Avance de Reacción	31
4.3. Preparación de soluciones y mezclas de solventes para la determinación del número ácido	32
4.4. Procedimiento de caracterización	33
4.5. Cinética de Reacción	34
5. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	38
5.1. Cinética de la resina alquidal no-catalizada	38
5.2. Determinación del modelo cinético de la resina alquidal no catalizada	41
5.3. Determinación del orden y la constante de reacción de la resina alquidal que ha sido catalizada a través de un complejo de plomo o estaño	51
6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	66
7. BIBLIOGRAFIA	68

FIGURA	PAGINA
2.1. Formación del intermediario de reacción a través del monoglicérido y anhídrido ftálico	6
2.2. Formación de la resina alquidial, etapa lenta de la reacción	7
3.4.1. Producción de poliésteres (polímeros de condensación)	14
3.4.2. Avance de una reacción de segundo orden con respecto al tiempo	16
3.4.3. Avance de reacción de primer orden con respecto al tiempo	17
3.5.1. Gráfica de primer orden	22
3.5.2. Gráfica de segundo orden	23
4.1.1. Montaje experimental para la síntesis de resinas alquidales, a partir de anhídrido ftálico y monoglicérido	29
4.2.1. Reacción de neutralización para identificar el grado de avance de la reacción	31
4.5.1. Especie reactiva, que es determinada por la técnica del número ácido para seguir el avance de reacción de las resinas alquidales	37
5.1.1. Resultados experimentales del número ácido (# ácido) de muestras de resina alquidial no catalizada tomadas a diferentes tiempos de reacción (t)	40
5.2.1. Caracterización de la parte no volátil de una resina alquidial por medio de la acidez que esta presente	41
5.2.2. Representación lineal de $\ln v = f(\ln [C])$, para la resina alquidial que ha sido preparada a partir de anhídrido ftálico y monoglicérido	46
5.2.3. Representaciones de valores para la síntesis de resinas alquidales que no ha sido catalizada	48

5.2.4. Monómero precursor de la síntesis de resinas alquidales, producido a través del anhídrido ftálico y monoglicérido	49
5.3.1. Posible estructura del monómero precursor de la síntesis de la resina alquidal radicalizado (C^*)	55
5.3.2. Representación lineal de $\ln v = f(\ln [C])$, para la resina alquidal que ha sido catalizada con un complejo de estaño	59
5.3.3. Representación lineal de $\ln v = f(\ln [C])$, para la resina alquidal que ha sido catalizada con un complejo de plomo	61
5.3.4. Ajuste de valores obtenidos experimentalmente con los datos teóricos, para una resina catalizada con estaño	63
5.3.5. Ajuste de valores obtenidos experimentalmente con los datos teóricos, para una resina catalizada con plomo	64

TABLA	PAGINA
3.3.1. Formulación general de una pintura base agua o solvente	12
3.3.2. Formulación de una pintura base solvente	13
5.1.1. Resultados experimentales de la determinación del número ácido de una resina alquidal no catalizada	40
5.2.1. Representación lineal de la velocidad de reacción a sus valores medios de cada una de las pendientes, para una resina alquidal preparada a partir de anhídrido ftálico y monoglicérido	46
5.2.2. Relación de ajuste entre los valores obtenidos experimentalmente y los que ajustan a la expresión de velocidad obtenida para una resina alquidal preparada a partir de anhídrido ftálico y monoglicérido	50
5.3.1. Lista de resultados experimentales durante la determinación del número ácido de una resina alquidal, que ha sido catalizada con un complejo de estaño	51
5.3.2. Lista de resultados experimentales durante la determinación del número ácido de una resina alquidal, que ha sido catalizada con un complejo de plomo	52
5.3.3. Representación lineal de la velocidad de reacción a sus valores medios de cada una de las pendientes, para una resina alquidal que ha sido catalizada con un complejo de estaño	58
5.3.4. Representación lineal de la velocidad de reacción a sus valores medios de cada una de las pendientes, para una resina alquidal que ha sido catalizada con un complejo de plomo	58

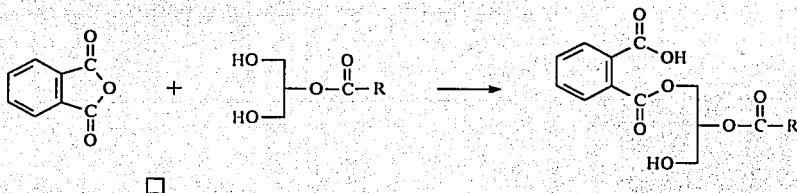
5.3.5. Relación de ajuste entre los valores obtenidos experimentalmente y los que ajustan a la expresión de velocidad obtenida para una resina alquidial preparada a partir de anhídrido ftálico, monoglicérido y un complejo de estaño _____ 60

5.3.6. Relación de ajuste entre los valores obtenidos experimentalmente y los que ajustan a la expresión de velocidad obtenida para una resina alquidial preparada a partir de anhídrido ftálico, monoglicérido y un complejo de plomo _____ 62

El objetivo principal consistió en determinar el efecto que tiene la presencia de un catalizador de Estaño o Plomo sobre la velocidad de reacción de la producción de una resina alquidial preparada a partir del anhídrido ftálico y el monoglicérido (obteniendo este último a partir de la reacción del trimetilol etano y el aceite de resino en una relación molar 2:1, respectivamente).

Las reacciones de policondensación de resinas alquidales a partir de anhídridos, han sido estudiadas ampliamente porque son una manera de producir poliésteres usados en la industria de pinturas y plásticos. En general se involucran dos distintos pasos para la síntesis de resinas alquidales a través de un alcohol bifuncional como el monoglicérido (que es el producto de reacción del glicerol y aceites con ácidos grasos de tipo secante como el aceite de resino, lisina, soya, etc., en una relación molar de 2:1, respectivamente), y un anhídrido bifuncional como el anhídrido ftálico, por lo tanto, el primer paso es la formación de un intermediario de reacción como se representa en la Figura 2.1:

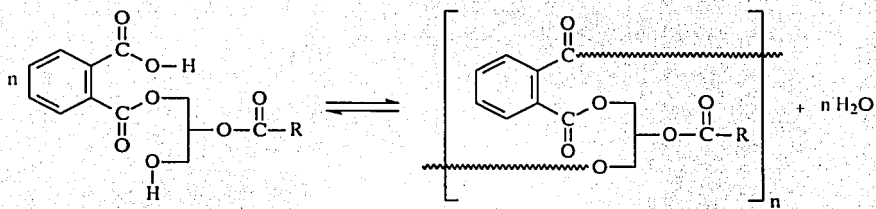
Figura 2.1. Formación del intermediario de reacción a través del monoglicérido y anhídrido ftálico



Donde R es el ácido graso que se ha introducido en el monoglicérido, para este caso particular son los ácidos grasos de aceite de resino deshidratado. El segundo paso es donde se lleva a cabo la esterificación de los grupos carboxílicos que se produjeron en el primer paso, al segundo paso se le conoce como la etapa lenta de la reacción o reversible por la presencia de un subproducto de reacción de bajo peso molecular (agua) con respecto a la resina alquidal formada, el cual puede

hidrolizar las uniones esteres que se han formado durante la policondensación, a continuación se presenta este segundo paso de reacción en la Figura 2.2:

Figura 2.2. Formación de la resina alquidial, etapa lenta de la reacción.



Los polímeros obtenidos (resinas alquidales de tipo secante), son ampliamente usados en la industria de pinturas, de exteriores e interiores de hogares, modificados con monómeros vinílicos pueden ser empleados en la industria de recubrimientos de fomituras metálicas y fibra de vidrio, las características que provee las insaturaciones de la resina alquidial de tipo secante, son entre otras el tiempo de secado y el curado de pinturas, ya sea por auto-oxidación, o por una energía extra (excitación infrarroja, ultravioleta, etc.).

3.1. Generalidades de las Resinas Alquidales.

Las propiedades de las resinas alquidales dependen de la extensión del ácido graso presente dentro de la cadena de poliéster, así como del grado de insaturación que tiene cada uno de ellos. Es importante clasificar a las resinas alquidales de acuerdo al tipo de ácido graso que ellas contienen, hay tres clasificaciones de resinas alquidales conocidas como secantes, semi-secantes y no secantes. Las resinas alquidales son convenientemente clasificadas por contenido de ácido graso (a veces provenientes de aceites), cuando la cantidad total peso de la resina alquidal es menor a 50 % son conocidas como cortas, de 50 a 70 % medianas y mayores a 70 % como largas.

Las características principales y las aplicaciones típicas de varios tipos de resinas alquidales son dadas a continuación.

Resinas de aceites secantes.

Resinas de aceite corto: solubles solo en solventes aromáticos (ejemplo tolueno y xileno); usualmente curadas (secadas) en temperaturas elevadas, dan una fuerte resistencia, y un intenso brillo, teniendo aplicaciones principales en juguetes.

Resinas de aceites medios: solubles en solventes alifáticos o en mezcla con aromáticos-alifáticos, que pueden ser forzados a secar en aire o en campanas, dan durabilidad, acabados brillosos. son

utilizadas como aislante de herramientas metálicas.

Resinas de aceites largos: solubles en solventes alifáticos, que tienen buenas características de aplicación secan rápidamente en aire, tienen una durabilidad razonable, películas brillantes, usadas como pinturas de exteriores e interiores de casas.

Resinas de aceites semi-secantes.

Resinas de aceites cortos, medio y largos: comparados con las resinas alquidales con aceites secantes equivalentes dan películas con resistencia a el amarillamiento, por lo tanto no son usadas para formar vehículos de pinturas con brillo blanco, y son utilizadas para los tonos almendras y amarillos.

Resinas de aceites no secantes.

Resinas de aceites cortos: solubles solo en solventes aromáticos, usadas principalmente en conjunción con amino resinas que proveen de adhesión y flexibilidad usadas en campanas de aspersión.

Resinas de aceites medios: solubles en solventes aromáticos, usadas principalmente como plastificadores para nitrato de celulosa y para acabados de estructuras metálicas.

3.2. Preparación de Resinas Alquidales.

Las resinas alquidales no pueden ser preparadas por el simple calentamiento de una mezcla de polioles, aceites y ácidos bifuncionales, porque la reacción preferencial de los polioles y ácidos bifuncionales da una mezcla heterogénea de un poliéster y el aceite la cual no tiene un valor como un recubrimiento de superficie. Hay dos principales métodos por los cuales las resinas alquidales son preparadas comercialmente, conocidos como el proceso de los ácidos grasos, y el proceso de alcoholisis (a menudo llamado proceso del monoglicérido).

a) Proceso de los ácidos grasos.

