



**OBTENCIÓN DE UNA RESINA ALQUÍDICA A PARTIR DE ACEITE DE  
PALMA MEDIANTE REACCIÓN CON DIFERENTES POLIOLES**

ALVARO EULALIO VILLAMIZAR VILLAMIZAR, Ing. Qco.

Universidad de Pamplona  
Facultad de Ingenierías y Arquitectura, Departamento de Ingeniería Ambiental,  
Civil y Química  
Maestría en Ingeniería Ambiental  
Pamplona, Colombia  
2016



## OBTENCIÓN DE UNA RESINA ALQUÍDICA A PARTIR DE ACEITE DE PALMA MEDIANTE REACCIÓN CON DIFERENTES POLIOLES

ALVARO EULALIO VILLAMIZAR VILLAMIZAR, Ing. Qco.

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:  
Magister en Ingeniería Ambiental

Director:

Ph.D., Jacipt Alexander Ramón Valencia

Línea de Investigación:

Energías Alternativas y Renovables

Grupo de Investigación:

Grupo de Investigaciones Ambientales Agua, Aire y Suelo

Universidad de Pamplona

Facultad de Ingenierías y Arquitectura, Departamento de Ingeniería Ambiental,  
Civil y Química

Maestría en Ingeniería Ambiental

Pamplona, Colombia

2016



Nota de Aceptación

---

---

---

---

Jurado

---

---

---

---

Jurado

---

---

---

---

Director



*“Before God we are equally wise, and equally foolish.”*

Albert Einstein



## Agradecimientos

A Dios y la Virgen que siempre han guiado mi camino

A la Universidad de Pamplona

Al profesor Jacipt A. Ramón V. por permitirme ampliar mi formación profesional y contar con su apoyo siempre.

A Jhon Jairo Maldonado, Haiver Rangel y Wisner Jiménez, por el valioso apoyo proporcionado durante el último año en el desarrollo experimental.

A Carlos Alberto, Yolanda, y Sandra Patricia sin su paciencia y apoyo en el desarrollo experimental no se hubiera logrado.

Al profe William Mora, excelente compañero de estudios y de trabajo. Sus aportes fueron muy valiosos en este largo camino.

Al laboratorio de Biocalorimetría por su apoyo en los ensayos térmicos.

A mis padres y hermanos, lo más importante y la única razón por la cual siempre he dado un paso adelante.



## RESUMEN

En el presente proyecto, se sintetizaron resinas alquídicas a partir de aceite de palma con diferentes grados de acidez. Todas las muestras de aceite fueron acondicionadas mediante neutralización y deshidratación. La reacción de alcoholisis del aceite se lleva a cabo usando glicerol y usando como catalizador hidróxido de potasio. La poliesterificación de los monoglicéridos del aceite de palma se realizó usando tres diferentes polioles y anhídrido ftálico. Las propiedades fisicoquímicas de las resinas tales como la densidad, viscosidad, índice de acidez, índice de yodo y el contenido de humedad se midieron usando métodos estándar ASTM. Se determinaron las propiedades térmicas de las resinas usando análisis termogravimétrico (TGA), calorimetría diferencial de barrido (DSC), espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR).

Las resinas obtenidas a partir de los polioles mostraron diferencias significativas en el tiempo de reacción y en las propiedades finales. La formulación de la resina obtenida a partir de anhídrido ftálico, glicerol y etilenglicol presentó el menor tiempo de reacción y las mejores propiedades fisicoquímicas.

Con esta formulación se procedió a realizar el estudio cinético de la reacción de poliesterificación, usando el método de Monte Carlo para la determinación de los parámetros cinéticos. Los parámetros cinéticos obtenidos a partir del modelo representan significativamente los datos experimentales.



## **ABSTRACT**

In this project, alkyd resins were synthesized from palm oil with varying degrees of acidity. All samples were conditioned oil by neutralization and dehydration. The alcoholysis reaction is carried out using glycerol and using potassium hydroxide as catalyst. The polyesterification of palm oil monoglycerides was performed using three different polyols and phthalic anhydride. The physicochemical properties of the resins such as density, viscosity, acid value, iodine value and moisture content were measured using ASTM standard methods. The thermal properties of the resins were determined using Thermogravimetric Analysis (TGA), Differential Scanning Calorimetry (DSC), Fourier transform infrared (FT-IR).

The resins obtained from polyols showed significant differences in reaction time and the final properties. The formulation of the resin obtained from phthalic anhydride, glycerol and ethylene glycol had the lowest reaction time and better physicochemical properties.

This formulation was proceeded to the kinetic study of the polyesterification reaction, using the Monte Carlo method for the determination of kinetic parameters. The kinetic parameters obtained from the model significantly represent the experimental data.

## TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN.....	VI
ABSTRACT .....	VII
TABLA DE CONTENIDO .....	- 8 -
LISTA DE TABLAS .....	- 12 -
LISTA DE ILUSTRACIONES .....	- 14 -
LISTA DE GRÁFICAS.....	- 15 -
1 INTRODUCCIÓN .....	- 16 -
2 OBJETIVOS.....	- 17 -
2.1 OBJETIVO GENERAL .....	- 17 -
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	- 17 -
3 ESTADO ARTE.....	- 18 -
4 MARCO TEÓRICO .....	- 23 -
4.1 ACEITE DE PALMA .....	- 23 -
4.1.1 Producción mundial de aceite de palma .....	- 23 -
4.1.2 La industria de la palma en Colombia .....	- 25 -
4.1.3 Palma de aceite en Norte de Santander .....	- 25 -
4.1.4 Usos de la palma de aceite.....	- 26 -
4.2 POLÍMEROS .....	- 27 -
4.2.1 Clasificación de los polímeros.....	- 28 -
4.3 RESINAS ALQUÍDICAS.....	- 29 -
4.3.1 Componentes base .....	- 30 -
4.3.2 Síntesis de resinas.....	- 33 -
4.4 MODELAMIENTO .....	- 34 -
4.4.1 Método de los Momentos .....	- 35 -
4.4.2 Método de Monte Carlo.....	- 36 -
5 METODOLOGÍA .....	- 38 -
5.1 MATERIALES Y EQUIPOS.....	- 38 -
5.2 ENSAYOS PRELIMINARES .....	- 38 -
5.2.1 Tratamiento del aceite .....	- 38 -



