

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACIA



**“Evaluación de condiciones de reacción por métodos electroquímicos
para la síntesis de un polímero tipo resina alquídica con base en
anhídrido ftálico y glicerina”**

Jaqueline Amelia Carrera Monterroso

Química

Guatemala, Abril de 2015

JUNTA DIRECTIVA

Dr. Rubén Dariel Velásquez Miranda	Decano
Licda. Elsa Julieta Salazar Meléndez de Ariza, M.A.	Secretaria
Msc. Miriam Carolina Guzmán Quilo	Vocal I
Dr. Sergio Alejandro Melgar Valladares	Vocal II
Br. Michael Javier Mó Leal	Vocal IV
Br. Blanqui Eunice Flores De León	Vocal V

AGRADECIMIENTOS

A DIOS

Por permitirme en este camino culminar esta etapa, la cual estuvo coronada de muchas bendiciones como las fuerzas para seguir adelante, las herramientas que necesité en cada momento, la sabiduría y guianza de su mano poderosa que estuvo conmigo durante todo este proceso. A El y solo a El a quien lo debo todo.

A MIS PADRES

Pilar fundamental en el desarrollo y crecimiento de mi ser, por sus consejos, su paciencia, su dedicación y esmero dedicado a mi persona, que han logrado formar en mi lo que hoy soy.

A MIS HERMANOS

Compañeros incomparables en este camino, por su amor incondicional, su apoyo y comprensión en los buenos y malos momentos.

A TODA MI FAMILIA

Por su cariño, ayuda, comprensión, por estar siempre presentes durante este tiempo, y los que no han podido estar; pero que los tengo presentes siempre porque han sido parte importante de mi vida.

A MI ASESOR

Lic. Eduardo Robles, por su conocimiento y experiencias que ha compartido conmigo, por el gran

apoyo e invaluable ayuda en la realización de este trabajo.

A MIS CATEDRÁTICOS Por compartir sus conocimientos, por enseñarme a esforzarme y alentarme a continuar aprendiendo cada día, especialmente a los que no solo compartieron sus conocimientos si no también su amistad.

A MIS COMPAÑEROS De estudio y de trabajo, por su amistad, por su compañía en el recorrido de esta etapa que concluye, pero deja muchos recuerdos, y muchas experiencias.

A MIS AMIGOS Que he cosechado durante este tiempo, por su cariño y amistad, sin mencionar a uno en específico porque a cada uno les guardo especial aprecio.

Y a todos aquellos que me han inspirado, animado, que han compartido momentos especiales de mi vida, que me guardan aprecio y no mencione pero han sido parte fundamental en el desarrollo y crecimiento de mi vida...

INFINITAS GRACIAS

ÍNDICE

I.	RESUMEN	7
II.	INTRODUCCIÓN.....	9
III.	ANTECEDENTES	11
A.	Inicios de la electroquímica.....	11
B.	Electroquímica orgánica.....	12
C.	Variables que interviene en la síntesis por electroquímica.....	13
1.	Solvente - electrolito soporte.....	14
2.	Especie electro-activa.....	14
a)	Reacciones ácido-base.....	15
3.	Naturaleza del electrodo.....	15
4.	Potencial de trabajo	17
5.	Efecto de la temperatura.....	17
D.	Definición de resina alquídica	17
E.	Clasificación de resinas Alquídicas	18
1.	De acuerdo a su composición.....	18
a)	Alquídico puro.....	18
b)	Alquídico modificado.....	18
2.	Según su contenido de ácidos grasos	18
a)	Secantes	19
b)	No secantes	19
F.	Polímero (poliéster, poliftalato de glicerilo, resina alquídica)	20
G.	Componentes que intervienen en la reacción de Esterificación.	21
1.	Glicerina.....	21
2.	Ácido ftálico o anhídrido ftálico	22
3.	Agentes secantes (ácidos grasos de cadena larga)	22
H.	Utilidad en la industria.	24
I.	Caracterización del producto.....	24
IV.	JUSTIFICACIÓN.....	27
V.	OBJETIVOS.....	28

VI.	HIPÓTESIS	29
VII.	MATERIALES Y MÉTODOS.....	30
VIII.	RESULTADOS	40
IX.	DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	49
X.	CONCLUSIONES.....	55
XI.	RECOMENDACIONES.....	56
XII.	REFERENCIAS	57
XIII.	Anexos.....	59
A.	Anexo 1: Equipo de Síntesis electroquímica.....	59
B.	Anexo 2: Método ASTM Número ácido	60
C.	Anexo 3: Método ASTM Identificación de ácidos carboxílico.....	62
D.	Anexo 4: Método ASTM Identificación de alcoholes polihídricos.....	65
E.	Anexo 5.Método ANSI/ASTM Identificación por infrarrojo.....	67
F.	Anexo 6. Cálculos de Número ácido	76
G.	Anexo 7. Espectros de masa de picos importantes identificados	77
H.	Anexo 8: Foto del quipo utilizado en la segunda etapa.....	84
I.	Anexo 9: Resumen De reacciones	85

I. RESUMEN

En el presente trabajo se evaluaron las condiciones de reacción para la obtención de un poliéster tipo resina alquídica por medio de métodos electroquímicos. Este método consiste en una opción nueva, debido a que no se encontraron registros acerca de la fabricación de resinas alquídicas por métodos electroquímicos, esto permitió proponer una nueva alternativa para la fabricación de resinas alquídicas que son parte fundamental en la industria de pinturas y barnices. La modificación se realizó con base de anhídrido ftálico, glicerol, acetato de sodio y ácidos grasos de cadena larga, bajo las condiciones reportadas para la esterificación de ésteres a una corriente de 30 voltios y 0.10 amperios; modificando únicamente el material del electrodo, el cual se seleccionó de los siguientes tres electrodos: electrodo de plomo, electrodo de grafito y electrodo de grafito forrado con cobre; logrando determinar con los resultados obtenidos con los tres diferentes electrodos que es más conveniente trabajar con el electrodo de grafito forrado con cobre, debido a las propiedades que debe cumplir la síntesis de una resina alquídica por sus aplicaciones comerciales.

Previo a someter los sustratos al impulso eléctrico se evaluó la utilización de un solvente que lograra una solución homogénea, pues el anhídrido ftálico es sólido a temperatura ambiente, para ello se utilizaron soluciones 1N de H_2SO_4 , 1N de NaOH y solvólisis: dilución en uno de los sustratos, en este caso glicerina. Durante este proceso se observó en medio ácido y en medio básico la hidrólisis del anhídrido por la presencia de agua y condiciones propicias para favorecer la descomposición del mismo, después de analizadas las tres condiciones se determinó que la solubilidad en glicerina fue la que presentó mejores resultados, no obstante fue necesario favorecer el proceso de solubilidad aumentando la temperatura del sistema a no más de $80^{\circ}C$, con lo que se logró obtener un medio idealmente homogéneo listo para iniciar la reacción.

Después de encontradas las condiciones más factibles de trabajo donde se apreció la formación de un producto con características similares a las esperadas se procedió a realizar 4 réplicas bajo estas mismas condiciones, los productos obtenidos de estas cuatro réplicas se analizaron por cuatro métodos según la Sociedad Estadounidense para Pruebas y Materiales (por sus siglas en inglés) ASTM: Identificación de alcoholes polihídricos en resinas alquídicas según método ASTM D 2456-91, Identificación de ácidos carboxílicos en resinas alquídicas según método ASTM D 2455-89, Número ácido de ciertas resinas solubles en base según método ASTM 3643-98 e identificación por infrarrojo de aglutinantes sólidos de solventes tipo pintura según método ANSI/ ASTM D 2621-69. Siendo estos métodos los utilizados en la industria para caracterizar resinas alquídicas, con base a ellos se determinó que el producto obtenido cumple con las características de una resina alquídica de cadena corta con un alto grado de polimerización ideal para las características que debe cumplir una resina para ser utilizada en la industria de pinturas y recubrimientos.

Con los resultados de las pruebas ensayadas, sobre las cuatro réplicas realizadas en las resinas obtenidas, se determinó que todos cumplen con las especificaciones del producto esperado; por lo cual se concluye que bajo las condiciones de síntesis seleccionadas durante la realización de este trabajo, es factible la propuesta de un nuevo método para la fabricaciones de las resinas alquídicas que pudiera a largo plazo remplazar el actual conocido como alcoholisis, puesto que este método necesita altas temperaturas que requieren de demasiada energía y si ésto no fuera suficiente para considerarse un método no amigable con el medio ambiente, los métodos convencionales también producen subproductos de reacción potencialmente tóxicos, pues las resinas alquídicas producidas por el método actual necesitan ser promovidas por catalíticos como óxidos de plomo para lograr mejorar las condiciones de reacción.

II. INTRODUCCIÓN

Las resinas alquídicas son polímeros generalmente elaboradas con base de polialcoholes, ácidos grasos de cadena larga y ácidos policarboxílicos, la importancia de estas resinas es básicamente su utilidad en la industria, entre las cuales se destaca la fabricación de barnices, esmaltes, pinturas, tintas y lacas. Estas resinas son conocidas como el vehículo por su traducción textual del inglés (vehicle) encargado de fijar el pigmento, dar brillo, impermeabilidad, flexibilidad, textura entre otras características que están directamente relacionadas con la formulación del recubrimiento y el tipo de resina utilizado.

Se ha estimado que un gran porcentaje de recubrimientos contiene como componente esencial resinas alquídicas, que son sintetizadas por métodos convencionales conocidos como alcoholisis y comercializadas en gran escala en la industria.

Una de las características principales que debe poseer una resina alquídica es que sea de bajo costo, un ejemplo de este tipo de resinas, es la resina elaborada con base de anhídrido ftálico y glicerina, en donde la glicerina es un reactivo comercial de bajo costo, dado el aumento en su producción como material de desecho en la fabricación de biodiesel y jabones.

Existen diversos métodos reportados para la obtención de este tipo de resinas, muchos de ellos estandarizados y patentados, sin embargo la innovación en este trabajo de investigación radica en su obtención por métodos electroquímicos hasta el momento no reportados, en donde se espera la reducción de contaminación ambiental generada en su fabricación, comparado con las condiciones reportadas en síntesis convencionales donde se utilizan altas temperaturas (mayores de 200°C) y altas presiones.

El presente trabajo propone la esterificación de anhídrido ftálico, glicerina, en presencia de acetato de sodio como catalizador (grado reactivo) por métodos electroquímicos variando únicamente la naturaleza del solvente y la composición de los electrodos y posteriormente la adición de aceite de linaza (grado industrial) para la obtención de un polímero con características de resina alquídica.

Después de realizarse las diferentes variaciones, los productos de reacción se someterán a pruebas de caracterización específicas para resinas alquídicas basadas en métodos reportados según ASTM: Identificación de alcoholes polihídricos en resinas alquídicas según el método ASTM D 2456-91, Identificación de ácidos carboxílicos en resinas alquídicas según el método ASTM D 2455-89, Número ácido de ciertas resinas solubles en base según el método ASTM 3643-98 e identificación por infrarrojo de aglutinantes sólidos de solventes tipo pintura según el método ANSI/ ASTM D 2621- 69.

Se espera que los resultados obtenidos de este trabajo contribuyan a la creación de nuevos métodos sintéticos en la producción de resinas alquídicas, que beneficien a las industrias guatemaltecas, por ser Guatemala un país agrícola que produce gran cantidad de aceites vegetales y al mismo tiempo es un país que importa casi en su totalidad materia prima en la elaboración de pinturas y barnices teniendo los recursos y materiales disponibles para poder generarlos.

III. ANTECEDENTES

A. Inicios de la electroquímica

La electroquímica de los compuestos orgánicos actual se construyó sobre la base del trabajo realizado durante el siglo XIX. El invento de la batería en 1800, la (pila de Volta), fue esencial para el desarrollo de la electrólisis dado que las experiencias electrolíticas requieren el paso de corriente eléctrica durante un período de tiempo extendido, por ello el uso de baterías mejoró los primeros sistemas utilizados para la electroquímica. Sin embargo, la primera síntesis electro-orgánica fue realizada 30 años después por Faraday quien electrolizó una solución de acetato y obtuvo un producto gaseoso, el etano. Esta síntesis de hidrocarburos por la vía de la oxidación anódica de sales de ácidos grasos con pérdida de CO_2 fue posteriormente desarrollada por Kolbe (Kolbe, 1847), quien la convirtió en la primera síntesis orgánica de uso práctico. En la actualidad, las investigaciones sobre esta reacción continúan activamente. La primera reducción electroquímica de un compuesto orgánico parece haber sido la deshalogenación reductiva de ácido triclorometanosulfónico sobre un electrodo de zinc, para originar ácido metanosulfónico (Ríos, 2010).

Finalizando el siglo XIX, Haber publicó el trabajo, que luego sería un clásico, sobre la reducción en etapas de nitrocompuestos. En este trabajo Haber observó que aplicando una densidad de corriente constante el potencial de reducción efectivo se hacía cada vez más y más negativo y que para lograr selectividad en el proceso era necesario mantener el potencial del electrodo en un valor constante. Haber debió mantener el potencial fijo manualmente (aun no se conocía el potencióstato), esta labor no fue simple pues no es fácil encontrar el potencial óptimo para una reacción dada (Haber, 1898) (Ríos, 2010).

Durante mucho tiempo, no se ponderaron las valiosas propiedades del electrón, que adecuadamente aprovechadas lo convierten en un "reactivo" con múltiples y variadas aplicaciones. Afortunadamente, al fin quedaron de manifiesto las posibilidades de aplicación de la electroquímica a la química orgánica, siendo la primera aplicación a nivel industrial (1940–1960) la fluoración electroquímica de sustratos orgánicos, que aun continua siendo un proceso importante (Sawyer, 1995).

A partir de 1960 la electroquímica orgánica sufrió un rápido desarrollo. La característica de esta etapa fue la aparición de nuevas técnicas electroanalíticas que permitieron investigar el mecanismo de las reacciones de electrodo de manera más eficiente. Otros avances fueron la introducción de la "electrólisis indirecta" usando mediadores orgánicos y organometálicos y el creciente interés en la electroquímica de sistemas bioorgánicos. También en este período aparecieron nuevas aplicaciones industriales (Savéant, 2008).

B. Electroquímica orgánica

Existe un gran número de reacciones electrosintéticas de moléculas orgánicas. El costo de estos procesos es similar al de los procesos térmicos usados comúnmente, mientras que, en general, causan menor daño ambiental. (ChemicalReviews; 1996).

Aun frente a las interesantes propuestas de la electroquímica orgánica, los químicos orgánicos interesados en los métodos electroquímicos han notado que existe un agudo contraste entre las ricas potencialidades sintéticas en el campo de la electroquímica orgánica y la relativamente poca aceptación que han ganado las técnicas electroquímicas en el área de la síntesis orgánica. Sin duda uno de los principales motivos de esta desafortunada disparidad es la relativamente poca información publicada en relación con los tratamientos de los principios electroquímicos y su relación con la química orgánica. Más aún, aunque resulte

molesto decirlo, es de notar que las técnicas electroquímicas son ignoradas en la química orgánica sintética, tanto en los libros de texto como en las revisiones dedicadas a síntesis orgánica (Sawyer, 1995).

El desarrollo de las reacciones por métodos electroquímicos de compuestos orgánicos depende ampliamente de las condiciones en las cuales se llevan a cabo, y sólo es posible interpretar el curso de las mismas conociendo exactamente y examinando rigurosamente estas condiciones. Para que la electroquímica resulte en un uso real para los no especialistas, debe ser posible un análisis racional de los procesos orgánicos de electrodo, al menos de una manera suficiente, tal que se pueda predecir con confianza razonable el curso de una reacción electroquímica nueva en determinadas condiciones experimentales (de modo similar a las reacciones químicas homogéneas) (Sawyer, 1995) (Savéant, 2008)

La transferencia electrónica en un electrodo debe considerarse como un caso particular de activación de una molécula a fin de aumentar su reactividad química. Por lo tanto, la cinética de electrodo debe ser entendida (como en el caso de otras formas de activación) a fin de controlar y eventualmente dirigir el proceso global en el camino deseado. Aún una vez dilucidadas las características mecanísticas esenciales de un proceso dado, resulta necesario conocer las respuestas del sistema en estudio frente a cambios en las variables experimentales (factores condicionantes): potencial de trabajo, solvente, pH del medio, electrolito soporte, naturaleza del electrodo (Sawyer, 1995)(Savéant, 2008).

C. Variables que interviene en la síntesis por electroquímica.

Las reacciones electródicas de los compuestos orgánicos dependen marcadamente de las condiciones de reacción en las cuales se llevan a cabo. Las condiciones experimentales que pueden determinar el curso del proceso son la

estructura de la molécula orgánica considerada, el solvente, el electrolito soporte, el pH del medio de reacción o su capacidad donadora de protones, el material y estado superficial del electrodo, el potencial del electrodo y la temperatura; éstas serán descritas detalladamente a continuación:

1. Solvente - electrolito soporte

La baja solubilidad de los compuestos orgánicos en agua, el solvente más económico y menos contaminante, exige el uso de otros solventes, cuya selección hay que recurrir a las propiedades conductoras de la electricidad y al intervalo de potencial útil, la reactividad y adsorción, así como la pureza, toxicidad y fácil manipulación (Lorenz, 1906).

En la práctica se presentan las posibilidades de aplicación de varios solventes habitualmente empleados en electroquímica orgánica. Estos disolventes presentan una mayor resistencia eléctrica, pero amplían el intervalo de potencial en el cual es posible trabajar. Sin embargo, los límites de este intervalo dependen de la naturaleza del electrolito soporte presente, además de la electroactividad del propio solvente. La elección de un electrolito soporte también está condicionada a su intervalo útil de potencial, cuyo límite catódico depende del catión y el anódico del anión (Lorenz, 1906).

2. Especie electro-activa

La facilidad de reducción catódica y de oxidación anódica es la esperada con base a consideraciones puramente electrostáticas (Lorenz, 1906).

El sustrato puede experimentar modificaciones químicas previas a la transferencia electrónica, las que pueden afectar su comportamiento electroquímico. Por lo tanto, la especie electroactiva debe estar claramente identificada. Además de las transformaciones puramente químicas se han observado las siguientes modificaciones de sustratos (Lorenz, 1906).

a) Reacciones ácido-base

Las reacciones ácido-base que preceden a una transferencia electrónica en solventes acuosos y orgánicos-acuosos tienen efecto sobre el curso de una reacción orgánica de electrodo (Lorenz, 1906)(Savéant, 2008).

Los cambios de pH pueden modificar la respuesta voltamperométrica, ya sea cambiando el potencial al cual el sustrato es electroactivo y/o modificando la intensidad de corriente y/o la forma de la respuesta. Si no se observan estos cambios, la especie electroactiva es el sustrato (Lorenz, 1906).

Si el sustrato, SH, no es electroactivo o es muy difícil de reducir en el cátodo, puede transformarse en una especie reducible por protonación (SH_2^+). A medida que disminuye el pH, el equilibrio $\text{SH} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{SH}_2^+$ se desplaza hacia la forma protonada y el potencial de reducción se desplazará hacia valores menos negativos y alcanzará un valor constante e independiente del pH cuando todo el sustrato se encuentre como SH_2^+ . La facilidad de reducción catódica sigue el orden: $\text{S}^- < \text{SH} < \text{SH}_2^+$ (Lorenz, 1906).

Inversamente, un sustrato imposible o muy difícil de sufrir oxidación anódica, por desprotonación puede transformarse en una especie más fácil de oxidar. La facilidad de oxidación anódica sigue el orden: $\text{SH}_2^+ < \text{SH} < \text{S}^-$ (Lorenz, 1906).

3. Naturaleza del electrodo

La naturaleza del electrodo puede influir el curso de las reacciones electroquímicas, llegando incluso a formarse productos de constitución o composición distintas según el material del mismo. Además, la naturaleza del electrodo condiciona la sobretensión de hidrógeno y si es muy baja, queda limitado el intervalo de potencial disponible para estudiar procesos catódicos (Lorenz, 1906) (Savéant, 2008).

El material del electrodo desempeña un papel importante pero poco entendido en electrosíntesis orgánica y el estado de la superficie del electrodo también es un factor decisivo para la reacción (especialmente en las oxidaciones anódicas) (Lorenz, 1906)(Savéant, 2008).

Acerca del área superficial del electrodo es importante mencionar, que la velocidad de la reacción global es proporcional al área superficial de electrodo activa, a una densidad de corriente fija. En el caso de reactores catalíticos heterogéneos es importante un área superficial alta de catalizador activa, pero también las distribuciones de potencial deben mantenerse razonablemente estables a través del electrodo para obtener óptimos resultados (Walsh, 2000).

En relación con el material y la superficie del electrodo también deben tenerse en cuenta los 'efectos de adsorción. La teoría de la estructura de la doble capa eléctrica en solución acuosa se encuentra bastante bien desarrollada. Pero la naturaleza de los fenómenos de superficie, es decir los efectos debidos a la adsorción y a la estructura de la doble capa, se encuentra aún en estado bastante primitivo cuando se trata de solutos y solventes orgánicos y no es fácil manejarlos de modo que sirvan para predecir un dado fenómeno. Pero esta situación no significa que tales fenómenos deban ser ignorados, en especial si se considera que la transferencia electrónica es un proceso heterogéneo que ocurre en la interfase electrodo – solución altamente estructurada. Hay descritas muchas maneras en que los efectos de adsorción y de la doble capa han afectado las reacciones de electrodo. El control estérico de una reacción electroquímica causado por la superficie del electrodo tiene su origen en la interacción sustrato – electrodo (enlaces pi de compuestos aromáticos – superficie del electrodo). Así, el "complejo sustrato - electrodo" está impedido estéricamente para la aproximación de un reactivo químico desde el lado del electrodo (Lorenz, 1906).

4. Potencial de trabajo

En el ejemplo anterior se observa que los procesos orgánicos de electrodo pueden ocurrir en varias etapas separadas con formación de intermediarios estables, cada uno de los cuales se origina a un valor de potencial determinado. Cada sustancia tiene definido un potencial de reducción. Por ejemplo, la reducción electroquímica de nitrobenceno a bajos potenciales origina fenilhidroxilamina, pero a potenciales más negativos (más reductores) se obtiene anilina como producto final. Por lo tanto, si la reacción se efectúa a un potencial controlado (EPC: electrólisis a potencial controlado), se puede obtener con un alto grado de selectividad el producto de interés.

5. Efecto de la temperatura

La influencia de la temperatura en las reacciones electroquímicas no suele ser importante, pero puede cambiar el resultado final, por modificación de la velocidad de las reacciones químicas acopladas al proceso de transferencia electrónica o por complicar la retención o eliminación de compuestos volátiles que intervienen en el mismo (Sawyer, 1995).

D. Definición de resina alquídica

Las resinas alquídicas son poliésteres cuya cadena principal está modificada con moléculas de ácidos grasos (presencia de mono ácidos) que le otorgan propiedades específicas. Estas propiedades (i.e., viscosidad, dureza, etc.) pueden ajustarse a requerimientos específicos, ya sea cambiando reactivos o proporciones de reactivos, y/o incluyendo modificadores. También es importante notar que la selección de los reactivos en la formulación, define las propiedades físicas y mecánicas resultantes, ya que éstos las modifican por su estructura química y la funcionalidad del monómero utilizado. Según la aplicación que se les dé, las resinas alquídicas deben cumplir con propiedades determinadas de resistencia al ambiente, solubilidad, flexibilidad, tiempo de secado, viscosidad y

compatibilidad. Es por ello que deben tenerse en cuenta la longitud de la cadena del aceite, y los tipos y cantidades de reactivos para ajustar las propiedades citadas (S. Pedersen, 2001).

Las resinas alquídicas son el producto de la reacción de polialcoholes, ácidos monobásicos (ácidos grasos de cadena larga) y ácidos polibásicos. En su producción se lleva a cabo una reacción de esterificación (aquellas en las que dos componentes reaccionan para dar un éster y un compuesto secundario) (Barrios, 1997).

E. Clasificación de resinas Alquídicas

Existen varias formas de clasificar a las resinas alquídicas:

1. De acuerdo a su composición

a) Alquídico puro

Se define como el polímero formado únicamente por la combinación del anhídrido ftálico (por ser derivado mas reactivo del ácido ftálico) como diácido, glicerina o pentaeritritol como polioles y ácidos grasos saturados o insaturados como modificantes primarios de ácidos monobásicos (Barrios, 1997).

b) Alquídico modificado

Se denomina a la resina alquídica en cuya composición intervienen compuestos diferentes a los que participan en alquídicas puras, como por ejemplo polioles y poliácido especiales, monoácidos, compuestos fenólicos, epoxídicos, acrílicos, vinílicos, silicónicos, etc. (Barrios, 1997).

2. Según su contenido de ácidos grasos

La siguiente clasificación se usa ampliamente y está relacionada principalmente con la clase de ácido graso monobásico presente en la estructura del poliéster:

a) Secantes

En ellas, el ácido graso monobásico tiene en su estructura una insaturación y está presente en suficiente cantidad como para provocar que una película de un grosor delgado (1-3 milésima de pulgada) de la resina, pueda polimerizar en la presencia de oxígeno a temperatura ambiente. Los alquídicos secantes a menudo se utilizan solos para fabricar vehículos o aglutinantes para recubrimientos (Rohm, 1949) (Barrios, 1997).

b) No secantes

En ellas, la cantidad de la estructura insaturada en el ácido monobásico es tan pequeña o nula que ninguna polimerización ocurre con presencia de oxígeno. Los alquídicos no secantes son mezclados con otros materiales para dar productos finales diferentes a los primeros (Rohm, 1949) (Barrios, 1997).

El contenido de ácido graso monobásico dentro de una resina alquídica puede ser agregado como tal, o puede ser agregado en la forma de triglicéridos, también llamados comúnmente aceites (Silver, 1964) . los alquídicos se clasifican también de acuerdo a la cantidad de aceite y anhídrido ftálico presente. La clasificación se somete a los siguientes rangos de composición como se aprecia en la tabla 1 (Bayer; 1974).

Tabla No. 1: Tipos de Resinas Alquídicas, Según el Contenido da Aceite y Anhídrido Ftálico.

Tipos de Resinas alquídicas	% de aceite	% de anhídrido ftálico
cortas	35-45	>35
medianas	46-55	30-35
largas	56-70	20-30
muy largas	>71	<20

Fuente de datos: Productos BAYER para la industria de barnices y esmaltes.

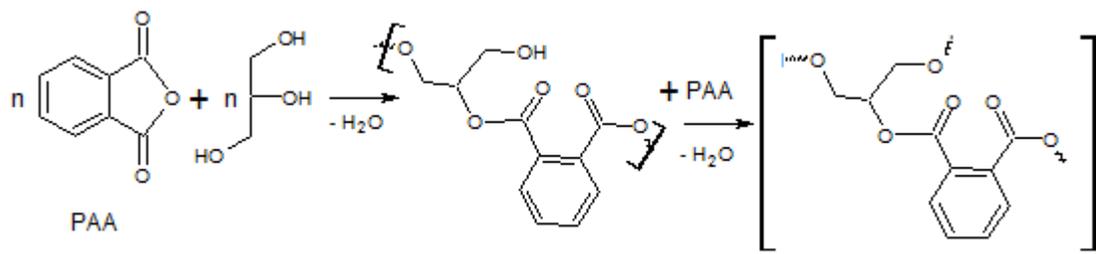
La más seria deficiencia en este sistema de clasificación aparece si se usan ácidos monobásicos de muy diferente peso molecular. Por ejemplo, para las mismas relaciones molares de pentaeritritol (sorbitol), anhídrido ftálico y ácidos grasos monobásicos, ambas definiciones, "60 % en ácidos grasos de aceite de talo" y "45 % en ácido pelargónico", son posibles. La última, sin embargo, será clasificada como un alquídico corto en aceite y no secante; y el primero como un alquídico largo en aceite y secante (Silver, 1964).