En este proceso los aceites son primeramente hidrolizados para dar una mezcla de glicerol y ácidos grasos libres, posteriormente los ácidos grasos son mezclados con polioles y ácidos poli funcionales en un rango de temperatura de 200 a 240 °C. Simultáneamente se lleva a cabo la condensación del poliol con el con el ácido poli-funcional y conjuntamente se lleva a cabo la injección de los ácidos grasos sobre la estructura del poliéster formado. El proceso puede ser conducido en dos formas. En el primer procedimiento el cual se conoce como fusión o método libre de solvente los reactivos son calentados en un reactor simple bajo una atmósfera inerte. En la última etapa del calentamiento el gas inerte es burbujeadado a presión sobre la resina alquidal para remover agua y materiales sin reaccionar. El segundo procedimiento, el cual se conoce método del solvente o solución, una pequeña cantidad de solvente (generalmente 5 %) usualmente p-xileno, es adicionado a los reactivos. La mezcla es calentada en un reactor equipado con trampa de

destilación. El solvente facilita la remoción del agua por una destilación azeotrópica, y comparado al método de fusión, permite un mejor control de la temperatura. Además, el solvente reduce la viscosidad de los reactivos, esto permite que sea más eficiente la agitación la cual contribuye a una mayor facilidad de remoción del agua y a una mayor velocidad de reacción. El solvente continuamente limpia el reactor donde la resina se ha depositado. Sin embargo pese a estas ventajas del método del solvente sobre el del método de fusión, el último es más empleado, porque requieren equipo más sencillo, es decir no requiere de la trampa de destilación azeotrópica.

b) Proceso de alcoholisis.

En este proceso los aceites son calentados con el poliol a una temperatura aproximada de 240 °C, en presencia de un catalizador básico (ejemplo hidróxido de calcio) de esta manera se lleva a cabo el proceso de alcoholisis. Típicamente el aceite es calentado con el glicerol usando un ratio molar de 1:2, y el producto principal es conocido como monoglicérido. Después que el monoglicérido es formado, el ácido bifuncional es adicionado y la mezcla es tratada como en el proceso de los ácidos grasos; ya sea como en el procedimiento de fusión o el del solvente. La acidolisis es una alternativa a la alcoholisis pero generalmente requiere de mayores temperaturas y por ello es evitada. Comparado a el proceso de los ácidos grasos, el proceso de alcoholisis da menos reproducibilidad en los resultados, pero es más barato de realizar por las ventajas que se tienen de operar con materias primas más baratas como lo puede ser los aceite vegetales, glicerol ácido ftálico, etc.

3.3. Importancia de las Resinas Alquidales en Formulaciones de Pinturas Base Solvente o Base Agua.

Además de la naturaleza de las materias primas, las propiedades de una pintura están gobernadas por la cantidad de cada ingrediente en la formulación. La mayoría de las formulaciones de pinturas son comúnmente expresadas en porcentaje en peso, considerando solo a los constituyentes básicos de una formulación para una pintura, pueden ser expresados como se presentan a continuación:

Tabla 3.3.1. Formulación general de una pintura base agua o solvente.

Componente	% en peso
Pigmentos (incluidos extendedores)	w % en peso
Sólidos	x % en peso
Solvente (s)	y % en peso
Secantes	z % en peso
Total	100

De esta manera, se puede observar la importancia que tiene una resina alquidial en la formación de una pintura, ya sea base solvente o base agua, puesto que son parte de la materia no volátil que queda adherida a la superficie que se planea recubrir, junto con los pigmentos y los secantes, de igual forma sirve como vehículo principal para la adhesión del color o pigmento.

A continuación se muestra un ejemplo típico para determinar la importancia de una resina alquidal, que es parte del contenido de sólidos y vehículo del color en una pintura de acabado brillante blanco.

Tabla 3.3.2. Formulación de una pintura base solvente.

Componente	Porcentaje en Peso
Dióxido de Titanio (Rutilo)	27
Resina Alquidal 70% de sólidos	60
Solvente (espíritus blancos)	10.8
Naftenato de Calcio	1.0
Naftenato de Cobalto	0.34
Naftenato de Plomo	0.86
Total	100

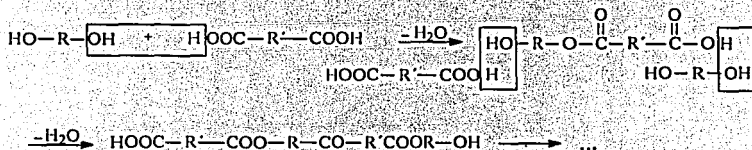
En tabla anterior el dióxido de titanio (rutilo), es el pigmento principal; la resina alquidal, es el medio continuo o vehículo de la pintura, como es una pintura base solvente, el número ácido de la resina alquidal es muy bajo y su viscosidad es muy alta; los espíritus blancos son la base de la pintura, por lo tanto, la pintura obtenida será base solvente, los cuales tienen una evaporación rápida pero con daño drástico al ambiente; los naftenatos de Calcio, Cobalto, y Plomo, son los agentes de secado o promotores de oxígeno molecular que sirven para la reticulación de la pintura sobre la superficie a la cual se va a adherir.

Como se observa la resina alquídica es muy importante en la formulación para una pintura base solvente, al igual que para una pintura base agua, dado que la composición de una pintura base agua requiere de la modificación de la resina alquídica con monómeros con carácter ácido o básico.

3.4. Cinética de las Policondensaciones.

Las resinas alquídicas, al ser un tipo especial de polímeros producidos o sintetizados por reacciones de condensación (las cuales incluyen a otros tipos de polímeros como lo son las poliamidas, poliuretanos, poliésteres, y policarbonatos.), se considera por lo tanto, que su cinética de reacción es igual a una cinética de policondensación puesto que presenta la cantidad de los grupos funcionales requeridos para este hecho. Una típica polimerización por condensación se lleva a cabo de la siguiente manera:

Figura 3.4.1: Producción de poliésteres (polímeros de condensación).



Siendo A lo que representa $\text{HO}-\text{R}-\text{OH}$ y B represente $\text{COOH}-\text{R}'-\text{COOH}$, por lo tanto, la ley de rapidez de la poli-condensación es una simple reacción de tercer orden, puesto que un grupo funcional ácido cataliza la reacción.

$$\frac{d[B]}{dt} = k[B][A] \quad (3.4.1)$$

Si $[B] = [A] = C$, donde C es la concentración en moles/litro, entonces:

$$-\frac{dc}{dt} = kC^2 \quad (3.4.2)$$

El resultado de integración de la ecuación anterior es:

$$2kt = \frac{1}{C} + \text{cte.} \quad (3.4.3)$$

Digamos que P sea la extensión de la reacción, o la probabilidad de que los grupos funcionales puedan reaccionar, que es, la fracción de los grupos funcionales de que reaccionen en un tiempo t , entonces:

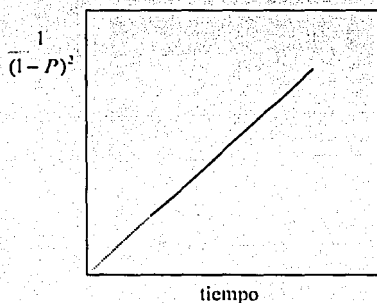
$$C = C_0 (1 - P) \quad (3.4.4)$$

Donde C es la concentración de monómeros en cualquier tiempo t y C_0 es la concentración. La cantidad $1 - P$ es la probabilidad de que los grupos funcionales no reaccionen. Sustituyendo C sobre la ecuación previa, obtenemos lo siguiente:

$$2C_0kt = \frac{1}{(1-P)^2} + \text{cte.} \quad (3.4.5)$$

El grado de polimerización DP (degree polymerization) para reacciones de condensación puede estar definido en términos de $1 - P$ por la ecuación $DP = 1/(1 - P)$. Si graficamos $1/(1 - P)^2$ contra el tiempo t , obtenemos una grafica lineal del siguiente tipo:

Figura 3.4.2. Avance de una reacción de segundo orden con respecto al tiempo.



La constante de reacción fue obtenida de la pendiente. La reacción de tercer orden puede ser reducida a una de segundo orden, si un catalizador de un ácido fuerte es adicionado a un sistema de reacción la ecuación de esta reacción sería de la siguiente manera:

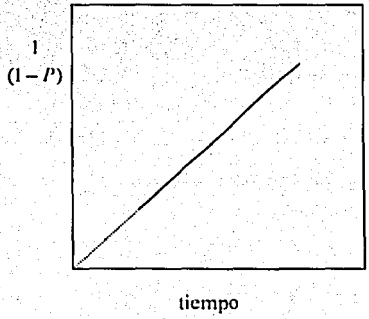
$$-\frac{dc}{dt} = kC^2 \quad (3.4.6)$$

y

$$C_0 k' t = \frac{1}{(1-P)} + \text{cte.} \quad (3.3.7)$$

Se obtendría una lineal recta de $1/(1-P)$ contra t

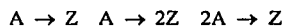
Figura 3.4.3. Avance de reacción de primer orden con respecto al tiempo.



3.5. Orden de Reacción (primer y segundo orden).

Reacciones de primer orden.

Una reacción que es de primer orden con respecto a un reactivo A y de orden cero con respecto a cualquier otro reactivo, puede corresponder a varias estequiometrias, tales como:



Un procedimiento que cubre todas las posibilidades es el siguiente. Suponga que en el comienzo de la reacción ($t = 0$), y sin producto presente, la concentración de A es a_0 y que en el tiempo t la cantidad de A que ha sido consumida por una cantidad de volumen x ; la concentración de A en un tiempo t es entonces $a_0 - x$ y la rapidez de consumación de A es $-d(a_0 - x)/dt = dx/dt$, de tal forma que lo podemos escribir de la siguiente manera:

$$\frac{dx}{dt} = k_A(a_0 - x) \quad (3.5.1)$$

Donde k_A es la constante de rapidez de primer orden que relaciona la consumación de A. Esta constante k_A , la cual relaciona la rapidez de la reacción con la cual A se transforma en un producto determinado Z.