5.2.2	Caracterización del aceite crudo y tratado .....	- 39 -
5.2.3	Formulación resinas alquídicas.....	- 39 -
5.3	SÍNTESIS DE LAS RESINAS ALQUÍDICAS .....	- 41 -
5.3.1	Reactor para síntesis de las resinas .....	- 41 -
5.3.2	Condiciones de operación. ....	- 44 -
5.3.3	Caracterización de las resinas obtenidas .....	- 46 -
5.4	CINÉTICA DE LA REACCIÓN DE POLIESTERIFICACIÓN.....	- 47 -
5.4.1	Formulación de la resina .....	- 47 -
5.4.2	Determinación de parámetros cinéticos .....	- 48 -
5.4.3	Modelamiento .....	- 49 -
6	RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS .....	- 57 -
6.1	CARACTERIZACIÓN DEL ACEITE CRUDO Y TRATADO .....	- 57 -
6.1.1	Índice de acidez.....	- 57 -
6.1.2	Índice de saponificación.....	- 58 -
6.1.3	Densidad .....	- 60 -
6.1.4	Índice de yodo .....	- 60 -
6.2	ACONDICIONAMIENTO DEL ACEITE DE PALMA .....	- 61 -
6.2.1	Neutralización.....	- 61 -
6.2.2	Deshidratación del aceite neutralizado .....	- 61 -
6.3	CONDICIONES DE OPERACIÓN .....	- 62 -
6.3.1	Alcohólisis .....	- 62 -
6.3.2	Poliesterificación.....	- 62 -
6.3.3	Tiempo de residencia.....	- 63 -
6.4	CARACTERIZACIÓN DE RESINAS OBTENIDAS .....	- 63 -
6.4.1	Variación de acidez, grado de polimerización y extensión de reacción.....	- 63 -
6.4.2	Viscosidad .....	- 66 -
6.4.3	Densidad .....	- 67 -
6.4.4	Valor ácido.....	- 68 -
6.4.5	Contenido de no volátiles.....	- 68 -
6.4.6	Análisis Termogravimétrico (TG).....	- 69 -



6.4.7	Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) .....	- 72 -
6.4.8	Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier-	75
-		
6.5	DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS CINÉTICOS .....	- 78 -
6.5.1	Toma de muestras.....	- 78 -
6.5.2	Determinación del avance de la reacción .....	- 79 -
6.5.3	Determinación de compuestos en la reacción .....	- 80 -
6.5.4	Modelamiento .....	- 82 -
6.6	PROPUESTA DE UN MÉTODO DE SÍNTESIS DE RESINAS ALQUÍDICAS.....	- 88 -
	CONCLUSIONES .....	- 90 -
	RECOMENDACIONES.....	- 91 -
	BIBLIOGRAFÍA .....	- 92 -
7	ANEXOS .....	- 100 -
7.1	Anexo A. Norma ASTM D 5355-95 para la determinación de la gravedad específica en aceites y líquidos grasos.....	- 100 -
7.2	Anexo B. Norma TP-TM-001C - Lubrizol, para determinación del índice de acidez. ....	- 102 -
7.3	Anexo C. Norma ASTM D1962-85 para determinación del índice de saponificación .....	- 103 -
7.4	Anexo D. Norma TP-TM-005C Lubrizol, para determinación del índice de yodo.....	- 105 -
7.5	Anexo E. Norma ASTM D 1545-98 para la determinación de la viscosidad por el método de burbuja .....	- 107 -
7.6	Anexo F. Norma ASTM D 1475-13 para la determinación de la densidad de líquidos de recubrimiento y materiales relacionados .	- 109 -
7.7	Anexo G. Norma ASTM D1639-90, para la determinación del valor ácido de la resina.....	- 112 -
7.8	Anexo H. Norma ASTM D1644-01, método A, para la determinación del contenido de no volátiles en las resinas.....	- 114 -
7.9	Anexo I. Norma ASTM D 563-88, para la determinación del contenido de anhídrido ftálico en resinas alquídicas. ....	- 115 -
7.10	Anexo J. Norma ASTM D 1398- 93, para la determinación del contenido de ácidos grasos en resinas alquídicas. ....	- 117 -



**7.11 Anexo K. Norma ASTM D 1615-60, para la determinación del contenido de glicerol, etilenglicol y pentaeritritol en resinas alquídicas. - 119 -**

**7.12 Anexo L. Norma NTC 1651. Pinturas imprimantes anticorrosivos con vehículo alquídico..... - 123 -**

**7.13 Anexo M. Gráficas primera Derivada del Porcentaje en peso respecto al tiempo..... - 130 -**



## LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Producción mundial de aceites vegetales por producto (en millones de toneladas .....	- 24 -
Tabla 2. Principales productores de aceite de palma a nivel mundial.....	- 24 -
Tabla 3. Composición del aceite de palma y palmiste .....	- 26 -
Tabla 4. Estructuras químicas, pesos moleculares y valor ácido de algunos anhídridos. ....	- 31 -
Tabla 5. Ácidos grasos presentes en aceites vegetales .....	- 32 -
Tabla 6. Propiedades físicas de algunos ácidos grasos .....	- 32 -
Tabla 7. Normas estándar de caracterización del aceite de Palma. ....	- 39 -
Tabla 8. Reactivos usados en la síntesis de resinas alquídicas a partir de aceite de palma .....	- 40 -
Tabla 9. Formulación de resinas alquídicas a partir de aceite de palma.....	- 41 -
Tabla 10. Pruebas de caracterización de resinas alquídicas .....	- 47 -
Tabla 11. Seguimiento de muestras para la determinación de valor ácido..	- 48 -
Tabla 12. Determinación de la concentración de reactivos en las muestras finales .....	- 49 -
Tabla 13. Numero de moléculas iniciales ingresadas al programa .....	- 54 -
Tabla 14. Índice de acidez para el aceite de palma crudo y tratado a 20°C	- 57 -
Tabla 15. Acidez según ácido palmítico en el aceite crudo y tratado a 20°C-	- 58 -
Tabla 16. Índice de saponificación para el aceite de palma crudo y tratado a 20°C.....	- 59 -
Tabla 17. Valor de enlaces éster para el aceite de palma crudo y tratado a 20°C.....	- 59 -
Tabla 18. Densidad del aceite de palma crudo y tratado a 25°C .....	- 60 -
Tabla 19. Índice de yodo para el aceite de palma crudo y tratado a 20°C...	- 61 -
Tabla 20. Condiciones de operación para la reacción de alcoholisis.....	- 62 -
Tabla 21. Condiciones de operación para la reacción de poliesterificación. -	- 63 -
Tabla 22. Densidad de las resinas alquídicas a 25°C.....	- 67 -
Tabla 23. Moles calculadas de los diferentes reactivos a partir de las muestras tomadas en función del tiempo de reacción.....	- 79 -
Tabla 24. Balance de masa la reacción de Alcoholisis .....	- 82 -
Tabla 25. Balance de masa para la determinación de las cantidades de monómero A y monómero B .....	- 83 -
Tabla 26. Análisis comparativo entre las constantes de velocidad de reacción presentadas para el respectivo orden de reacción .....	- 84 -
Tabla 27. Constantes de velocidad para cada reactivo involucrado en el proceso .....	- 84 -
Tabla 28. Condiciones de operación propuesta de la reacción de alcoholisis-	- 88 -



Tabla 29. Condiciones de operación propuesta de la reacción de policondensación ..... - 89 -