F. Polímero (poliéster, poliftalato de glicerilo, resina alquídica)

Los materiales orgánicos son la base de numerosas industrias de barnices, esmaltes, pinturas, tintas y lacas. Se ha estimado que un gran porcentaje de dichos recubrimientos contiene como componente esencial resinas alquídicas (Blanco, 1996) que constituyen uno de los más grandes, sino el mayor, género de las resinas de recubrimiento. Su uso data de finales de 1920 como productos comerciales y su aplicación ha abarcado desde entonces todos los segmentos del mercado de recubrimiento de superficies desde lo decorativo hasta lo industrial (Blanco, 1996). Además, las resinas alquídicas o alquidales son de bajo costo,

fácil aplicación y gran versatilidad. Más aún, las resinas alquídicas constituyen alrededor del 70% de los recubrimientos convencionales. El tipo más empleado es con base de resina gliceroftálica, obtenida a partir de la condensación de la glicerina con el ácido ftálico y un ácido graso generalmente insaturado derivado de un aceite natural secante (ricino, linaza, etc.). El ácido facilita la solubilidad de la resina obtenida, con objeto de lograr pinturas más fluidas para su aplicación. Las resinas gliceroftálicas puras dan en fase de preparación macromoléculas tridimensionales bastante ramificadas y, por tanto, poco accesibles a los disolventes; en una resina en la que se ha realizado una esterificación de la función alcohólica de la glicerina con un ácido graso, se interrumpe la cadena macromolecular dando moléculas más pequeñas, dispersables en el disolvente (Blanco, 1996).

Son productos de policondensación en la que el anhídrido ftálico se une a la glicerina. En la reacción de esterificación entre anhídrido ftálico y glicerina, se obtienen poliftalato de glicerina, trazas de ftalato de glicerina y agua, según la siguiente reacción:



G. Componentes que intervienen en la reacción de Esterificación.

1. Glicerina

La glicerina o glicerol, es utilizado en resinas alquídicas de todas las longitudes de cadena de aceite (Blanco, 1996). También, debe considerarse que la glicerina es un subproducto en la producción de biodiesel y que la sostenibilidad usando glicerina es mejor que la de una planta de productos

químicos derivados del petróleo. La producción de ácidos grasos y ésteres de los triglicéridos da como coproducto alrededor de un 10% en peso de glicerol. Por esta razón, dicho polialcohol se está considerando como una sustancia química atractiva de base biológica para el futuro en la manufactura de otros productos de mayor valor agregado (Blanco, 1996).

2. Ácido ftálico o anhídrido ftálico

Entre los ácidos polibásicos y anhídridos empleados en la producción de resinas alquídicas se tienen: anhídrido ftálico, ácido isoftálico, anhídrido maléico, ácido fumárico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebácico, anhídrido trimelítico. Se ha visto que la elección del ácido polibásico y del ácido graso, afecta también las propiedades finales de las resinas alquídicas.

El anhídrido ftálico se obtiene a partir del o-xileno y es el anhídrido más empleado en la industria de las resinas alquídicas, debido a su bajo costo y a las excelentes propiedades que le confiere a la resina. Con el uso de dicho anhídrido, se obtienen resinas alquídicas con buenas propiedades de dureza y resistencia química. Aún y así, debido a la rotación de las estructuras de fenil, esta estructura también produce resinas alquídicas susceptibles a la hidrólisis (Blanco, 1996).

3. Agentes secantes (ácidos grasos de cadena larga)

La extensión y clase de insaturación en los ácidos grasos secantes tienen una fuerte influencia sobre las propiedades del alquídico final. En general los trienos contribuyen más en propiedades como la velocidad de secado, propiedades de color y dureza de película que los dienos. Los sistemas conjugados son ligeramente mejores que los sistemas no conjugados en el desarrollo del secado inicial. En realidad las porciones mono insaturadas y

saturadas tienen poca tendencia hacia el secado. Los ácidos saturados inhiben las propiedades de secado en el alquídico. (Krubhaar, 1937) (Barrios, 1997).

La absorción del oxígeno está de acuerdo con la constitución química de los llamados aceites secantes por el proceso de autooxidación principalmente por la presencia de insaturaciones, así veremos que: Un aceite secante o semisecante es una mezcla de triglicéridos de varios ácidos grasos, saturados y no saturados y presentan además cantidades variables de mucílagos, ácidos grasos libres, gomas dependiendo de la calidad del aceite (Krubhaar, 1937) (Barrios, 1997).

La propiedad que tienen los aceites secantes de pasar del estado líquido al sólido se funda en su reacción con el oxígeno del aire. Esta oxidación origina el crecimiento molecular o polimerización que convierte el aceite líquido en sólido. Puesto que la reactividad con el oxígeno se debe al doble enlace etilénico, es importante el grado de insaturación (medida por el índice de yodo) del aceite secante, así como la cantidad relativa de ácidos con uno, dos, tres y cuatro dobles enlaces en los grupos ácidos del aceite (Krubhaar, 1937) (Barrios, 1997).

Si están conjugados dos o más dobles enlaces, el aceite se polimeriza un 50% más rápidamente y por lo general presenta una mayor rapidez de secado, que un aceite que teniendo el mismo grado de insaturación, presente dobles enlaces no conjugados. El grupo no conjugado se subdivide en dos grupos, ácido linoléico y linolénico de aceites marinos (Krubhaar, 1937) (Barrios, 1997).

Las razones por las que se usan aceites secantes en la industria de pinturas son las siguientes:

Aumentar la flexibilidad de la película (si sólo fuera pigmento, disolvente y resina, la película sería quebradiza)

Dar mayor brillo.

Dar resistencia a los agentes químicos.

Durabilidad

Menor tiempo en el secado de la película.

En cambio en los aceites semisecantes y no secantes las características buscadas son en general:

- I. No adicione coloraciones amarillentas como es el caso del aceite de soya, aceite de cártamo, etc.
- II. Flexibilidad en la película.

En general se puede decir que son muy usados de los aceites secantes y semisecantes para la fabricación de alquidales ya que les dan a los mismos muy buenas cualidades como: no agregar color amarillento, películas flexibles, dureza y estabilidad, resistencia a los agentes químicos, etc. Tenemos como ejemplos de los aceites semisecantes y no secantes: Aceite de Coco, Aceite de Soya y Aceite de Ricino no deshidratado.

H. Utilidad en la industria.

Este tipo de ésteres poliméricos es usado principalmente en la industria de recubrimientos. En esta industria, los términos "alquídico", "resina alquídica", y "solución alquídica", son usados intercambiabilmente a pesar de que en la mayoría de los casos son manejados como soluciones en solventes hidrocarburos (30-70 % por peso de la resina alquídica) (Rohm, 1949) (Barrios, 1997).

I. Caracterización del producto.

Los métodos más usados para el análisis de las propiedades de las resinas alquídicas en la industria son los métodos ASTM (Lukens R., 1982):

I. Identificación cualitativa de alcoholes polihídricos en resinas alquídicas según el método ASTM D 2456-91

Este método cubre las determinaciones cualitativas de polioles en resinas alquídicas, incluyendo resinas y polímeros modificados alquideales.

El método consiste en someter la muestra de resina a aminólisis con n-butilamina para formar amidas de los ácidos carboxílicos de los polioles presentes, para liberarlos de la molécula original; seguida de acetilación directa con anhídrido acético. Los acetatos formados son separados por la aplicación de cromatografía de gases a la temperatura programada e identificados según el detector con el que cuente el cromatógrafo. Los polioles son ingredientes significativos presentes en una resina alquídica debido a las características de impacto que tienen, mejorando los parámetros físicos importantes de las pinturas alquídicas como la resistencia a la humedad y a la intemperie, flexibilidad y adhesión. (ver anexo 4)

II. Identificación cualitativa de ácidos carboxílicos en resinas alquídicas según el método ASTM D 2455-89

Este método cubre la determinación cualitativa de ácidos carboxílicos en resinas alquídicas incluyendo resinas alquídicas modificadas, puede ser utilizado para analizar poliésteres por cromatografía de gases, picos adicionales pueden aparecer provenientes de monómeros de estirenos.

El método consiste en someter la muestra de resina a una rápida transesterificación con metóxido de litio para formar ésteres metílicos. Los ésteres metílicos de los ácidos polibásicos formados son separados por la aplicación de cromatografía de gases a la temperatura programada e identificados según el detector con el que cuente el cromatógrafo.

La importancia de la identificación de la presencia de grupos funcionales carboxilo en una resina alquídica radica en el efecto directo que tiene su presencia con la capacidad de reticulación de la resina. Este método ayuda a los usuarios a determinar la reactividad de la resina. (ver anexo 3)

III. Número ácido de ciertas resinas solubles con base según el método ASTM 3643-98

Este método de ensayo cubre la medición de la acidez presente en ciertas resinas solubles en álcali.

Este método de ensayo se utiliza para determinar la característica de resinas de anhídrido maléico, así como una prueba de control de calidad importante.

El método consiste en determinar la acidez presente en una muestra de resina alquídica por medio de titulación con una solución de hidróxido de potasio, los moles de hidróxido de potasio utilizados para titular la solución serán equivalentes a los moles de grupos ácidos libres en la molécula, los moles de grupos ácidos dentro de la resina sin reaccionar o libres que presentan acidez son aquellos que no se encuentran en forma de éster, estructuralmente corresponden a las terminaciones del polímero, lo que nos da indicio del grado de polimerización, pues menor número ácido, menor número de grupos ácidos libres entonces cadenas poliméricas más largas. (ver anexo 2)

IV. identificación por infrarrojo de aglutinantes sólidos de solventes tipo pintura según el método ANSI/ ASTM D 2621- 69.

Este método cubre la caracterización cualitativa o identificación de pinturas separadas, aglutinantes o resinas sólidas por espectroscopia infrarroja.

El método de caracterización de grupos funcionales presentes en los aglutinantes da una mejor idea de las características que adiciona a la pintura dependiendo de las propiedades de la resina, por ello el conocimiento de la estructura de la resina o vehículo sólido que se esté analizando da un amplio conocimiento de las propiedades que adicionara a la pintura (ver anexo5).

IV. JUSTIFICACIÓN

El tema de síntesis de polímeros ha sido en los últimos tiempos en relación al campo de la Química, área de mucho crecimiento debido a sus múltiples aplicaciones en la industria, llegando a tener la investigación en este tema gran importancia. Actualmente se conocen varios métodos para la síntesis de polímeros, sin embargo la elaboración de un polímero vía síntesis electroquímica es una innovación de la cual no se han encontrado registros. Aparte de ser un método innovador la síntesis por métodos electroquímicos, es un método que va de la mano con la química verde, comparada con la síntesis orgánica convencional por la reducción de la contaminación térmica, la síntesis electroquímica utiliza la electricidad en vez de alguno de los reactivos en especial aquellos que promueven la reacción, y la disminución o en la mayoría de los casos eliminación de solventes en la reacción. Dado que la investigación presentará datos e información innovadora en el tema, servirá para dejar un precedente en esta rama de la síntesis electroquímica orgánica, y sentará bases o parámetros para posteriores investigaciones relacionadas con el tema, que servirá y alentará a muchos a seguir investigando esta rama de la química.

El polímero a sintetizar por métodos electroquímicos tiene la característica final de una resina alquídica, estas resinas tienen gran aplicación en la industria de pinturas lacas y barnices, pues las resinas son las encargadas de brindar las propiedades fisicoquímicas de impermeabilidad, flexibilidad brillo, etc. a los materiales que son agregados. Es por sus características finales del polímero sintetizado que el producto obtenido tiene un valor agregado y cualquier innovación o mejora en su fabricación es de mucho interés para la industria de pinturas. La síntesis de este polímero tipo resina alquídica tiene como materia prima ácidos dibásicos y polioles, en este caso específico el glicerol el cual por ser un producto de desecho en la elaboración de biodiesel y elaboración de jabones su costo es bajo, generando una resina de bajo costo.

V. OBJETIVOS

1. Evaluar un método de síntesis electroquímico para obtener poliésteres con características de resina alquídica a partir de anhídrido ftálico, glicerina y ácido grasos de cadena larga, bajo los siguientes parámetros: medio básico, ácido y solvólisis, electrodos de plomo, grafito y grafito recubiertos con cobre, potencial de 30 voltios y 0.10 amperios.
2. Evaluar si el producto de la reacción bajo las condiciones anteriores cumple con las características según los métodos ASTM para caracterizarse como una resina alquídica.

VI. HIPÓTESIS

Es posible sintetizar un polímero que pueda caracterizarse según los 4 métodos ASTM: D 2456-91, D2455-89, D 3643-98 y D 2621-69, de resina alquídica a partir de anhídrido ftálico, glicerina, acetato de sodio, y ácidos grasos de cadena larga, por métodos electroquímicos por medio de una corriente de 30 voltios, 0.10 amperios y electrodos de plomo, grafito o grafito forrado con cobre.

VII. MATERIALES Y MÉTODOS

Universo de trabajo:

Sistema de reacción para síntesis de resinas alquídicas que incluye: anhídrido ftálico, glicerina, acetato de sodio grado reactivo y ácidos grasos de cadena larga grado industrial.

B. Equipo

- Fuente de corriente alterna con capacidad máxima de 150 voltios y 10 amperios, marca: Powerstat, Tipo: L116B
- Rectificador de onda completa, conversor de corriente alterna a corriente directa. NTE Electronics. INC. Serie NTE 5346
 - Electrodo de plomo
 - Electrodo de grafito
 - Electrodo de grafito con recubrimiento de cobre
 - Cables con conectores (lagartos)
 - Estufa eléctrica Torrey, Pines Scientific con agitador magnético
 - Pinzas metálicas
 - Soporte metálico universal
 - Medidor de temperatura TMC-385
 - Multímetro Digital Marca Truper Modelo MUT-850
 - Balanza semianalítica Radway WTB 200 máximo 200g
 - Espectrofotómetro de IR marca Nicolet System 800

C. Reactivos

1. 1 kg de anhídrido ftálico (grado reactivo)
2. 3.7 L de glicerina (grado reactivo)
3. 500g Acetato de sodio (grado reactivo)
4. 3.7 L de aceite de linaza
5. 500g KOH (grado reactivo)
6. 100 ml HCl (grado reactivo)
7. 10 ml Fenolftaleína (grado reactivo)
8. 1L n-butilamina (grado reactivo)
9. 2.5L Cloroformo (grado reactivo)
10. 1L Hexano (grado reactivo)
11. 500ml Tetrahidrofurano (grado reactivo)
12. 100g Metóxido de sodio (grado reactivo)
13. 500 ml Diclorometano (grado reactivo)
14. 50 ml HSO₄ (grado reactivo)
15. 500 ml anhídrido acético (grado reactivo)

D. Cristalería

1. Balones de precipitado 25 ml, 50 ml y 100ml
2. Espátula
3. Probeta de 25 ml, 50 ml y 100 ml
4. Agitador magnético
5. Vidrio de reloj
6. Ampolla de decantación
7. Varillas de agitación
8. Micropipetas
9. Frascos ambar
10. Tubos capilares
11. Refrigerante

12. Balón de 3 bocas capacidad 5L

E. Diseño experimental

Tipo de estudio: ensayo y error.

Universo de trabajo: Sistema de reacción para síntesis de resinas alquídicas que incluye: anhídrido ftálico, glicerina, acetato de sodio grado reactivo, ácidos grasos de cadena larga grado industrial y electrodos de plomo o grafito o grafito recubierto con cobre.

Variables:

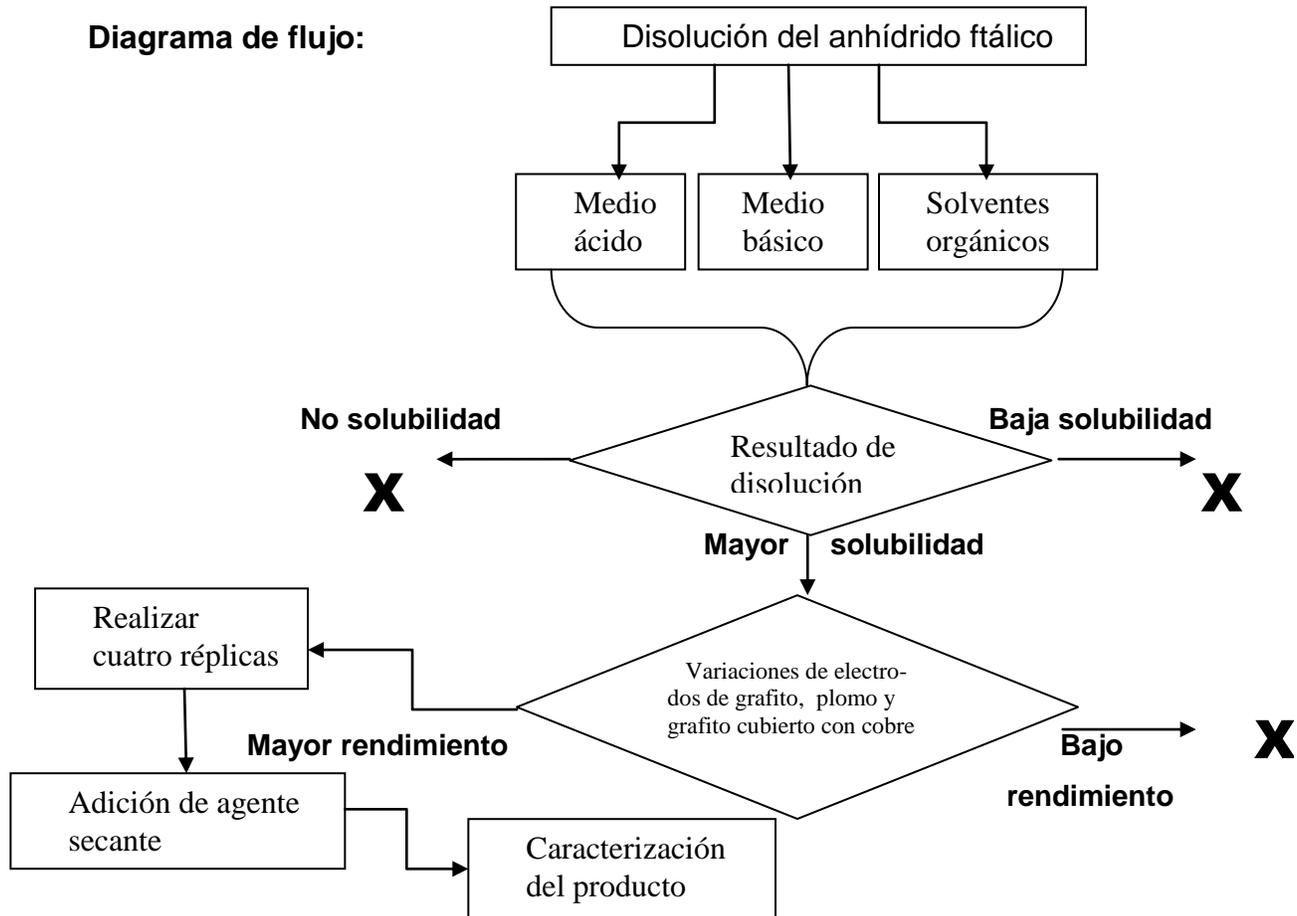
1. Modificación de la naturaleza del solvente: disolución del anhídrido ftálico (sólido) en tres diferentes condiciones:
 1. Medio ácido: solución al 1N de ácido sulfúrico.
 2. Medio básico: solución 1N de hidróxido de sodio.
 3. Solubilidad en un solvente orgánico polar prótico: idealmente solvólisis utilizando la misma glicerina(sustrato) como disolvente del anhídrido, favorecer solubilidad si fuese necesario una única temperatura no mayor de 100°C; para que la reacción no se vea afectada o promovida por un aumento de temperatura.

Únicamente con el solvente que presentó mejor solubilidad del anhídrido ftálico en las condiciones antes mencionadas se procede a realizar la modificación del material de los electrodos para inducir la reacción por métodos electroquímicos; pues es necesario un sistema homogéneo e idealmente líquido donde fluyan sin ningún impedimento los electrones para que la reacción proceda por métodos electroquímicos.
2. Variación del material de los electrodos: las variaciones dependen únicamente de la disponibilidad de los mismos.
 1. Electrodos de grafito,
 2. Electrodos de grafito recubierto con cobre
 3. Electrodos de plomo.

La mezcla es sometida a las condiciones reportadas en la literatura (constantes) para esterificación de ácidos grasos: 30 Voltios, 0.10 amperios con agitación constantes durante aproximadamente 7 horas en presencia de un electrolito: acetato de sodio, (Ríos, 2010) Con una relación molar de 2:1 de anhídrido ftálico: glicerina (Barrios, 1997). El sistema de las variaciones de electrodos que presenta mejor rendimiento se realiza por cuadruplicado para verificar reproducibilidad en el método.

A las cuatro réplicas se les inserta en la estructura agentes que dan las características de resina alquídica lista para ser utilizada como un producto comercial, por medio de una segunda esterificación continuando con los parámetros anteriores probados para la esterificación por métodos electroquímicos, pero en presencia de un gas inerte que reduzca la descomposición del agente secante por contacto con el oxígeno del ambiente.

En las cuatro réplicas se corrobora la existencia del polímero esperado, por métodos reportados según ASTM: Identificación de alcoholes polihídricos en resinas alquídicas según el método ASTM D 2456-91, Identificación de ácidos carboxílicos en resinas alquídicas según el método ASTM D 2455-89, Número ácido de ciertas resinas solubles en base según el método ASTM 3643-98 e identificación por infrarrojo de aglutinantes sólidos de solventes tipo pintura según el método ANSI/ ASTM D 2621- 69.

Diagrama de flujo:**F. Método****1. Construcción del equipo de síntesis electroquímica.**

- a) Conectar la corriente alterna al rectificador por medio de los cables.
- b) Con ayuda de los cables y los lagartos conectar los electrodos a la fuente.
- c) Corroborar con la ayuda de un multímetro el voltaje, conectado a la salida de la corriente directa del conversor.
- d) Introducir al balón de tres bocas los electrodos conectados a los lagartos.

e) En la boca central conectar el refrigerante de reflujo con ayuda de las pinzas y el soporte fijar el balón a la altura adecuada sobre la estufa (ver anexos 1).

2. Selección de medio de reacción

a) Pesar 1 g de anhídrido ftálico y disolver en 5 ml de los siguientes medios.

- (1) Solución 1N de ácido sulfúrico.
- (2) Solución 1N de Hidróxido de sodio.
- (3) Solubilidad en un solvente orgánico polar prótico: glicerina. Calentar a una única temperatura no mayor de 100° C si fuese necesario para mejorar solubilidad.

b) Seleccionar uno de los tres medios anteriores donde se logre disolver más del 80% de anhídrido ftálico, considerar apariencia de la solución final, evaluar turbidez y homogeneidad

3. Reacción electroquímica

a) Pesar 45 g de anhídrido ftálico y mezclar con 2 g de acetato de sodio Introducir en el balón de tres bocas.

b) Disolver en 13 ml del medio seleccionado en el paso, agregar 13g de glicerina solo si se selecciona medio básico o ácido, y mezclar con ayuda del agitador magnético.

c) Calentar, con ayuda de estufa, monitoreando que la temperatura no exceda los 90°C.

d) Después de la formación de una masa pastosa introducir los electrodos, someter a estímulos eléctricos tres soluciones separadas con los tres materiales diferentes (plomo o grafito

o grafito forrado con cobre) y encender la fuente de poder, estableciendo el voltaje de 30 voltios con ayuda de un multímetro.

e) Esperar aproximadamente media hora, seguido conectar el sistema de reflujo (condensador) de tal forma que deje escapar cierta porción de vapor.

f) Seleccionar el sistema con los electrodos donde se obtenga el mayor rendimiento, evidenciado por la usencia de sustrato sin reaccionar, considerar cambios en la apariencia del producto, la resina por su alto peso molecular presenta alta densidad y baja fluidez.

g) Seleccionar el sistema que presente el mejor producto con las características propias de la resina esperada y con mejor rendimiento, evidenciado en la menor presencia de sustrato en el producto final, agregarle 9 g de aceite de linaza grado industrial, borbotear gas inerte sobre la mezcla para impedir autooxidación del aceite de linaza.

h) Realizar 4 réplicas bajo las mismas condiciones, monitorear cada 30 minutos el número ácido, detener la reacción hasta alcanzar un valor de número ácido menor a 30 unidades.

i) Separar el polímero del medio de reacción por medio de decantación de la fase acuosa.

4. Caracterización del producto

a) Identificación Cualitativa de alcoholes polihídricos en resinas alquídicas según el método ASTM D 2456-91.

- (1) Pesar muestra que contenga no menos de 1 g de materiales no volátiles (considerar metodología general para resinas comerciales disueltas en solventes volátiles)(ver anexo 4).
- (2) Agregar 6ml de n-butilamina.
- (3) Reflujar por 1 h.
- (4) Enfriar, y adicionar 25ml de anhídrido acético despacio y con cuidado.
- (5) Reflujar por 90 min más. Enfriar.
- (6) Agregar 35 ml de agua, hervir por 5 a 10 min.
- (7) Enfriar, transferir a una ampolla.
- (8) Extraer con dos porciones de 25 ml de cloroformo.
- (9) Combinar las extracciones 50 ml de agua hasta libre de ácido.
- (10) Filtrar a través de un papel humedecido con cloroformo. Colecte el filtrado.
- (11) Reducir el volumen a 5 o 10 ml por vaporación en baño de agua.
- (12) Utilizar aproximadamente 5 μ L de muestra para el análisis en el cromatógrafo de gases.
- (13)** Condiciones de cromatógrafo: FID y acoplado espectrometría de masas para elucidación de compuestos, columna Carbowax 20M4, temperaturas: detector 300°C, temperatura de inyección 330°C, temperatura horno inicial 125° C por 4 min y final 225°C, rampa: 20° C/min hasta 280° C por 9.5 min.

b) Identificación cualitativa de ácidos carboxílicos en resinas alquídicas según el método ASTM D 2455-89.

- (1) Pesar muestra que contenga no menos de 0.3 g de materiales no volátiles (considerar metodología general para resinas comerciales disueltas en solventes volátiles)(ver anexo 3).
- (2) Agregar 15 ml metóxido de litio 0.5 N con núcleos de ebullición.
- (3) Conectar el condensador, póngalo a ebullicir por 2 min en baño de vapor.
- (4) Agregar 5 ml de H_2SO_4 . Pasar a la ampolla. Y adicionar 50 ml de agua.
- (5) Agregar 35 ml de diclorometano.
- (6) Lavar el solvente con 15 ml de agua hasta eliminación de ácido sulfúrico.
- (7) En un baño de agua reducir todo el solvente que sea posible. Si los cristales de los metil éster aparecen solubilizar con tetrahidrofurano.
- (8) Utilizar aproximadamente 5 μ L en el cromatógrafo de gases.
- (9) Condiciones de cromatógrafo: detector:FID y acoplado espectrometría de masas para elucidación de compuestos, columna Carbowax 20M4, temperaturas: detector 300°C, temperatura de inyección 330°C, temperatura horno inicial 125° C por 4 min y final 225°C, rampa: 20° C/min hasta 280° C por 9.5 min.

c) Número ácido de ciertas resinas solubles en base según el método ASTM 3643-98.

- (1) Pesar 0.5 g de resina con precisión de 0.001g

- (2) Adicionar 100 ml de un solvente neutro (agua, hexano, tolueno, etc.)
- (3) Agitar mientras se disuelve el material
- (4) Adicionar 2 a 3 gotas de fenolftaleína
- (5) Valorar con KOH 0.1 N hasta que el color rosado persista por 1 min. (ver anexo 2).

d) Identificación por infrarrojo de aglutinantes sólidos de solventes tipo pintura según el método ANSI/ ASTM D 2621- 69.

- (1) Analizar la muestra colocando una o dos gotas de la muestra entre dos placas de KBr o NaBr dependiendo de las especificaciones del equipo.
- (2) Obtención del espectro, la obtención del espectro se realiza en diferentes condiciones dependiendo del equipo y el software utilizado.
- (3) Limpiar el equipo, utilizar un material seco, suave, liso y sin pelusas (por ejemplo, una servilleta seca y limpia) con acetona, frotándose con movimientos circulares.
- (4) Comparar espectros obtenidos con espectros reportados según este mismo método de componentes principales de resinas (ver anexos 5)

VIII. RESULTADOS

G. Resultados de variaciones realizadas para la obtención de la resina alquídica.

En la tabla 2 se describen los resultados obtenidos de la primera etapa, elección del disolvente para solubilizar el anhídrido ftálico en 13ml del mismo, mililitros máximos utilizados del solvente equivalentes a un valor no mayores a 22.5% de glicerina final en la solución.