Por separación de variables de x y t en la ecuación (3.5.1), obtenemos lo siguiente:

$$\frac{dx}{a_0 - x} = k_A dt \quad (3.5.2)$$

Al integración de la ecuación (3.5.2), obtenemos lo siguiente:

$$-\ln(a_0 - x) = k_A t - I \quad (3.5.3)$$

Donde I es la constante de integración. Esta constante puede ser evaluada usando las condiciones iniciales de que $x = 0$ cuando $t = 0$, razón por la cual decimos que:

$$-\ln a_0 = I \quad (3.5.4)$$

Si despejamos a la ecuación (3.5.4) en la ecuación (3.5.3) obtenemos el siguiente resultado:

$$\ln\left(\frac{a_0}{a_0 - x}\right) = k_A t \quad (3.5.5)$$

Esta ecuación puede escribirse también como

$$x = a_0(1 - e^{-k_A t}) \quad (3.5.6)$$

Y también como se presenta a continuación:

$$a_0 - x = a_0 e^{-k_A t} \quad (3.5.7)$$

En la ecuación (3.5.7) se demuestra que la concentración del reactivo, $a_0 - x$, decrece de manera exponencial con respecto a el tiempo, de un valor inicial de a_0 un valor final de cero.

La ecuación de primer orden puede ser probada y evaluada constantemente usando un procedimiento gráfico de la ecuación (3.5.5) graficamos a $\ln(a_0/(a_0 - x))$ contra t obtendremos una línea recta, si la reacción es de primer orden.

Reacciones de Segundo Orden.

Hay dos posibilidades de reacciones de segundo orden; la rapidez puede ser proporcional a la del producto de dos concentraciones iguales o del producto de dos diferentes.

La primera puede ocurrir cuando un simple reactivo se ve involucrado



Se encuentra también como reacción de segundo orden que tienen la siguiente estequiometría



Si la concentración inicial de A y B de la ecuación (3.5.9) son las mismas, en tales situaciones la rapidez puede ser expresada como

$$\frac{dx}{dt} = k_A(a_0 - x)^2 \quad (3.5.10)$$

donde x es la cantidad de A que a reaccionado en el tiempo t, y a_0 es la concentración inicial de A.

La separación de las variables nos lleva a

$$\frac{dx}{(a_0 - x)^2} = k_A dt \quad (3.5.11)$$

Si integramos la ecuación anterior

$$\frac{1}{(a_0 - x)} = k_A dt + I \quad (3.5.12)$$

Donde I es la constante de integración. Si las condiciones iniciales son $x = 0$ cuando $t = 0$, por lo tanto, obtenemos lo siguiente:

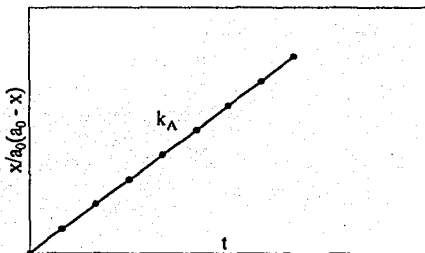
$$I = \frac{1}{a_0} \quad (3.5.13)$$

Por lo tanto, si despejamos a la ecuación (3.5.13) en la ecuación (3.5.12), nos queda de la siguiente manera:

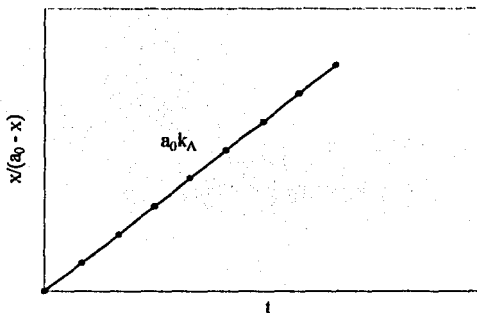
$$\frac{x}{a_0(a_0 - x)} = k_A t \quad (3.5.14)$$

La variación de x con respecto a t no es mas grande que la exponencial. Los métodos gráficos pueden ser empleadas para probar esta ecuación y obtener constantes de reacción k_A . Un procedimiento es graficar $x/a_0(a_0 - x)$ contra t (Figura 3.5.1). Si la ecuación obedece los puntos puede obtenerse una línea recta la cual pasa por el origen y cuya pendiente es k_A . De la misma manera podemos graficar a $x/(a_0 - x)$, contra t (Figura 3.5.2), y cuya pendiente sea $a_0 k_A$

Figura 3.5.1. Gráfica de primer orden.



Gráfica 3.5.2. Gráfica de segundo orden.



Si la rapidez es proporcional al producto de la concentración de dos diferentes reactivos, y estas concentraciones no son inicialmente las mismas, la integración procede de diferente forma. Suponga que la estequiometría corresponde a $A + B \rightarrow Z$ y que las concentraciones iniciales son a_0 y b_0 y que en un tiempo t a avanzado x cantidad en ambas, por lo tanto la ecuación queda de la siguiente manera:

$$\frac{dx}{dt} = k_A(a_0 - x)(b_0 - x) \quad (3.5.15)$$

Separando los términos de la ecuación (3.5.15) e integrándolos, nos queda de la siguiente manera:

$$\int \frac{dx}{(a_0 - x)(b_0 - x)} = k_A \int dt \quad (3.5.16)$$

$$\int \left\{ \frac{A}{(a_0 - x)} + \frac{B}{(b_0 - x)} \right\} dx = k_A \int dt \quad (3.5.17)$$

Si llevamos a cabo una integración por partes del lado izquierdo de la ecuación (3.5.17) obtenemos lo siguiente:

$$\frac{1}{(a_0 - x)(b_0 - x)} = \frac{A}{(a_0 - x)} + \frac{B}{(b_0 - x)}$$

$$\frac{1}{(a_0 - x)(b_0 - x)} = \frac{A(b_0 - x) + B(a_0 - x)}{(a_0 - x)(b_0 - x)}$$

$$1 = [A(b_0 - x) + B(a_0 - x)]$$

$$1 = -(A + B)x + (b_0A + a_0B) \quad (3.5.18)$$

Por lo tanto, se crea el siguiente sistema de ecuaciones para resolver la igualdad anterior:

$$-A - B = 0 \quad (3.5.19)$$

$$b_0A + a_0B = -1 \quad (3.5.20)$$

Por lo tanto de la ecuación (3.5.19) se puede despejar A, si se lleva a cabo el resultado es el siguiente $A = -B$; despejando el valor para A y B en la ecuación (3.5.20) nos queda lo siguiente:

$A = \frac{1}{(b_0 - a_0)}$ y $B = \frac{1}{(a_0 - b_0)}$. Los cuales son valores de A y B que son despejados en la ecuación (3.5.15), quedando de la siguiente manera:

$$\int \left(\frac{1}{(b_0 - a_0)(a_0 - x)} + \frac{1}{(a_0 - b_0)(b_0 - x)} \right) dx = k_A \int dt \quad (3.5.21)$$

El resultado del lado izquierdo de la ecuación (3.5.21) es el siguiente:

$$\frac{-(a_0 - b_0) \ln(a_0 - x) + (a_0 - b_0) \ln(b_0 - x)}{-(a_0 - b_0)^2} \quad (3.5.22)$$

$$\frac{(a_0 - b_0) [-\ln(a_0 - x) + \ln(b_0 - x)]}{-(a_0 - b_0)^2} \quad (3.5.23)$$

Por lo tanto de acuerdo con la ecuación (3.5.23) el resultado de la ecuación (3.5.21) es el siguiente:

$$\frac{1}{(a_0 - b_0)} \left[\ln \left(\frac{a_0 - x}{b_0 - x} \right) \right] = k_A t + I \quad (3.5.24)$$

Si evaluamos la ecuación (3.5.24) en las condiciones iniciales, es decir a $t = 0$ y $x = 0$, obtenemos el valor de I:

$$I = \frac{1}{(a_0 - b_0)} \left[\ln \left(\frac{a_0}{b_0} \right) \right] \quad (3.5.25)$$

Por lo tanto, el resultado de la ecuación (3.5.16) con los valores de las condiciones iniciales, es decir cuando $t = 0$ y $x = 0$, obtenemos lo siguiente:

$$k_{\lambda} t = \frac{1}{a_0 - b_0} \ln \left[\frac{b_0(a_0 - x)}{a_0(b_0 - x)} \right] \quad (3.5.26)$$

4.1. Síntesis de la Resina Alquidal.

Como se ha mencionado en párrafos anteriores, la síntesis de la resina alquidal se llevó a cabo haciendo reaccionar el monoglicérido y el anhídrido ftálico; en un reactor que se opero por lotes; con una trampa de destilación para eliminar continuamente el agua producida durante la reacción a una temperatura de 180 °C; y en ausencia o presencia de catalizador a base de Estaño o Plomo.

A continuación se presenta una lista de reactivos, material y equipo necesario para la producción de resinas alquidales.

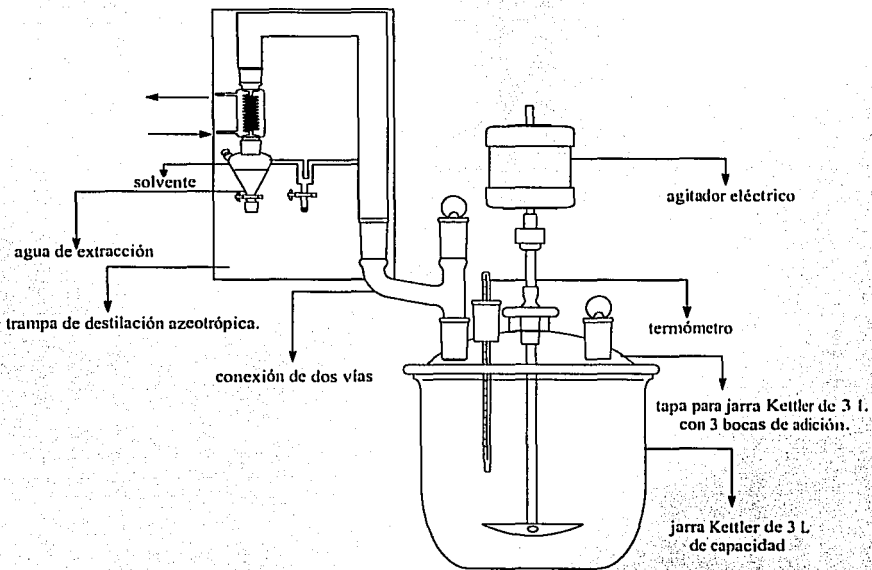
- ❖ 2500 g de Monoglicérido.
- ❖ 800 g de Anhídrido ftálico.
- ❖ 3 g de Sal de Estaño.
- ❖ 3 g de sal de Plomo.
- ❖ 2000 g de Butyl Cellosolve.
- ❖ 1 Reactor de capacidad de tres litros.
- ❖ 1 Mantilla para reactor de capacidad de tres litros.
- ❖ 1 Soporte para reactor de tres litros.
- ❖ 1 Tapa de jarra Kettler de tres litros.
- ❖ 1 Trampa de destilación.
- ❖ 1 Reóstato.