## LISTA DE ILUSTRACIONES

Ilustración 1. Diseño de estructura para el reactor de pruebas.....	- 42 -
Ilustración 2. Conjuntos del Reductor de velocidad y reactor de vidrio borosilicato.....	- 43 -
Ilustración 3. Manta de calentamiento para el reactor. ....	- 43 -
Ilustración 4. Reactor de pruebas en vidrio borosilicato, con agitador. ....	- 44 -
Ilustración 5. Diagrama de Flujo Obtención de una Resina Alquídica. ....	- 45 -
Ilustración 6. Mecanismo de Reacción Monómero A .....	- 50 -
Ilustración 7. Mecanismo de Reacción Monómero B .....	- 50 -
Ilustración 8. Mecanismo de reacción global para la obtención de la resina -	50 -
Ilustración 9. Entrada de las constantes de velocidad de reacción.....	- 53 -
Ilustración 10. Entrada del número de pasos necesarias para la simulación.-	53 -
-	
Ilustración 11. Entrada de condiciones iniciales y matriz trayectoria. ....	- 54 -
Ilustración 12. Velocidades de reacción acumulativas en el tiempo de reacción. -	55 -
Ilustración 13. Números aleatorios y posición de la reacción .....	- 55 -
Ilustración 14. Paso de matriz a valores individuales por especie .....	- 56 -



## LISTA DE GRÁFICAS

Gráfica 1. Variación del índice de acidez con respecto al tiempo .....	- 64 -
Gráfica 2. Variación de la conversión de la reacción respecto al tiempo .....	- 65 -
Gráfica 3. Variación del grado de polimerización respecto al tiempo.....	- 66 -
Gráfica 4. Viscosidad dinámica para cada resina .....	- 67 -
Gráfica 5. Valor ácido final para cada resina .....	- 68 -
Gráfica 6. Contenido de no volátiles para cada resina.....	- 69 -
Gráfica 7. Variación de TG por cada tipo de aceite y Glicerol .....	- 70 -
Gráfica 8. Variación de TG por cada tipo de aceite y etilenglicol.....	- 71 -
Gráfica 9. Variación de TG por cada tipo de aceite y propilenglicol.....	- 71 -
Gráfica 10. Curvas DSC por cada aceite y glicerol .....	- 73 -
Gráfica 11. Curvas DSC por cada aceite y etilenglicol.....	- 73 -
Gráfica 12. Curvas DSC por cada aceite y 1,2-propanodiol .....	- 74 -
Gráfica 13. TGA y DTGA Resina RB2. ....	- 75 -
Gráfica 14. Curvas FT-IR por cada aceite y glicerol .....	- 76 -
Gráfica 15. Curvas FT-IR por cada aceite y etilenglicol. ....	- 77 -
Gráfica 16. Análisis FT-IR por cada aceite y 1,2-propanodiol .....	- 77 -
Gráfica 17. Variación del valor ácido de la reacción de poliesterificación....	- 79 -
Gráfica 18. Cuantificación de Anhídrido ftálico durante la reacción .....	- 80 -
Gráfica 19. Resultados del análisis de las muestras.....	- 81 -
Gráfica 20. Numero de moléculas de reactivos y productos vs número de pasos .....	- 85 -
Gráfica 21. Moles de Anhídrido Ftálico experimentales y teóricos en función del tiempo de reacción.....	- 86 -
Gráfica 22. Moles de Etilenglicol experimentales y teóricos en función del tiempo de reacción.....	- 87 -
Gráfica 23. Moles de Monoglicéridos experimentales y teóricos en función del tiempo de reacción.....	- 87 -



## 1 INTRODUCCIÓN

La búsqueda de materia prima renovable y amigable con el medio ambiente actualmente está en incremento. La utilización de aceites vegetales como materia prima sustituta en productos químicos, favorece y estimula la producción agrícola de palma africana del departamento, y a su vez incentiva la generación de empleo en las zonas palmicultoras. El uso de estos aceites ha tomado relevancia en este tema, teniendo en cuenta que ofrece diversas ventajas en varios procesos; este es el caso del aceite de palma que se utiliza como materia prima en la manufactura de gran cantidad de productos químicos sustituyendo los fabricados de origen petroquímico (van Haveren, Oostveen et al. 2007, Seeboldt and Salinas Abdala 2010, Torres Carrasco, Girón Amaya et al. 2013, USDA 2015)

Uno de estos productos son las resinas alquídicas, dada su compatibilidad con muchos polímeros y la amplia versatilidad de formulaciones hacen que sean adecuadas para la producción de una amplia gama de materiales, tales como pinturas de bricolaje, barnices para madera y metal, pinturas de señalización vial, pinturas anticorrosivas, lacas de nitrocelulosa, revestimientos de curado, recubrimientos de curado ácido, esmaltes de secado al horno, etc (McIntyre 2004, Montero de Espinosa and Meier 2011, IUF 2015)

Teniendo en cuenta que las resinas alquídicas son ampliamente utilizadas, podría suponerse que existe una teoría extensa en función de las reacciones involucradas en su obtención. Sin embargo, la poca información publicada con polioles diferentes al glicerol y en especial de los parámetros cinéticos, dificulta el mejoramiento de las características finales de la resina (Ataei, Yahya et al. 2011, Ataei, Yahya et al. 2011)

El beneficio de contar con datos cinéticos en cualquier tipo de reacción, ofrece la posibilidad de mejorar un proceso en sus condiciones de operación para reducir costos de producción, mejorar el rendimiento de las reacciones y las características del producto.



## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GENERAL

Obtener una resina alquídica a partir de aceite de palma, de alto contenido biodegradable usando diferentes polioles con el fin de dar un valor agregado a la producción de aceite de palma.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Evaluar el comportamiento del aceite de palma crudo y tratado, por medio de la caracterización fisicoquímica de los parámetros, índice de acidez, índice de saponificación, índice de yodo y densidad utilizando técnicas estandarizadas.
- Obtener las resinas alquídicas por medio de la reacción de alcoholisis y la posterior policondensación con diferentes polioles, que sirva como base para el desarrollo de nuevos productos a partir del aceite de palma.
- Diseñar el equipo para la reacción de alcoholisis y policondensación del aceite de palma, que permita establecer las variables de proceso en la síntesis de resinas alquídicas.
- Evaluar mediante metodologías estandarizadas, las propiedades fisicoquímicas de las resinas obtenidas como acidez, viscosidad, densidad, contenido de volátiles y propiedades térmicas.
- Establecer los parámetros cinéticos de la reacción de policondensación mediante modelamiento matemático de Monte Carlo.
- Proponer un método de síntesis de resinas alquídicas a partir de aceite de palma, que sirva como una alternativa técnica y ambientalmente sostenible en la industria palmicultora.