Tabla 2. Resultados de etapa previa de solubilidad de sustratos

	solubilidad	Observaciones
NaOH 1N	Baja solubilidad, más del 60% de anhídrido ftálico sin disolver	Reacción exotérmica, descomposición del sustrato
H₂SO₄ 1N	Baja solubilidad, más del 70% de anhídrido ftálico sin disolver	Reacción exotérmica, descomposición del sustrato
Glicerina	Alta solubilidad a 80° C, mas del 90% del anhídrido ftálico disuelto	Solución homogénea con apariencia pastosa

Fuente: Datos Experimentales

En la tabla 3 se describen los resultados de la siguiente etapa; selección del material del electrodo a utilizar, por medio de comparar características físicas del producto final obtenido con cada uno de los electrodos versus las características físicas de las resinas alquídicas sintetizadas por métodos convencionales como se muestra a continuación:

Tabla 3. Resultados de etapa de elección de electrodos

Naturaleza del electrodo	Características del producto obtenido	Observaciones en producto obtenido	Características de resina comercial
Plomo	Producto altamente denso, baja fluidez, solución homogénea traslúcida	Ligera capa tornasol en la superficie del producto	Resina altamente densa, baja fluidez, homogénea, color amarillo traslucido
Grafito	Producto altamente denso, baja fluidez, solución turbia color negro intenso	Evidencia de transferencia de grafito a la solución	Resina altamente densa, baja fluidez, homogénea, color amarillo traslucido
Grafito recubierto con cobre	Producto altamente denso, baja fluidez, traslucida solución traslúcida solución no homogénea	Evidencia de pequeñas partículas de sustrato flotantes sin reaccionar	Resina altamente densa, baja fluidez, homogénea, color amarillo traslucido

Fuente: Datos Experimentales

Después de establecida la solvólisis como mejor opción de solubilidad y el electrodo de grafito recubierto con cobre, como las condición óptimas, donde se obtuvieron los mejores resultados, se procedió a realizar 4 repeticiones bajo las mismas condiciones. En la tabla 4 se observa la clasificación de los productos obtenidos de cada una de las replicas según BAYER*:

Tabla 4. Composición porcentual de repeticiones y clasificación

Composición	Repeticion 1	Repeticion 2	Repeticion 3	Repeticion 4
Glicerina	22.5 %	22.5 %	22.5 %	22.5 %
Anhídrido ftálico	62.5%	62.5%	62.5%	62.5%
Aceite de linaza	12.5%	12.5%	12.5%	12.5%
Acetato de sodio	2.5%	2.5%	2.5%	2.5%
Clasificación según % de anhídrido y agente secante *	Resina alquídica de cadena corta			

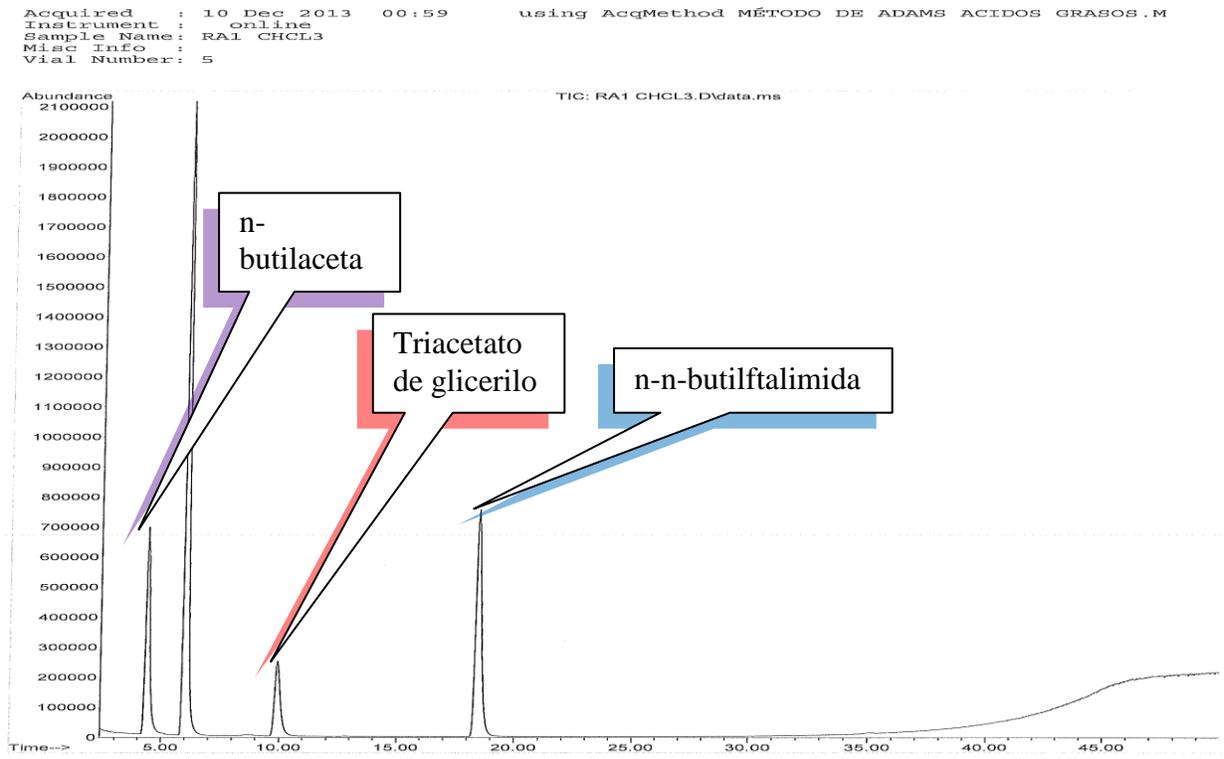
Fuente: Datos Experimentales

*Revisar clasificación en pag. 17 de este mismo trabajo.

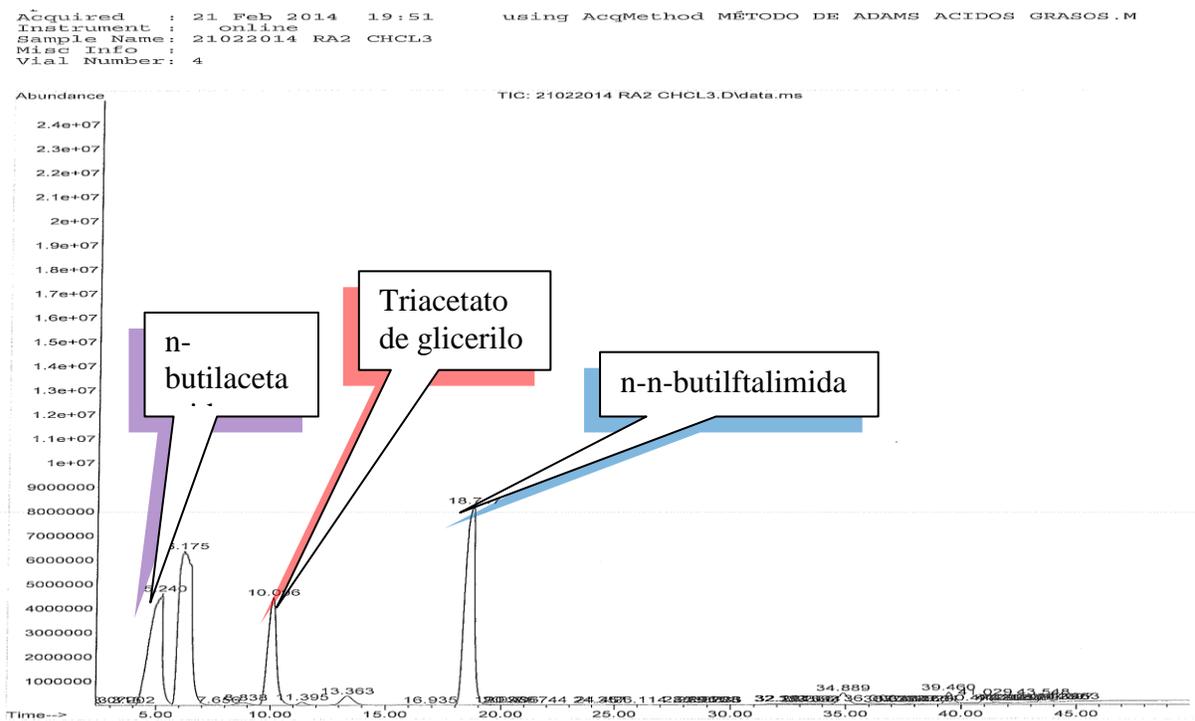
H. Resultados obtenidos de identificación del producto obtenido

Se obtuvo los cromatogramas de los derivados realizados a las 4 repeticiones, para identificar presencia de ésteres derivados de la glicerina en forma de acetatos, identificadas como 1A-4A en las gráficas de la 1 a la 4 y para identificar derivados del anhídrido ftálico en forma de ésteres metílicos identificados como 1B-4B gráficas de la 5 a la 8; las gráficas 5-7 se encuentran en el anexo 7 y la gráfica 8 representativa se encuentra en el área de resultados, debido a la realización del análisis en diferentes equipos; de la misma manera se obtuvieron espectros infrarrojos realizados a las 4 repeticiones para identificar la presencia de la función poliéster y se presentan en las gráficas de la 9 a la 12:

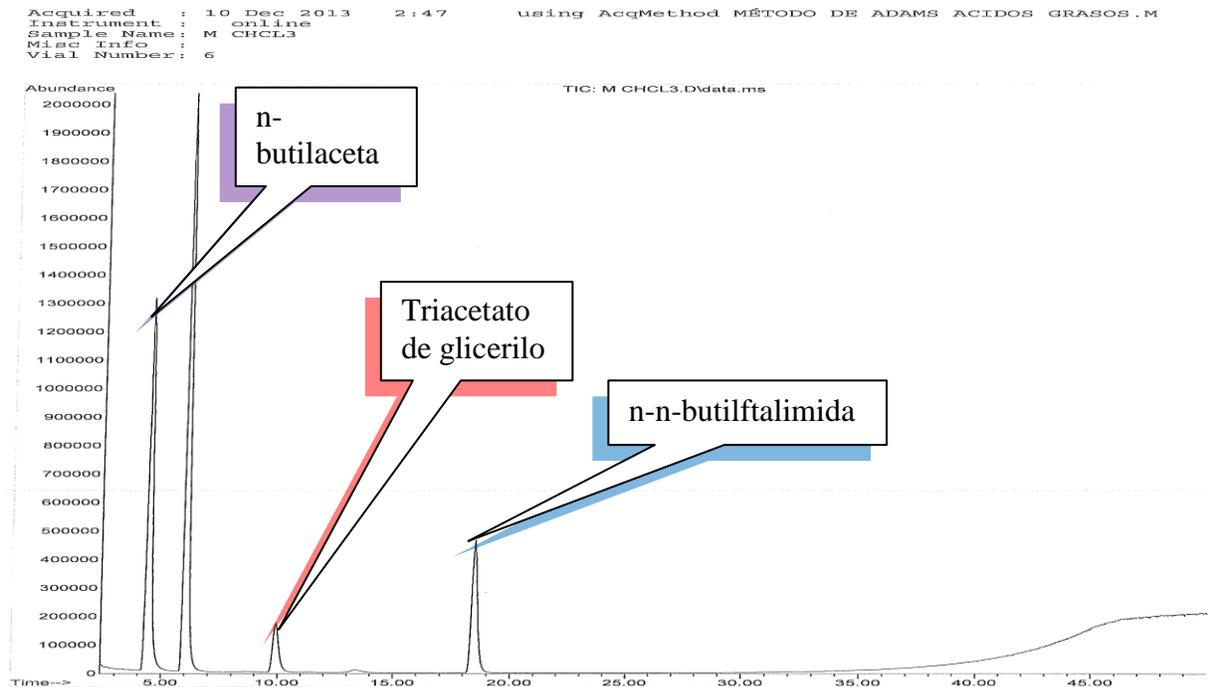
Gráfica 1 “Cromatograma de triacetato de glicerilo (Repetición 1A)”



Gráfica 2 “Cromatograma de triacetato de glicerilo (Repetición 2A)”

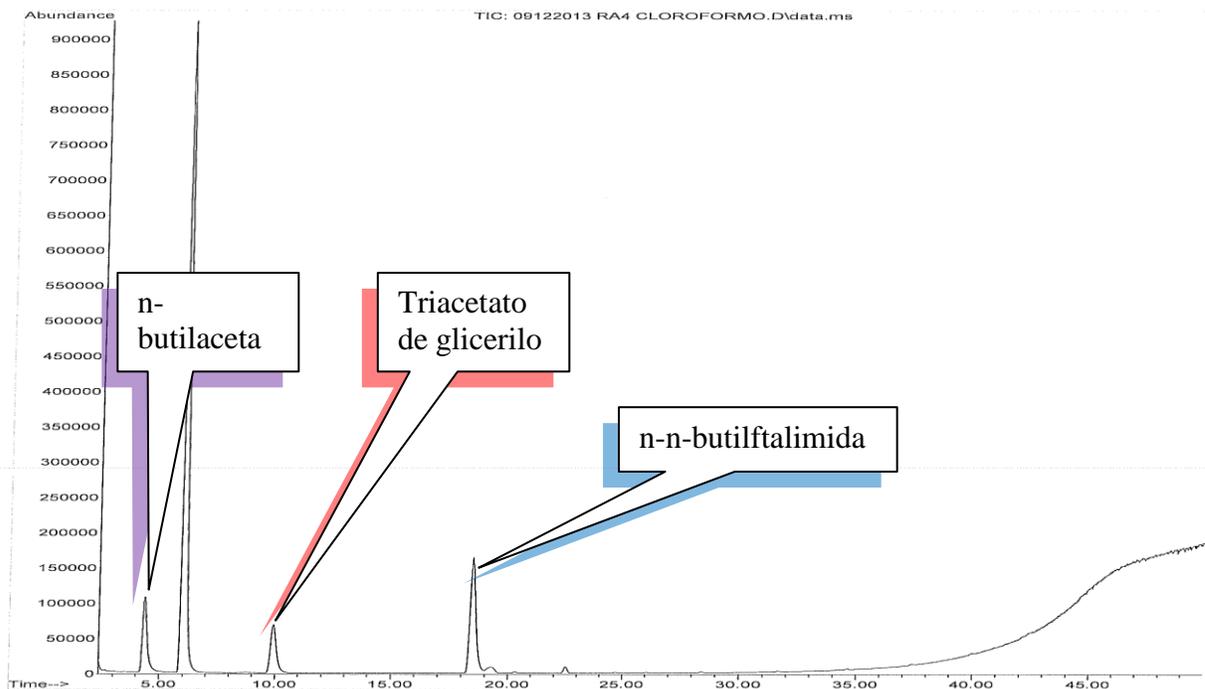


Gráfica 3 “Cromatograma detriacetato de glicerilo (Repetición 3A)”



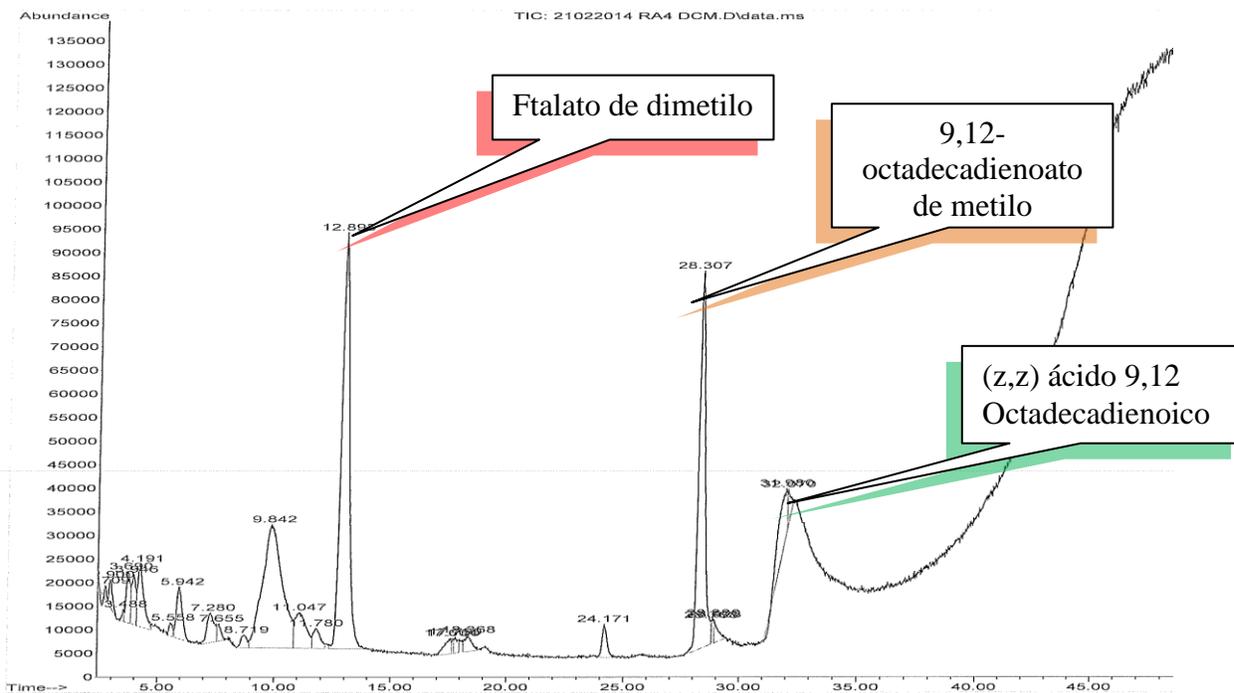
Gráfica 4 “Cromatograma De triacetato de glicerilo (Repetición 4A)”

Acquired : 9 Dec 2013 8:12 using AcqMethod MÉTODO DE ADAMS ACIDOS GRASOS.M
 Instrument : online
 Sample Name: 09122013 RA4 CLOROFORMO
 Misc Info :
 Vial Number: 1



Gráfica 8 “Cromatograma De Ftalato De Dimetilo (Repetición 4B)”

Acquired : 21 Feb 2014 16:15 using AcqMethod MÉTODO DE ADAMS ACIDOS GRASOS.M
 Instrument : online
 Sample Name : 21022014 RA4 DCM
 Misc Info :
 Vial Number : 2



Con las gráficas obtenidas de los cromatogramas de las réplicas 1A-4B se pueden ver la reproducibilidad de los resultados obtenidos, es por esta razón que en esta sección sólo se muestra la gráfica 4B que es la más representativa de las réplicas 1B-4B. Las gráficas 5-7 pueden encontrarse en el anexo 7 correspondientes a las réplicas 1B-3B.

Los picos identificados de los análisis realizados de los dos derivados obtenidos de cada repetición se detallan en la tabla 5 y sus espectros de masa pueden encontrarse en el Anexo 7:

Tabla5.Picosidentificadosen los cromatogramas obtenidos de los dos derivados realizados a las cuatro replicas de la resina alquídica obtenida

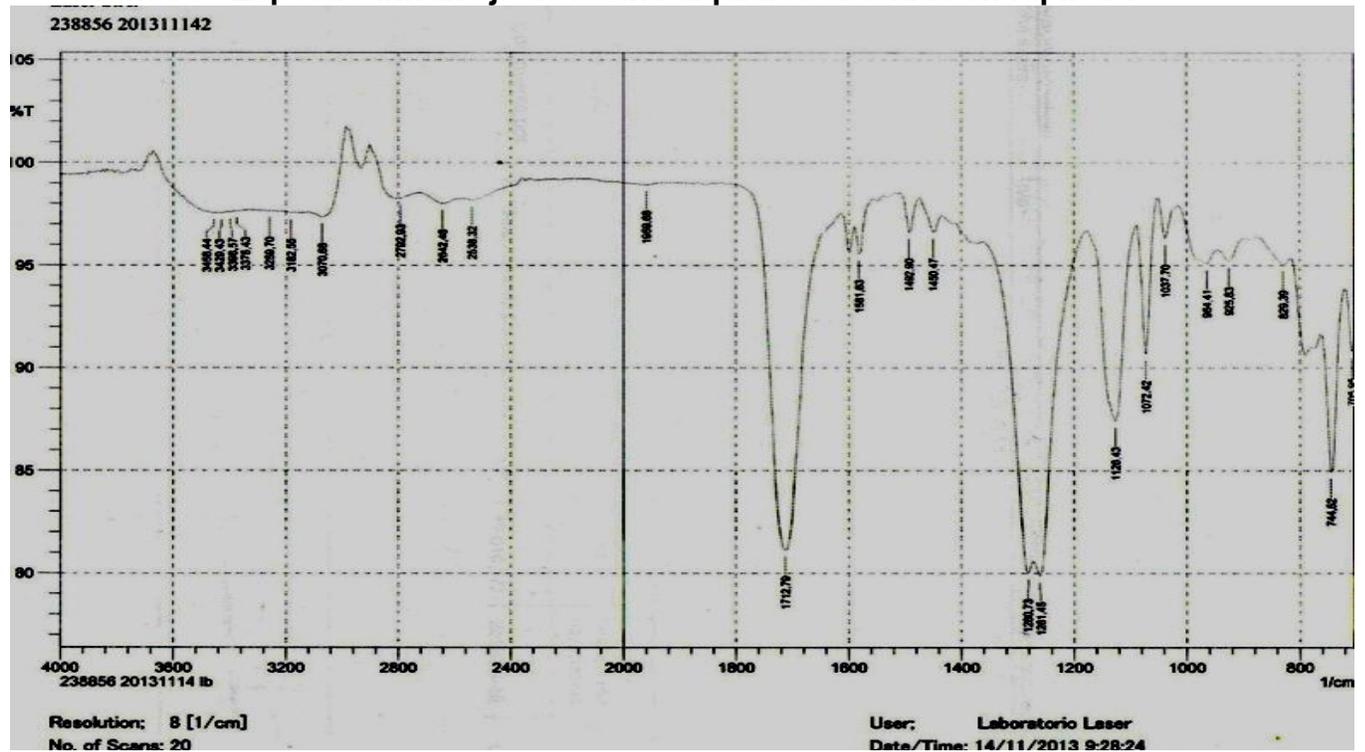
Pico No.	Repetición	Solvente	Tiempoderetención(min)	Compuestoidentificado
4	1A	Cloroformo	9.916	Triacetato de glicerilo
8	2A	Cloroformo	10.101	Triacetato de glicerilo
4	3A	Cloroformo	9.905	Triacetato de glicerilo
3	4A	Cloroformo	9.928	Triacetato de glicerilo

Tabla continúa en pag. 43

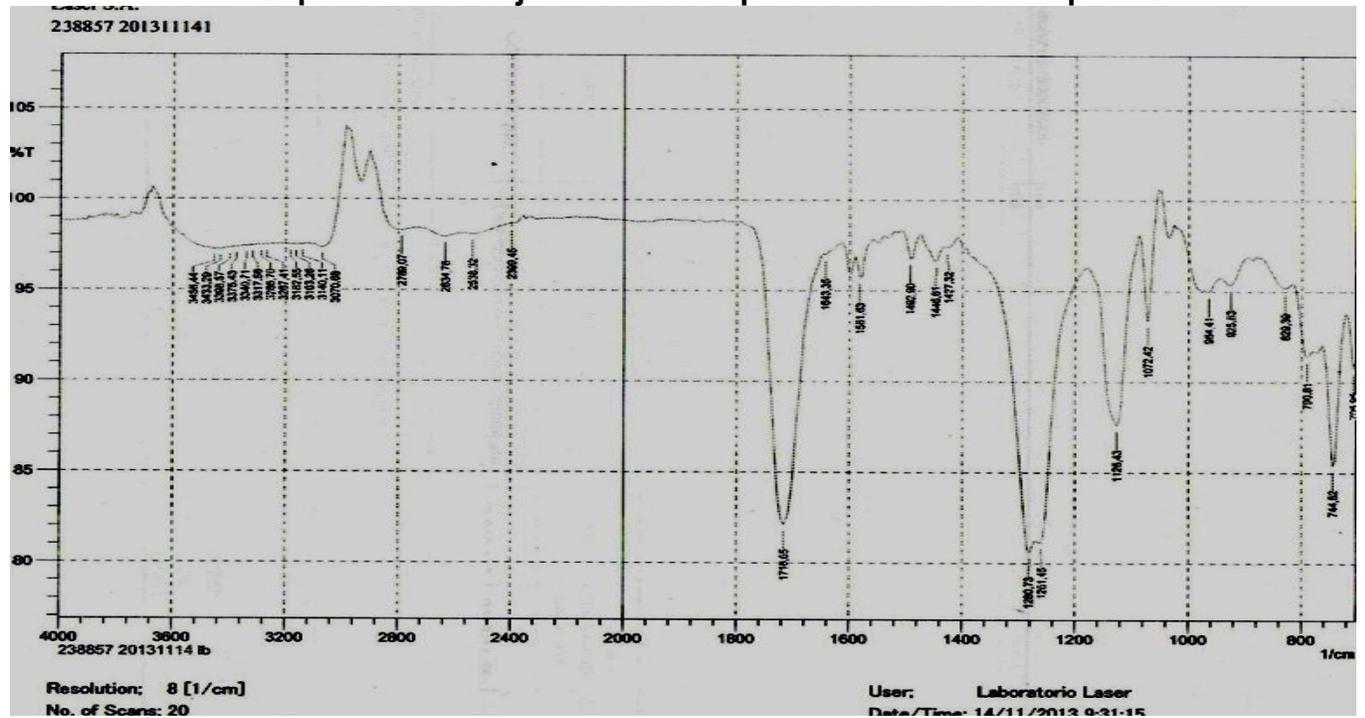
Continuación Tabla no. 5				
Pico No.	Repetición	Solvente	Tiempoderetención(min)	Compuestoidentificado
15	1B	Diclorometano	12.789	Ftalato de dimetilo
63	2B	Diclorometano	12.733	Ftalato de dimetilo
51	3B	Diclorometano	10.172	Ftalato de dimetilo
15	4B	Diclorometano	12.893	Ftalato de dimetilo
1	1A	CHCl3	4.379	n-butilAcetamida
4	2A	CHCl3	5.244	
1	3A	CHCl3	4.414	
1	4A	CHCl3	4.367	
5	1A	CHCl3	18.465	n-n-butilftalimida
12	2A	CHCl3	18.742	
6	3A	CHCl3	18.442	
4	4A	CHCl3	18.465	
27-	2A	CHCl3	2.193 – 3.370	(Z,Z) Ácido 9,12-octadecadienoico
26	4B	CH2Cl2	32.066	
41	2A	CHCl3	9.461	n-butyloctadecaenamida
6	4A	CH2Cl2	20.322	1-monolinoleato de glicerilo
65	3B	CH2Cl2	13.159	Ácido ftálico
59	3B	CH2Cl2	14.014	9,12-octadecadienoato de metilo
21	4B	CH2Cl2	28.790	

Fuente: Gráficas de la 1 a la 8.