-
- ❖ 1 Agitador eléctrico o neumático.
 - ❖ 1 Termómetro de escala 2 a 300 °C.
 - ❖ 1 Conexión de dos vías.
 - ❖ 2 Tampón con junta 24/40.
 - ❖ 1 Sello para una jarra Kettler de 3 L.
 - ❖ Tapón para la boca central de la tapa Kettler con sello metálico.

Cuando el reactor estuvo cargado con anhídrido ftálico y monoglicérido, y se verificó que la trampa de destilación tuviese el nivel adecuado de solvente, se procedió a aumentar la temperatura hasta 180 °C, para que recirculase el solvente, ayudando así a extraer el agua que se produce en la reacción de esterificación. El nivel del solvente-agua dentro del tanque de separación siempre se mantuvo constante, mediante la válvula de paro que tiene el tanque de separación.

En la Figura 5.1.1, se presenta un esquema del sistema de reacción utilizado, así como una lista de las partes principales del mismo. Se utilizó un reactor con capacidad de tres litros, equipado con una trampa de destilación para manejar una mezcla de solvente (*p*-xileno) agua, que permite el desarrollo preferencial de la reacción de esterificación, al eliminar el agua producida a través de la destilación azeotrópica solvente-agua. La temperatura de reacción se alcanzó con una mantilla para jarra Kettler de tres litros y el control de la misma se realizó con un reóstato eléctrico, la agitación de la resina alquídica se llevó a cabo con un agitador eléctrico (también puede hacerse con agitador neumático), para una mayor exactitud en la síntesis de la resina alquídica es necesario la utilización

Figura 4.1.1. Montaje experimental para la síntesis de resinas alquidales a partir de anhídrido ftálico y monoglicérido.



de un tacómetro para determinar la agitación como constante y observar algunas propiedades reológicas para la resina alquidal, lo cual no ha sido desarrollado por un servidor; la toma de muestra se puede realizar en dos distintas formas, la primera es introducir un tubo buzo con un diámetro de 0.5 cm al sitio de reacción y haciendo presión o saturando el sitio de reacción con nitrógeno y de esta forma obtener la muestra deseada, aproximadamente 5 g de resina alquidal; la segunda de ellas es introducir un tubo buzo con un diámetro de 0.5 cm al sitio de reacción, el cual es entrampado a un matraz que ha sido conectado a una toma de vacío.

La seguridad para la toma de muestra es muy necesaria e importante por lo cual se requiere que se tenga precauciones y material de seguridad adecuado como son goggles, mascara con filtros para vapores orgánicos autorizados por la NIOSH, guantes de piel o de asbesto y bata de algodón o un traje de fibra especial retardante al calor (Nomex).

La operación del reactor fue por lotes, es decir, que el monoglicérido y el anhídrido ftálico, se encontraban dentro del reactor; y el solvente fue adicionada en el tanque de separación por a un nivel conocido de solvente-agua, el cual fue marcado en le tanque de separación de inicio, al tener las condiciones de operación del reactor este fue calentado hasta 180 °C, al momento que alcanzó la temperatura se dio inicio a la agitación del reactor, el motivo es evidente (al anhídrido ftálico es un sólido que funde en un intervalo de temperatura de 131-134 °C); a través del reóstato se mantuvo la mezcla de reacción a esta temperatura, durante un período aproximado de tres horas y media, se tomaron muestras en diferentes tiempos, siendo la primera de ellos aquella cuando el sistema alcanzó los 180 °C, la cual se considera como la condición inicial (tiempo $t = 0$), para el estudio cinético de la producción de resinas alquidales.

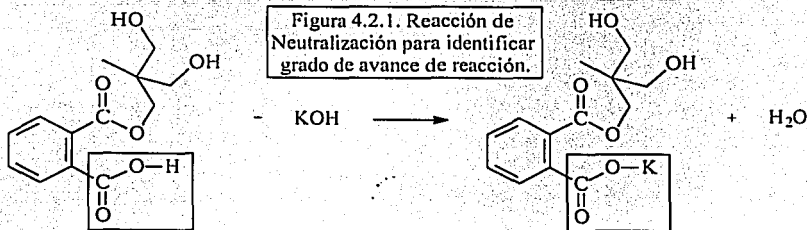
En todos los casos las cantidades de monoglicérido, anhídrido ftálico, solvente de recirculación (*p*-xileno) fueron 1 mol/L, 1 mol/L, 50 mL, respectivamente; cuando se utilizó un catalizador a base de estaño o plomo se adicionaron 0.05 g del mismo.

4.2. Avance de Reacción.

Para determinar el avance de la reacción de la producción de una resina alquidal se utilizó la acidez que exhiben estas resinas, la cual se conoce como número ácido (NA), la determinación del número ácido se basa en hacer reaccionar con una solución valorada de KOH, utilizando como indicador una solución alcohólica de fenolftaleína al 1 % en peso, las reacciones que ocurren son las siguientes:



La cual más propiamente es una valoración de la acidez en la parte no volátil de la resina alquidal, la siguiente reacción identifica en el cuadro a la especie química que es motivo de interés para el seguimiento en la producción de la resina alquidal:



por lo tanto el número ácido (C) se calcula de la siguiente manera:

$$C = \frac{VK}{SN} \times 100\%$$

(4.2.2.)

Donde; V es el volumen de la solución alcohólica de KOH requerido para la neutralización de la resina alquidal, sus unidades están dadas en mL; K es un factor de conversión que a primera vista parece confuso, si embargo, es la normalidad de la solución alcohólica de KOH (generalmente 0.1 N), con la cual, por convención se relaciona que neutraliza un gramo de la resina alquidal de ahí que sus unidades que están dadas en g/mL; S es la muestra de la resina alquidal, que ha sido tomada del reactor, sus unidades están dadas en g; N es el contenido en porcentaje de la resina alquidal que es parcialmente adelgazada por el solvente de corte, el cual varía para el uso final, como ejemplo, para una resina base solvente se emplean los espíritus minerales; mientras que si la resina es preparada para ser base agua deberá utilizar un solvente con cierta polaridad que le permita tener una solubilidad parcial con el agua, han demostrado su eficacia para tales efectos solventes como el 2-butoxietanol (butyl cellosolve®); el 100 % significa la suma del porcentaje de la resina alquidal y el porcentaje del solvente de corte.

4.3. Preparación de soluciones y Mezclas de Solventes para la Determinación del Número Ácido.

El procedimiento que se siguió para determinar el número ácido de una resina alquidal, y los materiales utilizados para ello se presentan a continuación:

Solución indicadora de fenolftaleína (10 g/L), disolver 1 g de fenolftaleína en 100 mL de etanol.
Solución alcohólica de Hidróxido de Potasio (1 mL = 5.6 mg KOH), disolver 5.6 gramos de Hidróxido de Potasio(KOH), en 1 L de Metanol.

Mezcla de solvente neutro, mezcla en partes iguales de volúmenes de etanol grado técnico y tolueno grado técnico. Neutralizando la mezcla utilizando una solución de Hidróxido de Potasio 0.1 N y un indicador de fenolftaleína hasta que el rosa perdure por tiempo de un minuto.

4.4. Procedimiento de caracterización.

1. Pesar o transferir a un matraz Erlenmeyer de 250 mL la masa de la resina alquidal, S, la cual para un reactor piloto de 3 L basta con tan solo 5 mL.
2. Adicionar 100 mL de solvente neutro. Hasta que toda la materia este disuelta, teniendo en cuenta las precauciones de dichos solventes. Enfriando a temperatura ambiente antes de ser titulada. Adicionar 3 gotas de una solución indicadora de fenolftaleína, y titular con una solución 0.1 N de KOH, hasta el punto final el cual obtenido en la tonalidad rosa de la fenolftaleína.
3. Repetir con una segunda muestra de resina alquidal (S), para certificar resultado o para obtener un valor promedio.

4.5. Cinética de Reacción.

Como su nombre lo indica es el estudio cinético de una reacción química que implica determinar cuales son los parámetros controlan la velocidad (rapidez) con la cual se desarrolla la reacción química de interés.

Brevemente se puede mencionar que existen dos enfoques para llevar a cabo este tipo de estudio, el teórico (termodinámico, estadística, cuántico, etc.) basado en el principios básicos, que permite describir sistemas muy sencillos; y el empírico, que consiste en la interpretación de datos experimentales, que se aplica a sistemas complejos. Debido a que la producción una resina alquidal a partir de anhídrido ftálico y monoglicérido, es un sistema bastante complejo, el estudio cinético que se hizo de esta reacción fue enteramente empírico, utilizando para ello los datos obtenidos en el laboratorio, en condiciones antes descritas.

Por definición, la cinética de una reacción química esta representada por lo que se conoce como *velocidad de reacción*, expresada esta en términos de variables medibles y parámetros que se pueden determinar a partir de datos experimentales.

Dependiendo de la complejidad del sistema y de la cantidad de información disponible para describir el desarrollo de la reacción de interés, las expresiones de velocidad de reacción pueden ser simples (ley de potencias) o complejas. Es práctica común que para describir datos experimentales la primera opción debe ser, como ocurre en todos los procesos científicos, se

recomienda que el análisis de la información cinética se haga primeramente a través de los modelos más sencillos, para después en la medida en que se va conociendo más el sistema y logra reproducir con mayor precisión en su descripción, se haga uso de modelos cinéticos más complejos. Por lo tanto, por tratarse este de un primer estudio cinético de la producción de, prácticamente irreversible de resinas alquidales a partir de monoglicérido y anhídrido ftálico, el modelo cinético que se prefirió fue no de la ley de potencias del tipo

$$r = \frac{dC}{dt} = kC^n \quad (4.5.1)$$

En la cual C es la concentración del reactivo de interés (limitante, que se determina experimentalmente), t es el tiempo de reacción, k es el coeficiente de la velocidad de reacción.

Debido a que los datos experimentales fueron obtenidos en condiciones isotérmicas (180 °C), los parámetros cinéticos, es decir que se obtienen a partir de los datos experimentales, son: k y n . Para hacer esto se puede utilizar *el método integral* como *el método diferencial*.

El método integral, consiste en superponer el orden de reacción n , resolviendo la ecuación diferencial resultante, sustituyendo los valores (C , t) en la ecuación (4.5.1) y comprobar que permanece constante cuando esto último se cumpla, se habrán encontrado los valores de los parámetros cinéticos n y k que describen la dependencia de C con respecto a t , es decir la expresión de la velocidad de la reacción.