### 3 ESTADO ARTE

Las resinas alquídicas son las más importantes resinas sintéticas, su volumen total utilizado en recubrimientos de superficies supera ampliamente a las demás. Se usan en casi todos los tipos de recubrimientos de superficies, pinturas, esmaltes, lacas y barnices. Las principales materias primas para su producción son aceites refinados y/o ácidos grasos altamente insaturados como el aceite de soja y el aceite de linaza, la mayoría importados para la producción de resinas alquídicas en Colombia (van Haveren, Oostveen et al. 2007, Onukwli and Igbokwe 2008, Patel, Varughese et al. 2008, Cardeño, Rios et al. 2013). La utilización de aceites vegetales como materia prima sustituta en productos químicos, favorece y estimula la producción agrícola de palma africana del departamento, y a su vez incentiva la generación de empleo en las zonas palmicultoras, y muchas de las cuales han sido golpeadas por el conflicto armado en las últimas décadas (Choo, Ong et al. 1990, Aniame 2004, IUF 2015).

Las resinas alquídicas son esencialmente la combinación de materias primas obtenidas de recursos renovables, subproductos del procesamiento de grasas y aceites a través de la oleoquímica (Narváez, Jaimes et al. 2004, Aghaie, Ilkhani et al. 2012, Narváez, Noriega et al. 2015). Estas materias primas pueden variar según las características finales que se deseen obtener en el polímero y la aplicación (Cardona, González et al. 2010).

Existe una gran variedad de estudios realizados sobre la síntesis de resinas alquídicas usando diferentes tipos de aceites y materias primas con el objeto de una producción continua y a bajo costo (Aigbodion and Okieimen 2001, Aydin, Akçay et al. 2004, Issam and Cheun 2009, Uzoh, Onukwuli et al. 2013, Uzoh, Onukwuli et al. 2013, Al Nur, Ali et al. 2014, Itoua, Ogunniyi et al. 2014), efectos del contenido de ácidos grasos (Baryeh 2001, Ataei, Yahya et al. 2011), variación de las propiedades finales de la resina por diferentes formulaciones de la reacción (Aydin, Akçay et al. 2004, A.M. Issam 2009, Ibanga and Edet 2013, Islam, Hosen Beg et al. 2014).

Dentro de los estudios más relevantes se destacan los trabajos en 2009 de Antonio Díaz Barrios y colaboradores. Ellos evaluaron la influencia del tipo y concentración de materia prima en el tiempo de reacción y propiedades finales de resinas alquídicas medias. Para ello, se realizó un estudio comparativo entre la formulación a partir de aceite de soja y aquellos en los que el aceite de soja fue sustituido por aceite de cártamo, y/o pentaeritritol sustituido parcialmente por glicerina. Las resinas obtenidas mostraron viscosidades, índices de acidez, porcentajes de sólidos y tiempos de reacción similares con las especificaciones



de trabajo de la referencia de la soja. Todas las resinas obtenidas se utilizaron para formular barnices brillantes y determinar sus propiedades, lo que resulta en propiedades equivalentes en todos los casos (Díaz, Villegas et al. 2009).

En 2011, Shahla Ataei et al. estudiaron el comportamiento cinético de la descomposición térmica de las resinas alquídicas sintetizadas usando glicerol y anhídrido ftálico, modificadas con ácido oleico de aceite de palma a temperaturas entre 120 y 240 ° C. Tres resinas alquídicas que tienen contenidos de ácido oleico de 28, 40, y 65% se prepararon empleando el método del ácido graso. Los estudios cinéticos revelaron que las velocidades de reacción iniciales siguieron una cinética de segundo orden hasta cierto límite y, posteriormente, se observaron desviaciones. El avance de la reacción varió de 77.4 a 86.3% antes de decrecer para las tres muestras y exhibió un considerable grado de conversión (Ataei, Yahya et al. 2011, Ataei, Yahya et al. 2011).

En 2012 Shaker y colaboradores obtuvieron en la Universidad de Al-Azhar en Egipto, cuatro resinas alquídicas modificadas por diversas cantidades de aceite de semilla de jojoba; se prepararon mediante un procedimiento de alcoholísis y poliesterificación; en la reacción se usó aceite de jojoba, glicerol, carbonato de calcio, ácido benzoico y anhídrido ftálico. Se encontró que los alquidos de jojoba son comparables con muestras comerciales. Sus películas tenían buena resistencia al agua, compuestos alcalinos, ácidos y disolventes, así como buen brillo, adherencia, impacto, dureza, flexión y flexibilidad (Shaker, Alian et al. 2012).

También en el 2012, Monalisha Boruah y equipo de trabajo llevaron a cabo la obtención de tres diferentes resinas alquídicas a partir de aceite de *Jatropha*, mediante la variación de la cantidad de anhídrido ftálico y maléico. Se encontró que la cantidad de anhídrido maléico utilizado juega un papel importante en el ajuste de las propiedades de estas resinas. Las estructuras de las resinas son confirmadas por FT-IR y espectros <sup>1</sup>H NMR. Las resinas poseen brillo, dureza, adherencia y resistencia química, que los hacen adecuados para el recubrimiento de una superficie, aglutinante para compuestos, entre otros. Además, la termoestabilidad de las resinas es bastante alta y la descomposición inicial de estas resinas no ocurre hasta casi los 330°C. Este estudio revela que el aceite de *Jatropha* se puede usar potencialmente como una materia prima para la industria de los recubrimientos (Boruah, Gogoi et al. 2012)

Al año siguiente en 2013, Okon D. Ekpa and Ibanga O. Isaac. (Nigeria) llevaron a cabo la producción de resinas alquídicas basadas en aceite de semillas de melón, como respuesta a la contaminación y degradabilidad de las resinas petroquímicas. Se evaluó el efecto de la longitud del aceite y su concentración



en las propiedades tales como; secado, dureza, brillo, color y resistencia química de las resinas alquídicas. Estas propiedades son comparables a las de las pinturas alquídicas de soja (Ekpa and Isaac 2013).

En ese mismo año, Alireza Azimi Nanvae et al. Usaron estearina de palma como sustituyente parcial de aceites vegetales para polimerizar resinas alquídicas. Se formularon y sintetizaron a escala laboratorio, piloto e industrial cuatro tipos de resinas alquídicas basadas en la mezcla de aceites de linaza y castor. La etapa de alcoholisis se dio a través de reacción de mezcla de aceites con estearina y pentaeritritol, catalizados con hidróxido de litio a 240°C. el proceso de poliesterificación se dio con anhídrido ftálico y exceso de pentaeritritol. Los resultados indican que la resina alquídica sintetizada de la estearina de palma es una alternativa exitosa para sostener y proteger los recursos naturales, el medio ambiente y la energía (Nanvae, Yahya et al. 2013).

