

Tesis de Posgrado

El aceite castor deshidratado : su fabricación y control

Margheritis, Horacio José

1942

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Química
de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Margheritis, Horacio José. (1942). El aceite castor deshidratado : su fabricación y control. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0305_Margheritis.pdf

Cita tipo Chicago:

Margheritis, Horacio José. "El aceite castor deshidratado : su fabricación y control". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1942. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0305_Margheritis.pdf

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas Físicas y Naturales

EL ACEITE CASTOR DESHIDRATADO: SU FABRICACION Y CONTROL

Tesis: 305
H. J.

Tesis presentada para optar al título de Doctor en Química

Horacio José Margheritis
- 1942 -

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'H. J. Margheritis', written in a cursive style with a horizontal line underneath.

Dedicada a la memoria de mi padre y a mi madre

Dedicada al Ingeniero Químico José Woda del cuál

me precio ser su discípulo y amigo.

Agradezco el padrinazgo de la presente tesis al

Dr. Carlos Gini Lacorte



Aunque no es necesario advertir sobre la importancia que ha adquirido este aceite en los últimos diez años en la industria de las pinturas se puede poner en relieve que a medida que transcurre el tiempo, esta y otras industrias ponen mayor atención sobre él, tratando de encontrar mayor número de aplicaciones.

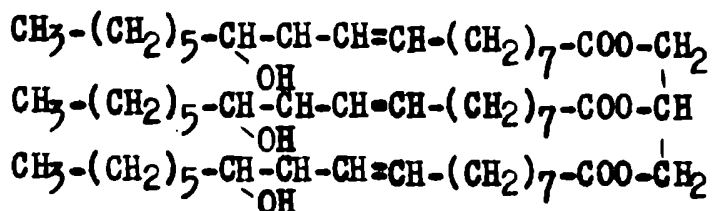
Una buena parte de la producción se usa en fábricas de pinturas donde convenientemente deshidratado es un auxiliar valioso por sus propiedades.

La presente tesis trata sobre una manera sencilla de llevar el control en la deshidratación, pues este sigue siendo en la industria el principal escollo con que se tropieza para llevar a cabo la operación.

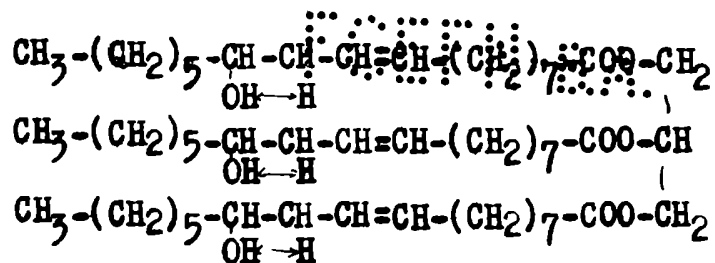
CAPITULO I.- GENERALIDADES.-

Dado que la secación de un aceite depende principalmente del número de ácidos grasos no saturados, siendo mas secativos los que contienen mayor cantidad de dobles enlaces conjugados, como por ejemplo el aceite de "tung", ácido linolénico, se trata de buscar en la naturaleza o en el laboratorio, la manera de conseguir estos tipos de aceites con dobles enlaces conjugados.

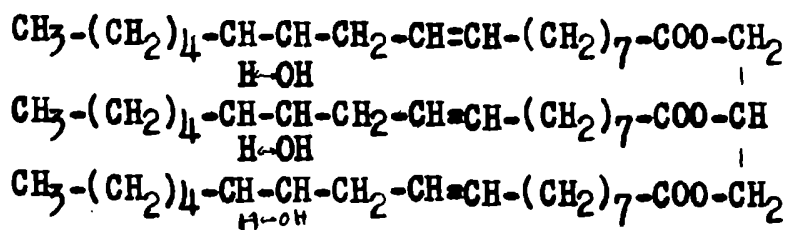
(1) De los dos métodos que se sugieren para aumentar por catalisis los dobles enlaces de largas cadenas de ácidos grasos o esterés de los mismos, que son la deshidrogenación y deshidratación, este último presenta mayores ventajas en nuestro caso pues conteniendo el aceite castor un oxidrilo y un doble enlace:



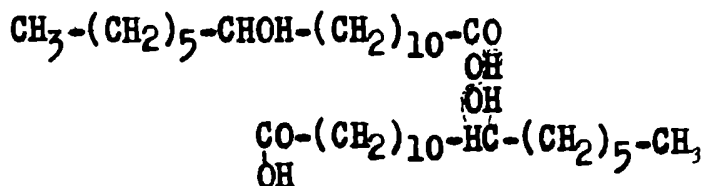
Es posible deshidratarlo así:



Formando el triglicerido con dobles enlaces conjugados o también de esta forma:



Cuando el ácido está libre puede hidrogenarse (2) y esterificarse luego por tratamiento intramolecularmente dando lugar a la formación de "estelidos":



Dando así compuestos de alto peso molecular usados como lubricantes o plastificantes.

CAPITULO II.- LITERATURA.-

Para seguir el desarrollo de la literatura sobre el aceite castor deshidratado, la dividiremos en tres partes a saber:

- A) Primeros trabajos
- B) Estudios de los catalizadores
- C) Resultados sobre la investigación química en este punto.

Se nota desde el principio que todos los trabajos están encaminados a dilucidar sobre la naturaleza de la reacción, catalizadores, productos formados, etc, pero queda un punto importante a desarrollar, y que consiste en el control rápido de la deshidratación por métodos precisos puesto que al final de la operación el aceite "gelatiniza" perdiéndose completamente para la industria.

PARTE A

Una revista importante (3) cita como uno de los primeros trabajos sobre este asunto a J.Scheiber (4) cuya patente por razones del momento no se puede consultar.

En el año 1930 M.V.Borodulin (5) describe que por calentamiento térmico del aceite castor sucede en síntesis lo siguiente:

- 1) Rompimiento de la cadena con eliminación de enantol
- 2) " " " " " " " " agua
- 3) Oxidación o rompimiento con la formación de ácidos libres
- 4) " " con formación de grupos hidroxilos
- 5) Los productos no volátiles se condensan.

L.Blumen (6) no menciona catalizadores pero sí hace hincapié en que la temperatura la mantiene a 150°C no debiendo pasar la cantidad de poliácido de un cierto límite, sino se produce la gelatinización.

Por otro lado H.G.Holton (7) expone al aceite castor a una destila-

ción destructiva hasta que quede 60-80% del peso original, luego calienta con 0,5-3 veces su peso con glicerol para esterificar y finalmente combinarlo con anhídrido ftálico obteniendo un producto útil en fábricas de pinturas.