Por otro lado el valor, el método diferencial, consiste en calcular el valor de r utilizando los datos de (C, t) aprovechando la dependencia de r de la ecuación (4.5.2),

$$r = kC^n \quad (4.5.2)$$

posteriormente, expresan la ecuación de velocidad de reacción en forma logarítmica

$$\ln r = \ln k + n \ln C \quad (4.5.3)$$

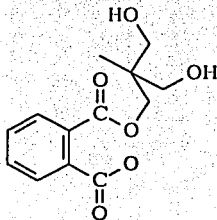
La ecuación (4.5.3) que es una ecuación de la forma ecuación de la recta:

$$y = b + Mx \quad (4.5.4)$$

Y finalmente graficar $\ln r$ con el $\ln C$, donde los valores de k y n estarán dados por la intersección de la ordenada al origen ($b = \ln k$) y por la pendiente de la recta ($M = n$). Finalmente, es necesario enfatizar que cuando más complejo es un sistema, la expresión de velocidad de reacción obtenida empíricamente es válida solamente en el rango de las condiciones bajo las cuales se obtuvieron los datos que le dieron origen.

Para el caso en cuestión, C es la concentración del número ácido y t es el tiempo que transcurrió después de que el sistema alcanzó la temperatura de 180°C , ya como se mencionó anteriormente, el primer dato (tiempo cero) se tomo al llegar a 180°C .

Figura 4.5.1. Especie reactiva, que es determinada por la técnica del número ácido para seguir el avance de reacción de las resinas alquidales.



5.1. Cinética de la resina alquidal no-catalizada.

Caracterización por número ácido. La determinación del número ácido se lleva a cabo a través de la valoración de los grupos funcionales ácidos que están presentes en la parte no volátil de la resina alquidal, de acuerdo con la ecuación (4.2.2).

$$C = \frac{VK}{SN} \times 100\% \quad (4.2.2)$$

Donde; V es el volumen de la solución alcohólica de KOH requerido para la neutralización de la resina alquidal, sus unidades son mL; K es un factor de conversión que corresponde a la normalidad de la solución alcohólica de KOH (generalmente 0.1 N), sus unidades son g/mL; S es la cantidad de muestra de resina alquidal, que ha sido tomada del reactor, sus son g; N es el porcentaje de la resina alquidal diluida con el solvente de corte, el cual varía en función del tipo de resina; por ejemplo, para una resina base solvente se emplean solventes altamente volátiles (como éter de petróleo o ciclos aromáticos, etc.); mientras que si la resina es preparada para ser base agua deberá utilizar un solvente con cierta polaridad que le permita tener una solubilidad parcial con el agua, han demostrado su eficacia para tales efectos solventes como el 2-butoxietanol (butyl cellosolve®); el 100 % lo constituye la suma de los porcentajes de la resina alquidal y del solvente de corte.

El valor deseado del número ácido para una resina alquidal es función de los usos que tendrá; en el

ramo de pinturas base solvente se busca un número ácido es de 2 a 5; mientras que en pinturas base agua dicho parámetro debe ser de 25 a 50, esto se debe principalmente a la hidrofiliadad que debe presentar el esqueleto de una resina alquidial; para que sea posible su disociación en agua, que es la contribución de la funcionalidad ácida.

Los siguientes datos fueron los que se obtuvieron experimentalmente para la resina alquidial sin el uso de complejos metálicos:

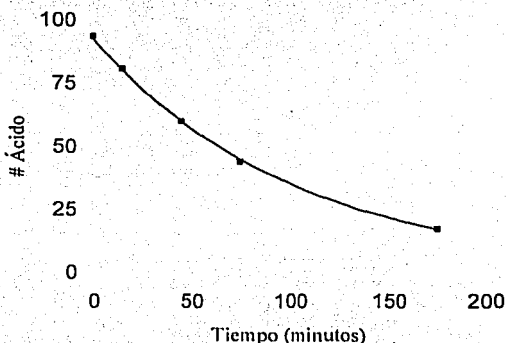
Tabla 5.1.1. Resultados experimentales de la determinación del número ácido de una resina alquidial no catalizada.

# Muestra	S (g)	K (g/mL)	N (%)	V (mL)	t (min.)	T (°C)	C
1 RANC	5	5.61	60	50	0	180	93.5
2 RANC	5	5.61	60	43	15	180	80.41
3 RANC	5	5.61	60	32	45	180	59.84
4 RANC	5	5.61	60	23.5	75	180	43.945
5 RANC	5	5.61	60	9.2	175	180	17.204

Donde, RANC es la resina alquidial no catalizada, S es la cantidad de muestra en gramos; K es el factor de corrección de la resina alquidial; N es el porcentaje de la resina alquidial (contenido de sólidos) diluida con butyl cellosolve®; V es el volumen requerido para la neutralización de la

acidez de la resina alquidial; t es el tiempo que ha transcurrido a partir de que el reactor alcanza la temperatura de 180 °C; C es el número ácido obtenido del cálculo de la ecuación (4.2.2), T es la temperatura de reacción en °C. en la figura 5.1.1 se presentan los resultados del análisis de muestras de resina alquidial no catalizada tomadas a diferentes tiempos de reacción (t) y caracterizadas en términos de su número ácido (# ácido).

Figura 5.1.1. Resultados experimentales del número ácido (# ácido) de muestras de resina alquidial no catalizada tomadas a diferentes tiempos de reacción (t).



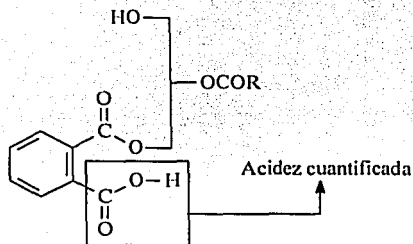
Como se observa en la figura 5.1.1. en el rango de condiciones investigadas, el número ácido de la resina alquidial no catalizada disminuye monótonamente conforme se incrementa el tiempo de reacción tomadas a diferentes tiempos de reacción (t). Esta información es valiosa, ya que no solamente puede ser utilizada para saber en que momento se ha llegado al valor de # ácido deseado,

sino también con que rapidez esto ocurre. Es por esto último que se procura tener modelos cinéticos de velocidad de reacción, los cuales quedan expresados al menos en términos de la constante de velocidad y el orden de reacción. El número ácido de la resina alquidal que fue preparada a partir de anhídrido ftálico y monoglicérido fue de 17.204, y se obtuvo a los 175 minutos después del tiempo cero de reacción.

5.2. Determinación del modelo cinético de la resina alquidal no catalizada.

A partir del monoglicérido (A) y el anhídrido ftálico (B), obtenemos el monómero (C) el cual es el precursor para la síntesis de las resinas alquidales, la desaparición del monómero precursor es cuantificada por la técnica del número ácido, la cual nos muestra la acidez presente en la producción de una resina alquidal, como se puede observar a continuación:

Figura 5.2.1. Caracterización de la parte no volátil de una resina alquidal por medio de la acidez que esta presenta.



De tal forma, que la representación de la reacción nos queda como se presenta a continuación:



Si se lleva a cabo la reacción de esterificación del monómero precursor, sin la extracción del agua que es un reactivo que limita la producción de las resinas alquidales, ya que el agua hidroliza los enlaces éster que conforman a este tipo de resinas, la reacción esperada sería una reacción reversible, como se presenta a continuación:



Donde C es el monómero precursor de la producción de resinas alquidales, D es la resina alquidal y E es el agua (subproducto de reacción de bajo peso molecular). Por lo tanto, es necesario evitar que la reacción de producción de una resina alquidal se vuelva reversible y la única manera de lograrlo es extrayendo el subproducto de reacción (agua producida), el cual es el reactivo limitante de la reacción. En tal caso la ecuación (5.2.2), al eliminar el agua nos queda de la siguiente manera:



La cual es una reacción irreversible, que depende únicamente de la velocidad de desaparición del monómero precursor (C). por lo tanto, la constante de reacción para la producción de la resina alquidal no catalizada, esta dada de la siguiente forma:

$$k_2 = \frac{D}{[C]^n} \quad (5.2.4)$$

El despeje de la ecuación anterior, lo cual nos implica la velocidad de desaparición del monómero precursor (C) esta dada de la siguiente manera:

$$-\frac{d[C]}{dt} = D = k_2 [C]^n \quad (5.2.5)$$

En ecuación (5.2.5), podemos identificar el orden y la constante de reacción de una resina alquidial que no ha sido catalizada, de tal forma que al integrar la ecuación (5.2.5) y considerando al monómero precursor (C), el cual tiene un sitio activo para la valoración del número ácido (como se indica en la figura (5.2.1)), nos queda como un orden de reacción de uno, por lo tanto, al integrar obtenemos lo siguiente:

$$-\frac{d[C]}{dt} = k_2 [C]$$

$$-\frac{d[C]}{[C]} = k_2 dt$$

$$-\int \frac{d[C]}{[C]} = k_2 \int dt$$

$$\ln[C] = k_2 t + I$$

$$k_2 = \frac{1}{t} \ln C \quad (5.2.6)$$

De acuerdo a lo anterior, y comparado con la literatura la cinética de la reacción aparenta ser de primer orden, lo cual se tratara de comprobar de la siguiente forma. Mediante el método diferencial el cual fue sugerido por Van't Hoff, en 1884, el procedimiento implica determinar las velocidades de reacción por medio de las pendientes de las curvas de concentración en función del tiempo. Donde la concentración del intermediario varia en función del tiempo, y la reacción debe de tener un orden n con respecto al intermediario de reacción, por lo tanto se detalla a continuación

$$v = -\frac{[C]}{dt} = kC^n \quad (5.2.7)$$

Si sacamos un logaritmo natural a la ecuación (5.2.7) tendremos la siguiente ecuación:

$$\ln v = \ln kC^n$$

$$\ln v = \ln k + \ln C^n$$

$$\ln v = n \ln C + \ln k \quad (5.2.8)$$

De la última ecuación, es posible determinar el orden y la constante de reacción, por el método de Van't Hoff., por lo tanto, con los valores obtenidos experimentalmente fueron realizadas las determinaciones de las pendientes de la concentración del intermediario de reacción (C) en función del tiempo, se determinaron en los tiempos medios de cada uno de los puntos donde se realizo la medición del número ácido. La siguiente tabla son los valores calculados para la resina alquidial

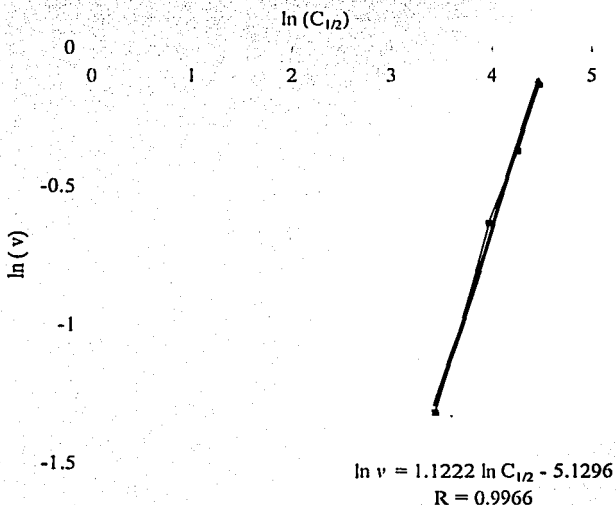
sintetizada sin la adición de un catalizador.