En 2013 en Colombia, Fernando Cardeño y su equipo evaluaron la posibilidad de sustituir parcial o totalmente el aceite de Soja, con tres tipos de aceites, higuierilla, palma y fritura. Después de su caracterización formularon las mezclas de aceites para reacción en la etapa de alcoholisis con glicerol, catalizados con NaOH. Posteriormente efectuaron la reacción de poliesterificación con una mezcla de anhídridos, polioles y un solvente. Todas las resinas obtenidas fueron evaluadas bajo normas estándar calculando contenido de no volátiles, viscosidad color e índice de acidez y se apoyó con técnicas de análisis instrumental como FTIR y TGA para corroborar los datos y verificar su hipótesis, concluyendo que es posible sustituir parcial o totalmente el aceite de soja por cada uno de los aceites incluso el de frituras (Cardeño, Rios et al. 2013)

En 2014 investigadores de la Universidad de Guwahati en la India, estudiaron la posibilidad de utilizar aceites vegetales no comestibles, como una clase importante de bio-recursos para la producción de materiales poliméricos. En sus trabajos emplearon aceite de semilla de Karanja consta principalmente de triglicéridos y aceite de las semillas del árbol ornamental delfa amarilla (*Thevetia peruviana*) que contenían cerca de 62% de aceite con un valor de yodo de 71,4. Se concluyó que el aceite de semilla de karanja posee las características de un aceite no secante, para los que la aplicación exitosa de sus resinas alquídicas como materiales de revestimiento requiere su mezcla con la resina epoxi y endurecedor epoxi para el curado. En cuanto a los resultados de la resina producto del aceite del árbol ornamental, el rendimiento del revestimiento de las resinas curadas se ensayó mediante la medición de la resistencia química, estabilidad térmica, dureza de lápiz, brillo y adherencia; dando buenos resultados y obteniendo una fuente de materia prima en la



producción de resinas para recubrimientos (Bora, Deka et al. 2014, Bora, Gogoi et al. 2014)

En 2015, Edja F. Assanvo y colaboradores, sintetizaron resinas alquídicas basadas en aceite *Ricinodendron heudelotii*. Este aceite es una buena fuente de ácidos grasos poliinsaturados, principalmente, una cadena  $\alpha$ -eostearico, con dobles enlaces de ácidos grasos conjugados. Tres conjuntos de resinas alquídicas largas de aceite fueron sintetizadas por un proceso en dos etapas, alcoholisis y poliesterificación a temperaturas relativamente bajas (190°C) con diferente proporción molar de anhídrido ftálico y maléico (Assanvo, Gogoi et al. 2015).

En el mismo año Hanna Nosal y su equipo en Polonia llevaron a cabo la síntesis y caracterización de resinas alquídicas basadas en aceite de Camelina sativa como una nueva materia prima renovable y usando poliglicerinas como polioles. La oligomerización de glicerol se llevó a cabo en presencia de LiOH 0,1% en peso a 245°C. La resina alquídica se obtuvo después de poliesterificación de los productos de alcoholisis con anhídrido ftálico y maléico a 230 – 250°C. Se obtuvo un buen proceso para la síntesis de resinas alquídicas con algunas propiedades similares a productos equivalentes fabricados sobre la base de aceite semisecantes y pentaeritritol tales como flexibilidad y bajo tiempo de secado (Nosal, Nowicki et al. 2015)

En cuanto a las mediciones cinética, el método habitual de cálculo para los estudios cinéticos de reacciones de poliesterificación fue desarrollado por Flory (Flory 1946). Él dedujo las relaciones entre el grado de poliesterificación y el tiempo de reacción, donde el orden de reacción de las reacciones de poliesterificación aumenta durante el progreso de la reacción (Szabó-Réthy 1971, Salmi, Paatero et al. 2004). Los estudios abarcan desde 1939 hasta el 2004 donde se presentaron distintas formas de evaluar la cinética para distintas reacciones de polimerización (Flory 1939, Au-Chin and Kuo-Sui 1959, Hamann, Solomon et al. 1968, Fang, Chu-Gen et al. 1975, Lin and Hsieh 1977, Zetterlund, Weaver et al. 2002) De los modelos propuestos por Flory, Au-Chin, Fang y Lin se encontró que eran incapaces de reproducir los datos experimentales.

Beigzadeh estudió la poliesterificación de ácido adípico y fumárico con etilenglicol, tanto en ausencia y en presencia del ácido, y posteriormente trató de ajustar los datos a ciertos modelos, llegando a la conclusión que sólo el modelo propuesto por Chen y Wu (Chen and Wu 1982) daba un ajuste satisfactorio con las observaciones experimentales (Beigzadeh, Sajjadi et al. 1995, Zetterlund, Weaver et al. 2002)



McQuarrie en 1967, introdujo el método estocástico en el modelamiento cinético de reacciones químicas presentando un sumario de aproximaciones estocásticas y aplicaciones para la cinética de reacciones químicas comparándolo con el método clásico (determinístico o cinético) obteniendo resultados que harían de la estadística otra manera para observar los fenómenos poliméricos (McQuarrie 1967).

En 1985, Louie y colaboradores, trabajaron a partir de la distribución de peso molecular modelando con el método determinístico de los momentos el estudio cinético de los mecanismos de reacción por “free-radical chain polymerization” del metil metacrilato (Louie, Carratt et al. 1985)

A principios de siglo XXI Salmi y colaboradores propusieron un modelo simple de dos parámetros para la cinética de las reacciones de poliesterificación. El modelo de cinética se basó en el verdadero mecanismo de reacción, es decir, en el turno de los equilibrios iónicos en la protólisis del ácido carboxílico durante la reacción y en la sustitución nucleófila bimolecular de los ácidos proteolizados con el alcohol. Además, describió el aumento del orden de reacción de primero a segundo con respecto al ácido carboxílico como producto de esterificación. Salmi ensayo su modelo cinético con los datos clásicos de Flory obtenidos para el ácido glicol-adípico de dietilenglicol y las reacciones de ácido adípico con el alcohol laurico. Este modelo proporciono una descripción excelente de los datos a través de toda la gama de conversiones de los ácidos carboxílicos y sugirió extender el método a nuevos sistemas de poliesterificación (Salmi, Paatero et al. 2004).



## 4 MARCO TEÓRICO

### 4.1 ACEITE DE PALMA

El aceite de palma se obtiene del fruto de la palma (*Elais guineensis*) originaria del golfo de Guinea, en África Occidental; consiste principalmente en glicéridos y pequeñas cantidades de componentes no glicéridos, los cuales incluyen ácidos grasos libres, trazas de metales, humedad e impurezas y componentes de menor importancia (carotenoides, tocoferoles, tocotrienoles, esteroides, fosfolípidos, escualeno e hidrocarburos alifáticos) (Nagendran, Unnithan et al. 2000)

El fruto produce dos tipos distintos de aceite: el aceite de palma y aceite de almendra de palma, los cuales son importantes en el comercio mundial, y están compuestos principalmente por triglicéridos y ácidos grasos libres, con mono y diacilglicerol. El proceso de extracción de los frutos se puede dar mecánicamente por prensas hidráulicas o de tornillo (Baryeh 2001). Su producción mundial tuvo un enorme aumento en las últimas décadas debido a su gran aplicación industrial (Gonçalves, Pessôa Filho et al. 2007)

#### 4.1.1 Producción mundial de aceite de palma

La palma de aceite es un cultivo oleaginoso que se ha extendido en el mundo gracias a su alto potencial productivo. Debido a su mejor rendimiento por hectárea, sus bajos costos de producción y sus múltiples usos, la palma se convirtió en la principal fuente de aceite vegetal del planeta con más de 65 millones de toneladas producidas al año. En el caso de Colombia, la producción de aceite de palma crudo alcanzó una cifra récord de 1.200.000 toneladas, registrada en los últimos doce meses hasta septiembre de 2015, lo que representa un crecimiento del 10 %, frente al cierre de 2014, de esta producción el 70% se vendió en el mercado local y 30% se destinó al mercado internacional (Fedepalma 2015, USDA 2015).