PARTE B

Es la mas desarrollada de la literatura, la búsqueda de buenos catalizadores actualmente continúa.

Nosotros dividiremos esta parte haciendo grupos de compuestos semejantes a saber:

1) Oxidos

Menciona L.Goantard (8) oxido de estaño obteniendo un producto mas o menos viscoso después de calentar a 200-250°C durante 8 horas.

Trabajando con el ácido del aceite castor, usan J. Boeseken y R.Hoevers (9) óxido de aluminio activo, obteniendo el ácido 9,11 linoleico.

2) Tierras ácidas

Uno de los primeros en usarla es T.Yamada (10) trabajando en atmósfera de CO₂ y agitando durante la operación. Mide la deshidratación por el aumento del índice de iodo e índice de acetilo. Llega a la conclusión que la temperatura mas efectiva es 250°C con 20% de tierras, comenzando la reacción arriba de 100°C.

F.Gogolow (11) encuentra que el óptimo de duración es de 2 minutos a 350°C, 3 minutos a 250°C, y 5 minutos a 150°C, para deshidratar el aceite castor sin hacer otra mención.

Después de estos autores prueban tierras ácidas P.V.Servia (12) y A.V.Sakarmov, pero solamente 6-8% de caolín.

A.Schwartzmann por su parte usa "fuller" calentando con el catalizador suspendido en el aceite entre 165-260°C, hasta que aumente el índice de iodo y haciendo luego un ulterior calentamiento a 285-315°C.(13)

Sin embargo estos catalizadores tienden a dejarse por otros debido a varios inconvenientes, la misma opinión tiene A.A.Ivanova usando tierras como "ascanite" o floridin.

Otras tierras parecidas como "gumbrin" (mineral del Cáucaso que sirve para filtrar keosene) son mencionadas por la literatura (15) para deshidratar, siendo activadas con un tratamiento de ácido sulfúrico diluido.

El mismo autor trabajó con otras tierras, como ser la blanqueada de "Zikeer" (16). Aparte de esto cita ricinoleato de zinc y carbonato básico de zinc calentando como siempre a 200-275°C, esterificando y fraccionando al vacío. Encuentra que las fracciones medias deshidratadas a 250°C contienen mayor cantidad de esteres isómeros del ácido ricinoleico, que las mismas fracciones deshidratadas a 275°C. También ha usado ácido sulfanílico, ácido naftionico.(17)

Otros ricinoleatos como el de plomo, fué probado a 275°C encontrándose que el aceite tiene buenas propiedades como ser resistencia al agua y elasticidad.

3) Metales reductores

Calentando el aceite castor en una atmósfera de CO₂ con 1 a 10% de metal reductor (18) como Ni, Cu, Pa, se obtiene como producto principal el ácido 12, cetoesteárico. Encuentra además M.P.Beloposki que el paladio es el que da mejor rendimiento.

4) Hidrocarburos alifáticos

Los hidrocarburos alifáticos sulfonados

de bajo peso molecular fueron probados en Holanda por Van Der Lando (19) en cantidades de 0,01% a 0,001% dando aceites secantes de color bastante claro. Entre los mejores catalizadores son los mono, di, tri, y polisulfónicos ácidos del metano, especialmente el ácido metiónico. Cuando la acidez resultaba alta, la corregía agregando polialcoholes como la glicerina. No hay datos ampliatorios en una nueva comunicación del mismo autor en el año 1941.-

Cloruros

El uso de los cloruros como el Cl_2Ni , Cl_2Mg , Cl_2Ca , Cl_2Co , ha sido propuesto por P. Rizzi (20).

Tanto el cloruro de calcio como el de manganeso fueron probados en el laboratorio con el resultado que se expondrá mas adelante.

5) Tratamiento con ácidos

De los ácidos, el mas empleado es el sulfúrico, pero aquí solo citaremos a M. Morgan (21) que trata con ácido nítrico a temperaturas de 43°C y lleva luego a 115°C hasta que cesa el cracking.

6) Acido sulfúrico

Ha sido quizá el material mas probado como deshidratante, y así vemos que G. Shuracv trabaja con 0,5% de este ácido obteniendo aceites deshidratados que tienen baja acidez y son poco atacados por una solución de carbonato de sodio al 5% (22) y el mismo consigna que la reacción se produce a 150°C y sigue aumentando con la temperatura hasta 275°C , eliminándose SO_2 .

Del mismo laboratorio (23) se informa que se obtienen buenos resultados con 0,5% de ácido sulfúrico en solución al 25% de agua, pues el aceite resultante es mas bien pálido y de baja acidez.

Otra información ~~mas~~ completa la da A.A.Ivanova y A.M. Bogoslowsky (24) al estudiar los distintos porcentajes de ácido sulfúrico teniendo en cuenta las temperaturas óptimas encontrando además que algunos sulfoácidos orgánicos dan resultados semejantes.

El aceite así tratado no espesa con blanco de zinc (este punto es de gran importancia en nuestra industria)

Comparando el ácido sulfúrico con catalizadores a base de compuestos de manganeso, plomo o zinc, A.M. Bogoslowsky encuentra que el primero ofrece las siguientes ventajas:

- 1) Aceites de relativa baja viscosidad y buenas propiedades secantes.
- 2) Los aceites no espesan con pigmentos básicos
- 3) El porcentaje perdido es pequeño
- 4) Proceso relativamente sencillo y controlable.

Pero nosotros podemos agregar aquí un gran inconveniente que no lo hace apto; oscurece demasiado.

Otra variante en el empleo del ácido sulfúrico consiste en sulfonar primero el aceite castor con 0,2-0,3% su peso de sulfúrico a 35°C tal como hace N. Rubinsku (25) y este producto lo agrega a 10 veces su peso de aceite castor crudo ya calentado a 150°C, aumenta cuidadosamente la temperatura a 250°C. dejándose cerca de 5 horas hasta viscosidad conveniente. Este aceite se le añade igual peso de aguarrás y secante Co:Mn 3%. Según el autor seca al tacto en 6 horas y bien en 17 horas.

7) Con disolventes y catalizador.

Este método distinto a todos los anteriores lo da B. Sorenson (26) disolviendo el aceite castor en un hidrocarburo volátil o inerte como por ej. nafta que destile entre

185°C-215°C en una proporción de 5-20%, y agregando un catalizador compuesto de sulfato normal de metal divalente o plivalente y un derivado del pentóxido de fósforo. El catalizador se pone entre 1%-6% del peso del aceite.

Según el autor durante el calentamiento el agua liberada de la reacción es separada por destilación y parte del solvente es devuelto a la solución caliente.