Tabla 5.2.1. Representación lineal de la velocidad de reacción a sus valores medios de cada una de las pendientes, para una resina alquidal preparada a partir de anhídrido ftálico y monoglicérido.

$C_{1/2}$	$v = -dC/dt$	$\ln C_{1/2}$	$\ln v$
86.955	0.8727	4.4653907	-0.136202
70.125	0.6857	4.2502794	-0.377364
51.895	0.5297	3.9492224	-0.635507
30.575	0.2675	3.4201827	-1.318636

Donde $C_{1/2}$ es el punto intermedio entre dos valoraciones de número ácido, v es la velocidad de la reacción. En la siguiente página se observa la representación gráfica de $\ln v = f(\ln C)$.

Figura 5.2.2. Representación lineal de $\ln v = f(\ln [C])$, para la resina alquidal que ha sido preparada a partir de anhídrido ftálico y monoglicérido.



Podemos observar de la representación lineal de la figura anterior que el orden de reacción para la resina alquidal sintetizada sin uso de catalizador es de 1.1222, y la constante de reacción esta determinada de la siguiente forma:

$\ln k = -5.1296$, por lo tanto, $k = 5.9189 \times 10^{-3} \text{ min.}^{-1}$. Para comprobar lo anterior es necesario comparar los datos experimentales con los datos que hemos obtenido del orden y la constante de

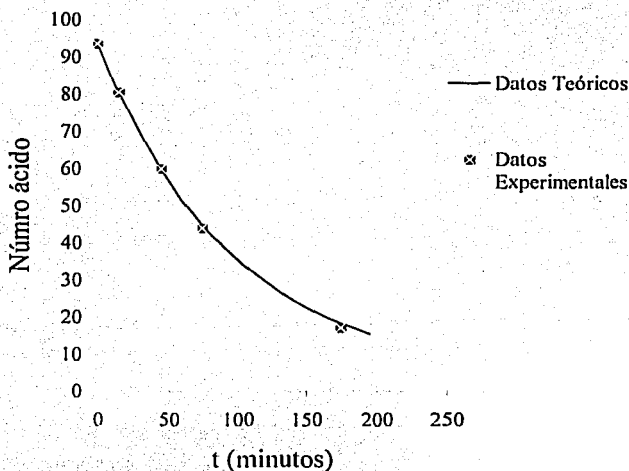
reacción, los cuales deben ajustarse a los datos experimentales.

Tabla 5.2.2. Relación de ajuste entre los valores obtenidos experimentalmente y los que ajustan a la expresión de velocidad obtenida para una resina alquídica preparada a partir de anhídrido ftálico y monoglicérido.

Tiempo (minutos)	Número ácido (Teórico)	Tiempo (minutos)	Número ácido (Experimental)
0	93.5	0	93.5
15	80.22	15	80.41
30	69.03	45	59.84
45	59.55	75	43.945
60	51.51	175	17.204
75	44.67		
90	38.84		
105	33.84		
120	29.56		
135	25.87		
150	22.69		
165	19.95		
180	17.57		

Los datos teóricos, obtenidos a partir del orden y la constante de reacción ajustan de tal forma con los puntos experimentales que la siguiente curva nos presenta el comportamiento si la reacción es llevada a cabo a un tiempo superior al de síntesis.

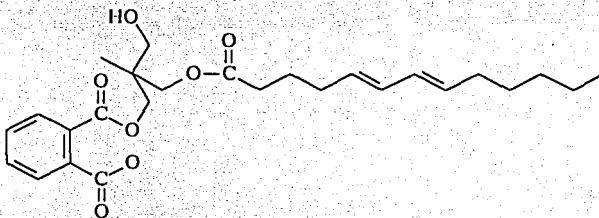
Figura 5.2.3. Representaciones de valores para la síntesis de resinas alquidales que no ha sido catalizada.



De acuerdo a los resultados obtenidos para la resina alquidal sintetizada a partir de monoglicérido y anhídrido ftálico, el orden de reacción está cercano a uno, esto obedece a los datos reportados en la literatura (Flory, Principles of Polymer Chemistry, 1953; Paul, Surface Coatings, 1996), que han descrito a las resinas alquidales como polímeros de condensación, dado que la literatura citada

siempre hace mención a las resinas alquidales que son preparadas a partir de reactivos bifuncionales de inicio (es decir, un ácido bifuncional como el ácido ftálico y un alcohol bifuncional como el glicol); para los cuales el desarrollo que empleo Flory fue el de una catálisis ácida en la cual un grupo funcional ácido funciona como activador de la reacción de policondensación. La cinética que emplea Flory en reactivos bifuncionales (dioles y diácidos), puede operar de la misma manera para el monómero precursor de la síntesis de resinas alquidales, el cual se produce a partir de una mol monoglicérido y una mol de anhídrido ftálico como se ha observado a través de esta tesis.

Figura 5.2.4. Monómero precursor de la síntesis de resinas alquidales, producido a través del anhídrido ftálico y monoglicérido.



El intermediario de reacción presenta una bifuncionalidad, una en una forma ácida y otra en una forma básica si ambas concentraciones de la funcionalidad ácida y básica son iguales, y considerando que un grupo funcional ácido cataliza la reacción en esta etapa lenta entonces la cinética de reacción es de orden uno, como se aproximó a el resultado experimental.

Por otra parte es importante obtener una cinética de reacción de este tipo de resinas alquidales para poder predecir el comportamiento que ellas lleven durante su etapa de síntesis, y de esta forma evitar ciertos efectos no deseados para este tipo de materiales como son la gelación, el amarillamiento y viscosidades no deseadas, entre otras.

5.3. Determinación del orden y la constante de reacción de la resina alquidal que ha sido catalizada a través de un complejo de plomo o estaño.

Los siguientes datos son los resultados experimentales de las determinaciones de número ácido en distintos intervalos de tiempo para la resina alquidal sintetizada a partir de monoglicérido y anhídrido ftálico en presencia de un catalizador a base de estaño.

Tabla 5.3.1. Lista de resultados experimentales durante la determinación del número ácido de una resina alquidal, que ha sido catalizada con un complejo de estaño.

# Muestra	S (g)	K (g/mL)	N (%)	V (mL)	t (min.)	T (°C)	C
1RACE	5	5.61	60	45	0	180	84.15
2RACE	5	5.61	60	34	15	180	63.58
3RACE	5	5.61	60	24.2	45	180	45.25
4RACE	5	5.61	60	18.3	75	180	34.22
5RACE	5.1	5.61	60	14.6	105	180	26.77
6RACE	5	5.61	60	12.5	135	180	23.38

Donde, RACE es la resina alquidal catalizada con estaño, S es la cantidad de muestra en gramos; K es el factor de corrección de la resina alquidal; N es el porcentaje de la resina alquidal (contenido de sólidos), que ha sido adelgazada con butyl cellosolve®; V es el volumen requerido para la neutralización de la acidez de la resina alquidal; t es el tiempo que ha transcurrido a partir de que el

reactor alcanza la temperatura de 180 °C; C es número ácido obtenido del cálculo de la ecuación (4.2.2), T es la temperatura de reacción en °C.

Los siguientes son los resultados experimentales de las determinaciones de número ácido en distintos intervalos de tiempo para la resina alquidial sintetizada a partir de monoglicérido, anhídrido ftálico y complejo de Plomo.

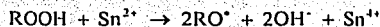
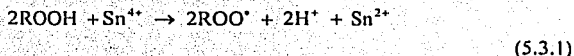
Tabla 5.3.2. Lista de resultados experimentales durante la determinación del número ácido de una resina alquidial, que ha sido catalizada con un complejo de plomo.

# Muestra	S (g)	K (g/mL)	N (%)	V (mL)	t (min.)	T (°C)	C
1RACP	5	5.61	60	48	0	180	89.76
2RACP	5	5.61	60	36.3	15	180	67.88
3RACP	5	5.61	58	28.3	45	180	54.75
4RACP	5	5.61	60	21.6	75	180	40.39
5RACP	5	5.61	60	17.9	105	180	33.47
6RACP	5	5.61	60	14.7	135	180	27.49

Donde, RACP es la resina alquidial catalizada con plomo, S es la cantidad de muestra en gramos; K es el factor de corrección de la resina alquidial; N es el porcentaje de la resina alquidial (contenido de sólidos), que ha sido adelgazada con butyl cellosolve®; V es el volumen requerido para la neutralización de la acidez de la resina alquidial; t es el tiempo que ha transcurrido a partir de que el

reactor alcanza la temperatura de 180 °C; C es número ácido obtenido del cálculo de la ecuación (4.2.2), T es la temperatura de reacción en °C.

Se ha reportado (Paul, Surface Coatings Science and Technology, 1996) que aceites altamente purificados en presencia de trazas de metales, tales como Sn y Pb, reaccionan de la siguiente manera:



Para el plomo ocurre algo similar, la síntesis de resinas alquidales catalizadas con complejos de estaño (o plomo) pudieran representarse mediante el siguiente esquema de reacción:



Considerando que el proceso global está controlado por la reacción (5.3.3), que es la etapa lenta o controlante, y que la reacción (5.3.2) está en un equilibrio dinámico, se tiene:

$$\frac{d\text{F}}{dt} = k_2 [\text{C}^{\cdot}]^2 \quad (5.3.4)$$

$$\frac{dC^*}{dt} = k_1 [C]^2 [R^*] - k_2 [C^*]^2 \quad (5.3.5)$$

Al estar en equilibrio dinámico la reacción (5.3.3), se tiene:

$$\begin{aligned} \frac{dC^*}{dt} &= 0 \\ \Rightarrow [C^*] &= \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{1/2} [C][R^*] \end{aligned} \quad (5.3.6)$$

sustituyendo (5.3.6) en (5.3.4) se tiene:

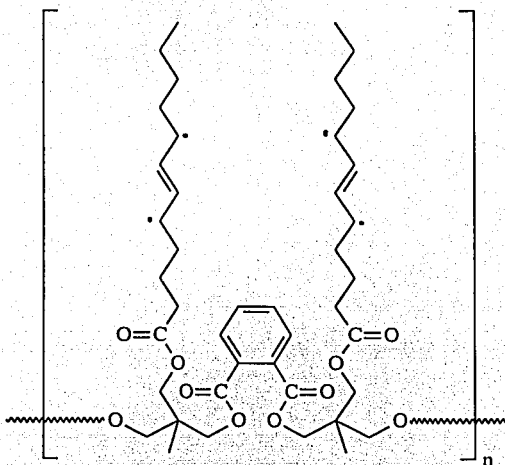
$$\frac{dF}{dt} = k_2 \left[\left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{1/2} [C][R^*] \right]^2 = k_1 [C]^2 [R^*]^2 \quad (5.3.7)$$

Dado que la concentración del radical, R^* , permanece constante, y agrupando todas las constantes en una sola, la ecuación (5.3.7) se puede escribir como una cinética de ley de potencias, irreversible y de segundo orden respecto de la concentración del producto de la reacción del anhídrido ftálico y el monoglicérido, el monómero precursor de la resina alquidal (C):

$$\frac{dF}{dt} = k' [C]^2 \quad (5.3.8)$$

donde $k' = k_i [R^\bullet]^2$

Figura 5.3.1. Posible estructura del monómero precursor de la síntesis de la resina alquidial radicalizado (C^\bullet).