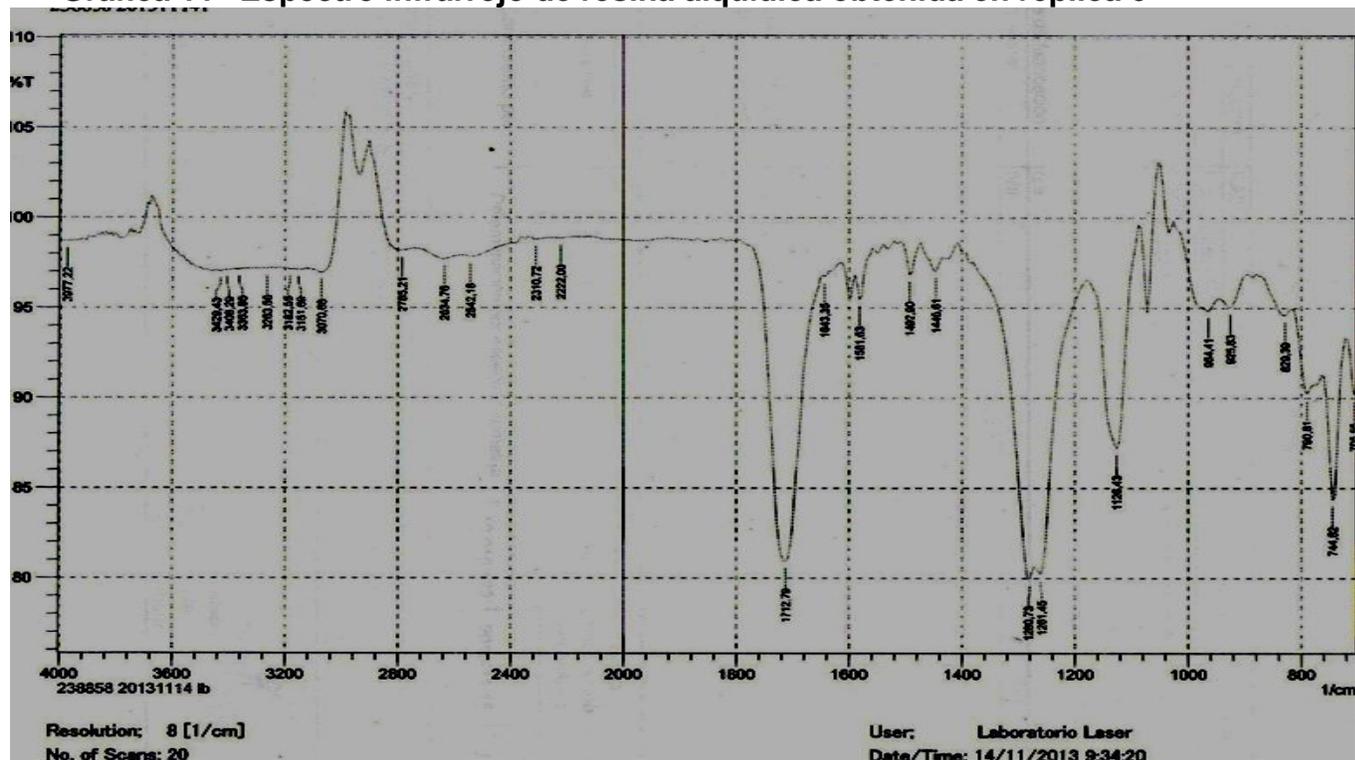
Gráfica 9 “Espectro Infrarrojo de resina alquídica obtenida en réplica 1”



Gráfica 10 “Espectro Infrarrojo de resina alquídica obtenida en réplica 2”



Gráfica 11 “Espectro infrarrojo de resina alquídica obtenida en réplica 3”



Gráfica 12 “Espectro Infrarrojo de resina alquídica obtenida en réplica 4”

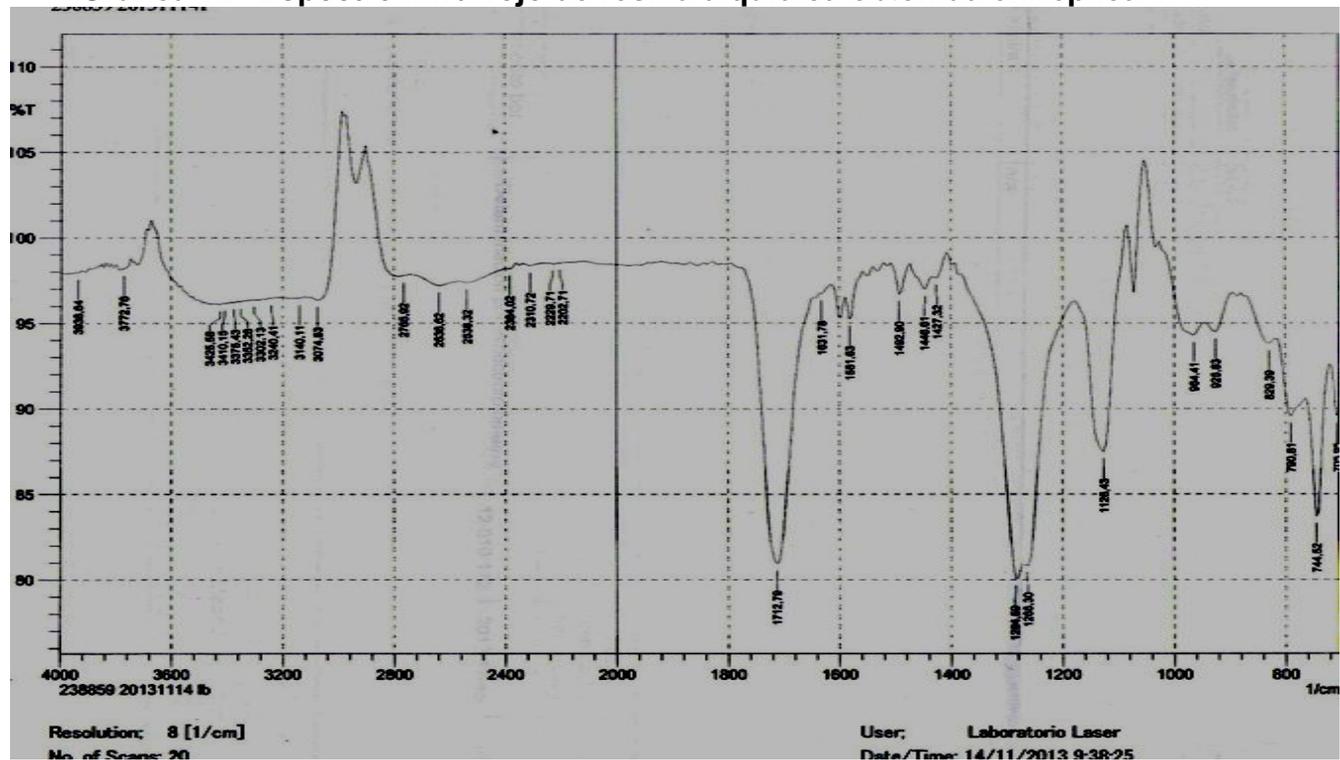


Tabla 6. Compilación de picos de infrarrojo de las 4 réplicas realizadas a la resina alquídica obtenida

Tipo De Vibración	Teórico	Repeticion 1	Repeticion 2	Repeticion 3	Repeticion 4
Bandas que corresponden a ésteres derivados de ácidos aromáticos	1730-1710 cm-1	1712.79	1716.85	1712.79	1712.79
Bandas que corresponden a osciladores y estiramiento de los enlaces C-O (C-C(=O)-O y O-C-C	1300-1030 cm-1	Dos bandas 1280.73 1261.45	Dos bandas 1280.73 1261.45	Dos bandas 1280.73 1261.45	Dos bandas 1284.59 1265.30
Bandas que corresponden a ésteres derivados de alcoholes secundarios	≈ 1100 cm-1	1126.43	1126.43	1126.43	1126.43
Bandas que corresponden a ésteres derivados de alcoholes primarios	≈ 1065-1030 cm-1	1072.42	1072.42	Banda aguda y pequeña en 1050 ≈	Banda aguda y pequeña en 1050 ≈
Bandas, anchas e intensas de especies tipo polímeros	3550-3200 cm-1	Banda ancha de 3182.55 hasta 3456.44	Banda ancha de 3070.68 hasta 3456.44	Banda ancha de 3070.68 hasta 3429.43	Banda ancha de 3074.53 hasta 3425.58

Fuente datos experimentales: Gráficas de la 9 a la 12.

Fuente datos teóricos: J. Haslam, H. Willis (1972). Identification and Analysis of Plastics. London: Butterworth, chapter 4

En la siguiente tabla se muestran los resultados obtenidos de los valores de números ácidos para cada una de las réplicas realizadas.

Tabla 7. Números ácidos obtenidos de cada Réplica realizada de la resina alquídica obtenida

	ml de KOH 0.1N	Peso muestra	Número ácido*
Repeticion 1	25	0.5032	2.86
Repeticion 2	20.3	0.5030	2.33
Repeticion 3	23.1	0.5073	2.63
Repeticion 4	24.2	0.5082	2.75

Fuente: Datos Experimentales

* Ver cálculos en anexo 6

IX. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Con el fin de evaluar las condiciones de reacción propicias para la obtención de una resina alquídica por métodos electroquímicos se realizaron una serie de pruebas, iniciando con una etapa previa; disolución del anhídrido ftálico en tres diferentes medios.

Los primeros dos medios probados fueron medio ácido y medio básico, para ello se utilizó solución al 1N de ácido sulfúrico y solución 1N de hidróxido de sodio, estos dos disolventes fueron seleccionados debido a su uso común por ser los catalíticos más utilizados en el proceso de esterificación; con los resultados obtenidos como se muestran en la tabla 2 se logró evidenciar la hidrólisis del grupo funcional anhídrido a su correspondiente ácido: ácido ftálico, el cual es menos reactivo que el anhídrido original, la descomposición del producto pudo evidenciarse por la liberación de calor a los alrededores, esto se debe a que el ácido es un producto más estable debido que se encuentra menos tensionado y para su formación a partir del anhídrido se libera energía en el proceso; reacción exotérmica (ver resultados Tabla 2).

El siguiente solvente utilizado fue la glicerina, obteniéndose más del 90% del anhídrido solubilizado, sin embargo para aumentar aún más la solubilidad fue necesario calentar la mezcla de reacción a una temperatura no mayor de 80°C para no promover ninguna reacción en el medio. Con base a la alta solubilidad obtenida y la eliminación del solvente del medio de reacción, por ser la glicerina uno de los componentes de la mezcla de reacción (solvólisis), se consideró que el mejor solvente a utilizar para la disolución del anhídrido ftálico para las siguientes etapas fue la glicerina.

Con resultados satisfactorios de la disolución del anhídrido ftálico en glicerina se logró obtener la solución homogénea ideal esperada (ver diagrama de flujo en metodología). Con estos resultados se pudo proseguir con la siguiente etapa que correspondió en la elección de la naturaleza del electrodo para inducir la reacción por métodos electroquímicos.

Para ello según la disponibilidad de los electrodos se indujeron tres soluciones utilizando las siguientes condiciones: potencial de 30 voltios y 0.1 amperios (condiciones reportadas en la literatura para promover la esterificación) con las proporciones mencionadas en la Tabla 3 en ausencia del agente secante: solución 1 inducida con electrodos de plomo, solución 2 inducida con electrodos de grafito y solución 3 inducida con una modificación de electrodos de grafito con cubierta de cobre según Tabla 3; se obtuvieron los siguiente resultados:

En la solución 2 donde se indujo la reacción con electrodos de grafito, se obtuvo la disolución de aproximadamente un 30% del electrodo en la solución original, ésto por ser el grafito un electrodo sacrificable, modificando las características físicas del producto obtenido. Los resultados obtenidos no corresponden a las características de las resinas alquídicas obtenidas por métodos convencionales. Considerando también las aplicaciones de las resinas alquídicas, las cuales deben tener cierto grado de transparencia y ser incoloras (ver características de resinas en Tabla 3), el producto obtenido no cumple con las características ideales esperadas, además por las características físicas del producto final de ser altamente denso y con alta resistencia a fluir, el procedimiento para eliminar los residuos de grafito en la solución se vuelven extremadamente difíciles y a su vez, si se intentara eliminar el grafito por un método físico como filtración se perdería gran cantidad de producto en este paso reduciendo el porcentaje de rendimiento por manipulación y purificación del producto terminado. Estas inferencias nos llevan a no seleccionar los electrodos de grafito por ser una opción viable.

En las soluciones 1 y 3 (electrodos de plomo y electrodos de grafito modificados con un recubrimiento de cobre respectivamente) se observó que ambos propiciaron la formación de productos con características similares a las resinas alquídicas sintetizadas por métodos convencionales, la diferencia fue que los electrodos de grafito recubiertos con cobre visiblemente presentaron menor rendimiento por presencia de pequeñas cantidades de sustrato sin reaccionar, debido a los resultados obtenidos con estos dos electrodos además del alto rendimiento (ver resultados en Tabla 3).

Aún cuando el electrodo de Plomo en la solución 1 presentó visiblemente mejor rendimiento en el producto obtenido (ver resultado: Tabla 3) la elección del material del electrodo debe cumplir adicionalmente varios parámetros necesarios en la fabricación de resinas alquídicas: primero, el producto debe ser obtenido al más bajo costo (por ser un producto con aplicaciones comerciales) y segundo, libre de subproductos tóxicos (como en este caso son las trazas de plomo, que en la actualidad son consideradas no deseables en los productos finales como lo son las pinturas). Debido a todas las razones mencionadas anteriormente y logrando evitar la transferencia del grafito al medio de reacción por medio de utilizar un recubrimiento de cobre sobre el electrodo de grafito, entonces se seleccionó el material del electrodo de grafito forrado con cobre como el material que cumple con los requerimientos teóricos como prácticos para la obtención de resinas alquídicas por vía electroquímica.

Una vez seleccionado el material de los electrodos se procedió a inducir la reacción realizando 4 repeticiones en las condiciones reportadas en la literatura para esterificación de ácidos grasos a 30 voltios y 0.10 amperios con agitación constante durante aproximadamente 5 horas en ausencia del agente secante (aceite de linaza) hasta observar reducción de temperatura de 2 a 5°C en el medio de reacción por decaimiento en la reacción oxido-reducción del primer paso para la obtención de resinas alquídicas denominado alcoholisis. El siguiente paso fue

la adición del agente secante que en este caso fue el aceite de linaza rico en ácido linoleico, ácido graso insaturado, que le da estas características específicas de agente secante al introducirse a la estructura de la molécula, pues las insaturaciones en contacto con el oxígeno del ambiente generan productos de autooxidación por vía radicalar formando películas, característica propia de este tipo de compuestos, es por ello que esta segunda etapa se realizó bajo las mismas condiciones anteriores pero haciendo borbotear un gas inerte, en este caso helio, sobre la superficie del líquido para que desplazara el oxígeno y la reacción se realizara en un sistema libre de oxígeno por aproximadamente 2 a 3 horas.

Se realizaron 4 réplicas para comprobar la reproducibilidad del método. El producto final de síntesis de las cuatro réplicas fue caracterizado por los métodos ASTM para la identificación de resinas alquídicas según 4 métodos de caracterización:

El método ANSI/ ASTM D 2621-69 Identificación por infrarrojo de aglutinantes sólidos de solventes tipo pintura: donde según se muestra en la Tabla 6 se logró la identificación de la formación de los grupos éster en las 4 réplicas los cuales presentaron un pico de absorción entre 1710 y 1730 cm^{-1} característico del grupo funcional éster derivados de ácidos aromáticos, y la presencia del pico de absorción entre 3550 y 3200 cm^{-1} característico de la presencia de compuestos poliméricos que denotan la justa reacción de poliesterificación que mantiene unidas las cadenas poliméricas de las resinas alquídicas.

El método ASTM D 2456-91, Identificación de alcoholes polihídricos en resinas alquídicas: lográndose por medio de este método identificar en las gráficas identificadas con 1A – 4A el éster derivado triacetato de glicerilo en las cuatro réplicas realizadas según se puede observar con tiempos de retención y números de picos en la Tabla 5. Esta prueba nos sirve para corroborar que el éster

identificado por el análisis de IR mencionado en la prueba anterior, está formado en su parte alcohólica por una molécula de glicerina, debido a la identificación del derivado más volátil (triacetato de glicerilo) para su análisis por cromatografía de gases. De tal forma que el producto de síntesis aislado puede caracterizarse según los análisis anteriores mencionados como un éster formado del alcohol polihídrico glicerina.

El método ASTM D 2455-89, Identificación de ácidos carboxílicos en resinas alquídicas: de la misma manera se logró por medio de este método identificar en las graficas identificadas con 1B – 4B el éster metílico derivado del anhídrido ftálico en las cuatro réplicas realizadas según se puede observar con tiempos de retención y números de picos en la Tabla 5. Esta prueba nos sirve para corroborar de la misma manera que en el método anterior, que el éster identificado por el análisis de IR mencionado en el método ANSI/ ASTM D 2621-69, está formado por moléculas de anhídrido ftálico, debido a la identificación del derivado más volátil (ftalato de dimetilo) para su análisis por cromatografía de gases. De tal forma que el producto de síntesis aislado puede caracterizarse según los análisis anteriores mencionados como un éster formado del alcohol polihídrico glicerina y el anhídrido ftálico.

Con la información obtenida en los métodos ASTM D 2455-89 y ASTM D 2456-91, también se pudo identificar la presencia del derivado formado del electrolito (acetato de sodio) con butilamina, y la presencia del agente secante en más de 4 ocasiones, Debido a que estos análisis fueron realizados al producto final obtenido con las características físicas parecidas a las resinas alquídicas sintetizadas por métodos convencionales, se puede inferir que el producto final obtenido por vía electroquímica es una resina alquídica con base en anhídrido ftálico glicerina y modificada con ácido linoleico como agente secante.

El método ASTM 3643-98 Número ácido de ciertas resinas solubles: donde como se puede observar en la tabla 6 los valores de números ácidos de las cuatro réplicas que están por debajo de 15 donde todas las resinas alquídicas con valores de números ácidos debajo de 15 son consideradas ideales y además le dan un gran aporte al trabajo realizado pues valores pequeños de números ácidos expresan el grado de polimerización existente en la resina alquídica, pues muchos grupos ácidos libres generan un valor alto de acidez que expresado en otras palabras nos indican cadenas poliméricas pequeñas.

Otro parámetro que se consideró para caracterizar que tipo de resina alquídica se obtuvo de la esterificación por vía electroquímica nos lo determina el porcentaje de ácido dibásicos que están constituyendo las cadenas de resinas alquídicas y también lo determina el porcentaje de agente secante en este caso aceite de linaza, como se puede observar en la Tabla 3 por contener las tres réplicas la misma composición porcentual pueden clasificarse como resinas alquídicas de cadena corta (ver Tabla 1 de este mismo trabajo) que son idealmente usadas para recubrimientos acrílicos por poseer buena resistencia a la humedad y agregar alto porcentaje de brillo a los productos finales elaborados con ellas.

X. CONCLUSIONES

1. Dadas las condiciones electroquímicas utilizadas para la obtención de poliésteres con características de resinas alquídicas con base en anhídrido ftálico, glicerina y aceite de linaza, bajo las condiciones de: 30 voltios, 0.10 amperios, por 7 horas de reacción. Se Determinó que la solvólisis en glicerina es el medio de solvente ideal evaluado pues no interfiere en la reactividad del sustrato, de igual manera se determinó que el grafito cubierto con cobre es el mejor de los materiales evaluados debido a su alto rendimiento, características del producto obtenido, bajo costo y baja presencia de subproductos tóxicos.

2. Es posible esterificar electroquímicamente mezclas de anhídrido ftálico y glicerina para la obtención de productos con características de resinas alquídicas con propiedades comerciales parecidas a las obtenidas por métodos convencionales.

3. El producto de síntesis electroquímica entre anhídrido ftálico y glicerina se caracterizó por medio de los métodos ASTM como una resina alquídica de cadena corta con alto grado de polimerización.

XI. RECOMENDACIONES

1. Evaluar las propiedades físicas como viscosidad, impermeabilidad, formación de película, etc, que dan un valor agregado extra a este tipo de productos con fines comerciales.
3. Utilizar un sistema de reflujo con solvente como xilol o tolueno con el objetivo de contener el agua producida como subproducto de la reacción de poliesterificación, que facilite el último paso de separación del producto terminado de la fase acuosa por decantación.
4. Evaluar electrodos de otros materiales como platino o acero inoxidable para mejorar el rendimiento de la reacción actual.
5. Realizar la síntesis con otros ácidos dibásicos como el anhídrido maleico en vez anhídrido ftálico y evaluar las ventajas y desventajas.
6. Realizar la síntesis con otros alcoholes polihídricos como el etilenglicol en vez del glicerol y evaluar las ventajas y desventajas.
7. Evaluar la solubilidad en otros alcoholes diferentes a la glicerina idealmente con cadenas de carbonadas mayores de 6 para que no compitan en reactividad contra la glicerina.
8. Evaluar el uso de otro electrolito diferente al acetato de sodio que el subproducto de reacción no sea un ácido que pueda afectar los valores de números ácidos de los productos.

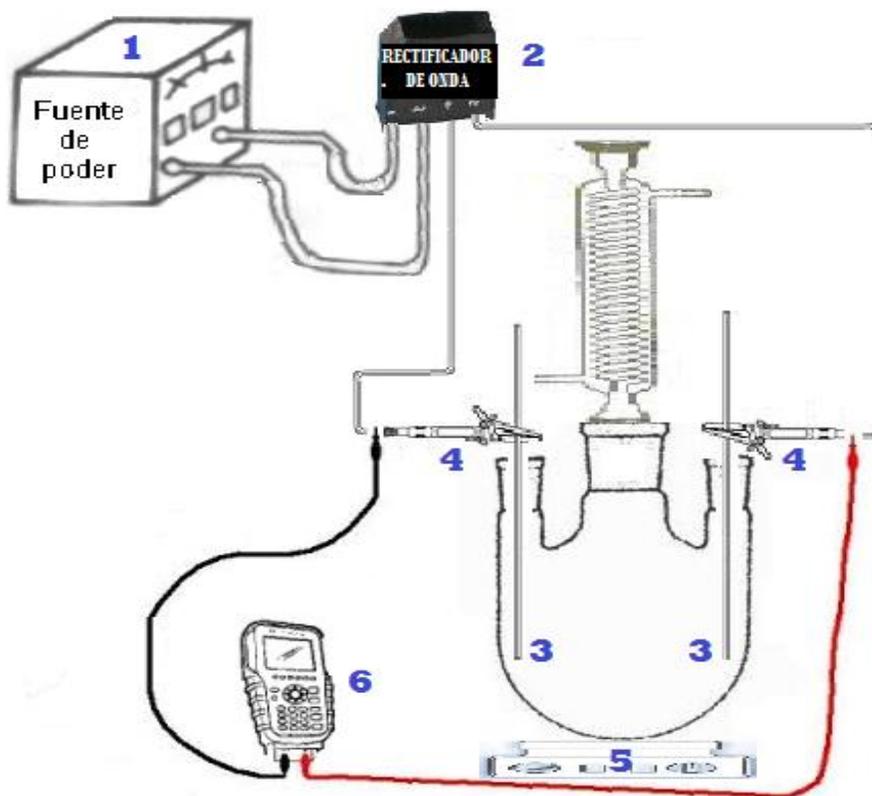
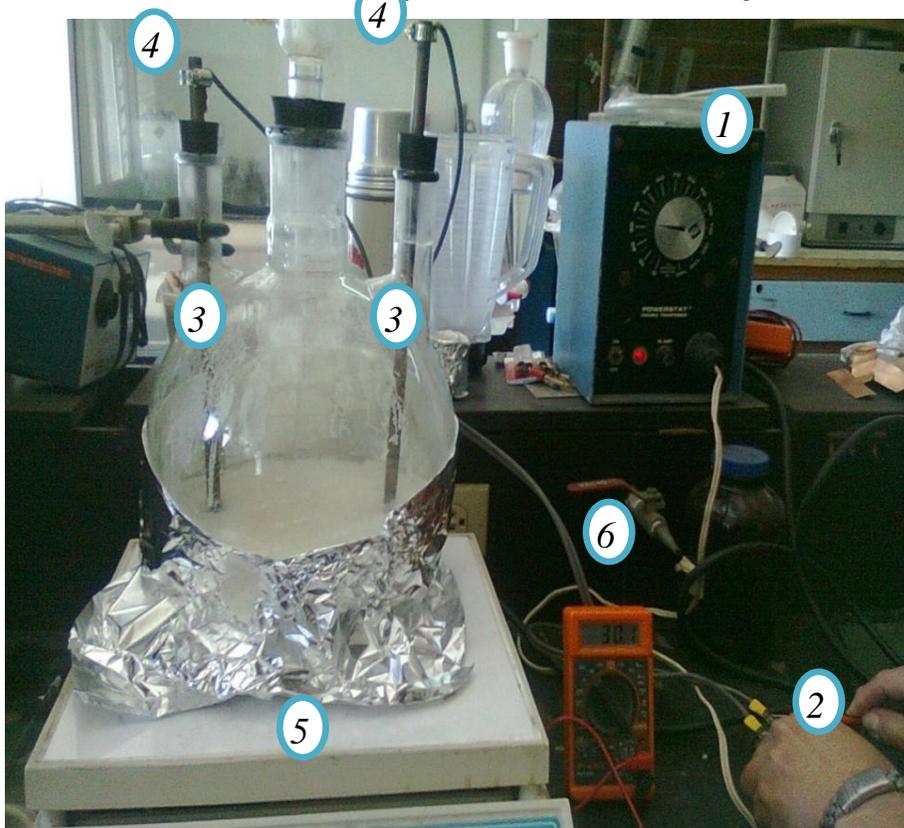
XII. REFERENCIAS

1. Barrios Mix, F. A. (1997). Síntesis de ésteres poliméricos a partir de: ácidos grasoso, ácidos polibasicos y alcoholes polihídricos. (*Tesis de licenciatura*) . USAC, Facultad de ciencias químicas y farmacia, Guatemala.pp 6-61
2. BAYER. (1974). Productos BAYER para la industria de barnices y esmaltes. Alemania: Bayer LeverKusen. Pp 88-94.
3. Blanco, A. (1996). *Tecnología de pinturas y recubrimientos orgánicos*. Mexico: Ed. Muños, monografía: Pinturas a base de compuestos orgánicos.
4. Ch. F Schoenbein. (1845). chemistry. *European Journal of organic chemistry* , 164, 176.
5. Cofiño de Godoy, M. (1975). Formulación de resinas alquídicas y estudio de la posibilidad de utilización de materias primas nacionales en su fabricación. (*tesis de Licenciatura*) . USAC, Facultad de Ciencias Químicas y Farmacia, Guatemala. 20-32
6. Ed., M. J. (1941). Raw materials for varnishes and vehicles. New York: John willey & sons . 10
7. G., J. (1943). The Chemistry and utilization of vegetable fats and oils for edible, and tecnical purpouses. En *Vegetls fats and oils*. New York: The chemical catalog companu.
8. H.W.F, L. (1906). *Electrolysis and Electrosynthesis of Organic Compounds*. New York: Jonh Waley and Son.
9. L. R Faulkner, B. (1999). *Electroanalytical methodss*,. New york: John wiley & Sons.
10. Lorenz, H. W. (1906). *Electrolysis and Electrosynthesis of Organic compounds*. New York: John wiley and Son.
11. Lukens, R. (1982). Annual Book of ASTM Standards. En *Vol. 15, 48, 28* (pág. 611). E.E.U.U.: American Society for testing and Materials ASTM.

12. O. Hammrich, H. J. (1996). *Organic Electrochemistry*. New York: Marcel Dekker.
13. p. Andrieux, J. S. (1986). *In investigations of rates and mechanism of reaction*. New York: John wiley & Son.
14. R., W. (1946). *Modern Organic Finishes; Their application to industrial products*. New York: Chemical publishing Company Inc.
15. Ríos, C. P. (2010). Método Electroquímico de esterificación desales potásicas de ácidos grasos con etanol. (*Tesis de Licenciatura*) . USAC, Facultad De Ciencias Químicas y Farmacia, Guatemala. Pp. 4-29.
16. S. Pedersen, K. D. (2001). *Electronical Techniques In Electron Transfer in Chemistry*. New York: John wiley & Son.
17. Sawyer, D., Sobkowiak, A., & Boberts Jr., J. (1995). *Electrochemistry for chemists*. New York: John wiley and Son Inc.
18. Silver, M. (1964). *Alkyd Resins*. E.E.U.U.: Hercules Powder Company.
19. Savéant, Jean Michel,(2008) Introduction: Molecular and Biomolecular Electrochemistry. *Chemical Reviews*, Volumen 108.
20. W, N. (1800). Account of the new electrical or galvanic apparatus of Sig. Alex. Volta. *J Nat Phil Chem & the Arts* , 4: 179.
21. walsh, F. (2000). *Un primer curso de ingeniería electroquímica*. España: Editorial ciudad universitaria.