Este método puede ser bueno pero tiene el inconveniente de complicar los aparatos cuando se trabaja en escala grande con los consiguientes peligros que se corren al tratar disolventes a altas temperaturas lo que implica un cierre hermético en todo el circuito.

Además al final de la opresión se obtiene una mezcla de aceite deshidratado y nafta que también es otro inconveniente en la fabricación de barnices (donde se gasta la mayor parte de este aceite) porque en la práctica se incorpora puro o con otros a las resinas a temperaturas de 220°C-260°C y recién cuando está incorporado se le agregan los solventes: en una palabra es poco práctico para ese trabajo.

PARTE C

En uno de los trabajos primeros (27) se indica que por cracking del aceite castor en un tubo de sílice a 425°C que el índice de iodo disminuía bruscamente, lo que indicaba una descomposición de los grupos gliceridos". Se notaba también un aumento del índice de acidez.

A 465°C baja el índice de acetilo bruscamente pues desaparece con los grupos oxidrilos. Como productos finales se encontraron heptaldohido y ácido undecilénico.

Como este aceite deshidratado tiene algunas propiedades similares al aceite de "tung", se creyó en principio que lo podía reemplazar, pero ya A. Adams (28) había llegado a la conclusión que solo

es cierto en parte, sin entrar en la averiguación de la composición química.

La composición química del aceite castor deshidratado fué bastante aclarada con los trabajos de G.W. Priest y J.D. Mikusch (29) donde se demuestra que contiene 70%-78% de 9,12 linoleico, en vez de 9,111 linoleico en forma de glicéridos.

Aparte de esto se ha demostrado (30) que la viscosidad del castor deshidratado sigue una ley logarítmica común a otros aceites, mientras que por otro lado (3) afirman que el fenómeno se debe a dos efectos superpuestos a saber: 1) Disminución de la viscosidad coincidente con la pérdida del grupo oxidrilo y 2) aumento de la viscosidad propia del encorpamiento del aceite.

Por último se ha afirmado que dos productos llamados en el comercio Dienol y Trienol (31) son castor desh. completamente con óxidos de tungsteno, torio, o molibdeno, pero el índice de acetilo es cero (3) y un aceite castor desh. tiene índice de acetilo 10 como mínimo debido a la presencia de pequeñas cantidades de ácido dihidroxiestearico que no se descompone al calor.

CAPITULO III.-PARTE EXPERIMENTAL.-

De lo que antecede, se puede considerar completado el estudio del laboratorio respecto a este aceite y su valor en nuestra industria. Pero ahora se presenta el problema práctico de deshidratar grandes cantidades (500-600 Kg), hallar un buen catalizador, y obtener resultados óptimos.

Para obtener un buen aceite castor deshidratado debe cumplirse con las siguientes exigencias:

- 1) Buenas propiedades secativas.
- 2) Pérdida mínima
- 3) Viscosidad relativamente alta
- 4) Aceite mas claro que sea posible
- 5) Debe presentarse inerte frente a los pigmentos básicos
- 6) Usar un buen catalizador
- 7) Facil control en la marcha de la operación.

Además debe ser resistente al agua, no "amarillear", y de fácil aplicación, es decir bien elástico.

Respecto al primer punto no es necesario acentuar su importancia puesto que a medida que un aceite es mas secativo, mas uso tiene en nuestra industria.

El segundo factor es de orden económico dado que además de los gastos de la operación, se tienen grandes pérdidas, así por ejemplo, trabajando en el laboratorio en vaso abierto se llega a perder hasta 20% y mas de aceite, mientras que en la práctica, en olla cerrada, con el mismo procedimiento estas pérdidas son de 10% de acuerdo con la literatura (32) que indica 9,9%.

Una viscosidad alta es necesaria para obtener buenos

barnices con "cuerpos", aparte que los aceites de alta viscosidad son generalmente mas resistentes que los mismos, pero crudos.

También aunque no parezca a primera vista, es de importancia el tono del aceite que luego influirá en forma notable en barnices y pinturas, es por esta razón que mas adelante hemos desechado catalizadores reconocidos como buenos (ej. ácido sulfúrico), puro que oscurecen demasiado.

Ciertos pigmentos básicos, como ser óxido de zinc, reaccionan fuertemente con vehículos especialmente aquellos que tienen alta acidez, formando jabones y haciendo perder a la pintura su resistencia, dureza, duración, etc. Esta es la causa que siempre se tienen en cuenta estos puntos cuando se manipulan aceites o vehículos nuevos.

Puede decirse que estos cinco primeros puntos desarrollados, están supeditados en este caso a los dos últimos, o sea un buen catalizador que haga factible la operación junto con un control rápido de la misma.

Y decimos que el control debe ser rápido, porque al final de la deshidratación este aceite gelatiniza en pocos minutos, y con ciertos catalizadores como el ácido bórico en forma muy rápida aún.

Por otro lado en la práctica trabajando en cantidades que pueden llegar a una tonelada, y temperaturas de 260°C a 290°C se tiene una masa de gran energía calorífica, que sigue reaccionando después de haber apagado el hogar.

Controles basados en índice de iodo, viscosidad, valor diene, índice de acetilo, etc, son útiles como datos analíticos de laboratorio únicamente, pues demoran mas tiempo que el que se

puede disponer al final de la operación.

Como el índice de refracción aumenta en forma sostenida según la muestra la tabla 1, proponemos este dato como control seguro y eficaz.

El índice de refracción está citado en un estudio (33) respecto a la polimerización de mezclas de esteres de los ácidos 9,11 y 9,12 etilinoleicos y ester etileleosteárico.

También se cita en un trabajo sobre la alteración por calor del aceite castor de K.Roy (34) a 140°C.

A.M.Kulikov lo pone únicamente como dato en una comparación de métodos de deshidratación con varios catalizadores (35)

Por último como dato importante en el análisis de este aceite H.C.Worsdall (36) lo recomienda.

<u>T A B L A 1</u>					
<u>N°</u>	<u>HORAS</u> v	<u>Partida 1</u>	<u>Partida 2</u> v	<u>Partida 3</u>	<u>Partida 4</u>
1	0	1,4789	1,4799	1,4806	1,4792
2	½	1,4784	1,4792	1,4803	1,4786
3	1	1,4789	1,4798	1,4806	1,4797
4	1½	1,4800	1,4806	1,4812	1,4800
5	2	1,4811	1,4816	1,4822	1,4811
6	2½	1,4827	1,4832	1,4836	1,4822
7	3	1,4839	1,4848	1,4853	1,4842
8	3½	1,4852	1,4861	1,4864	1,4852
9	4	1,4867	1,4866	1,4874	1,4871

Explicación

Las partidas 1,2,3,4 corresponden a 4 operaciones hechas con 500 Kg, de aceite castor, con catalizador ácido bórico al 0,5%. La hora 0 es el momento en que la temperatura alcanza

290°C, la que se mantiene durante toda la operación, la refracción está reducida a 20°C y tomada con un refractómetro Abbe universal.