El uso industrial de aceite vegetal presentara un alza como respuesta a la continua expansión de la industria oleoquímica y la demanda de biodiesel. La región de América Central ha registrado el mayor crecimiento de la producción de aceite de palma, debido a su ubicación entre los paralelos 20° al norte y sur del Ecuador, zona reconocida como la óptima para el desarrollo de las plantaciones de palma de aceite, llegando a estar sólo por debajo de Malasia e Indonesia (Aniame 2004)



En la tabla 1 se muestran la producción mundial de los últimos años de diferentes tipos de aceites.

**Tabla 1. Producción mundial de aceites vegetales por producto (en millones de toneladas)**

Ranking	Producto	2011/2012	2012/2013	2013/2014	2014/2015 proyección	Incremento 2011/2012 vs 2014/2015
1°	Aceite palma	52,46	55,95	59,16	61,14	16,5 %
2°	Aceite de soja	42,19	42,11	44,20	47,20	11,9 %
3°	Aceite de colza	24,44	25,17	26,49	26,55	8,6 %
4°	Aceite de girasol	15,26	13,54	16,25	15,96	4,6 %
5°	Aceite de almendra de palma	5,81	6,18	6,49	6,77	16,5 %
6°	Aceite de maní	4,10	3,86	4,10	3,52	-14,1 %
7°	Aceite de algodón	5,15	4,98	4,86	4,90	-4,9 %
8°	Aceite de coco	3,12	3,45	3,16	3,25	4,2 %
9°	Aceite de oliva	3,63	2,59	3,44	2,87	-20,9 %
	<b>Total mundial</b>	156,16	157,83	168,15	172,16	10,2 %

Fuente: (USDA 2015)

En la tabla 2 se muestra la producción mundial de aceite de palma donde Colombia ocupa el cuarto lugar.

**Tabla 2. Principales productores de aceite de palma a nivel mundial**

País	Producción (Ton)
Indonesia	33'000.000
Malasia	19'000.000



Tailandia	2'000.000
Colombia	1'174.000
Nigeria	970.000
Otros	4'835.000

Fuente: (USDA 2015)

#### **4.1.2 La industria de la palma en Colombia**

En Colombia, la palma de aceite fue introducida en 1932, pero sólo hasta mediados del siglo XX el aceite de palma comenzó a ser comercializado a lo largo del país, respaldado por políticas gubernamentales encaminadas a desarrollar las tierras agrícolas y a abastecer a Colombia con aceite de palma producido localmente. El cultivo de la palma africana está distribuido en casi todo el país, en el cual participan al menos 16 departamentos. De acuerdo a Fedepalma, Colombia tiene cuatro regiones palmeras, en las que se concentran 55 núcleos productivos, en torno a las plantas extractoras: Zona norte: departamentos de Magdalena, norte del Cesar, Atlántico, La Guajira y Antioquia (Urabá). Zona central: departamentos de Santander, Norte de Santander, sur de Cesar y Bolívar -Magdalena Medio. Zona oriental: departamentos de Meta, Cundinamarca, Casanare y Caquetá. Zona Occidental: departamento de Nariño, Cauca y Chocó. (Seeboldt and Salinas Abdala 2010, Fontalvo Gómez, Vecino Pérez et al. 2014)

Hoy Colombia es el cuarto productor mundial de aceite de palma en el mundo, y participa con 1,4% del volumen mundial. Esta actividad es responsable de 6% del PIB agropecuario y genera cerca de 110.000 empleos directos y una cifra similar de indirectos. Las exportaciones de Colombia en el sector del aceite de palma representan 2,34% de las exportaciones mundiales, su posición relativa en las exportaciones mundiales es la numero 5 (Fedepalma 2015, IUF 2015, USDA 2015).

#### **4.1.3 Palma de aceite en Norte de Santander**

El departamento es uno de los mayores productores de aceite de palma, con más de 130000 Ha de área sembrada neta para el año 2012 y en aumento para los últimos años, lo que representa cerca del 32 % de la producción



nacional. Las principales zonas de cultivo de palma de aceite son Tibú y El Zulia, además de pequeñas plantaciones en otras locaciones. Para el año 2012 solo se contaba con una planta extractora, Coopar Ltda, la cual producía cerca de 250000 ton de aceite de palma crudo y 60000 ton de aceite de palmiste por año. En los últimos años se llevó a cabo la construcción de la extractora Palnorte S.A.S, obteniendo un aumento en la producción (Torres Carrasco, Girón Amaya et al. 2013)

#### **4.1.4 Usos de la palma de aceite**

De la palma se utilizan los frutos, tanto la pulpa como la almendra. Una vez transformados, los productos de la palma se utilizan en la industria agroalimentaria (más de 50%), la industria química, cosmética, alimentación animal y más recientemente para agrocombustibles (Esmiol 2008)

Se conocen dos tipos de aceite derivados de la palma según el origen de su extracción, el aceite de palma rojo y el aceite de palmiste. El aceite de palma rojo, o “aceite de palma” propiamente dicho, se obtiene de la pulpa y representa entre el 18-26 % del peso fresco de un racimo. Antes de ser refinado o tratado, este aceite está considerado como el alimento natural más rico en pro vitamina A, con un contenido de  $\alpha$ -Caroteno y  $\beta$ -Caroteno de 70% y 30% respectivamente (Ahmad, Chan et al. 2008).

Sin embargo, durante el proceso de refinado pierde características como su valor nutritivo o calidad, estudios realizados representan la pérdida de un 45% a 56%, en el contenido total de los fenólicos y carotenoides en aceite de palma por refinación (Szydłowska-Czerniak, Trokowski et al. 2011).