La ecuación (5.3.8) ya está en función de lo que se ha medido experimentalmente en el laboratorio, que es la determinación del número ácido de la parte no volátil de la resina alquidial (C).

Este segundo orden puede estar representando el entrecruzamiento y la poli-condensación al mismo tiempo, de tal forma que el catalizador empleado sirve para aumentar la velocidad de reacción por

entrecruzamiento de las cadenas en los ácidos grasos insaturados en la resina alquídica.

Evidentemente, esta afirmación implica estudios complementarios para comprobarla.

Para obtener los valores de los parámetros cinéticos: k y n , correspondientes a esta expresión de velocidad de reacción se procedió de la siguiente manera:

Separando variables nos queda lo siguiente e integrando en el intervalo de C_0 a $C_0 - x$ y de t_0 a t :

$$- \int_{C_0}^{C_0-x} \frac{dC}{C^2} = k' \int_{t_0}^t dt \quad (5.3.9)$$

De forma mas general la ecuación (5.3.10) se representa como sigue:

$$- \int_{C_0}^{C_0-x} \frac{dC}{C^n} = k' \int_{t_0}^t dt \quad (5.3.10)$$

Donde n representa cualquier orden que tome la concentración de C . El resultado con las hipótesis planteadas correlaciona para una cinética de segundo orden para las resinas que fueron catalizadas a partir de monoglicérido, anhídrido ftálico y catalizador de plomo o estaño. El orden de reacción se llevo a cabo a través de la determinación experimental del método de diferenciación de la ecuación (5.3.8):

$$r = k' C^n \quad (5.3.11)$$

Sacando logaritmo a la ecuación (5.3.11) obtenemos lo siguiente:

$$\ln r = \ln (k' C^n) \quad (5.3.12)$$

$$\ln r = n \ln C + \ln k' \quad (5.3.13)$$

De la ecuación (5.3.13), si ajustan los datos experimentales a una línea recta podremos determinar el orden de reacción y la constante de reacción para la síntesis de resinas alquidales, las cuales fueron elaboradas a partir monoglicérido, anhídrido ftálico y el catalizador de estaño o plomo. En la tabla 5.3.3, se encuentran los valores obtenidos a partir de los datos experimentales, para determinar el orden de reacción y la constante de reacción, de la resina alquidal preparada a partir de monoglicérido, anhídrido ftálico y el catalizador de estaño. En la tabla 5.3.4, se encuentran los valores obtenidos a partir de los datos experimentales, para determinar el orden de reacción y la constante de reacción, de la resina alquidal preparada a partir de monoglicérido, anhídrido ftálico y el catalizador de plomo, ambas tablas podrán ser observadas en la siguiente página.

Tabla 5.3.3. Representación lineal de la velocidad de reacción a sus valores medios de cada una de las pendientes, para una resina alquidal que ha sido catalizada con un complejo de estaño.

$C_{1/2}$	$v = -d[C]/dt$	$\ln C$	$\ln v$
73.8650	1.3713	4.3022	0.3158
54.4150	0.6110	3.9966	-0.4927
39.7350	0.3677	3.6822	-1.0006
30.4950	0.2483	3.4176	-1.3930
25.0750	0.1130	3.2219	-2.1804

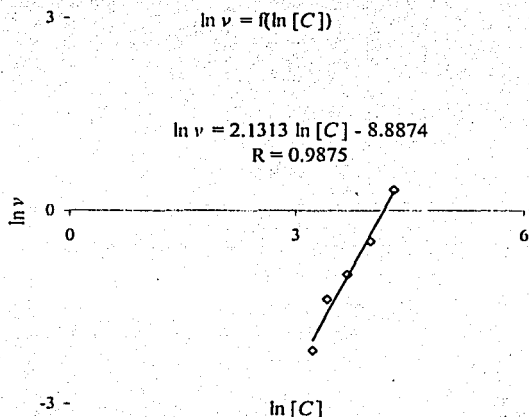
Siendo $C_{1/2}$ el valor medio de la concentración que existe en cada punto de la pendiente $-d[C]/dt$.

Tabla 5.3.4. Representación lineal de la velocidad de reacción a sus valores medios de cada una de las pendientes, para una resina alquidal que ha sido catalizada con un complejo de plomo.

$C_{1/2}$	$r = -d[C]/dt$	$\ln C$	$\ln r$
77.3250	1.2593	4.3480	0.2306
58.5100	0.6247	4.0692	-0.4705
44.7650	0.2917	3.8014	-1.2321
36.9300	0.2307	3.6090	-1.4668
30.4800	0.1993	3.4171	-1.6128

Para indicar la linealidad que se obtiene en los datos de la tabla 5.3.3, los cuales sirven para encontrar de manera experimental el orden y la constante de reacción de la resina alquidial preparada a partir del monoglicérido, anhídrido ftálico y el catalizador de estaño, como se representa a continuación en la figura 5.3.2.

Figura 5.3.2: Representación lineal de $\ln v = f(\ln [C])$, para la resina alquidial que ha sido catalizada con un complejo de estaño.



Por lo tanto, para la resina alquidial sintetizada a partir de monoglicérido, anhídrido ftálico y el complejo de Estaño, obtuvimos los siguientes datos de acuerdo con la ecuación (5.3.13): Donde el orden de reacción (n) es 2.131, la constante de reacción (k') = $0.00013812 \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$. Los datos de que se encontraron para la resina alquidial (orden y constante de reacción) catalizada con el complejo de Estaño fueron tabulados (de acuerdo con la ecuación (5.3.11)) y graficados con los

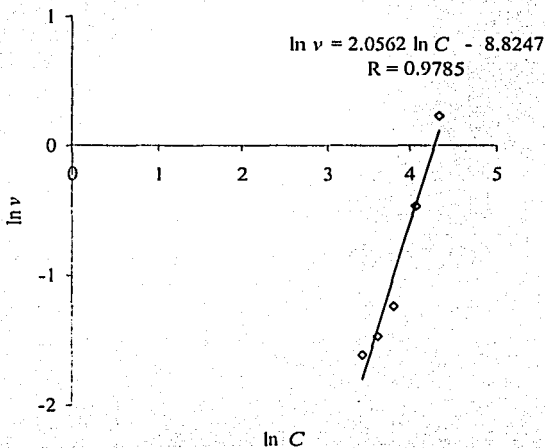
datos experimentales para observar tiempos superiores al de reacción experimental y observar el ajuste que tienen con los datos experimentales.

Tabla 5.3.5. Relación de ajuste entre los valores obtenidos experimentalmente y los que ajustan a la expresión de velocidad obtenida para una resina alquidal preparada a partir de anhídrido ftálico, monoglicérido y un complejo de estaño.

Tiempo (minutos)	Número Ácido (Datos de ajuste)	Tiempo (minutos)	Número Ácido (Datos Experimentales)
0	84.15	0	84.15
15	64.42	15	63.58
30	52.48	45	45.25
45	44.44	75	34.22
60	38.64	105	26.77
75	34.25	135	23.38
90	30.80		
105	28.01		
120	25.71		
135	23.78		
150	22.14		
165	20.72		

Para indicar la linealidad que se obtiene en los datos de la tabla 5.3.3, los cuales sirven para encontrar de manera experimental el orden y la constante de reacción de la resina alquidial preparada a partir del monoglicérido, anhídrido ftálico y el catalizador de plomo, como se representa a continuación en la figura 5.3.3.

Figura 5.3.3. Representación lineal de $\ln v = f(\ln [C])$, para la resina alquidial que ha sido catalizada con un complejo de plomo.



Por lo tanto, para la resina alquidial sintetizada a partir de monoglicérido, anhídrido ftálico y el complejo de Plomo, obtuvimos los siguientes datos de acuerdo con la ecuación (13): Donde el orden de reacción (n) es 2.0562, y la constante de reacción (k') es $0.00014706 \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$. Los datos de que se encontraron para la resina alquidial (orden y constante de reacción) catalizada con el

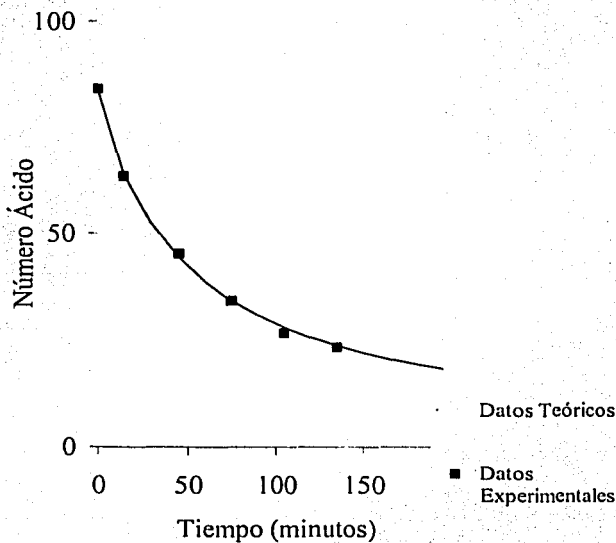
complejo de Plomo fueron tabulados (de acuerdo con la ecuación (5.2.11)) y graficados con los datos experimentales para observar tiempos superiores al de reacción experimental y observar el ajuste que tienen con los datos experimentales.