Todos estos datos han sido llevados a un gráfico (N°2) poniendo la refracción en función del tiempo.

En este y demás casos la refracción del aceite castor industrial que se usó era de: $n_{D20} : 1,4792$

Como prueba práctica, para demostrar que el aceite se deshidrata volviéndose secante, se tomaron muestras de las partidas N°2 y N°3, de 100 grs. cada una y agregando 0,05% de cobalto metálico en forma de naftenato, junto con la cantidad de disolvente necesaria para poder pintar chapas metálicas de 29 x 20 cm.

Estas chapas fueron dejadas 24 horas al 15°C con una humedad relativa de 70% y los resultados obtenidos son:

Chapa N°	Partida N°2	Partida N°3
1	no seca	no seca
2	" "	" "
3	" "	" "
4	" "	" "
5	" "	" "
6	mordiente (casi seco)	mordiente (casi seco)
7	seca	seca
8	"	"
9	"	"

Los números de las chapas 1,2,3.. etc. corresponden a cada una de las muestras de las partidas N°2 y N°3, numeradas tal como está indicado en la tabla 1

Por otro lado si la refracción aumenta debido a la presencia de nuevos dobles enlaces, debe aumentar el índice de iodo.

Para verificarlo, se tomaron de la partida No.1, muestras No.1,2,3,...9, según indica la tabla No.1, haciendo el índice de iodo conforme a las normas Iram para el aceite de lino, por el método de Wijs. Pero en vez de tener al aceite 1 hora en contacto con la solución Wijs, debe dejarse mas de 24 horas, porque sino los resultados son dispares.

En nuestro caso se dejó 48 horas en contacto con el aceite. Con esta única variación en el método los resultados obtenidos son los siguientes:

Partida No.1	muestra No.1	I.de iodo	89
" "	" " 2	" " "	90
" "	" " 3	" " "	90
" "	" " 4	" " "	107
" "	" " 5	" " "	116
" "	" " 6	" " "	133
" "	" " 7	" " "	135
" "	" " 8	" " "	115
" "	" " 9	" " "	131

Aceite castor, I.de iodo 90

Hay que hacer notar que la muestra No.8 dió un resultado discordante, posiblemente por trabajo defectuoso, pues como es lógico, el índice de iodo no puede bajar tanto.

2da. PARTE- ENSAYOS DE CATALIZADORES .-

Para ensayar los catalizadores que se nombrarán mas adelante, se trabajó en el laboratorio en vaso abierto, para llegar en algunos casos hasta la pérdida del aceite. Las cantidades empleadas son de 500 grs. en cada caso y haciendo burbujear CO₂. Se trató que siempre se llegue en una hora a 280°C, para levantar hasta 290°C que es la temperatura de todas las experiencias.

Los datos de los principales catalizadores están anotados en el gráfico N°1, poniendo la refracción en función del tiempo.

En vaso abierto, el aceite en todos los casos pierde 20% pero en olla cerrada, como ya se ha dicho, solo el 10%, lo que indica que parte de los productos volátiles o semi volátiles vuelven a caer dentro de la olla.

Por esta causa, además de atmósfera inerte, es conveniente un vacío para mejores resultados, pues se eliminan todos los productos que luego inlfuirán en la secación del aceite.

1) Calentamiento sin catalizador:

Temp.	Tiempo	Nd ₂₀
280°	1 hora	1,4827
290°	1½ "	1,4822
290°	2 "	1,4819
290°	2½ "	1,4822
290°	3 "	1,4822

Como vemos, sin catalizador no hay variación en la refracción en el aceite castor.

2) Vanadato de sodio al 2%

Temp.	Tiempo	Nd ₂₀
280°C	1 hora	1,4796
290°C	1½ "	1,4796
290°C	2 "	1,4847
290°C	2½ "	1,4872
290°C	3 "	1,4920
290°C	3½ "	1,4932

A esta temperatura y refracción, gelatiniza, por otra parte queda extraordinariamente oscuro que lo inutiliza para ulteriores operaciones.

3) Sulfato ácido de potasio al 3%

Temp.	Tiempo	Nd ₂₀
280°C	1 hora	1,4808
290°C	1½ "	1,4825
290°C	2 "	1,4842
290°C	2½ "	1,4858
290°C	3 "	1,4868
290°C	3½ "	1,4876
290°C	4 "	1,4886
290°C	4½ "	1,4896
290°C	5 "	1,4907
290°C	5½ "	1,4921

Este catalizador es uno de los mas regulares, y a esta temperatura y refracción, gelatinizó. En la práctica no se puede llegar a tan altos valores, sino que es suficiente 1,4860-1,4870 a 20°C.

4) Sulfato ácido de sodio al 3%

Temp.	Tiempo	Nd ₂₀
280°C	1 hora	1,4838
290°C	1½ "	1,4848
290°C	2 "	1,4867
290°C	2½ "	1,4896
290°C	3 "	1,4907

Este catalizador es muy rápido, además ya a 230°C se nota una fuerte reacción, que por otro lado se nota en la primer refracción. Como también el aceite resultante es claro, se probó en escala grande, en olla cerrada con 200 Kg. y 2% de catalizador con el sig. resultado:

3) Temp.	Tiempo	Nd ₂₀
280°C	3 horas	1,4836
290°C	3½ "	1,4854
290°C	4 "	1,4866
290°C	4½ "	1,4899

El tiempo de tres horas es necesario para llegar a 280° con grandes cantidades de aceite. En la última refracción anotada es necesario apagar el fuego y enfriar rápidamente porque el aceite endurece.

Otro sulfato probado es el de cobre, aquí la sal se reduce a cobre metálico que queda en suspensión, además oscurece rápidamente. Por estas dos causas no se puede usar, los datos obtenidos son:

6) Sulfato de cobre al 2%

Temp.	Tiempo	Nd ₂₀
280°C	1 hora	1,4843
290°C	1½ "	1,4875
290°C	2 "	1,4900

Como se ve, es tan rápido como el sulfato de sodio ácido, pero no se puede aumentar mas la refracción pues endurece.

7) Sulfato de aluminio anhidro al 2%

No se puede usar sulfato de aluminio cristalizado, pues la sal forma una masa compacta que flota sobre la superficie del aceite y se deshidrata.