El aceite de palmiste; se extrae de la almendra de la semilla del fruto de la palma. Representa entre un 3-6 % del peso fresco del racimo. Como se ve en la tabla 3, su composición de ácidos grasos es completamente diferente a la del aceite de palma rojo. El aceite de palmiste es semisólido a temperatura ambiente. Tras su transformación es más utilizado por la industria cosmética (jabones y cremas), la industria química (barniz, pintura, resina), la fabricación de detergentes y también la industria agroalimentaria (Garcés and Sánchez Cuéllar 1997, Pantzaris and Jaaffar Ahmad 2002)

**Tabla 3. Composición del aceite de palma y palmiste**

<b>Ácidos grasos</b>	<b>Aceite de palma</b>	<b>Aceite de palmiste</b>	<b>Ácidos grasos</b>	<b>Aceite de palma</b>	<b>Aceite de palmiste</b>
<b>C6:0</b>		0.3	<b>C16:1</b>	0.1	



<b>C8:0</b>		4.2	<b>C18:0</b>	4.5	1.8
<b>C10:0</b>		3.7	<b>C18:1</b>	39.2	14.8
<b>C12:0</b>	0.2	48.7	<b>C18:2</b>	10.1	2.6
<b>C14:0</b>	1.1	15.6	<b>C18:3</b>	0.4	
<b>C16:0</b>	44.0	7.5	<b>C20:0</b>	0.4	--

Fuente: (Nagendran, Unnithan et al. 2000, Pantzaris and Jaaffar Ahmad 2002)

Dentro de los usos alimenticios del aceite de palma, el fruto de la palma de aceite brinda dos tipos de aceite diferentes; los principales subproductos del aceite de palma son la estearina y la oleína de palma, los cuales tienen diversos usos en la industria alimentaria. La oleína es la fracción líquida y sus características físicas difieren significativamente de las del aceite de palma, y se mezcla perfectamente con cualquier aceite. La estearina es la fracción más sólida que se obtiene por el fraccionamiento del aceite de palma y es una fuente muy útil de componentes de grasas duras, enteramente naturales (Garcés and Sánchez Cuéllar 1997)

En los usos no alimenticios, el aceite de palma se ha usado en procesos oleoquímicos. Los productos oleoquímicos básicos se producen mediante la separación, transformación química y purificación de los aceites y grasas. A medida que aumenta el grado de transformación de los aceites y grasas, aumenta su valor (Narváez, Jaimes et al. 2004)

Uno de los principales productos industriales derivados del aceite de palma que en la actualidad ha tenido buena acogida y se han llevado a cabo numerosos estudios es el biodiesel. La creciente preocupación por el uso de combustibles fósiles ha aumentado el interés por la investigación de fuentes de energías renovables (Amani, Ahmad et al. 2014, Acevedo, Hernandez et al. 2015, Johari, Nyakuma et al. 2015, Narváez, Noriega et al. 2015)

Además del biodiesel, los polímeros de cadena corta, mediana y larga, son una buena opción de productos oleoquímicos derivados del aceite de palma, los cuales representan la base para la obtención de resinas y plásticos de baja densidad, mayormente utilizados en pinturas. (Choo, Ong et al. 1990, Del Hierro Santa Cruz 1993, Oot, Choo et al. 1998, Pantzaris and Jaaffar Ahmad 2002, Seniha Güner, Yağcı et al. 2006, Rincón M. and Martínez C. 2009, Cardeño, Rios et al. 2013, Uzoh, Onukwuli et al. 2013)

## 4.2 POLÍMEROS



Los polímeros son macromoléculas, formadas por la unión de muchas moléculas más pequeñas. Estas unidades más pequeñas se denominan monómeros antes de que se convierten en polímeros. De hecho, la palabra "polímero" tiene un origen griego que significa "muchos miembros". Algunos ejemplos de polímeros naturales son almidón, lignina celulosa, y el caucho natural (Ebewele 2000, Saldívar-Guerra and Vivaldo-Lima 2013).

Adicional a los polímeros naturales se encuentran los polímeros sintéticos. Estos son materiales relativamente modernos, que entraron en la escena tecnológica y práctica en las primeras décadas del siglo XX. Son producidos por reacciones químicas y las posibilidades de construcción de diferentes polímeros son prácticamente infinitas; solamente están restringidos por las leyes químicas y termodinámicas y por el grado de polimerización. Este último representa una forma de cuantificar la longitud o el tamaño molecular de un polímero (McIntyre 2004, Saldívar-Guerra and Vivaldo-Lima 2013)

#### **4.2.1 Clasificación de los polímeros**

Dada la versatilidad y funcionalidad de los polímeros, se pueden clasificar según diferentes criterios entre los que se encuentran la estructura, el mecanismo de reacción la topología de la cadena entre otros.

##### **4.2.1.1 Clasificación basada en la estructura**

Este es uno de los criterios de clasificación más antiguos e importantes propuesto originalmente por Carothers en 1929 y que divide los polímeros en dos tipos principales por su síntesis: polimerización por adición y polimerización por condensación. En la polimerización por adición, la unidad de repetición tiene la misma composición que la del monómero; la única diferencia es el cambio de los enlaces químicos con respecto a las del monómero. Por otro lado, en la polimerización por condensación, de acuerdo con la idea original de Carothers, algunos átomos del monómero se pierden como un compuesto de condensación cuando los monómeros reaccionan para formar la unidad de repetición del polímero (Carothers 1929, Carothers 1936).

##### **4.2.1.2 Clasificación basada en el mecanismo**



Una segunda clasificación importante de polímeros fue propuesta por Flory. Esta se basa en el mecanismo cinético de la reacción de polimerización. Flory clasifica polimerizaciones en dos categorías: Polimerización por crecimiento en etapas. Esta categoría el esquema más simple de esta polimerización implica la reacción de un monómero bifuncional AB, que contiene ambos grupos funcionales A y B en la molécula o el caso de la reacción entre dos monómeros bifuncionales del tipo AA y BB (Flory 1939, Flory 1946, Saldívar-Guerra and Vivaldo-Lima 2013)

La segunda categoría es la polimerización en cadena, la cual se caracteriza porque requiere un generador de centros activos (por lo general un iniciador de radicales libres, aniones o cationes). El crecimiento de la cadena se produce por la propagación del centro activo (reacción en cadena del centro activo con monómero). El monómero sólo reacciona con los centros activos y está presente en toda la reacción (Saldívar-Guerra and Vivaldo-Lima 2013).

#### **4.2.1.3 Clasificación por topología de cadena**

Dos polímeros que tienen la misma composición química pero diferentes topologías de cadena pueden exhibir diferencias profundas en la cristalinidad, propiedades físicas, comportamiento reológico, y así sucesivamente. Por ejemplo, las diferencias en la densidad, la cristalinidad, así como propiedades mecánicas y reológicas de LDPE y HDPE se derivan de la presencia o no de ramas cortas o largas a lo largo de la cadena polimérica. Las cadenas ramificadas tienen al menos una rama a lo largo de la cadena principal (McIntyre 2004, Smith and Hashemi 2006).

#### **4.2.1.4 Otras**

En otras clasificaciones de los polímeros encontramos los termoplásticos, elastómeros, termoestables, biodegradables (Ebewele 2000, Askeland and Phulé 2004).