XIII. Anexos

A. Anexo 1: Equipo de Síntesis electroquímica



Fotografía real de equipo

desíntesis utilizado.

- I. Fuente de poder
 - II. Rectificador de onda completa
 - III. Electrodo
 - IV. Cables con conectores (lagartos)
 - V. Estufa eléctrica
 - VI. Multímetro Digital
-

Diagrama del sistema

utilizado para la síntesis.

B. Anexo 2: Método ASTM Número ácido



Designation: D 3643 – 98

Standard Test Method for Acid Number of Certain Alkali-Soluble Resins¹

This standard is issued under the fixed designation D 3643; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reappraisal. A superscript epsilon (ϵ) indicates an editorial change since the last revision or reappraisal.

1. Scope

1.1 This test method covers the measurement of the free acidity present in certain alkali-soluble resins.

1.2 This test method is not suitable for styrene-maleic anhydride resins.

1.3 The resin manufacturer should specify whether or not this test method may be used for his product(s).

1.4 *This standard does not purport to address all of the safety concerns, if any, associated with its use. It is the responsibility of the user of this standard to establish appropriate safety and health practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use.*

2. Referenced Documents

2.1 ASTM Standards:

D 362 Specification for Industrial Grade Toluene²

D 1152 Specification for Methanol (Methyl Alcohol)³

D 1193 Specification for Reagent Water⁴

3. Terminology

3.1 Definition:

3.1.1 *acid number*—the number of milligrams of potassium hydroxide (KOH) required to neutralize the alkali-reactive groups in 1 g of material under the conditions of test.

3.1.1.1 *Discussion*—If carboxylic anhydrides are present, only one half of these groups will be titrated and indicated by this test method.

4. Significance and Use

4.1 This test method is used to determine the property of maleic anhydride resins functionality. Maleic acid anhydride resins functionality determines the utility of resin as well as being a significant quality control test.

5. Reagents and Materials

5.1 *Purity of Reagents*—Reagent grade chemicals shall be used in all tests. Unless otherwise indicated, it is intended that

all reagents shall conform to the specifications of the Committee on Analytical Reagents of the American Chemical Society, where such specifications are available.⁵ Other grades may be used, provided it is first ascertained that the reagent is of sufficiently high purity to permit its use without lessening the accuracy of the determination.

5.2 *Purity of Water*—Unless otherwise indicated, references to water shall be understood to mean reagent water conforming to Specification D 1193.

5.3 *Neutral Solvent Mixture*—Mix equal parts of denatured alcohol and industrial toluene conforming respectively to the requirements described for SDA, 3A (200 proof) and Specification D 362. Neutralize the mixture using 0.1 N KOH solution and phenolphthalein indicator solution, until the faint pink color persists for 1 min.

5.4 *Phenolphthalein Indicator Solution* (10 g/L)—Dissolve 1.0 g of phenolphthalein in 100 mL of denatured alcohol (SDA 3A, 200 proof).

5.5 *Potassium Hydroxide, Methyl Alcohol Solution* (1 mL = 5.6 mg KOH)—Dissolve 6.6 g of potassium hydroxide (KOH) in 1 L of methyl alcohol conforming to the requirements described in Specification D 1152. Standardize against National Institute of Standards and Technology standard sample of acid potassium phthalate No. 84, using phenolphthalein as the indicator. Do not adjust the concentration of the solution, but calculate the milligrams of KOH per L of solution.

6. Procedure

6.1 Weigh or transfer into a 250-mL Erlenmeyer flask 0.5 g of crushed resin to the nearest 0.001 g.

6.2 Add 100 mL of neutral solvent. Mix until all material is dissolved. Add 3 to 5 drops of phenolphthalein indicator solution and titrate to the end point, a faint pink color which persists for 1 min.

7. Calculation

7.1 Calculate the acid number as follows:

¹This test method is under the jurisdiction of ASTM Committee D-21 on Polishes and is the direct responsibility of Subcommittee D21.02 on Raw Materials. Current edition approved Sept. 10, 1998. Published December 1998. Originally published as D 3643 – 78. Last previous edition D 3643 – 83 (1993)¹.

²Discontinued, see 1989 Annual Book of ASTM Standards, Vol 06.03.

³Annual Book of ASTM Standards, Vol 06.04.

⁴Annual Book of ASTM Standards, Vol 11.01.

⁵Reagent Chemicals, American Chemical Society Specifications, American Chemical Society, Washington, DC. For suggestions on the testing of reagents not listed by the American Chemical Society, see *Annual Standards for Laboratory Chemicals*, BDH Ltd., Poole, Dorset, U.K., and the *United States Pharmacopeia and National Formulary*, U.S. Pharmacopeial Convention, Inc. (USPC), Rockville, MD.

 D 3643

Acid number = AB/W

- A = millilitres of KOH solution required for titration of the sample,
 B = milligrams of KOH per millilitre of KOH solution, and
 W = grams of resin used.

8. Report

8.1 Report the acid number of resin tested, to the nearest whole number.

9. Precision and Bias

9.1 *Precision*—Duplicate results by the same operator shall not be considered suspect unless they differ by more than ± 5 units.

9.2 *Bias*—This test has no bias because the values produced are defined only in terms of this test method.

10. Keywords

10.1 acid number; alkali-soluble resins; free acid; polish; resins; titration

The American Society for Testing and Materials takes no position respecting the validity of any patent rights asserted in connection with any item mentioned in this standard. Users of this standard are expressly advised that determination of the validity of any such patent rights, and the risk of infringement of such rights, are entirely their own responsibility.

This standard is subject to revision at any time by the responsible technical committee and must be reviewed every five years and if not revised, either reapproved or withdrawn. Your comments are invited either for revision of this standard or for additional standards and should be addressed to ASTM Headquarters. Your comments will receive careful consideration at a meeting of the responsible technical committee, which you may attend. If you feel that your comments have not received a fair hearing you should make your views known to the ASTM Committee on Standards, at the address shown below.

This standard is copyrighted by ASTM, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States. Individual reprints (single or multiple copies) of this standard may be obtained by contacting ASTM at the above address or at 610-832-9585 (phone), 610-832-9555 (fax), or service@astm.org (e-mail); or through the ASTM website (www.astm.org).

C. Anexo 3: Método ASTM Identificación de ácidos carboxílico



Designation: D 2455 - 89

Standard Test Method for Identification of Carboxylic Acids in Alkyd Resins¹

This standard is issued under the fixed designation D 2455; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reapproval. A superscript epsilon (ϵ) indicates an editorial change since the last revision or reapproval.

1. Scope

1.1 This test method covers the qualitative determination of the carboxylic acids in alkyd resins, including resin-modified alkyds. It may be used for analyzing polyesters but additional peaks may appear from monomers such as styrene.

1.2 The constituents of three resin samples have been correctly identified in collaborative work by three laboratories. It is apparent that quantities as low as 1 % can readily be detected.

1.3 *This standard may involve hazardous materials, operations, and equipment. This standard does not purport to address all of the safety problems associated with its use. It is the responsibility of the user of this standard to establish appropriate safety and health practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use. For a specific hazard statement, see Section 7.*

2. Referenced Documents

- 2.1 *ASTM Standards:*
 D 1193 Specification for Reagent Water²
 D 2245 Test Method for Identification of Oils and Oil Acids in Solvent-Reducible Paints³

3. Summary of Test Method

3.1 The resin specimen is subjected to rapid transesterification with lithium methoxide to form methyl esters that are separated by programmed temperature gas-liquid chromatography on polar and nonpolar columns, then identified by their retention relative to a standard. If the presence of maleic or fumaric acids is indicated, an alternative transesterification with boron trifluoride is necessary.

4. Significance and Use

4.1 The presence of carboxylic acids in alkyd resins has a direct effect on the crosslinking capability of the resin. This test method helps the user determine the reactivity of the resin.

5. Apparatus

5.1 *Linear Programmed Temperature Gas Chromatograph*—Any instrument with programming features should be suitable if equipped with a hot-wire type of detector and

adaptable to the following operating conditions:

Detector cell temperature, °C	300
Detector cell current, mA	150
Injection port temperature, °C	330
Helium flow at exit, cm ³ /min	85
Programmed temperature details:	
Approximate column heating rate, °/min	4.0
Starting column temperature, °C:	
Polyester-Carbowax	125
Silicone grease, DC-11	75
Finishing column temperature, °C:	
Polyester-Carbowax	225
Silicone grease, DC-11	250

5.2 Columns:

5.2.1 *Polar*—Bend a 6-ft (1.8-m) length of 1/4-in. (6.4-mm) copper tubing into a U-shape and fill one side with 20 % Carbowax 20M⁴ on acid-washed 60 to 80-mesh Chromosorb W⁵ and fill the other side with 20 % diethylene glycol succinate on the same solid support. Maintain constant vibration during the filling and add small amounts of the packing material alternately to each side. Condition at 225°C until “bleeding” reaches a minimum. Mount this column so that the sample passes first through the polyester section. Two 3-ft (0.9-m) sections, packed separately and joined together may be used if preferred.

5.2.2 *Nonpolar*—Pack a 6-ft (1.8-m) length of 1/4-in. (6.4-mm) copper tubing with 20 % silicone grease on acid-washed 60 to 80-mesh Chromosorb W.⁵ Condition at 250°C until “bleeding” reaches a minimum.

5.3 *Syringe*, having a fixed needle, 10- μ L capacity.

5.4 *Separatory Funnel*, 250-mL.

5.5 *Steam Bath*.

6. Reagents

6.1 *Purity of Reagents*—Reagent grade chemicals shall be used in all tests (See Section 7). Unless otherwise indicated, it is intended that all reagents shall conform to the specifications of the Committee on Analytical Reagents of the American Chemical Society, where such specifications are available.⁶ Other grades may be used, provided it is first ascertained that the reagent is of sufficiently high purity to permit its use without lessening the accuracy of the determination.

6.2 *Purity of Water*—Unless otherwise indicated, refer-

⁴ Carbowax 20M is a trademark of Union Carbide Corp., 39 Old Ridgebury Rd., Danbury, CT 06817.

⁵ Chromosorb W is Manville Sales Corp., Filtration and Minerals, P.O. Box 5108, Denver, CO 80217-5108.

⁶ “Reagent Chemicals, American Chemical Society Specifications,” Am. Chemical Soc., Washington, DC. For suggestions on the testing of reagents not listed by the American Chemical Society, see “Reagent Chemicals and Standards,” by Joseph Rosin, D. Van Nostrand Co., Inc., New York, NY, and the “United States Pharmacopeia.”

¹ This test method is under the jurisdiction of ASTM Committee D-1 on Paint and Related Coatings and Materials and is the direct responsibility of Subcommittee D01.33 on Polymers and Resins.

Current edition approved April 28, 1989. Published June 1989. Originally published as D 2455 - 66. Last previous edition D 2455 - 69 (1981)¹.

² *Annual Book of ASTM Standards*, Vols 06.01 and 11.01.

³ *Annual Book of ASTM Standards*, Vol 06.01.

 D 2455

Table 1. Relative Retention Data for Methyl Esters of Some Carboxylic Acids (Formed by Lithium Methoxide Transesterification)

Ester of Acid	Triacetin = 1	
	6-ft (1.8-m) Polyester-Carbowax	6-ft (1.8-m) Silicone Grease
	0.29	0.83
	0.44	0.49
	0.47	0.62
	0.49	0.76
	0.63 (0.38) ^A	0.69 (0.49) ^A
	0.64 (0.52) ^A	0.68 (0.47) ^A
	0.66	1.29
	0.71	0.83
	0.74	0.83
	0.79	0.70
n-butyl benzoic	0.83	1.16
	0.90	1.55
isophthalic	0.97	1.07
	1.08	1.31
	1.14	1.79
	1.19	1.43
maleic	1.22	1.23
isophthalic	1.26	1.17
phthalic	1.26	1.26
adipic	1.36	2.02
	1.41	1.98
	1.49	1.98
	1.60	1.98

^AWhen transesterified with boron trifluoride in methanol.

Water shall be understood to mean reagent water as defined by Type IV of Specification D 1193.

Boron Trifluoride Gas.

Lithium Methoxide in Methanol—Add small pieces of metallic lithium, about the size of a small pea, one at a time to a flask containing absolute methanol which is chilled in an ice bath. Periodically titrate a few millilitres with standard sulfuric acid until the normality reaches 0.5 or more. If the normality exceeds 0.5, add a calculated amount of absolute methanol to adjust the reagent to 0.5 N. Filter before each use. Keep tightly stoppered; it may be necessary to discard reagent once a month.

Methanol, absolute.

Methylene Chloride.

Sulfuric Acid (1+5)—Carefully mix 1 volume of concentrated sulfuric acid (H₂SO₄, sp gr 1.84) with 5 volumes of

Triacetin.

Hazards

The reagents and samples used in this test method may, under some conditions, be hazardous. Refer to the manufacturer's Material Safety Data Sheets for specific handling and safety precautions. Safe laboratory procedures and all applicable OSHA regulations are to be followed.

Procedure

Pour into a 125-mL flask, a specimen of resin containing approximately 0.3 g of nonvolatile material (Note 1) and add 15 mL of the 0.5 N lithium methoxide reagent. Add an antibumping stone, attach a short air condenser, and place on a steam bath. Swirl constantly until solution is complete; then boil for 2 min. Remove the flask from the bath immediately at the end of the timed 2-min period, remove the condenser, and add 5 mL of H₂SO₄ (1+5) at once. Transfer

the contents of the flask to a separatory funnel and dilute to 50 mL with water. Add 35 mL of methylene chloride and shake vigorously. Separate and wash the solvent layer with 15-mL portions of water until all sulfuric acid is removed; then withdraw the solvent into a small beaker. Place the beaker in a warm water bath and remove as soon as all of the solvent has been expelled. If solid methyl esters are present, add tetrahydrofuran dropwise with warming until all or most of the specimen has dissolved.

NOTE 1—Drying of the resin solutions is not usually necessary, but interference may come from a few high-boiling mineral solvents. They can be removed by dissolving the specimen in 3 mL of chloroform or acetone, drying the specimen with a current of air in a warm water bath, redissolving, and redrying about three times.

8.2 Mount the 6-ft (1.8-m) polyester-Carbowax column in position so that the specimen will pass first through the polyester side and heat the column to starting temperature. Pick up about 5 μ L of specimen in the syringe followed by approximately 0.2 μ L of triacetin and introduce onto the column. Engage the mechanism for increasing column temperature immediately. When maximum column temperature is reached, maintain the temperature until all components emerge. Obtain a chromatogram in like manner with only the triacetin.

8.3 Repeat the chromatographic separation with the 6-ft (1.8-m) silicone grease column following the operating conditions described for this column in 5.1 and obtain a separate chromatogram with only the triacetin.

9. Identification

9.1 Calibration is always recommended and can be made directly with known methyl esters or by treating known esters as described in 8.1 (Note 2). In most cases, the peaks can be identified by their relative position on the chromatograms from the data given in Table 1, in which relative retention is calculated from the position of triacetin which should emerge between 20 and 25 min from the air peak under the conditions described.

NOTE 2—The acids maleic, fumaric, and itaconic do not form true methyl esters when treated as described in 8.1 so that their esters cannot be used directly for calibration; treatment with boron trifluoride will be necessary. Adducts of maleic and fumaric acid will not be detectable under any conditions.

9.2 Since maleic and fumaric acids have the same relative retention, distinction can be made only by repeating the transesterification and substituting concentrated boron trifluoride in methanol as the catalyst, using 5 mL of reagent and boiling for 5.0 min. Prepare the catalyst by bubbling the gas into a flask containing chilled absolute methanol until the titration of 1 mL of the reagent, when diluted with 25 mL of methanol, uses 11 to 12 mL of 0.5 N KOH in methanol, titrating to the yellow end point with thymol blue indicator solution. At the end of the 5-min reflux, transfer the specimen to a separatory funnel with 50 mL of water and 35 mL of methylene chloride and shake vigorously. Filter the methylene chloride layer (no washing is necessary) and evaporate. Obtain a chromatogram of the resultant mixed esters as before and calculate their retention relative to triacetin. Identify from Table 1.

 **D 2455**

9.3 Since fatty acid methyl esters are eluted it may sometimes be possible to identify the drying oil present in the sample, but a more precise method, Method D 2245, based on quantitative calculation of the fatty acid composition is recommended.

10. Precision and Bias

10.1 No statement is made about either the precision or bias since the results of this test method are qualitative rather than quantitative.

The American Society for Testing and Materials takes no position respecting the validity of any patent rights asserted in connection with any item mentioned in this standard. Users of this standard are expressly advised that determination of the validity of any such patent rights, and the risk of infringement of such rights, are entirely their own responsibility.

This standard is subject to revision at any time by the responsible technical committee and must be reviewed every five years and if not revised, either reapproved or withdrawn. Your comments are invited either for revision of this standard or for additional standards and should be addressed to ASTM Headquarters. Your comments will receive careful consideration at a meeting of the responsible technical committee, which you may attend. If you feel that your comments have not received a fair hearing you should make your views known to the ASTM Committee on Standards, 1916 Race St., Philadelphia, PA 19103.

D. Anexo 4: Método ASTM Identificación de alcoholes polihídricos.



Designation: D 2456 - 91

Standard Test Method for Identification of Polyhydric Alcohols in Alkyd Resins¹

This standard is issued under the fixed designation D 2456; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reappraisal. A superscript epsilon (ϵ) indicates an editorial change since the last revision or reappraisal.

1. Scope

1.1 This test method covers the qualitative determination of the polyols in alkyd resins, including resin-modified polyols. It may be used for analyzing polyesters, but additional peaks may appear from monomers such as styrene.

1.2 The constituents of three resin samples have been correctly identified in collaborative work by five laboratories. Quantities as low as 1 %, obtained by blending samples of known composition, were readily detected.

1.3 *This standard does not purport to address the safety hazards associated with its use. It is the responsibility of the user of this standard to establish appropriate safety and health practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use.* For a specific hazard statement, see Section 7.

2. Referenced Document

- 2.1 *ASTM Standard:*
D 1193 Specification for Reagent Water²

3. Summary of Test Method

3.1 The resin specimen is subjected to aminolysis to form amides of the carboxylic acids and to release the polyols present, followed by direct acetylation with acetic anhydride. The acetates are extracted and then separated by application of programmed temperature gas chromatography.

4. Significance and Use

4.1 The types of polyhydric alcohols used in the synthesis of alkyd resins has a direct effect on crosslinking capabilities of the resin. This test method helps determine the reactivity of the resin.

5. Apparatus

5.1 *Linear Programmed Temperature Gas Chromatograph*—Any instrument with programming features should be suitable if equipped with a thermal conductivity detector (TCD)³ and adaptable to the following operating conditions:

Detector cell temperature, °C	300
Detector cell current, mA	150
Injection port temperature, °C	330
Helium flow at exit, cm ³ /min	60

¹ This test method is under the jurisdiction of ASTM Committee D-1 on Paints and Related Coatings and Materials and is the direct responsibility of Subcommittee D01.33 on Polymers and Resins.

² Current edition approved Jan. 8, 1991. Published February 1991. Originally published as D 2456 - 66. Last previous edition D 2456 - 89.

³ *Annual Book of ASTM Standards*, Vols 06.01 and 11.01.

⁴ Thermal conductivity detector is adequate within the scope of this test method. However, a flame ionization detector (FID) may be used if desired without compromising results of the analysis.

Programmed temperature details:

Approximate column heating rate, deg/min	7.9
Starting column temperature, °C	50
Finishing column temperature, °C	225

5.2 *Columns (Note 1)*—A 4-ft (1.2-m) length of 1/4-in. (6.4-mm) outside diameter copper tubing packed with 10 weight % of Carbowax 20M⁴ on 60 to 80 mesh Chromosorb W-AW,⁵ and conditioned at 240°C until "bleeding" reaches a minimum.

NOTE 1—Commercially available columns may be selected and used provided they are capable of performing operations equivalent to the columns specified in this test method.

5.3 *Syringe*, having a fixed needle, 10- μ L capacity.

6. Reagents

6.1 *Purity of Reagents*—Reagent grade chemicals shall be used in all tests. Unless otherwise indicated, it is intended that all reagents shall conform to the specifications of the Committee on Analytical Reagents of the American Chemical Society, where such specifications are available.⁶ Other grades may be used, provided it is first ascertained that the reagent is of sufficiently high purity to permit its use without lessening the accuracy of the determination.

6.2 *Purity of Water*—Unless otherwise indicated, references to water shall be understood to mean reagent water as defined by Type IV of Specification D 1193.

6.3 *Acetic Anhydride*.

6.4 *n-Butylamine*, boiling point 76 to 78°C.

6.5 *Chloroform*.

7. Hazards

7.1 The reagents and samples used in this test method may, under some conditions, be hazardous. Refer to the manufacturer's Material Safety Data Sheets for specific handling and safety precautions. Safe laboratory handling procedures and all applicable OSHA regulations are to be followed.

8. Procedure

8.1 Weigh a sample of resin containing not less than 1.0 g of nonvolatile material into a 125-mL flask (Note 1) and add 6 mL of *n-butylamine*. Reflux under a water-cooled con-

⁴ Carbowax 20M is a trademark of Union Carbide Corp., 39 Old Ridgebury Rd., Danbury, CT 06817.

⁵ Chromosorb W-AW is manufactured by Manville Products Corporation, Lompoc, CA and is available from most sources of chromatography supplies.

⁶ "Reagent Chemicals, American Chemical Society Specifications," Am. Chemical Soc., Washington, DC. For suggestions on the testing of reagents not listed by the American Chemical Society, see "Reagent Chemicals and Standards," by Joseph Rosin, D. Van Nostrand Co., Inc., New York, NY, and the "United States Pharmacopeia."

denser for 1 h. Cool and add 25 mL of acetic anhydride slowly and cautiously through the top of the condenser and reflux the mixture for 90 min. Cool, add 35 mL of water, boil for 5 to 10 min, and cool. Transfer to a separatory funnel, filtering if necessary, using water sparingly for the transfer. Extract twice with 25-mL portions of chloroform, shaking vigorously for each extraction. Combine the chloroform extracts and wash with 50-mL portions of water until acid-free. Filter through rapid paper freshly dampened with chloroform, collecting the filtrate in a 250-mL beaker. Reduce the volume to 5 or 10 mL by evaporating the solvent with a current of air in a warm water bath (Note 3).

NOTE 2—Drying of the resin solution is not usually necessary but interference may come from a few high-boiling mineral solvents. They can be removed by dissolving the specimen in 3 mL of chloroform or acetone, drying the specimen with a current of air in a warm water bath, redissolving, and redrying about three times.

NOTE 3—If all the chloroform is expelled, there is a danger of losing some of the lower-boiling polyol acetates.

8.2 Inject approximately 5 μ L of the remaining specimen into the chromatograph, using the operating conditions tabulated in 5.1 and holding the temperature at 225°C at the completion of the program until all the volatile components have emerged.

9. Identification

9.1 Calibration is always recommended and can be made with polyol acetates or by treating known polyols in accordance with 8.1. In most cases, the peaks can be identified by their relative position on the chromatogram from the data given in Table 1, in which the relative retention is calculated

TABLE 1 Relative Retention Data for Polyol Acetates

Acetate of Polyol	Relative Retention (Second Reagent)
2,3-Butylene glycol	0.70
Propylene glycol	0.72
Ethylene glycol	0.76
1,3-butylene glycol	0.82
Neopentyl glycol	0.84
1,4-Butanediol	0.98
Dipropylene glycol	1.05
Diethylene glycol	1.16
Glycerol	1.24
Trimethylol ethane	1.33
Trimethylol propane	1.37
Triethylene glycol	1.43
(<i>o</i> -Phthalic acid derivative)	(1.54)
Pentaerythritol	1.81
Mannitol	3.08
Sorbitol	3.24

from the second of the two peaks that are produced by reagents which appear between 14 and 16 min under programming conditions described in 5.1.

NOTE 4—With many alkyd resin specimens, a peak will appear with relative retention of 1.54 due to the presence of *ortho*-phthalic anhydride in the resin.

10. Precision and Bias

10.1 The precision and bias for this test method has not been determined.

11. Keywords

11.1 alkyd resin; aminolysis; gas chromatography; polyester resin; polyhydric alcohol; polyol; polyol acetates

The American Society for Testing and Materials takes no position respecting the validity of any patent rights asserted in connection with any item mentioned in this standard. Users of this standard are expressly advised that determination of the validity of any such patent rights, and the risk of infringement of such rights, are entirely their own responsibility.

This standard is subject to revision at any time by the responsible technical committee and must be reviewed every five years and if not revised, either reapproved or withdrawn. Your comments are invited either for revision of this standard or for additional standards and should be addressed to ASTM Headquarters. Your comments will receive careful consideration at a meeting of the responsible technical committee, which you may attend. If you feel that your comments have not received a fair hearing you should make your views known to the ASTM Committee on Standards, 1916 Race St., Philadelphia, PA 19103.

E. Anexo 5. Método ANSI/ASTM Identificación por infrarrojo

ly 5 weeks, since longer periods of exposure do not significantly change the results.

3—In cooperative tests, exposure of nitrocellulose lacquers, cellulose acetate butyrate lacquer, and low-brake alkylid enamel for 22 weeks did not show significantly greater discoloration than exposure for 5 weeks.

9. Interpretation of Results

9.1 Visual ratings of the degree of discoloration may be made (such as, very slight, slight, moderate, severe discoloration). However, it is preferred that an instrumental method be used as described in ASTM Method D 1925, Test for Yellowness Index of Paints. (See ASTM Method D 1729, Visual Rating of Color Differences of Opaque Materials¹).

Color Changes Not Caused by Light

8.1 In many cases atmospheric conditions (temperature, humidity, reactive gases) may produce significant color changes even without the presence of light. An indication as to whether or not side effects are operating may be obtained by retaining unexposed a duplicate set of specimens in the laboratory. A difference in color between the unexposed specimens and the covered portion of the exposed specimens indicates that the material has been affected by some agent other than light.

The American Society for Testing and Materials takes no position respecting the validity of any patent rights asserted in connection with any item mentioned in this standard. Users of this standard are expressly advised that determination of the validity of any such patent rights, and the risk of infringement of such rights, is entirely their own responsibility.

D 2620

8.2 Further clarification regarding atmospheric effects may be obtained by simultaneously exposing a duplicate set of test specimens in another cabinet of the same type used in the light exposures but with the glass covered with an opaque material so that the light is excluded.

9. Report

9.1 The report shall include the following:

9.1.1 Visual ratings or instrumental values for degree of discoloration of coatings or both.

9.1.2 Date and location of exposure.

9.1.3 Length of exposure.

9.1.4 Substrate used.

9.1.5 Details of panel preparation, and

9.1.6 Conditioning of panels prior to testing.

10. Precision

10.1 Because of the many variations in visual rating of discoloration, meaningful estimates of precision cannot be given. In cooperative tests, however, fairly good agreement was obtained by the various cooperators in the visual rating of the test panels.

¹ Annual Book of ASTM Standards, Part 35.

² Annual Book of ASTM Standards, Part 22.



AMERICAN NATIONAL
STANDARD

ANSI/ASTM D 2621 - 69 (Reapproved 1974)

Standard Method for INFRARED IDENTIFICATION OF VEHICLE SOLIDS FROM SOLVENT-TYPE PAINTS¹

This Standard is issued under the fixed designation D 2621; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reapproval.

1. Scope

1.1 This method covers the qualitative characterization or identification of separated paint vehicle solids by infrared spectroscopy within the limitations of infrared spectroscopy.

2. Definitions

2.1 For definitions of terms of symbols, refer to ASTM Definitions E 131, Terms and Symbols Relating to Molecular Spectroscopy.²

3. Apparatus

3.1 **Spectrophotometer**—A recording double-beam infrared spectrophotometer with a wavelength range from at least 2.5 to 15 μm and a spectral resolution of at least 0.04 μm over that range. See ASTM Recommended Practice E 275, for Describing and Measuring Performance of Spectrophotometers.²

3.2 **Dismountable Cell Mount** with NaCl window.

3.3 **Vacuum Drying Oven** thermostatically controlled to operate at 60 ± 2 C. A water aspirator vacuum source is satisfactory.