Temp.	Tiempo	Nd ₂₀
280°C	1 hora	1,4799
290°C	1½ "	1,4799
290°C	2 "	1,4814
290°C	2½ "	1,4828
290°C	3 "	1,4850
290°C	3½ "	1,4860
290°C	4 "	1,4876

Se puede aumentar algo mas la refracción, pero no conviene. Por otro lado todo el catalizador queda en suspensión en el aceite, de manera que no se deposita, debido en parte a la alta viscosidad. Si no fuera por este inconveniente, que puede subsanarse con otras operaciones como ser filtración en caliente, el aceite queda sumamente claro, quizá el mas claro.

8) Acido sulfúrico

Este ácido se le considera en la literatura como uno de los mejores catalizadores, este es cierto en cuanto a la facil reacción que se hace notar ya a los 180°C, pero el inconveniente principal es que oscurece demasiado tanto en cantidades de 1% 0,75% ó 0,5%.

A continuación se exponen los resultados obtenidos con 0,75%

Temp.	Tiempo	Nd ₂₀
280°C	1 hora	1,4821
290°C	1½ "	1,4831
290°C	2 "	1,4857
290°C	2½ "	1,4869
290°C	3 "	1,4886
290°C	3½ "	1,4891

Mayor calentamiento no es posible pues endurece.

9) Acido bórico al 0,5%

Es un buen deshidratante, pero presente una inercia bien marcada antes de actuar. Los aceites son claros, aunque su acidez oscila entre 20-30.

Temp.	Tiempo	Nd ₂₀
280°C	1 hora	1,4803
290° C	1½ "	1,4803
290°C	2 "	1,4803
290°C	2½ "	1,4803
290°C	3 "	1,4816
290°C	3½ "	1,4831

Temp.	Tiempo	Nd ₂₀
290°C	4 horas	1,4843
290°C	4½ "	1,4877
290°C	5, "	1,4895
290°C	5½ "	1,4902

A esta altura de la operación el aceite endurece casi instantáneamente. En grandes cantidades no conviene pasar de 4½ horas de calentamiento.

10) Sulfito ácido de sodio al 2%

Esta sal no es conveniente porque además de oscurecer en forma notable, queda en el fondo hecha una masa dura. Si se suma a esto su poca acción deshidratante puede eliminarse como catalizador:

Temp.	Tiempo	Nd ₂₀
280°C	1 hora	1,4800
290°C	1½ "	1,4800
290°C	2 "	1,4808

A esta altura estaba el aceite tan oscurecido que no valía la pena seguir adelante.

11) Cloruro de calcio al 1%

Según una revista (3) los cloruros tienen poca o no tienen actividad, pero si el cloruro de zinc anhidro agregado en frío, debido posiblemente a su fuerte higroscopicidad^m

Sin embargo el cloruro de calcio que ahí está descartado también es higroscópico, así que debe tener actividad, cosa que fué comprobada como indica el cuadro siguiente:

Temp.	Tiempo	Nd ₂₀
280°C	1 hora	1,4805
290°C	1½ "	1,4805
290°C	2, "	1,4815
290°C	2½ "	1,4856
290°C	3 "	1,4887.

Con mas tiempo se pierde el aceite, este sale oscuro, pero el catalizador es activo.

12) Cloruro de manganeso al 2%

Temp.	Tiempo	Nd ₂₀
280°C	1 hora	1,4818
290°C	1½ "	1,4906

Si no tuviera el inconveniente de oscurecer fuertemente, este catalizador se muestra mas veloz de todos.

13) Cloruro de manganeso al 0,5%

Temp.	Tiempo	Nd ₂₀
280°C	1 hora	1,4805
290°C	1½ "	1,4810
290°C	2 "	1,4832
290°C	2½ "	1,4882

También con este porcentaje de catalizador oscurece demasiado.

Los datos obtenidos con la refracción, usando distintos catalizadores se han llevado a un gráfico poniendo $N_d-F(t)$.

Del examen de este gráfico (N°1) se deduce en primer lugar que la refracción, y por consiguiente la deshidratación depende del catalizador empleado.

Los números que llevan las curvas al final corresponden a los números de los datos anteriores? así por ejemplo, la curva marcada con el N°1 corresponde a 1) Calentamiento sin catalizador; la curva marcada con el N°2 corresponde a 2) Vanadato de sodio al 2% etc.

Como se ve, la curva N°1 es casi paralela a la horizontal, y muestra la necesidad de un catalizador para deshidratar.

Las curvas demasiado empinadas como la N°2 (Vanadato de sodio al 2%), N°8 (ácido sulfúrico al 0,75%) y N°4 (Sulfato ácido de sodio al 3%), demuestran que la marcha de la deshidratación es demasiado rápida, alcanzando muy pronto los límites máximos donde endurece el aceite, siendo por consiguiente catalizadores peligrosos en la práctica.

La curva N°5 es un dato de una partida de 200 Kg, de aceite castor con 2% catalizador sulfato ácido de sodio, y cuya refracción fué tomada desde las tres horas que es el momento en que se alcanzó 280°C, la refracción pasó en $\frac{1}{2}$ hora de 1,4866 a 1,4899 a 20°C y hubo que enfriar rápidamente.

Para nosotros son importantes las curvas N°7,3, y 9 que muestran una deshidratación pareja y mas lenta.

De estas resulta mejor la N°3 que es casi una recta. La N°9

(ácido bórico), muestra una inercia inicial de 2½ horas antes de iniciar en forma sostenida la deshidratación.

Esta inercia no se nota en el gráfico N°2 que corresponden al mismo catalizador pero en condiciones algo distintas; se trata de partidas de 500 Kg. de aceite con 0,5% de ácido bórico; el tiempo se toma desde las 3 horas que son las necesarias para llegar a 290°C

Se nota que hay variaciones entre partida y partida, pero dos de ellas las curvas N°1 y N°3 son bastantes parejas.

También es notable la caída de la refracción al principio para luego aumentar seguido.

CUADRO DISCRIMINATORIO

CATAL.	Nº	COLOR	ACIDEZ	SECACION	ZnO al 30%	QUEDAN
1) SOHK al 3%	1,4890	claro	16	6 horas	no	SOHK
2) SOHNa 3%	1,4908	algo os.	23,6	7½ "	si°°	----
3) SOHNa 2%	1,4897	claro	25,6	9 "	si°°	----
4) SO ₄ H ₂ 0,75	1,4891	algo os.	25,1	6 "	si°°	----
5) B(OH) ₃ 0,5%	1,4878	muy claro	26,2	13 "	no	B(OH) ₃
6) B(OH) ₃ 0,5%	1,4902	alg.oscuro	25,2	9 "	no	B(OH) ₃
7) Si.Al. 2%	1,4876	claro,turb.	12	9 "	no	(SO ₄) ₃ Al ₂
8) Cl ₂ Ca 1%	1,4926	oscuro°°	21,1	9 "	---	----
9) Cl ₂ Mn 2%	1,4906	muy os.°°	59,4°°	----	---	----
10) Cl ₂ Mn 0,5	1,4890	" " °°	41,4	20°°	---	----
11) SO ₄ Cu 2%	1,4900	" " °°	15	----	---	----
12) VaO ₄ Na ₂ 2%	1,4920	" " °°	82,6°°	----	---	----

Los °° indican la causa porquese eliminaron como prácticas.