Tabla 5.3.6. Relación de ajuste entre los valores obtenidos experimentalmente y los que ajustan a la expresión de velocidad obtenida para una resina alquidal preparada a partir de anhídrido ftálico, monoglicérido y un complejo de plomo.

Tiempo (minutos)	Número Ácido (Datos de ajuste)	Tiempo (minutos)	Número Ácido (Datos Experimentales)
0	89.76	0	89.76
15	71.62	15	67.88
30	59.69	45	54.75
45	51.24	75	40.39
60	44.93	105	33.47
75	40.03	135	27.49
90	36.12		
105	32.92		
120	30.25		
135	27.99		
150	26.06		
165	24.38		

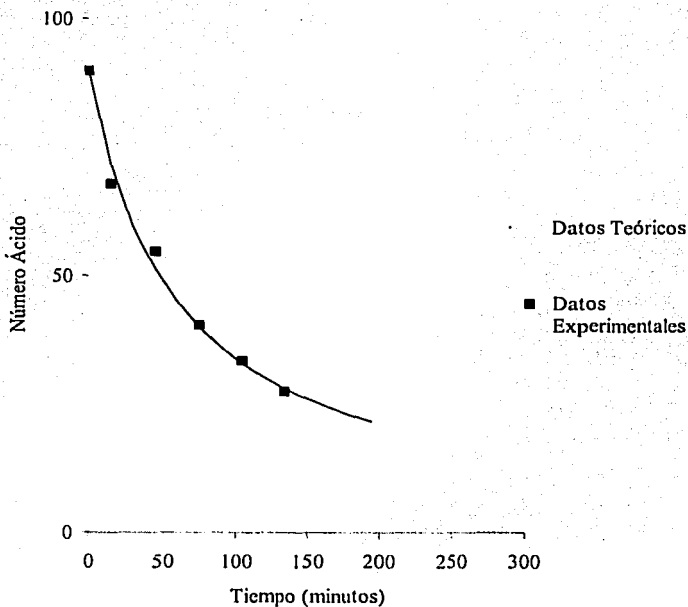
En la figura 5.3.4, se observan la correlación existente entre los datos experimentales obtenidos a diferentes tiempos y los datos que han ajustado a los valores de orden de reacción y constante de reacción para la resina alquidal preparada a partir de monoglicérido, anhídrido ftálico y catalizador de estaño.

Figura 5.3.4. Ajuste de valores obtenidos experimentalmente con los datos teóricos, para una resina catalizada con estaño.



En la figura 5.3.5, se observan la correlación existente entre los datos experimentales obtenidos a diferentes tiempos y los datos que han ajustado a los valores de orden de reacción y constante de reacción para la resina alquidial preparada a partir de monoglicérido, anhídrido ftálico y catalizador de plomo.

Figura 5.3.5. Ajuste de valores obtenidos experimentalmente con los datos teóricos, para una resina catalizada con plomo.



Para las resinas alquidales que fueron sintetizadas a partir del monoglicérido, anhídrido ftálico y los catalizadores de Estaño o Plomo la cinética de reacción quedo demostrada que es de un orden 2.131 y 2.0562, respectivamente; en la cual para determinar el orden de reacción fue empleada la técnica de valoración del número ácido de la parte no volátil de la resina alquidal, los complejos (catalizadores) metálicos de Plomo y Estaño, son agentes secantes acarreadores de oxígeno que hacen reaccionar al oxígeno molecular en las instauraciones de los ácidos grasos por un mecanismo de adición vía radicales libres formando un sin fin de complejas reacciones intermoleculares y intramoleculares, que se llevaron a cabo en las instauraciones de los ácidos grasos de la resina alquidal.

Por otra parte es importante obtener una cinética de reacción de este tipo de resinas alquidales para poder predecir el comportamiento que ellas lleven durante su etapa de síntesis, y de esta forma evitar ciertos efectos no deseados para este tipo de materiales como son la gelación, el amarillamiento y viscosidades no deseadas, entre otras.

Conclusiones.

El análisis de los valores experimentales de la síntesis de la resina alquidal, a partir de monoglicérido y anhídrido ftálico, indica que la cinética es de un orden de reacción (n) de 1.1222, y un coeficiente de velocidad de reacción (k) de $5.9189 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, estos datos fueron obtenidos por el método diferencial, y cumple con las condiciones experimentales de reacción en el rango de determinación del número ácido para este tipo de resinas alquidales. Estos resultados coinciden con los valores reportados por Flory, Principles of Polymer Chemistry, 1953 y Paul, Surface Coatings, 1996.

En los casos de la síntesis de la resina alquidal que fue preparada a partir de monoglicérido, anhídrido ftálico y catalizador de Estaño o Plomo se observaron órdenes de reacción (n) de 2.131 y de 2.0562, respectivamente; mientras que los coeficientes de velocidad de reacción fueron de $0.00013812 \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ para el Estaño y de $0.00014706 \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ para el Plomo, como en el caso de la síntesis no-catalizada, el método de ajuste utilizado fue el diferencial. Cabe hacer notar que la cinética de una resina alquidal de tipo secante no se han encontrado reportes de estudio donde se involucre un catalizador acarreador de oxígeno. El único dato bibliográfico encontrado que recomienda la adición del catalizador de Plomo es Solomon, The Chemistry of Organic Film Formers, 1982.

Recomendaciones.

Cuando a las resinas alquidales que se producen a partir de monoglicérido y anhídrido ftálico conservan las instauraciones contenidas en los ácidos grasos, esto es preferible en aquellos casos en los que las resinas alquidales van a tener una modificación posterior, como pueden ser la injercción de monómeros del tipo vinílico (estireno, butadieno, etc.), y/o como los son los acrílicos (metil metacrilato, ácido metacrílico, etil metacrilato, hidroxietil metacrilato, etc.), para darles un mayor valor económico, dado que estos recubrimientos abarcan un sector muy importante en la industria moderna la cual esta muy vinculada con temas de ahorro de materias primas y la ecología.

En este estudio las resinas alquidales que fueron sintetizadas a partir de monoglicérido, anhídrido ftálico y complejo de Estaño o Plomo, y presentaron un orden de reacción cercano a dos, lo cual hace pensar que se consumieron algunas instauraciones de los ácidos grasos presente en las resinas alquidales, por mecanismos via radicales libres que son propagados por la acción de los complejos metálicos de Estaño y Plomo sobre el oxígeno molecular (Paul, Surface Coatings Science and Technology; 1996), provocando de esta manera el entrecruzamiento en las instauraciones de las resinas alquidales. Por lo tanto, si bien la velocidad de producción se incrementa con la presencia de un catalizador, lo cual es interesante desde el punto de vista productivo: sin embargo, se debe evaluar el costo que ello tiene, en términos de la cantidad relativa de instauraciones que se perderán por dicha acción; ésta, como muchas otras acciones de esta índole deben ser motivo de un análisis completo del problema.

1. Flory, Principles of Polymer Chemistry, New York, 1953.
2. Österberg et al., Colloid Surfaces A: Physicochem. Eng Aspects. 94 (1995) 161-171.
3. Solomon D. H., The Chemistry of Organic Film Formers, 2a., New York, 1982.
4. Gupta S.K. y Kumar A., Reaction Engineering of Step Growth Polymerization, New York, 1987.
5. Paul S., Surfaces Coatings Science and Technology, Wiley, New York, 1996.
6. Nylén P., y Sunderland E., Modern Surfaces Coating, Capítulo 3, London, 1965.
7. Schulze E., Polym., Paint Colour J., 175 (1985) 413.
8. Fjeldberg, J. Oil Colour Chem. Assoc., 10 (1987) 278.
9. Neutboom Polym. Paint Colour J., 180 (1990) 388.
10. Hofland A. Polym. Paint Colour J., 182 (1992) 118, 120.

-
11. Österberg G., Bergenstahl B., Sörensen, J. Coat. Technol. 64 (1992) 33.
 12. Hofland A., Shaap F.J., Sharma M.K y Micale F.J., Surfaces Phenomena and Fine Particles in Water Based Coatings and Printing Technology Symposium, Plenum, New York, 1991.
 13. Tadros F., Vincent, B., Encyclopedía of Emulsion Technology, Vol. 1 Marcel Dekker, New York 1983.
 14. Shinoda K., and Shaito H., J. Colloid Interface Sci., 30 (1969) 258.
 15. Madani K., and Friberg S., Adv. Colloid Inface Sci., 4 (1975) 281.
 16. Souheng W., Polym Eng. Sci., 27 (1987) 335.
 17. Lucanssen E. H., Kuijpers K. A., Colloid Surfaces, 65 (1992) 175.
 18. Friberg S., and Wilton, Am: Perf. Cosm., 85 (12) (1970) 27.
 19. Ivanov. I.B. and Dimitrov D.S., Thin Liquid Films, Marcel Dekker New York, 1988.
 20. Becher P., Emulssions: Theory and Practice, 2 a. edición, Reinhold New York 1966.

-
21. Tezak D., Popovic S., Heimer S., and Strajnar F. *Prog Colloid Polym Sci* 79 (1989) 293.
 22. Rosen M.J., *Surfactants and Interfacial Phenomena*, Wiley New York, 1978.
 23. Kirk Otmhmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 1 p. 644-679.
 24. Smith M., *Organic Synthesis*, New York, 1994, p. 224- 258.
 25. Patton C., *Alkyd resin Technology*, New York, 1962.
 26. Ullmann's *Encyclopedia of Industrial Chemistry Handbook*, 6a., 1999, Vol. A-1, p. 409-423.
 27. Dieter Stoye, *Paints Coatings and Solvents*, 2a. New York, 1998.
 28. Alkyd Report, Number 1:3 (Revision of Alkyd Report #2).
 29. ASTM D 1639 Standard Test for Acid Value of Organic Coatings Material, 1991. New York.
 30. ASTM D 362 Specification for Industrial Grade Toluene, 1991, New York.

-
31. ASTM D 1259 Test Methods for Nonvolatil Content of Resin Solution, 1991, New York.
 32. ASTM D 1960 Test Method for Loss on Heating of Drying Oils, 1991, New York.
 33. ASTM D 563 Standard Test for Phthalic Anhydride Content of Alkyd resin and Resin Solution, 1991, New York.
 34. ASTM D2455 Acid, Identification of Carboxylic, 1991, New York.
 35. Wolfgang Zimmerer, Thermogravimetrische Untersuchung der Kinetik Von Polycondensations Reaktionen, these EPF- Lausanne, Number 1694 (1997).
 36. Hofland et al., Resin Composition Based on Polymer and an Ester 1991 , United States Patent, Zowolle.
 37. Belder, et al., Alkyds, 1981, United States Patent, Zowolle.