3.4 **Oven, Gravity or Forced Draft**, capable of maintaining temperature between 100 and 110 C.

4. Procedure

4.1 Place the vehicle, separated from the paint in accordance with ASTM Method D 2322, for Separation of Vehicles from Solvent-Type Paints,³ on the NaCl window and spread to form a uniform film. The thickness

of the film should be such that when the infrared spectrum is recorded the transmittance of the strongest band falls between 5 and 15% (Note). Dry the film in an oven at 105 to 110 C for 15 min, and cool it in a desiccator. Inspect the film visually for defects such as bubbles, wrinkles, contamination, etc. If defects are present, cast another film. If oxidizable substances are present, such as tung oil, or linseed oils, the film should be dried at 60 ± 2 C in a vacuum oven for 1 h. If solvents of low volatility such as cyclohexane or isophorone, are present the film may need to be dried for several hours in a 60 C vacuum oven.

NOTE—Numerous procedures and variations may be used to secure a film on which to run a suitable spectrum. These include liquid mounting between two NaCl plates, transmission through free films and reflectance from highly polished surfaces.

4.2 Immediately record the infrared spectrum from 2.5 to 15 μm so that a spectral resolution of 0.04 μm is maintained throughout that range (methods for achieving this resolution will vary according to the directions of the manufacturer of the instrument used).

4.3 Compare the spectrum obtained with reference spectra prepared from nonvolatile vehicles of known composition (Appendix A1

¹ This method is under the jurisdiction of ASTM Committee D-1 on Paints and Related Coatings and Materials. Current edition approved Oct. 3, 1969. Originally issued 1967. Replaces D 2621-67 T.

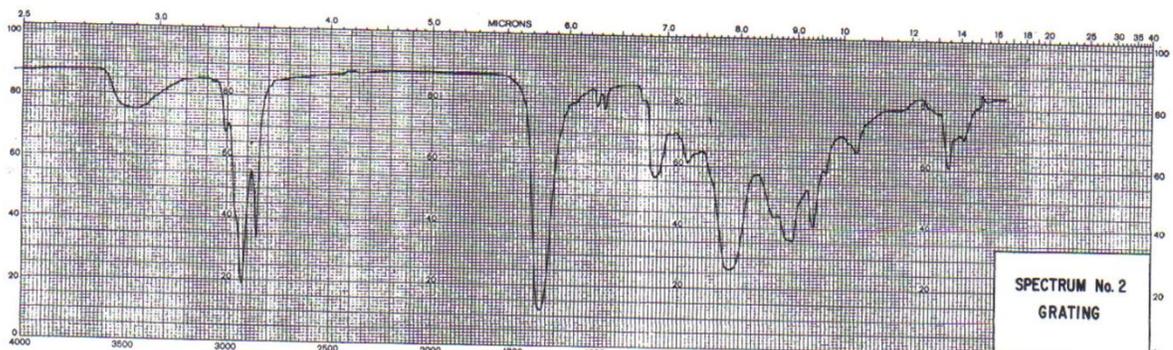
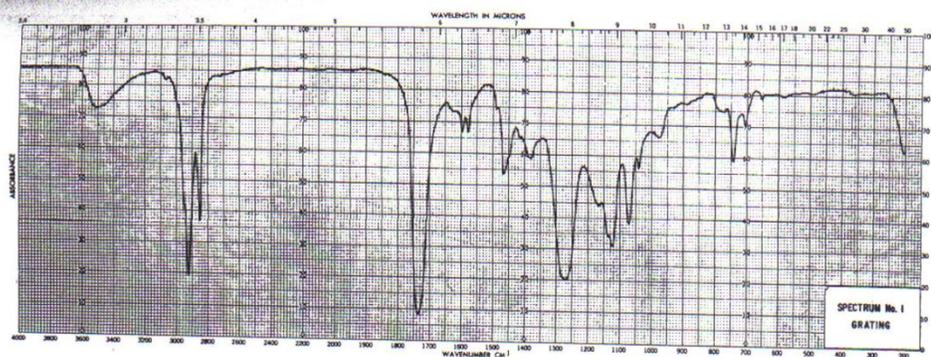
² Annual Book of ASTM Standards, Part 42.

³ Annual Book of ASTM Standards, Part 27.

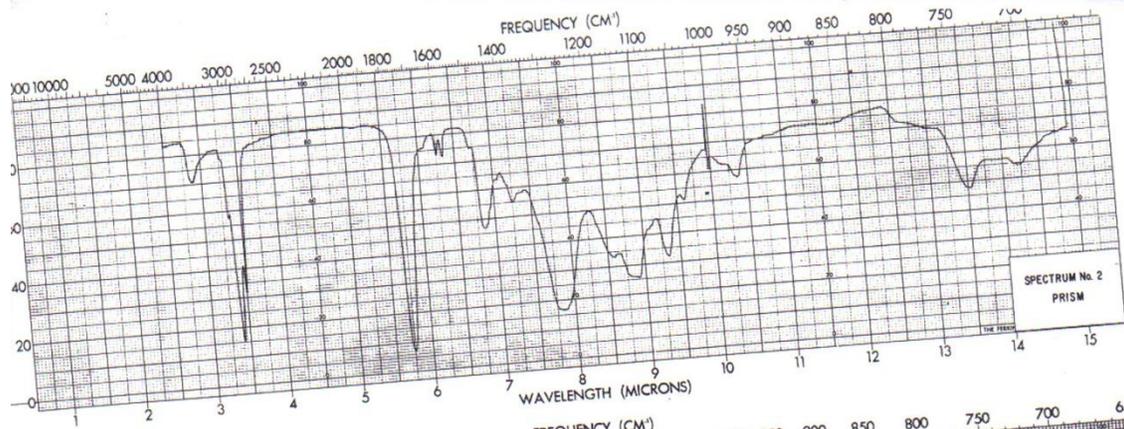
D 2621

A3. SOURCES OF INFRARED SPECTRA OF KNOWN MATERIALS

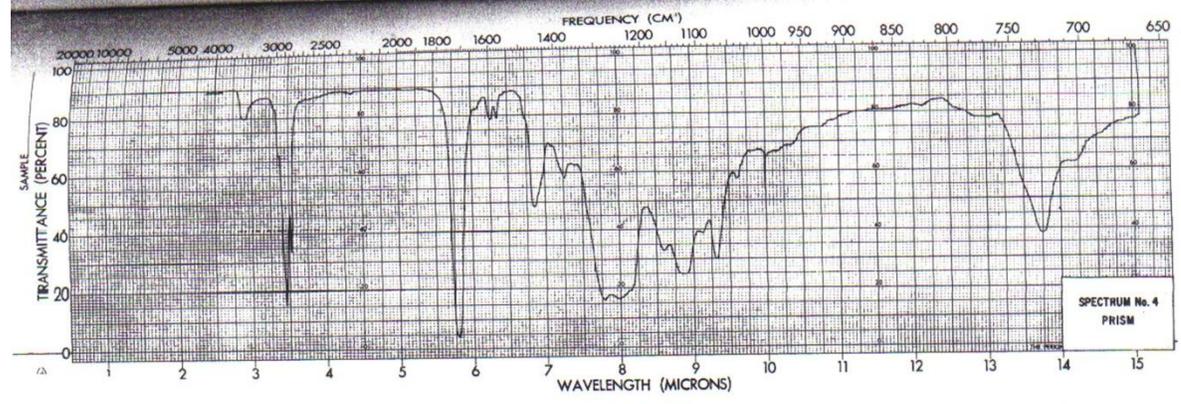
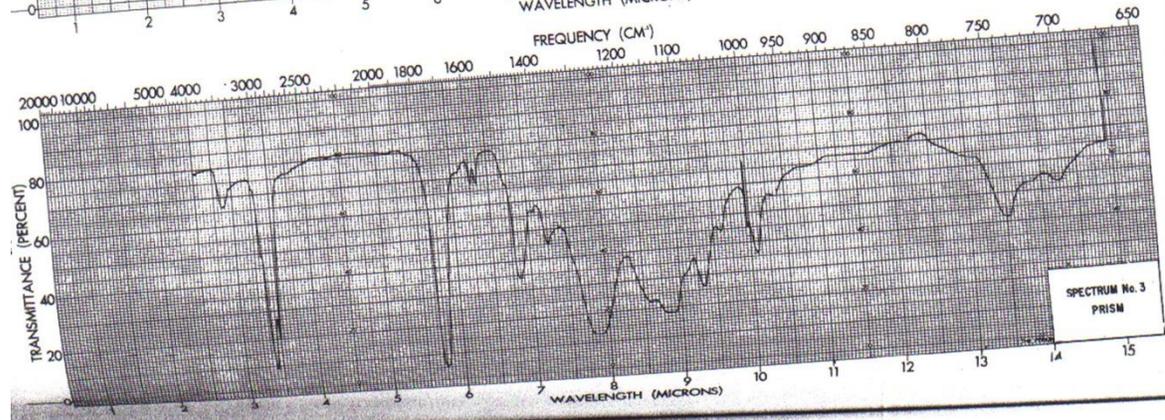
- Weinberger, L. A., and Kagarse, R. E., *Infrared Spectra of Plastics and Resins*, U. S. Department of Commerce, OTS Bulletin No. PB 111438.
- Brown, W. H., et al., "Infrared Spectroscopy—Its Use as an Analytical Tool in the Field of Paints and Coatings," *Official Digest*, March 1961.
- Peretti, B. N., and Miller, J. H., "Optical Instrumental Analysis of Organic Coatings," *Official Digest*, August 1961.
- Nyquist, R. A., *Infrared Spectra of Plastics and Resins*, 2nd Ed., The Dow Chemical Company, Midland, Mich., 1961.
- Haslam, J., and Willis, H. A., *Identification and Analysis of Plastics*, D. Van Nostrand Co., Inc., New York, N. Y., 1965.
- Secrest, P. J., "Infrared Studies of Phenolic Resins," *Official Digest*, February 1965.
- Sadtler Commercial Infrared Spectra, Sadtler Research Laboratories, Inc., Philadelphia, Pa.
- Weicher, F. J., Ed., *Standard Methods of Chemical Analysis*, 6th Ed., D. Van Nostrand Co., Inc., Vol II B, 1963, p. 1709-21 (39 Spectra).
- (9) Clark, G. L., Ed., *The Encyclopedia of Spectroscopy*, Reinhold Publishing Corp., 1960, p. 506-15 (104 spectra of pigments, binders solvents, and additives).
- (10) Hummel, D. O., *Kunststoff-Lack-Und Gummi-Analyse*, Carl Hanser Verlag, München, 1958.
- (11) Hummel, D. O., *Infrared Spectra of Polymers in the Medium and Long Wavelength Regions*, Vol 14, Polymer Reviews, Interscience Series, 1966.
- (12) Simler, S. S., and Kagarse, R. E., *Infrared Spectra of Plastics and Resins: Part 2—Materials Developed Since 1954*, NRL Report No. 6392, 1966.
- (13) Federation of Societies of Paint Technology, *Infrared Spectroscopy, Its Use in the Coatings Industry*.
- (14) Cain, Dorothy S., et al., *Infrared Spectra of Plastics and Resins: Part 3—Related Polymeric Materials (Elastomers)*, Naval Research Laboratory Report No. AD 649 094, 1967.



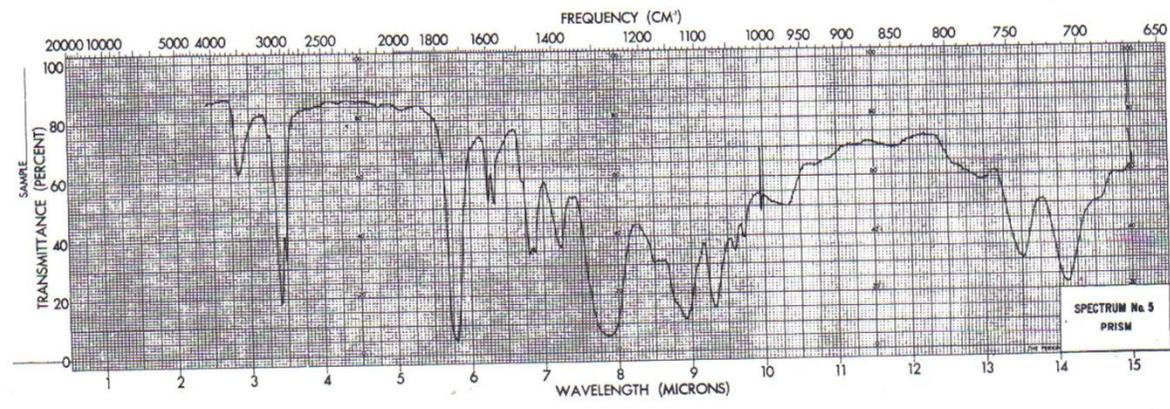
D 2621

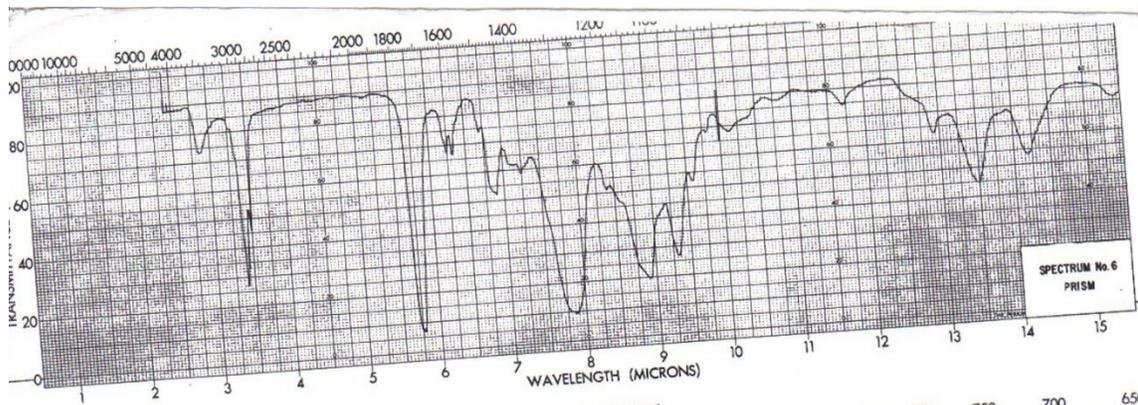


D 2621

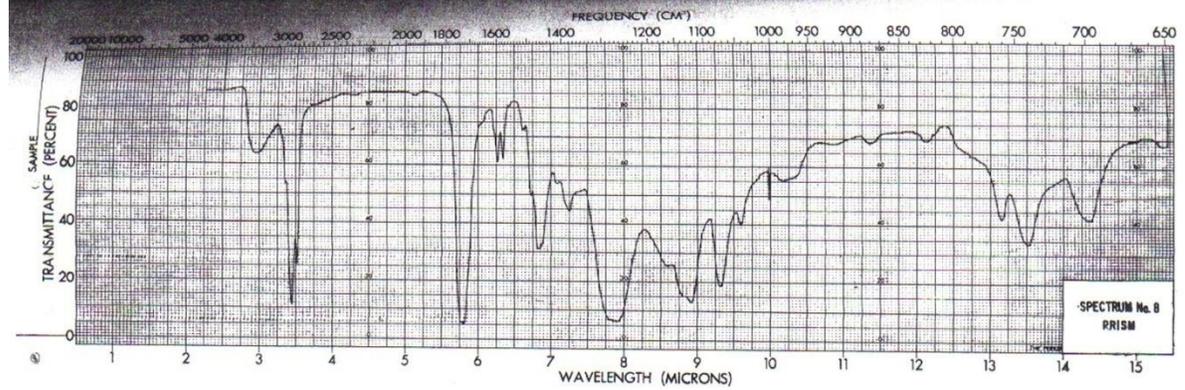
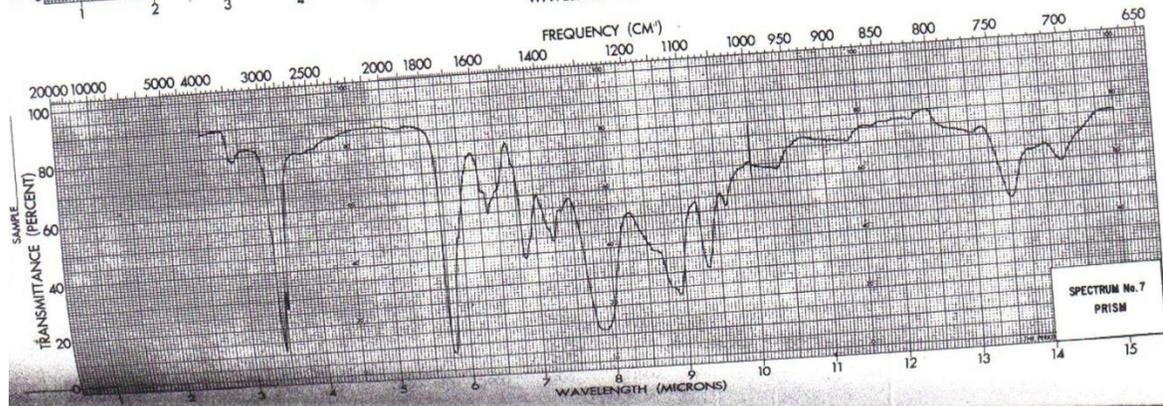


D 2621

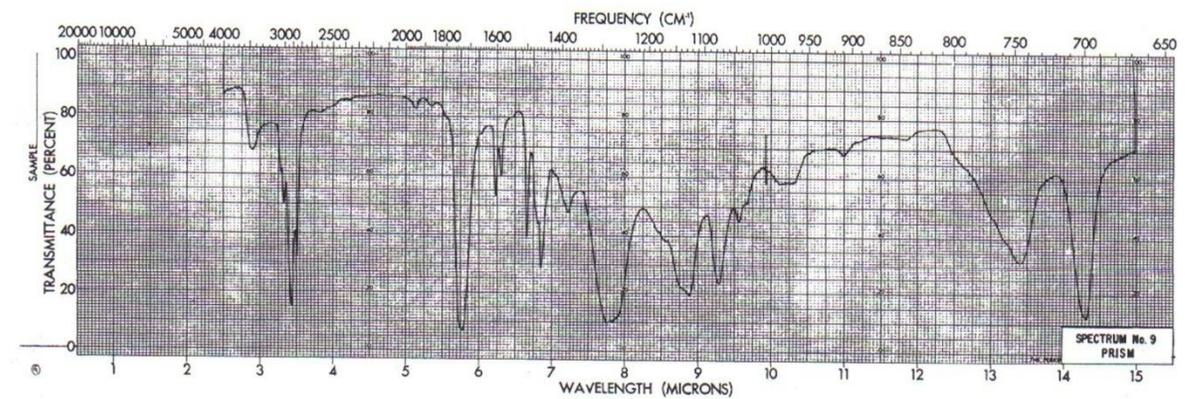


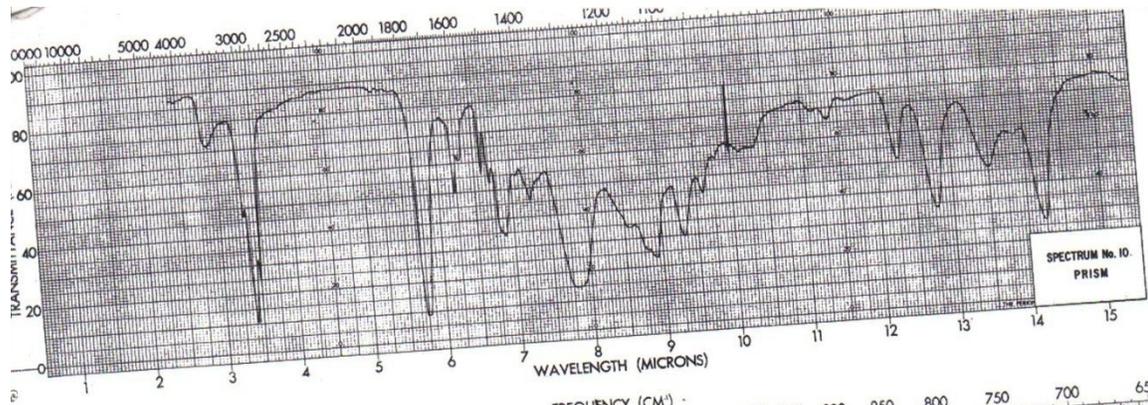


D 2621

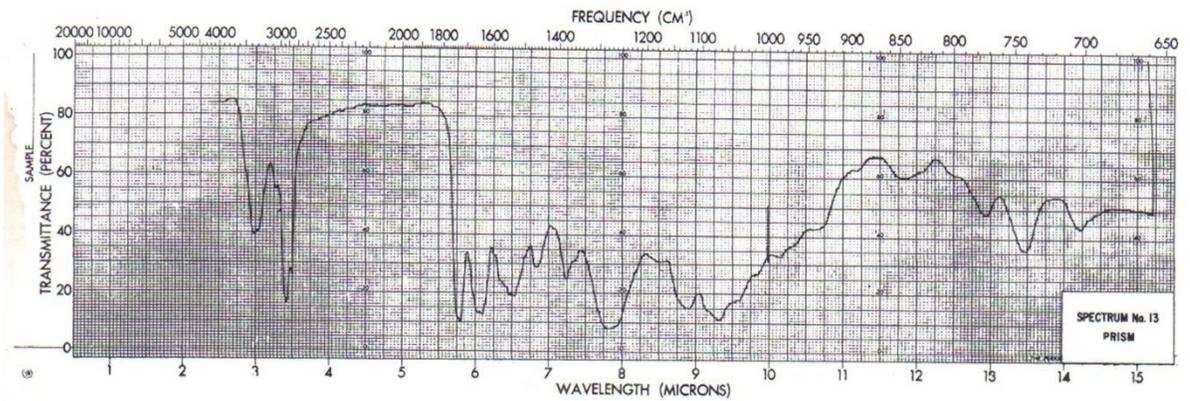
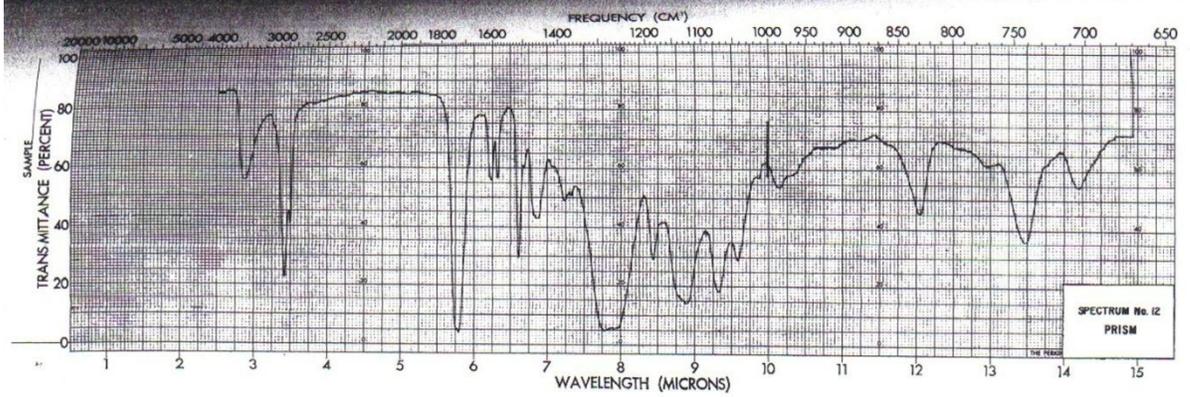
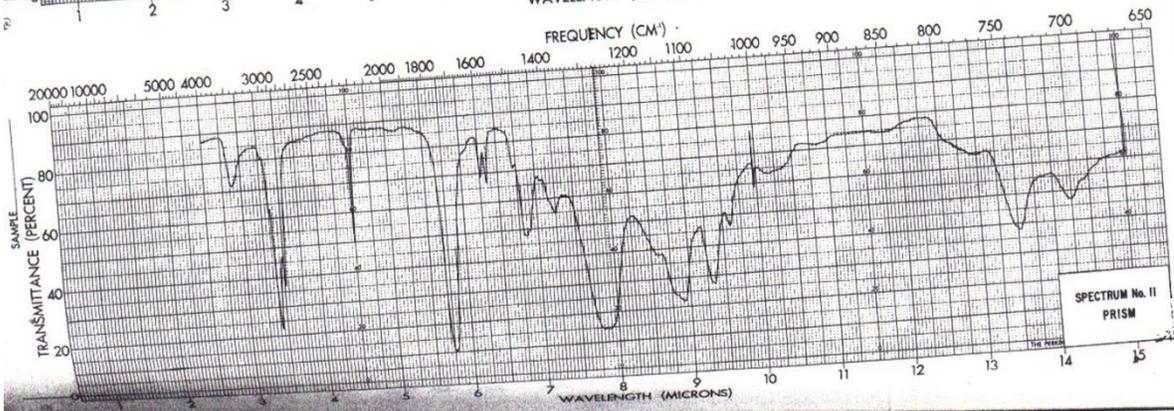


D 2621

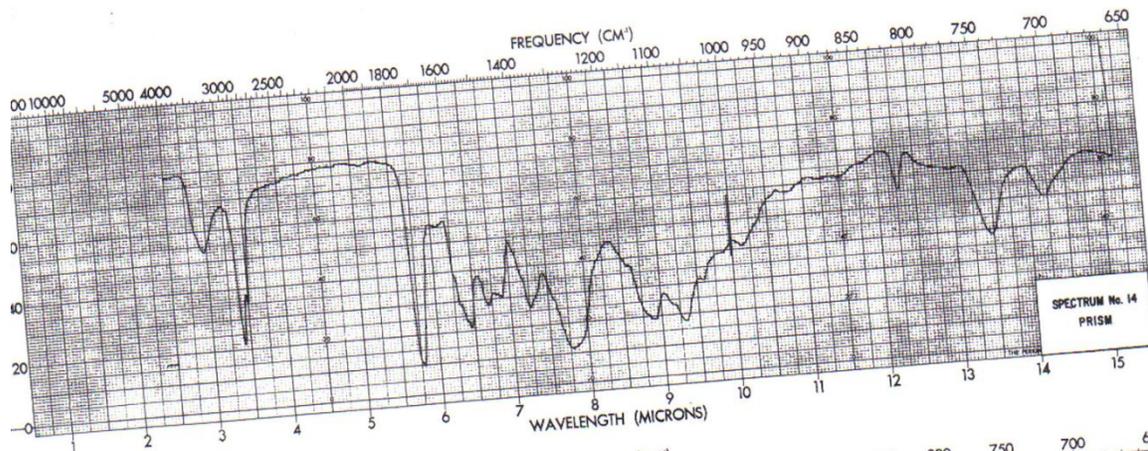




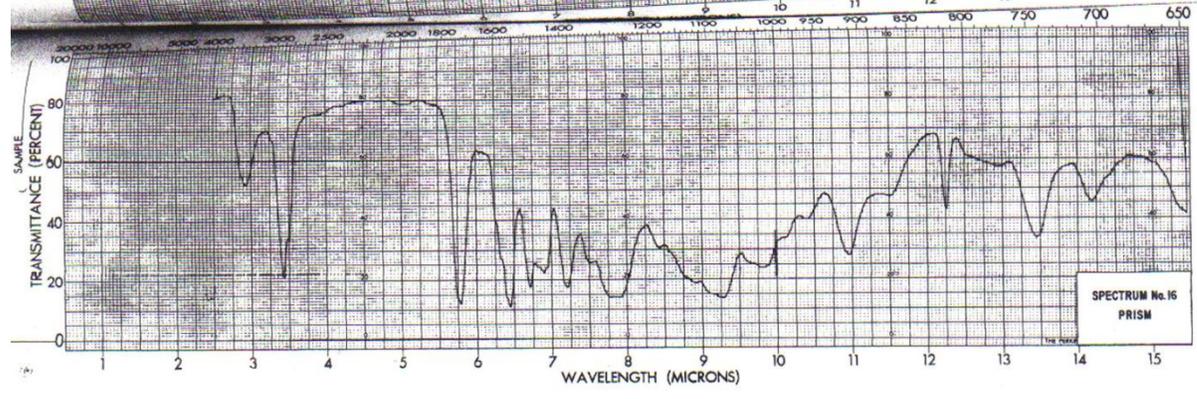
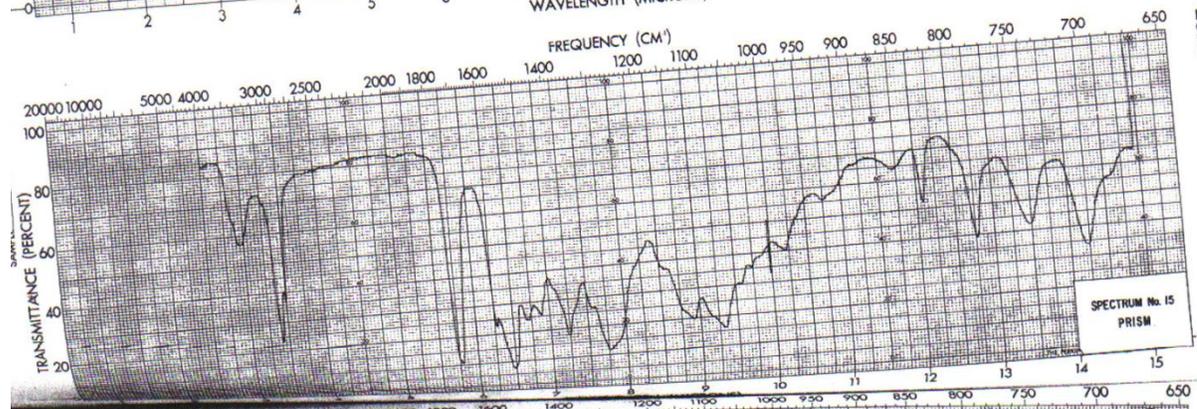
D 2621