EXPLICACION

En primera columna están anotados los distintos catalizadores empleados.

El ácido, bórico No.6 corresponde a una partida de 500 Kg.

La columna de la refracción indica con que muestra se trabajó para las distintas pruebas del cuadro.

La tercer columna es de apreciación enteramente subjetiva por ser difícil encontrar un punto de referencia.

La acidez está tomada con indicador fenolftaleina y potasa normal decimo.

La columna ZnO al 30% corresponde a una prueba práctica para saber si se puede espesar con pigmentos básicos. Para ello se diluye convenientemente el aceite con aguarrás mineral de manera de tener en todos igual viscosidad, y se mezcla con 30% de oxido de zinc, haciéndolo pasar todo por un molino. El espesamiento indicado ocurrió a las 24 horas.

Para la secación se agrega al aceite 0,05% de cobalto metálico en forma de naftenato, y diluido con aguarrás mineral se pintan chapas de hojalata colocándolas en posición vertical. Había una temperatura de 20°C con humedad relativa de 70%.

Del estudio del cuadro de la página 24 se deduce como resultado final que el SO_4Hk reúne las mejores condiciones en conjunto. Se trata ahora de saber en que forma es mas conveniente utilizarlo; para ello se probó este catalizador en distintos porcentajes como se indica a continuación en la tabla N°2.

Temp.	Tiempo	T A B L A N°2			
		Nd ₂₀ (0,5%)	Nd ₂₀ (1%)	Nd ₂₀ (1,5%)	Nd ₂₀ (2%)
280°C	1 hora	1,4804	1,4815	1,4815	1,4815
290°C	1 ¼ "	1,4843	1,4815	1,4815	1,4827
290°C	1 ½ "	1,4848	1,4827	1,4827	1,4833
290°C	1 ¾ "	1,4865	1,4839	1,4836	1,4841
290°C	2 "	1,4874	1,4855	1,4845	1,4855
290°C	2 ¼ "	1,4880	1,4868	1,4850	1,4863
290°C	2 ½ "	1,4843	1,4889	1,4860	1,4872
290°C	2 ¾ "	1,4852	1,4895	1,4860	1,4881

T A B L A N°2 (Cont.)

Temp.	Tiempo	Nd ₂₀ (0,5%)	Nd ₂₀ (1%)	Nd ₂₀ (1,5%)	Nd ₂₀ (2%)
290°C	3 horas	1,4861	1,4897	1,4870	1,4890
290°C	3½ "	1,4872	1 --	1,4880	1,4918
290°C	3¾ "	1,4888	--	1,4885	---
290°C	3¾ "	1,4888	--	1,4905	---

Todos estos datos de la refracción en función del tiempo fueron puestos en el gráfico N°3

En este gráfico se nota que aparte del primero (0,5%) cuya marcha es irregular, cualquiera de los tres restantes puede servirnos. Para saber cuál de ellos es mas conveniente, se hicieron las distintas pruebas que indica el cuadro de la pág. N°24 con el siguiente resultado.

SO ₄ HK	Nd ₂₀	COLOR	ÁCIDEZ	SECACION	ZnO al 30%	Resis. al agua
0,5%	1,4888	claro	9,7	8 horas	si	bueno
1 "	1,4895	"	12,9	"	si	muy bueno
1,5%	1,4885	"	13,3	"	no	bueno
2, "	1,4890	"	14,7	"	no	muy bueno

El espesamiento con ZnO al 30% está tomado a los 15 días de prueba, porque con menos días ninguno espesa.

La resistencia al agua se prueba de la siguiente manera: Las chapas pintadas como se indicó anteriormente, se dejan secar durante tres días, sumergiéndolas en agua dulce, en este caso durante 72 horas siguientes a la secación. Se retiran del agua, se secan y observa en que tiempo el barniz "recupera", es decir, presenta una superficie tal cual era antes de ser sumergido en vez de quedar opaco y blanquecino como generalmente sucede.

En nuestro caso, la indicación de "bueno" corresponde a una recuperación de $\frac{1}{2}$ hora a $\frac{1}{4}$ hora, y la indicación de "muy bueno" a una recuperación de 15 minutos.

También para probar la elasticidad del aceite, con las cuatro chapas pintadas se hizo un ensayo de envejecimiento acelerado, poniéndolas al horno durante 2 horas a $105^{\circ}110^{\circ}\text{C}$

Las cuatro chapas demostraron tener igual elasticidad y también se ponen amarillas en igual forma.

De todos los ensayos precedentes se deduce que el resultado óptimo lo da el sulfato ácido de potasio usado al 2%.

Además de esta literatura, se han revisado los últimos años de "Annali di Chimica Applicata" y "Bulletin de la Societé Chimique de France", sin encontrar mayores datos sobre este punto.

- 1) Ind.Eng.Chim.1940,32-355
- 2) C.Ellis.The Chemistry of S.Resins 61-1221
- 3) Oils Colours Trades Journal 100-485-1941
- 4) J.Scheiber, pat. D.R.P.513540
- 5) Chem.Abs.3890-1930
- 6) L.Blumen,Chimie et Industrie-1938
- 7) H.G.Holton Chem.Abs.3184-1931
- 8) L.Gontard Chem.Abs.4260-1934
- 9) Rac.Trav.Chim.49-1161
- 10) T.Yamada Chem.Abs.4612-1935
- 11) F.Gogolov Chem.Abs.1821-1937
- 12) P.V.Servin y A.V.Sakarnov,Chem.Abs.8168-1938
- 13) A.Schwarzmann,Chem.Abs.2747-1939
- 14) A.A.Ivanova,Chem.Abs.8304-1940
- 15) Chem.Abs.3933-1940
- 16) A.A.Ivanova,Chem.Abs.6112-1940
- 17)A.A.Ivanova,Chem.Abs.6447-1940
- 18) Chimie et Industrie 40-1938
- 19) Chem.Abs.2624-1940
- 20) Paint and Varnish P.Manager 22-6-1942
- 21) M.Morgan,Chem.Abs.2076-1932