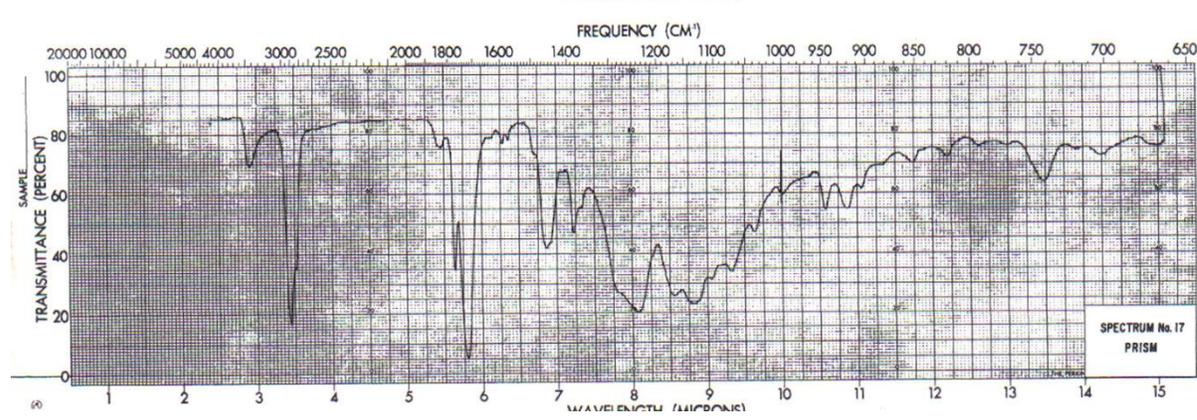
D 2621

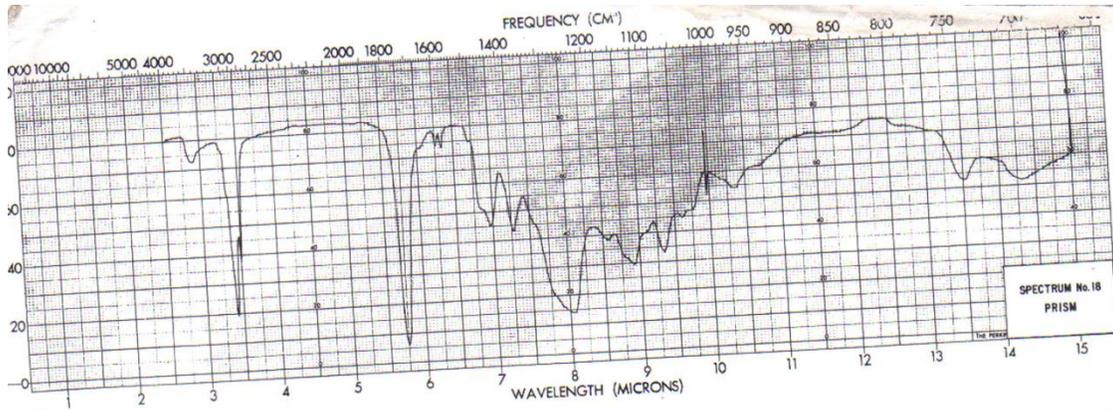


D 2621

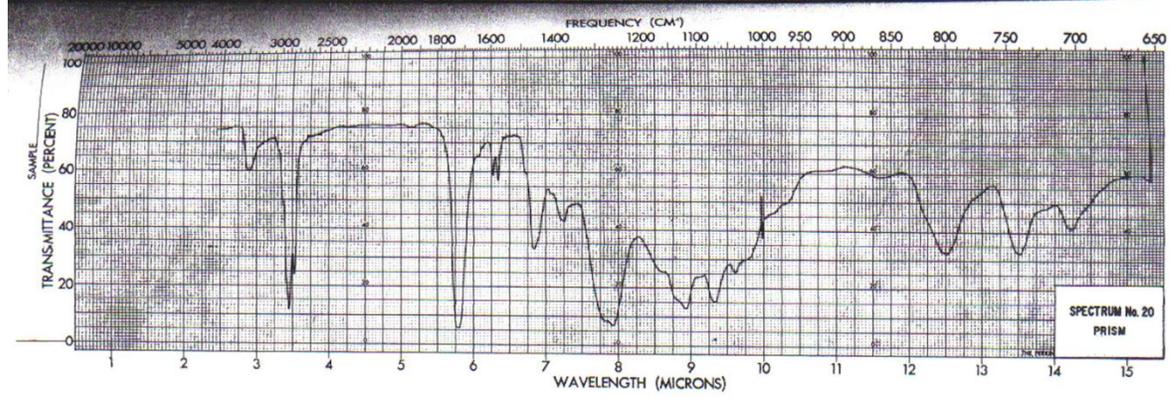
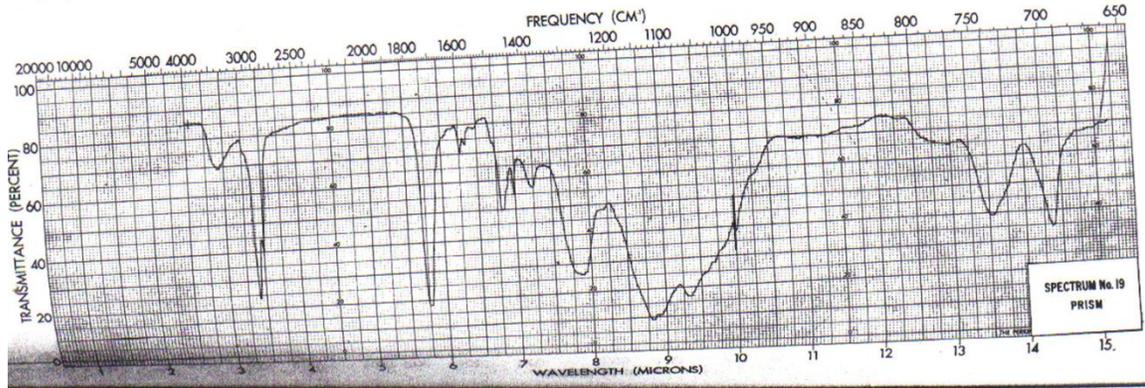


D 2621

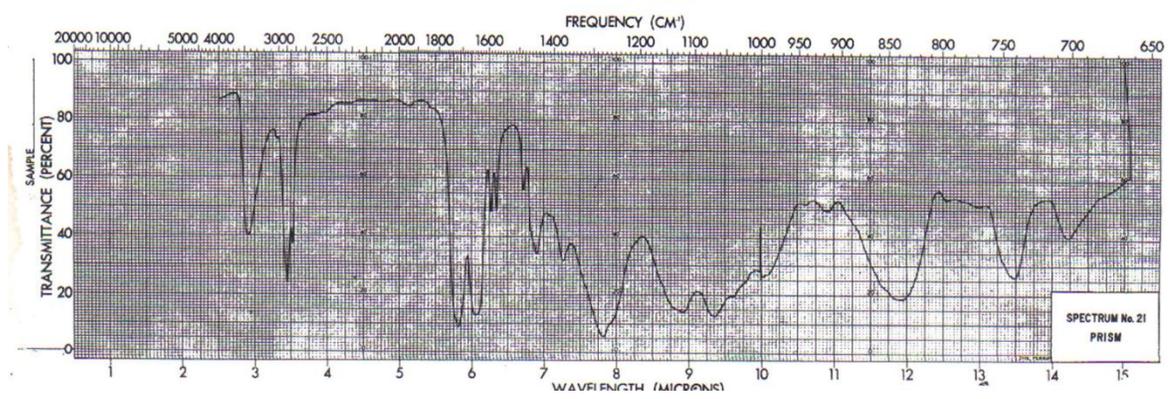


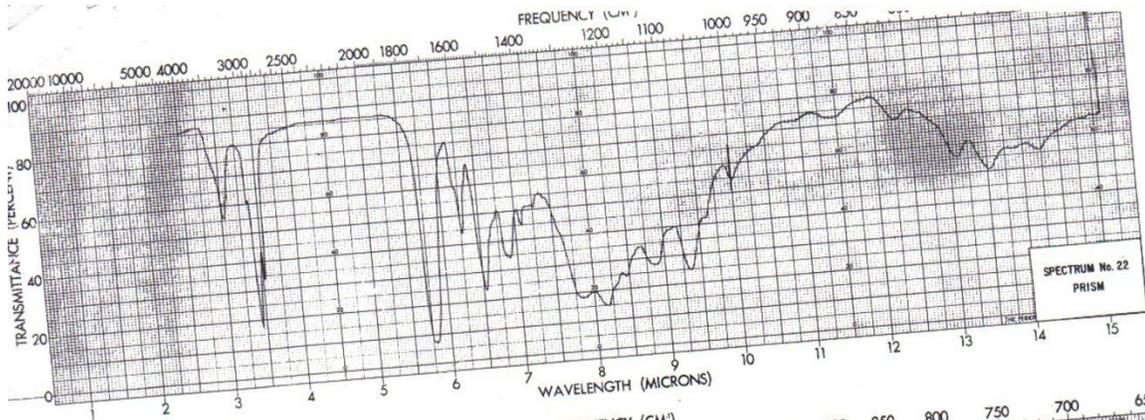


D 2621

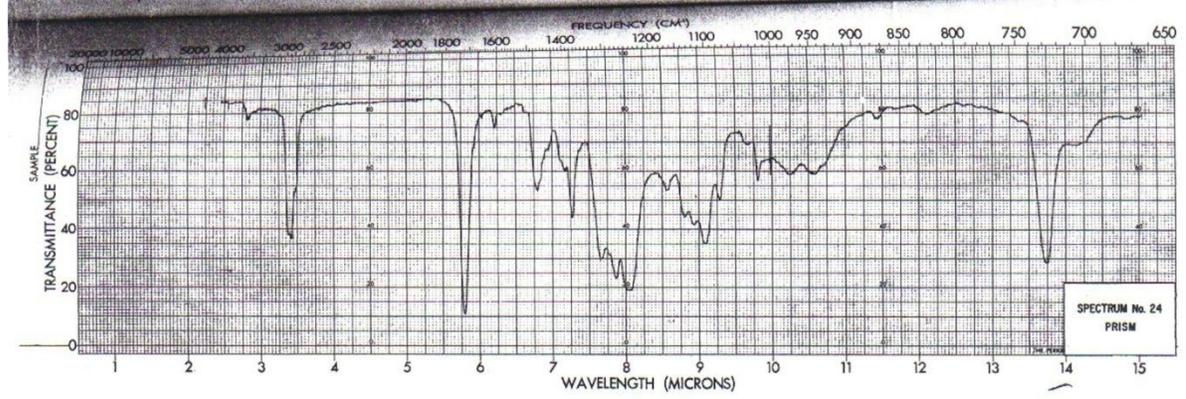
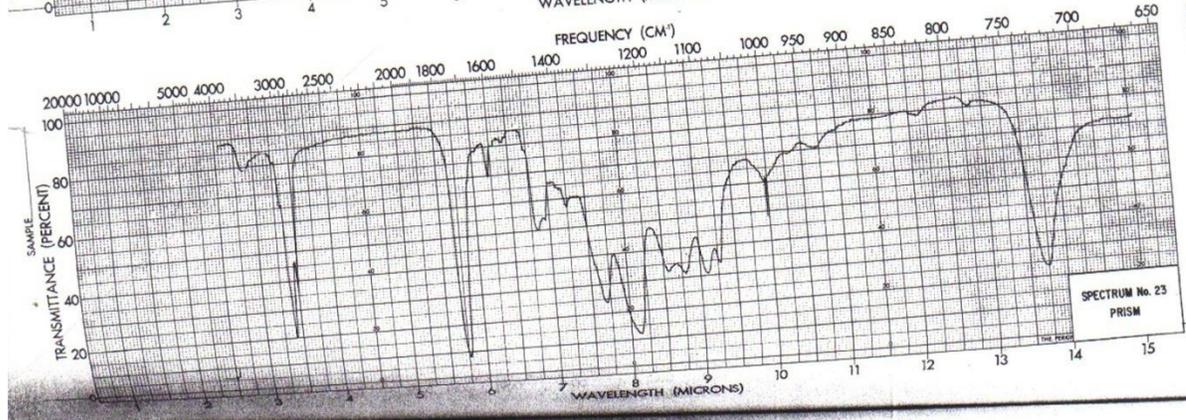


D 2621

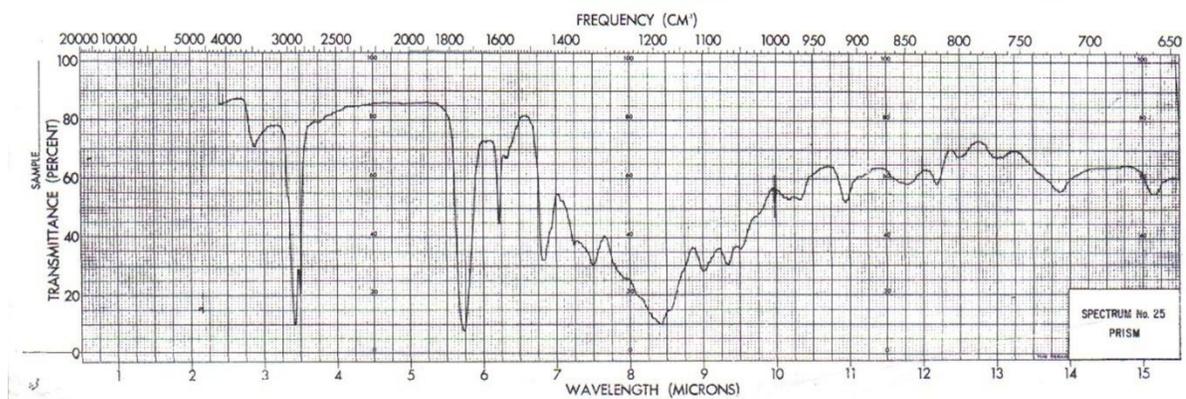




D 2621



D 2621



F. Anexo 6. Cálculos de Número ácido

Variables para el cálculo de número ácido

$$\#A = AB/W$$

Donde:

A: Mililitros de KOH gastados

B: Miligramos de KOH por mililitros de solución de KOH

W: gramos de resina usados *

* corresponde al peso únicamente de la resina encontrado a través de su concentración en la solución final

$$B = 1 \text{ ml KOH} \times \frac{0.1 \text{ eq}}{1 \text{ ml}} \times \frac{1 \text{ mol}}{1 \text{ eq}} \times \frac{56.10 \text{ g}}{1 \text{ mol}} \times \frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ g}} = 5.6 \text{ mg KOH/1L de sol}$$

I. Repetición 1 cálculos número ácido

$$A = 25 \text{ ml} \quad W = 0.5032 \text{ g}$$

$$\#A = 25 \text{ ml} \times 5.6 \text{ mg} / 0.5032 \text{ g} \times 98\% = 2.86$$

II. Repetición 2 cálculos número ácido

$$A = 20.3 \text{ ml} \quad W = 0.5030 \text{ g}$$

$$\#A = 20.3 \text{ ml} \times 5.6 \text{ mg} / 0.5030 \text{ g} \times 98\% = 2.33$$

III. Repetición 3 cálculos número ácido

$$A = 23.1 \text{ ml} \quad W = 0.5073 \text{ g}$$

$$\#A = 23.1 \text{ ml} \times 5.6 \text{ mg} / 0.5073 \text{ g} \times 98\% = 2.63$$

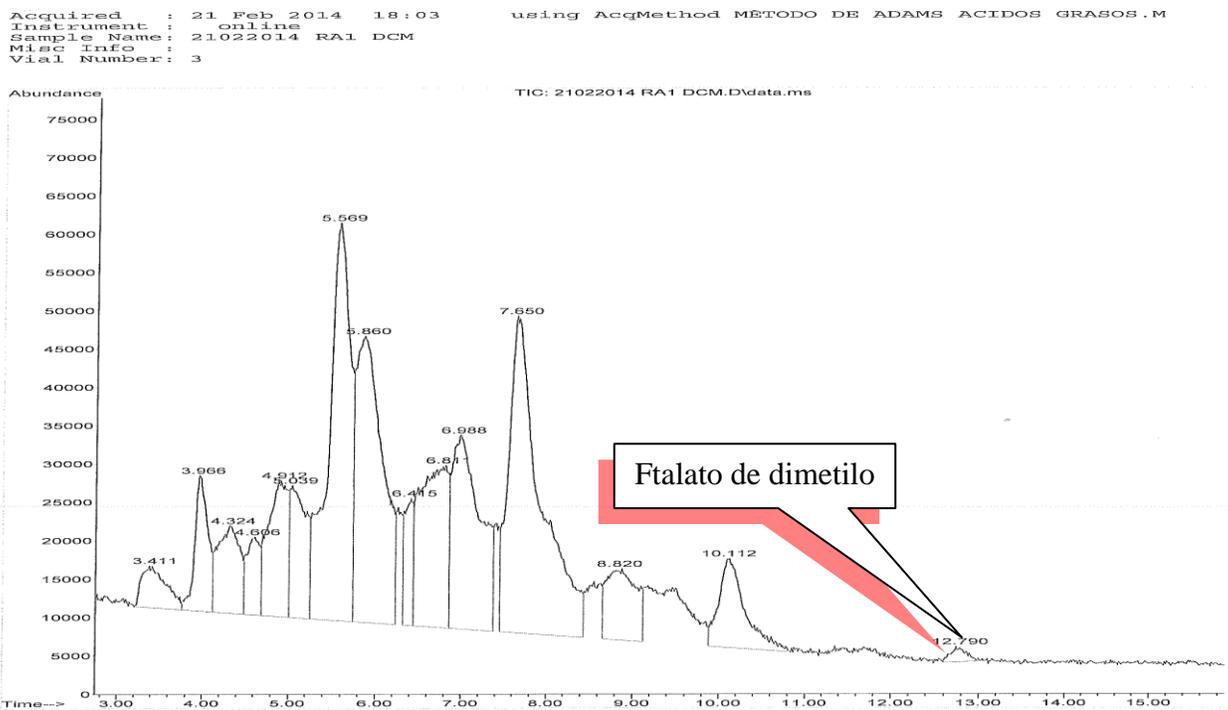
IV. Repetición 4 cálculos número ácido

$$A = 24.2 \text{ ml} \quad W = 0.5082 \text{ g}$$

$$\#A = 24.2 \text{ ml} \times 5.6 \text{ mg} / 0.5082 \text{ g} \times 98\% = 2.75$$

G. Anexo 7. Espectros de masa de picos importantes identificados

2. Gráfica 5 “Cromatograma de ftalato de dimetilo (Repetición 1B)”



Gráfica 6 “Cromatograma De Ftalato De Dimetilo (Repetición 2B)”

1050.05.14 resinas alqulicas RA2

, 27-May-2014 + 09:28:18

1050resinaRA2

Scan EI+

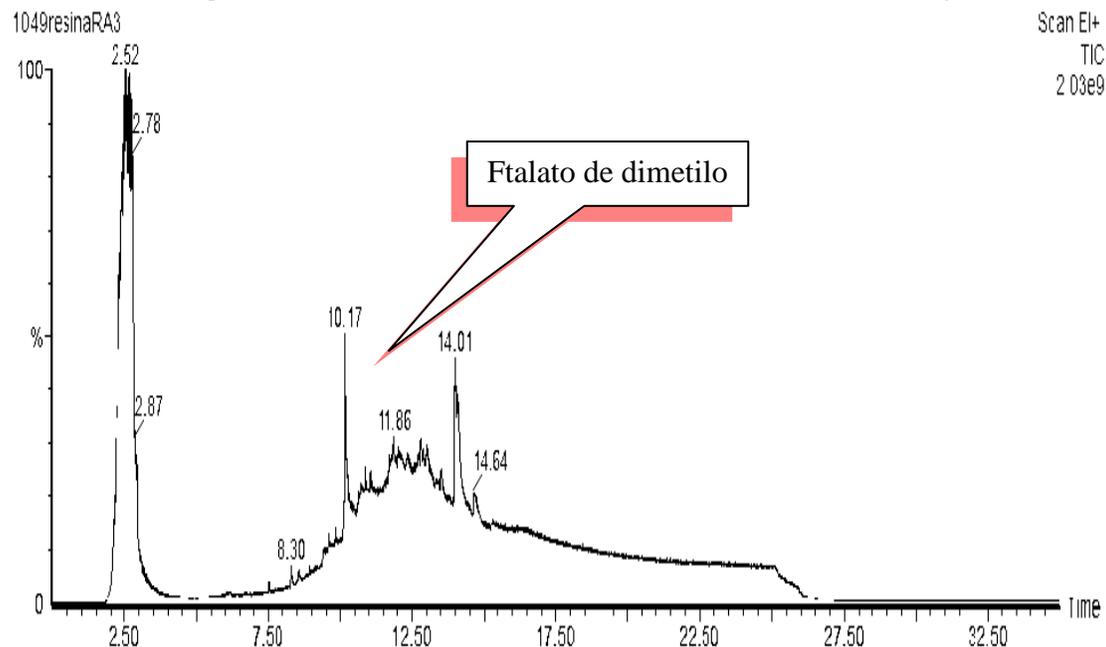
TIC

1.12e9

Gráfica 7 “Cromatograma De Ftalato De Dimetilo (Repetición 3B)”

1049.05.14 resinas alquílicas RA3

, 27-May-2014 + 08:47:19



Las gráficas 5-7 se encuentran en la sección de anexos debido a que fueron analizadas con diferente equipo y puede darse a la interpretación que no se logró alcanzar la reproducibilidad en el análisis del segundo derivado realizado a las cuatro réplicas, sin embargo la gráfica más representativa correspondiente a la serie de los derivados del método ASTM D 2455-89, está presente en el área de resultados donde es evidente la presencia de los grupos funcionales esperados. Los picos representativos de las repeticiones 1B-4B se encuentran detallados en la tabla 4 para identificar la presencia de ftalato de dimetilo el cual era el principal grupo a identificar y que se observó en las 4 derivados realizados a las cuatro réplicas como se puede observar en la tabla 4. Además están identificados picos extras que ayudan a confirmar la estructura de la resina alquílica sintetizada.

a. RA1 en cloroformo

Laboratorio APAESA Library Search Report

Data Path : C:\msdchem\1\data\Diciembre 2013\
 Data File : RA1 CHCL3.D
 Acq On : 10 Dec 2013 00:59
 Operator : Christian Farfán
 Sample : RA1 CHCL3
 Misc :
 ALS Vial : 5 Sample Multiplier: 1

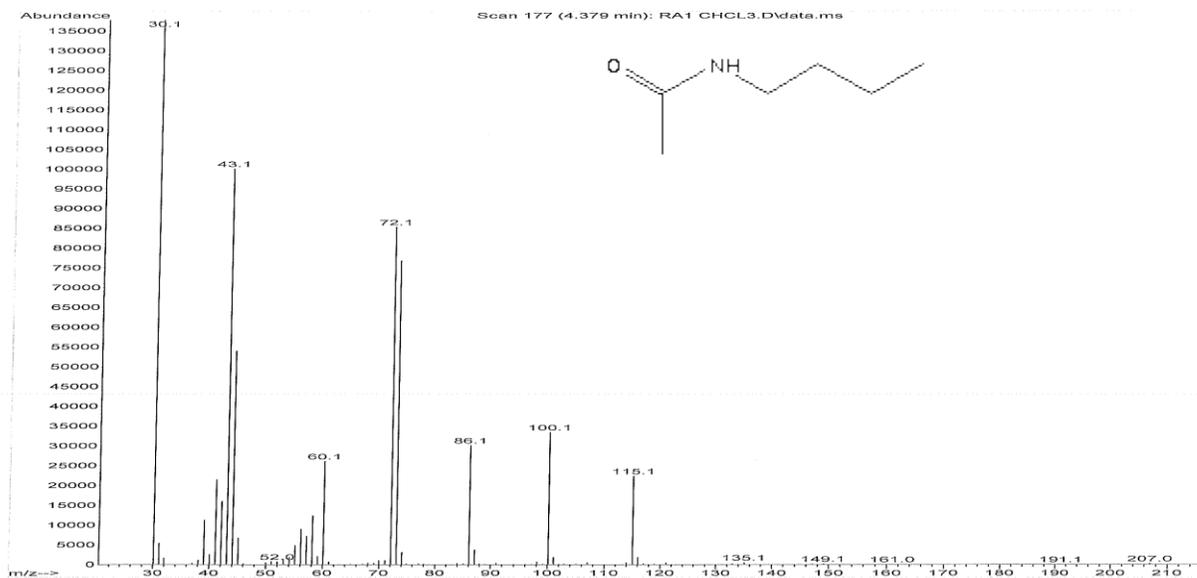
Search Libraries: C:\Database\NIST11.L Minimum Quality: 30
 C:\Database\library.1 Minimum Quality: 30
 C:\Database\NIST11.L

Unknown Spectrum: Apex
 Integration Events: ChemStation Integrator - autoint1.e

Pk#	RT	Area%	Library/ID	Ref#	CAS#	Qual
1	4.379	18.21	C:\Database\NIST11.L Acetamide, N-butyl- Acetamide, N-butyl- 1-Butanamine, N-propyl-	7800 7804 7891	001119-49-9 001119-49-9 020193-21-9	91 90 72
2	6.005	47.41	C:\Database\NIST11.L Acetamide, N-acetyl-N-butyl- Dimethyl(2-octyl)amine Acetamide, N-acetyl-N-(2-methylpro pyl)-	29420 29178 29444	001563-86-6 007378-97-4 001787-52-6	58 43 38
3	8.647	0.29	C:\Database\NIST11.L (3-Methyl-oxiran-2-yl)-methanol Propane Propane	2066 80 79	1000194-22-9 000074-98-6 000074-98-6	9 4 4
4	9.916	8.61	C:\Database\NIST11.L Triacetin Glycerol 1,2-diacetate Triacetin	76168 42786 76167	000102-76-1 000102-62-5 000102-76-1	90 90 59
5	18.465	25.48	C:\Database\NIST11.L N-n-Butylphthalimide N-n-Butylphthalimide Phthalimide, N-acetyl-	63289 63288 63220	001515-72-6 001515-72-6 003416-57-7	98 97 62
6	19.399	0.01	C:\Database\NIST11.L 5-(Hydroxyiminomethyl)-6-[(2-methy lamino)ethyl]-1,3-benzodioxole N-Isopropyl-3-phenylpropanamide 3-Pyridinecarboxaldehyde, O-acetyl oxime, (E)-	78719 53808 34153	007010-80-2 056146-87-3 074231-55-3	9 9 9

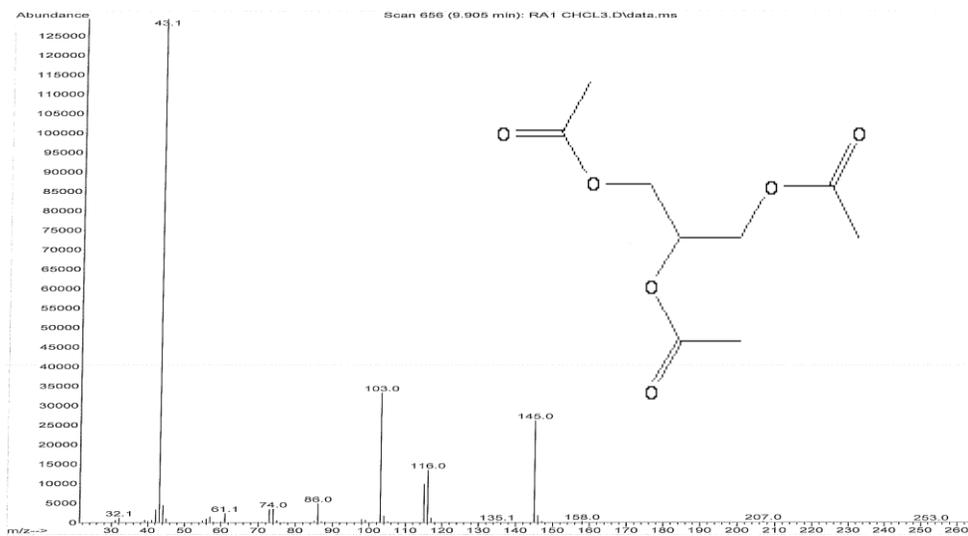
I. N- butilAcetamida

File : C:\msdchem\1\data\Diciembre 2013\RA1 CHCL3.D
 Operator : Christian Farfán
 Acquired : 10 Dec 2013 00:59 using AcqMethod MÉTODO DE ADAMS ACIDOS GRASOS.M
 Instrument : online
 Sample Name: RA1 CHCL3
 Misc Info :
 Vial Number: 5



Triacetato de glicerilo

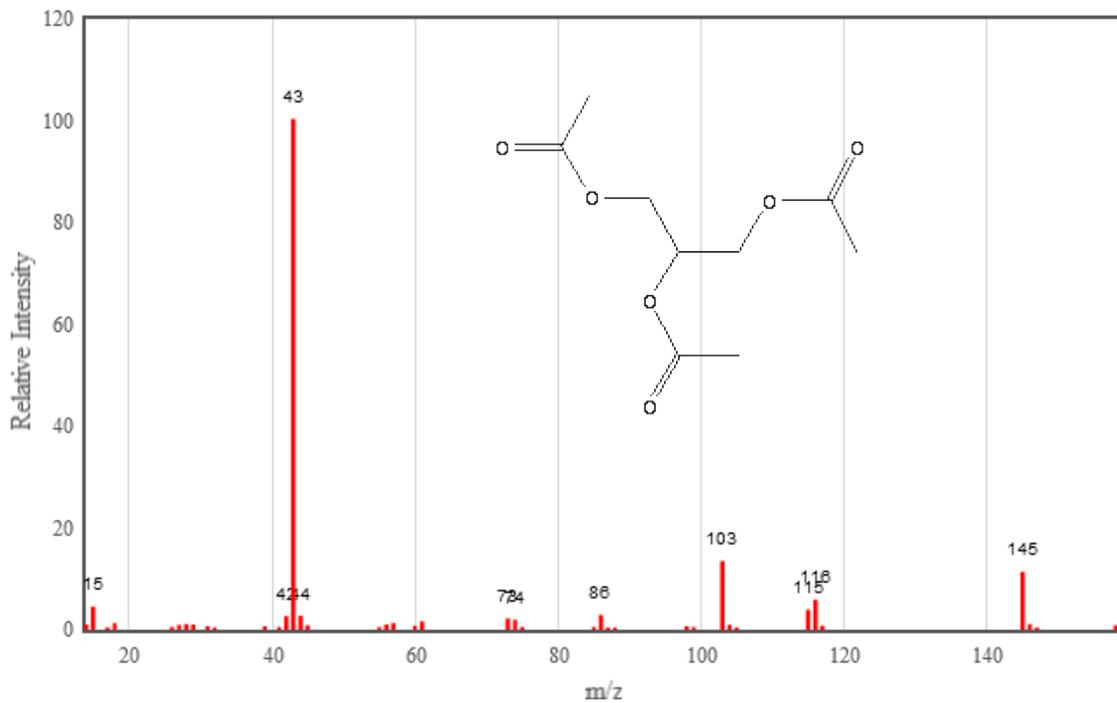
File : C:\msdchem\1\data\Diciembre 2013\RA1 CHCL3.D
 Operator : Christian Parfán
 Acquired : 10 Dec 2013 00:59 using AcqMethod MÉTODO DE ADAMS ACIDOS GRASOS.M
 Instrument : online
 Sample Name : RA1 CHCL3
 Misc Info :
 Vial Number : 5



Fuente: datos experimentales

Triacetin

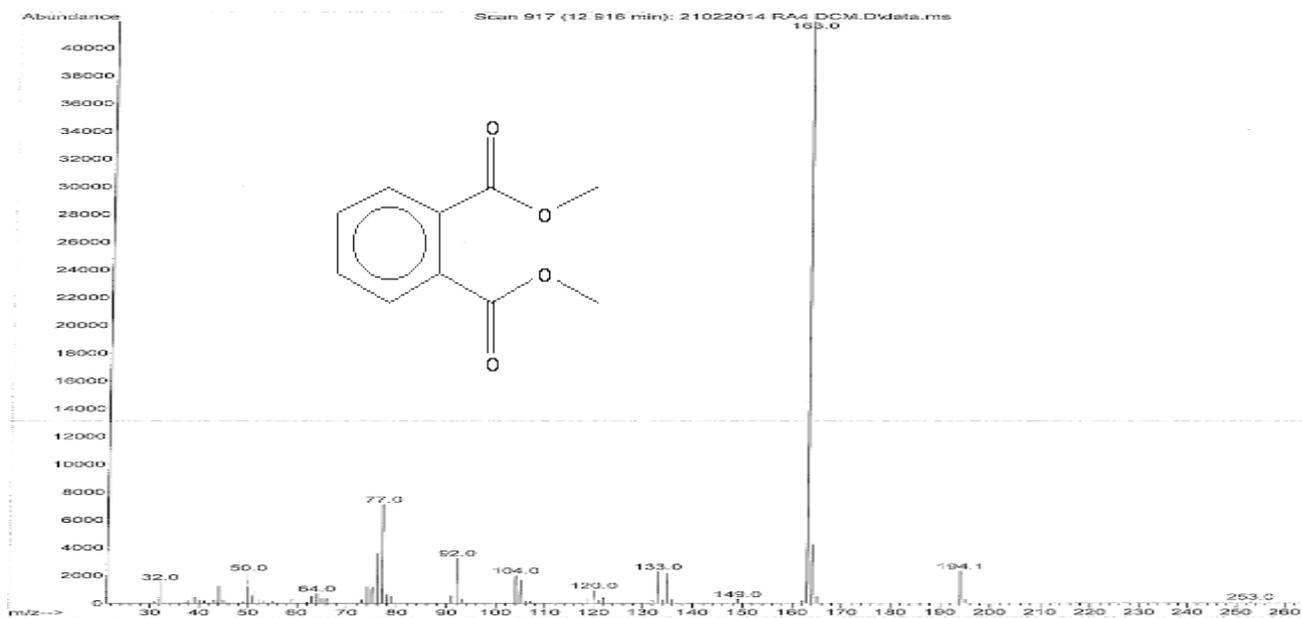
Mass Spectrum



Fuente: <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Name=triacetin&Units=SI>

II. Ftalato de dimetilo

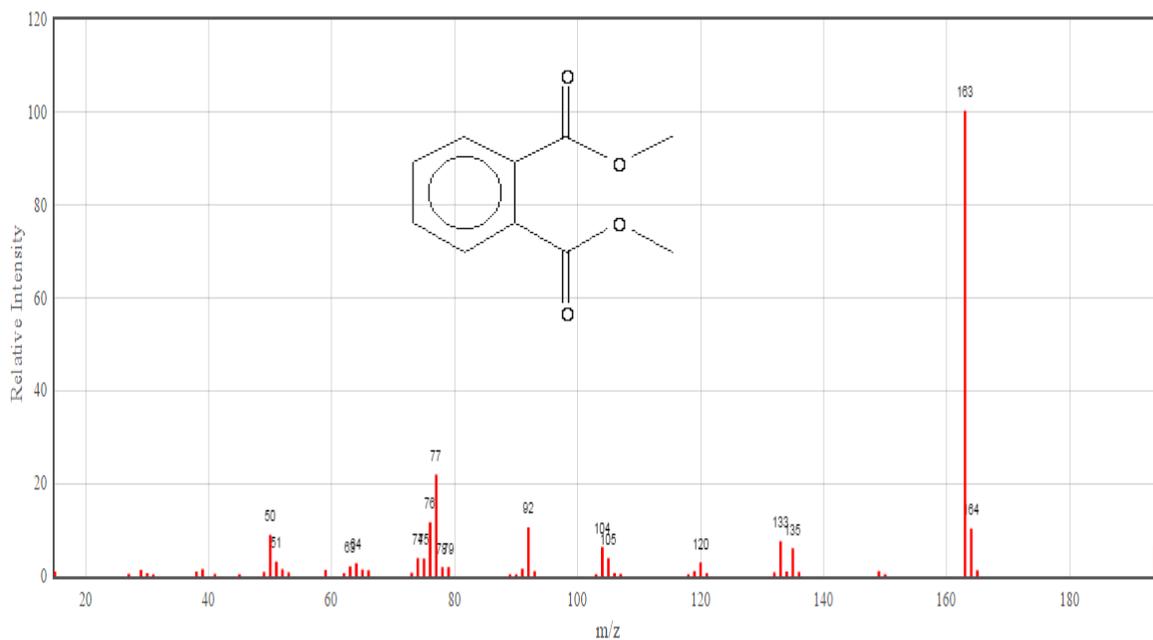
File : C:\msdchem\1\data\Febrero 2014\21022014 RA4 DCM.D
 Operator : Christian Parfán
 Acquired : 21 Feb 2014 16:15 using AcqMethod MÉTODO DE ADAMS ACIDOS GRASOS.M
 Instrument : cdlms
 Sample Name : 21022014 RA4 DCM
 Misc Info :
 Vial Number : 2



Fuente: datos experimentales

Dimethyl phthalate

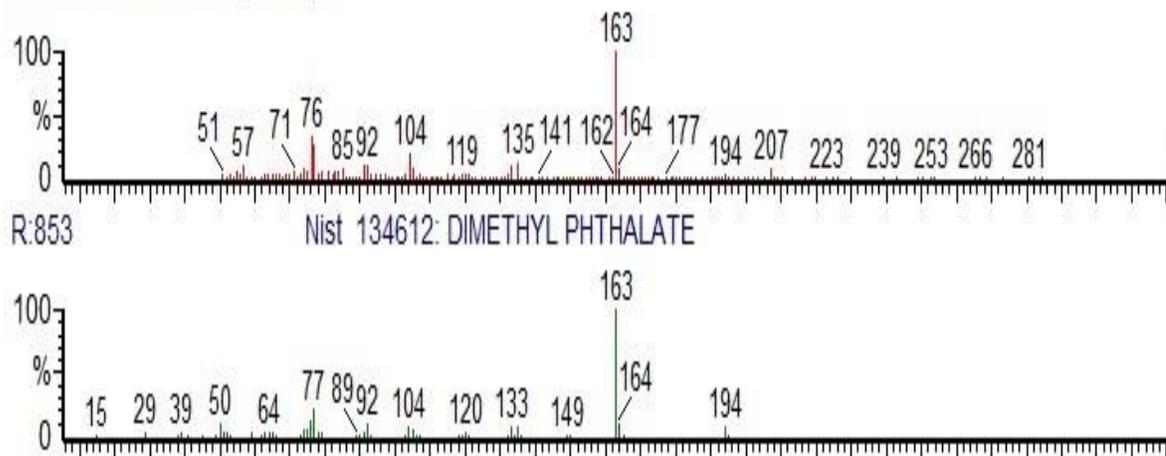
Mass Spectrum



Fuente: <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C131113&Units=SI&Mask=200#Mas>

1050.05.14 resinas alquílicas RA2

1050resinaRA2 2546 (12.733)

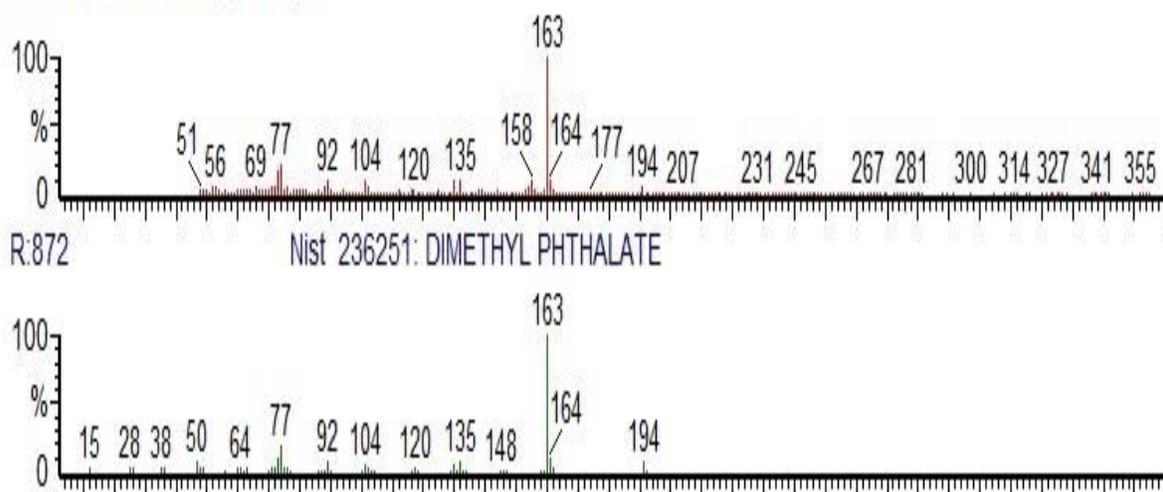


Fuente: datos experimentales

Nota: este Cromatograma fue realizado en otro equipo y por lo mismo despliega automáticamente el mach de la biblioteca del compuesto al que corresponde

1049.05.14 resinas alquílicas RA3

1049resinaRA3 2032 (10.162)



Fuente: datos experimentales

Nota: este Cromatograma fue realizado en otro equipo y por lo mismo despliega automáticamente el mach de la biblioteca del compuesto al que corresponde

III. RA2 en Diclorometano

File: Acquired: Description:

LibrarySearch Report

C:\TURBOMASS\SEMIVOCS.PRO\Data\1050resinaRA2.raw
 27-May-14 09:28:18AM
 1050.05.14 resinasalquilicasRA2
 Printed:04-Jun-14 01:20 PM

GC/MS Method:

GC:SemiVocspreventmanua21.mth

MS: SemiVocspreventma n Puagl2e.E7XoPf 10

Sample ID:

1050.05.14

Vial Number:0

Pk#	RT	Hit	CompoundName	Match	R.Match	Prob.	CAS	Library
63	12.733	1	3,4-Methylenedioxy-amphetamine	445	966	0.0	4764-17-4	nist_msms
		2	Dimethylphthalate	521	914	0.0	131-11-3	nist_msms
		3	Dimethylphthalate	517	900	0.0	131-11-3	nist_msms
65	13.159	1	1,2-Benzenedicarboxylicacid	603	780	0.0	88-99-3	replib
		2	Phthalicanhydride	597	772	0.0	85-44-9	mainlib
		3	1,2-Benzenedicarboxylicacid	581	757	0.0	88-99-3	mainlib
67	13.584	1	1-Proline,1-[N-(5-oxo-propyl)-1-N-methylhistidyl]-, methylester	78	743	0.0		mainlib
		2	cis,syn,cis-Perhydrophenanthrene	140	710	0.0	26634-41-3	mainlib
		3	Phthalicanhydride	331	689	0.0	85-44-9	mainlib
70	13.814	1	1-Hexyl-2-nitrocyclohexane	129	777	0.0	118252-04-3	mainlib
		2	5-Methyl-2-(3-cyclopropyl-4-oxo-propenyl)furan	105	764	0.0		mainlib
		3	5-Amino-1-pentanol	256	761	0.0	2508-29-4	nist_msms

Inst() ACQUISITIONPARAMETERS

Oven:Initialtemp50°Cfor6 min,ramp20°C/minto 280°C,hold17.50min,Inj=50°C,Volume=0µL,Split=50:1,Carrier Gas=He,SolventDelay=0.00min,TransferTemp=230°C,SourceTemp=230°C,Scan:50to 600Da,Column30.0mx320µm

IV. RA3 en Diclorometano

File: Acquired: Description:

LibrarySearch Report

C:\TURBOMASS\SEMIVOCS.PRO\Data\1049resinaRA3.raw
 27-May-14 08:47:19AM
 1049.05.14 resinasalquilicasRA3

Printed:04-Jun-14 01:15 PM

GC/MS Method:

GC:SemiVocspreventmanual.mthMS: SemiVocspreventmanuPaal2g.eEX6Pof 11

Sample ID:1049.05.14

Vial Number:0

Pk#	RT	Hit	CompoundName	Match	R.Match	Prob.	CAS	Library
51	10.172	1	3,4-Methylenedioxy-amphetamine	523	969	0.0	4764-17-4	nist_msms
		2	Dimethylphthalate	860	951	0.0	131-11-3	mainlib
		3	Dimethylphthalate	864	945	0.0	131-11-3	replib
52	10.873	1	Diethyleneglycolmonoethylether	255	938	0.0	111-90-0	nist_msms
		2	Diethyleneglycolmonoethylether	246	925	0.0	111-90-0	nist_msms
		3	Diethyleneglycolmonoethylether	245	920	0.0	111-90-0	nist_msms
53	11.043	1	Propanoicacid,2-methyl-,1-(1,1-dimethylethyl)-2-methyl-1,3-propanediylester	661	894	0.0	74381-40-1	mainlib
		2	1,3-Dimethyl-5-isobutylcyclohexane	191	834	0.0	13131-76-5	mainlib
		3	Pentanoicacid,2,2,4-trimethyl-3-carboxyisopropyl, isobutylester	713	815	0.0		mainlib

Inst() ACQUISITIONPARAMETERS

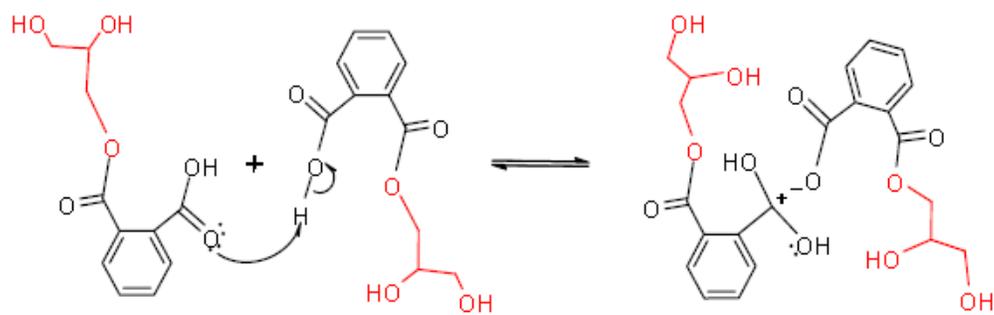
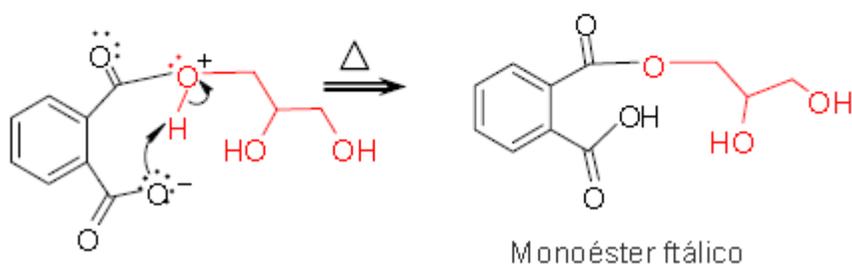
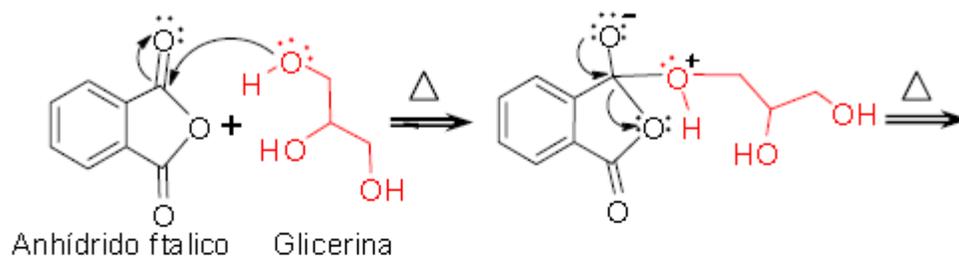
Oven:Initialtemp50°Cfor4 min,ramp20°C/minto 280°C,hold9.50min,Inj=50°C,Volume=0µL,Split=50:1,CarrierGas=He,
SolventDelay=0.00min,TransferTemp=230°C,SourceTemp=230°C,Scan:50to 600Da,Column30.0mx320µm

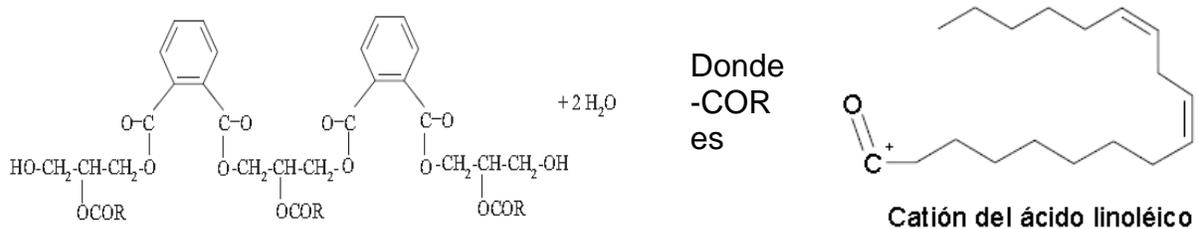
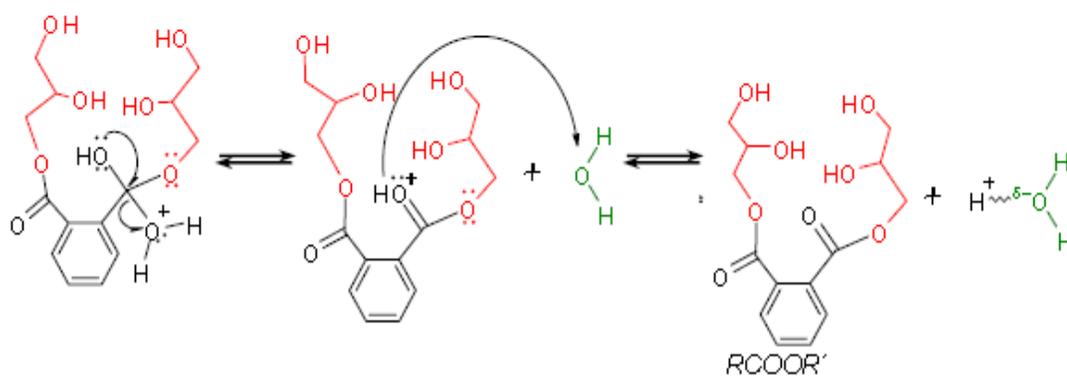
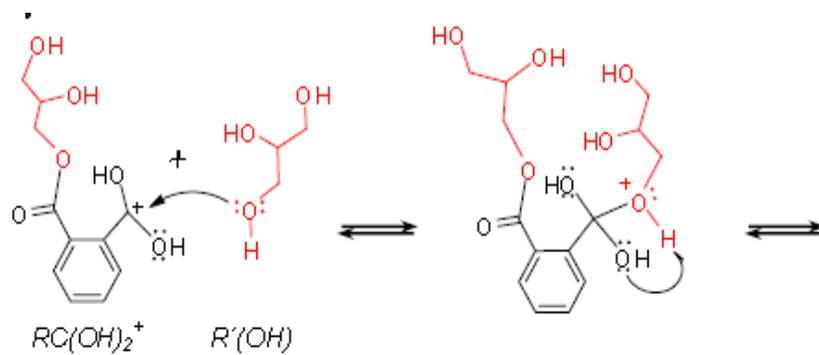
H. Anexo 8: Foto del quipo utilizado en la segunda etapa.



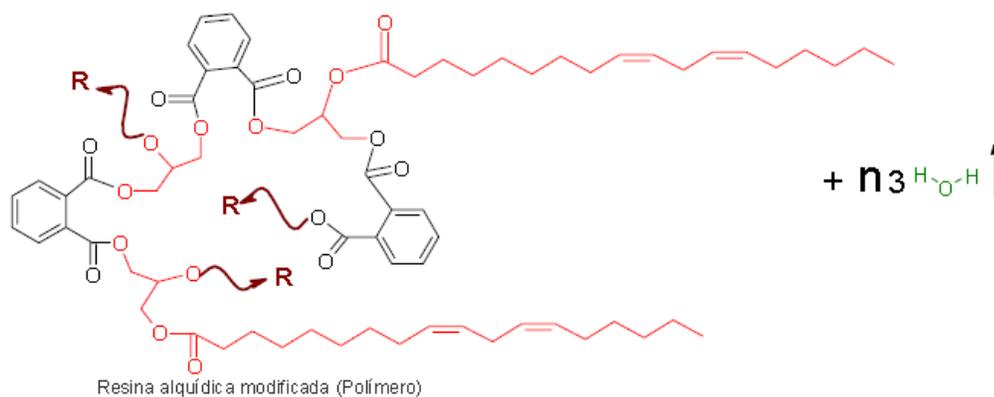
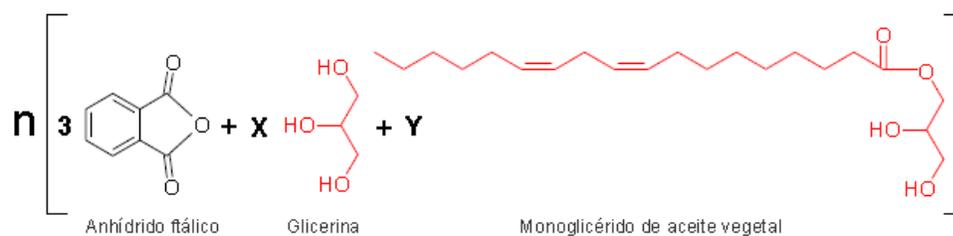
*Equipo con conexión de gas inerte

I. Anexo 9: Resumen De reacciones





Phthalic alkyd resin





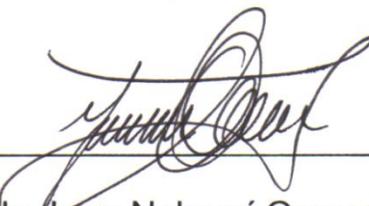
Br. Jaqueline Amelia Carrera Monterroso

Autor



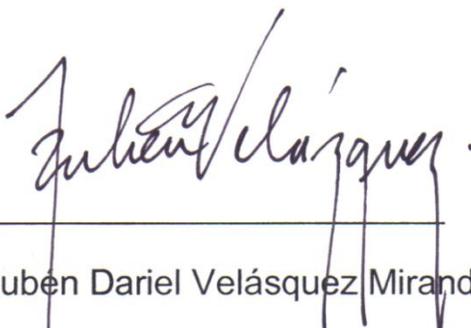
Lic. Eduardo Robles Aguirre

Asesor



Licda. Irma Nohemí Orozco Godínez

Directora



Dr. Ruben Dariel Velásquez Miranda

Decano