- 22) G.Shuraev, Chem.Abs.9638-1939
- 23) Masloboino Z.Delo.Chem.Abs.7630-1940
- 24) A.A.Ivanova y A.M.Bogislowsky, Chem.Abs.1647-1941
- 25) N.Rubenstein, Chem.Abs.6471-1941
- 26) Oils Colours Trades Journal 101-2264-1942
- 27) J.American Scty.1936
- 28) Am.Paint.Journal, Oct.29-1938
- 29) Ind.Eng.Chim.32-1314-1940
- 30) Ind.Eng.Chim.32-1061-1940
- 31) Oils colours Chemist.Assoc.1939-pág.25
- 32) Oils Colours Trades Journal 22-569-1935
- 33) Ind.Eng.Chim.31" 114-1939
- 34) M.Roy, Chem.Abs.3839-1933
- 35) A.M.Kulikov.Chem.Abs.33-1941
- 36) Oils Colours Trades Journal, June 5-1942

CONTRA

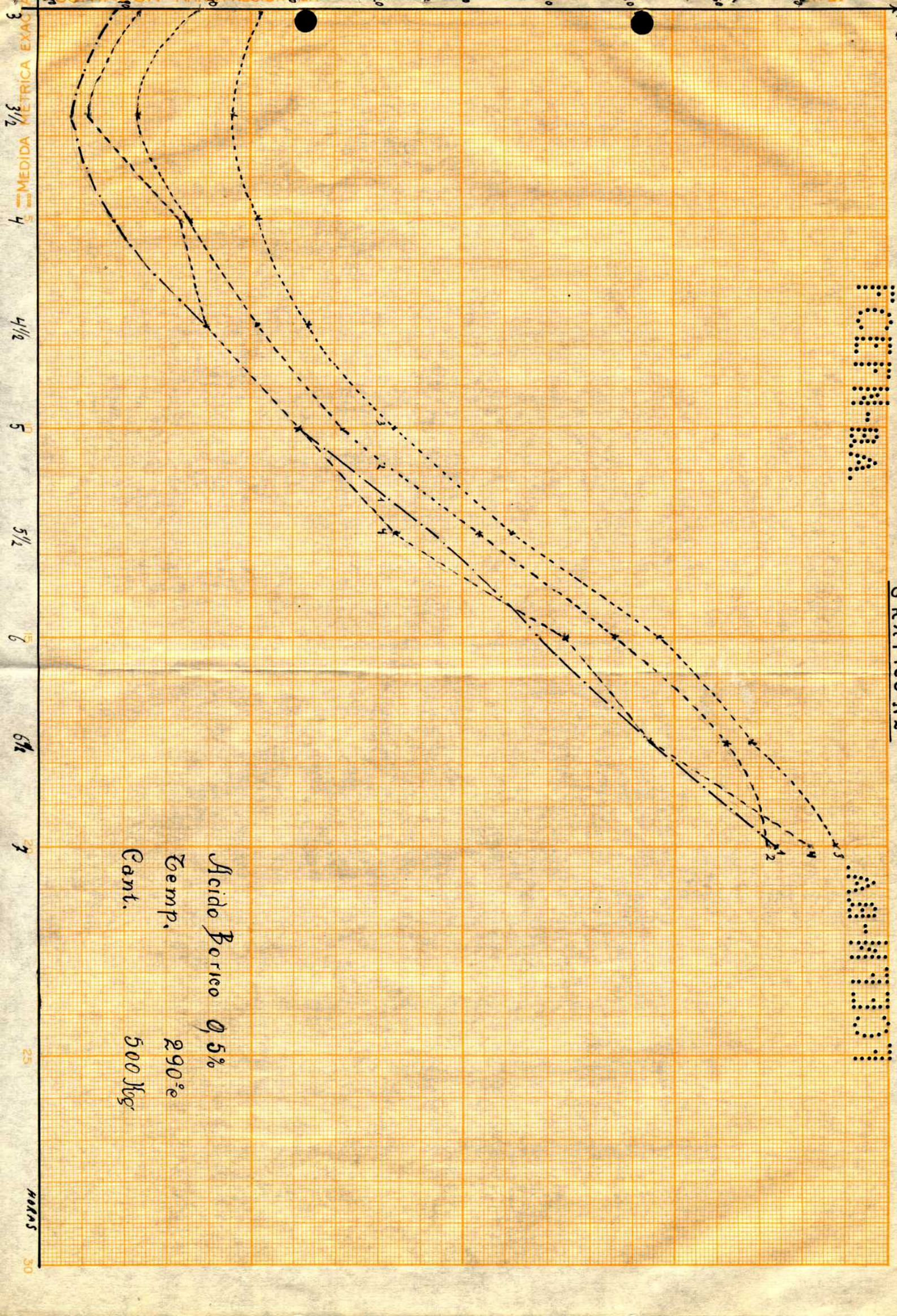
ANEXO



Temp. 290°e
 Cant. 500 grs

TEMPERATURE

EXACT



Acido Borico 0,5%
Temp. 290°e
Cant. 500 Mgs

3 3 1/2 4 4 1/2 5 5 1/2 6 6 1/2 7 7 1/2 8 8 1/2 9 9 1/2 10

HORAS

DETERMINA

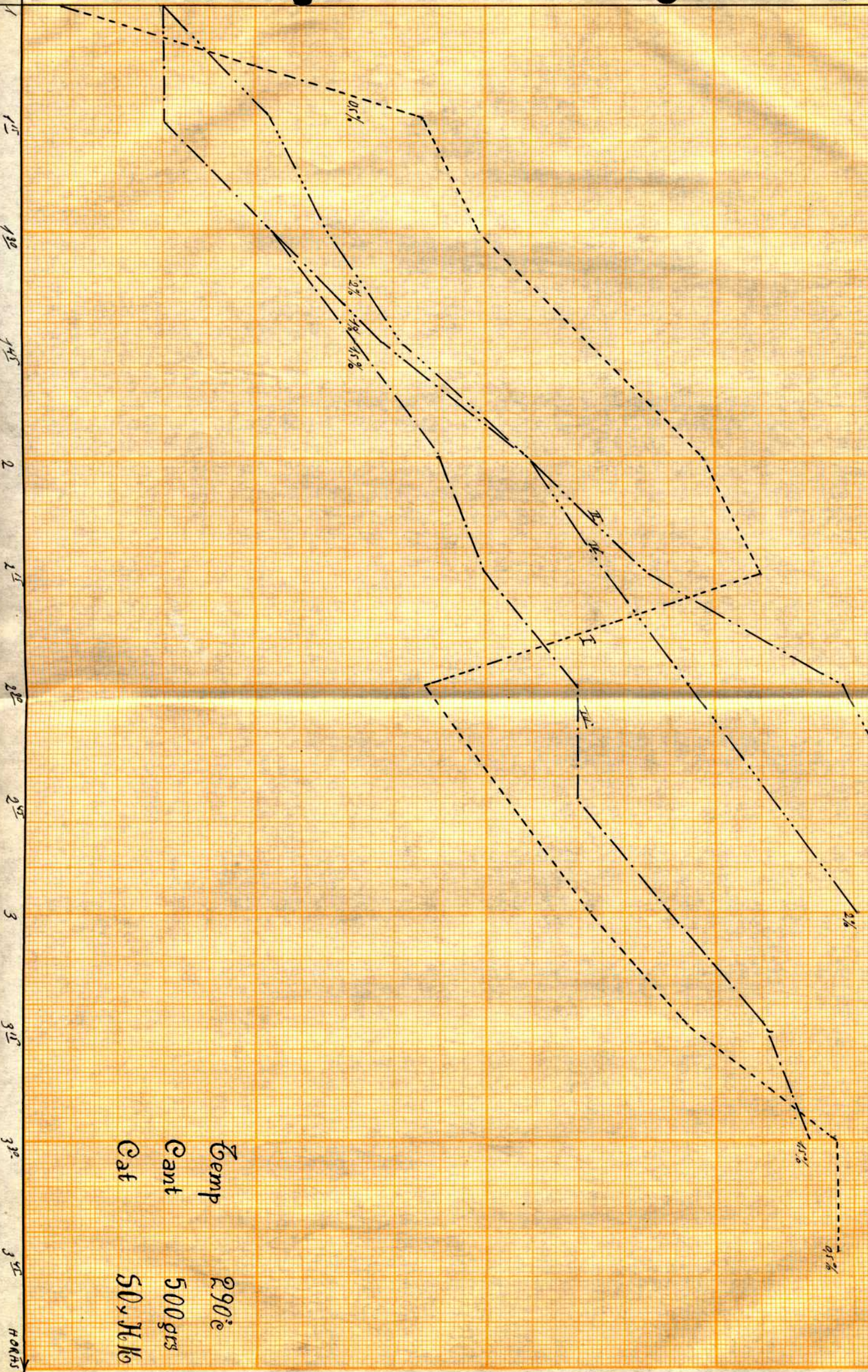
Gráfico No 62

ABRIL 1937

5 MEDIDA METRICA EXACTA

"CONTADOR" MARCA REGISTRADA

Temp 290°c
 Cant 500 grs
 Cat 50. M/K



No 21

FORMA

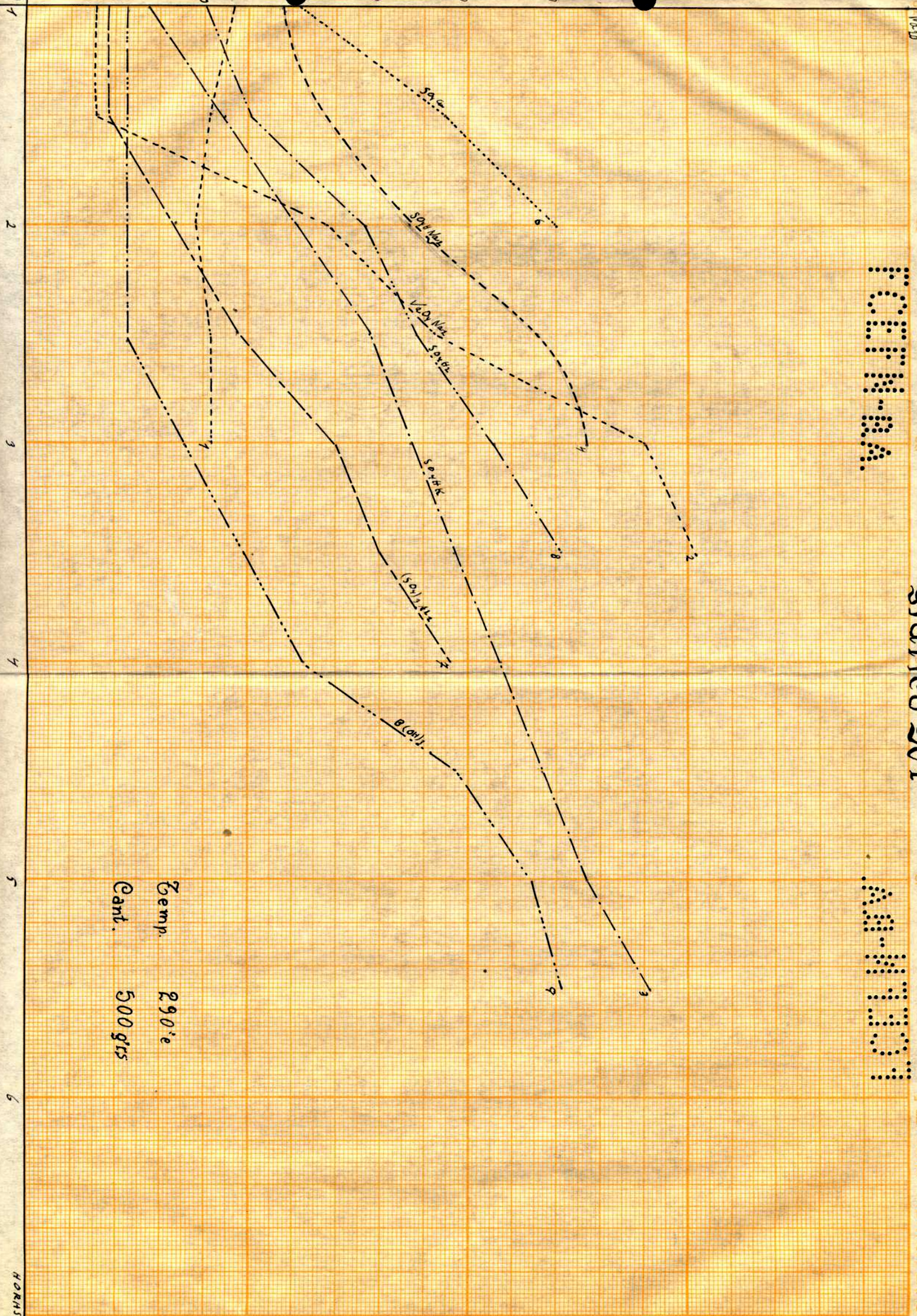
Gráfico 261

ART. 130

5 MEDIDA METRICA EXACTA

CONTADOR MARCA REGISTRADA

Nº 21



Temp. 29.0°e
 Cant. 500 grs

HORAS