### **4.3 RESINAS ALQUÍDICAS**

Las resinas alquídicas son poliésteres plastificados, obtenidos a partir de polioles, ácidos dibásicos, y ácidos grasos por reacción de condensación (esterificación) en estado de equilibrio, modificando el producto en su secuencia con monoácidos de cadena larga (C8-C24) (Gan and Teo 1999, Lin 2000, Wicks 2000, Smith and Hashemi 2006, Nanvae, Yahya et al. 2013, Soucek and Salata 2014)



Las resinas alquídicas son ampliamente utilizadas en la industria de los recubrimientos y pinturas. Se han convertido en las materias primas indispensables que se utilizan para la producción de acabados industriales y domésticos. También han sido parte de la industria de los recubrimientos desde 1926 y han disfrutado de un crecimiento anual constante debido a su versatilidad y rendimiento en sustratos metálicos; estos polímeros se han convertido en una clase importante de resinas sintéticas, que representa más del 50% del total de los utilizados por la industria de la pintura (Gan and Teo 1999, Issam and Cheun 2009)

#### **4.3.1 Componentes base**

En el proceso de síntesis de resinas alquídicas a partir de aceites, intervienen tres componentes básicos como son los ácidos grasos, un polialcohol y un ácido dibásico, estos componentes proporcionan las características finales de la resina, además de intervenir en la selección de las condiciones de síntesis (Lin 2000, Wicks 2000, Soucek and Salata 2014)

##### **4.3.1.1 Ácidos dibásicos**

Un ácido polibásico hace referencia a un ácido con más de un átomo de hidrógeno reemplazable, estos se denominan ácidos polifuncionales; principalmente son utilizados en la preparación de resinas alquídicas el anhídrido ftálico (PA), anhídrido glutárico, (GA), anhídrido maléico (MA), y anhídrido succínico (SAN), los efectos más relevantes en el uso de diferentes ácidos polibásicos se reflejan en la viscosidad y tiempo de secado, además de costos (Aydin, Akçay et al. 2004)

##### **4.3.1.2 Alcoholes polihídricos**

Muchos compuestos químicos se utilizan como alcoholes polihídricos (polioles) en la preparación de resinas alquídicas, los más comúnmente utilizados son glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol y glicoles. Uno de los polioles más utilizado comúnmente es el glicerol, debido a su bajo costo y su fácil obtención, el cual resulta como subproducto de la reacción de transesterificación en la producción de biodiesel (Deligny and Tuck 1989, Cardona, González et al. 2010).

La elección del polialcohol se basa en el costo, la temperatura de deshidratación, la longitud de la cadena principal y la disponibilidad en el mercado; es muy importante conocer las propiedades físicas de los polioles.



En la tabla 4 se pueden ver las formulas químicas de los principales alcoholes polihídricos usados en las formulaciones de resinas alquídicas.

**Tabla 4. Estructuras químicas, pesos moleculares y valor ácido de algunos anhídridos.**

Ácido Polibásico	Formula	Peso Molecular	V. Á. (mg KOH/g)
Anhídrido glutárico	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>	114.1	938.4
Anhídrido maléico	C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	98.06	1144.2
Anhídrido ftálico	C <sub>8</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	148.12	757.5
Anhídrido succínico	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	100.08	1121.1

Fuente: (Aydin, Akçay et al. 2004)

#### 4.3.1.3 Aceites (ácidos grasos)

La palabra "aceite" hace referencia a los triglicéridos que son líquidos a temperatura ordinaria, son productos de éster insolubles en agua, obtenidos a partir de una molécula de glicerol y tres moléculas de ácidos grasos; constituyen el 94-96% del peso total de una molécula de aceite (Narváez, Noriega et al. 2015).

Los triglicéridos son moléculas altamente funcionalizados, y, por lo tanto, se han utilizado en la síntesis de polímeros reticulados a través de dos enfoques principales. El primero de ellos aprovecha los grupos funcionales de origen natural presentes en los triglicéridos, tales como alcoholes o epóxidos, que se pueden polimerizar usando diferentes métodos. La segunda estrategia depende de modificaciones químicas antes de la polimerización. Este enfoque resuelve el inconveniente de la baja reactividad de los triglicéridos naturales (que por lo general sólo contienen dobles enlaces) mediante la introducción de grupos funcionales fácilmente polimerizables, y por lo tanto amplía las posibilidades sintéticas (Montero de Espinosa and Meier 2011)

Los ácidos grasos pueden ser saturados e insaturados; los ácidos grasos saturados no tienen dobles enlaces, por el contrario, los ácidos grasos insaturados tienen uno o más de un doble enlace. Además, algunos ácidos grasos naturales tienen diferentes estructuras, con cadenas de ácidos que tienen hidroxilo, epoxi o grupos oxo, o triples enlaces (Seniha Güner, Yağcı et al. 2006).



En la tabla 5 se muestran los principales ácidos presentes en los aceites vegetales y en la tabla 6 se muestran las diferencias de las propiedades físicas, debido a sus diferencias estructurales.

**Tabla 5. Ácidos grasos presentes en aceites vegetales**

ACIDO GRASO	ESTRUCTURA	PESOS EQUIVALENTES
Ácido láurico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	200
Ácido esterático	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	284
Ácido oleico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}:\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	282
Ácido linoleico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3(\text{CH}:\text{CH}.\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	280
Ácido linolenico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{CH}:\text{CH})_3(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	278
Ácido elaeostearico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3(\text{CH}:\text{CH})_3(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	278
Ácido ricinoleico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CHOH}.\text{CH}_2\text{CH}:\text{CH}.\text{(CH}_2)_7\text{COOH}$	297
Ácido versático		194

Fuente: (Elliott 1993)

**Tabla 6. Propiedades físicas de algunos ácidos grasos**

Nombre	Viscosidad (cP, 110°C)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> , 80°C)	Punto de fusión (°C)
Ácido mirístico	2,78	0,8439	54,4
Ácido palmítico	3,47	0,8414	62,9
Ácido esteárico	4,24	0,8390	69,6
Ácido oleico	3,41	0,8500	16,3

Fuente: (Seniha Güner, Yağcı et al. 2006)



Los aceites de triglicéridos como, linaza, girasol, ricino, soja, palma y otros, se utilizan comúnmente para la síntesis de polímeros modificados; aunque el patrón de ácidos grasos varía dependiendo de los cultivos, las condiciones de crecimiento, las estaciones y los métodos de purificación, cada uno de los aceites de triglicéridos tiene distribución de ácidos grasos especial (Lin 2000).

Para facilitar la formulación de resinas los aceites de triglicéridos se dividen en tres grupos en función de sus valores de yodo; secantes, semi-secantes y aceites no secantes. El valor de yodo de un aceite secante es mayor que 130, si esta entre 90 y 130 es un aceite semi secante y si el valor de yodo es menor que 90, el aceite se llama aceite no secante (Deligny and Tuck 1989).

### **4.3.2 Síntesis de resinas**

Los aceites glicéridos no reaccionan fácilmente con las otras materias primas utilizadas en la fabricación de resinas alquídicas, debido a impedimento estérico ya que son triglicéridos. Para superar este problema de reactividad se emplean diferentes técnicas.(Wicks 2000).

#### **4.3.2.1 Alcohólisis de aceite**

El aceite se hace reaccionar con un poliol para convertir el triglicérido, en monoglicérido reactivo que puede fácilmente tomar parte en la reacción de poliesterificación. Durante alcohólisis de intercambio de éster de aceite se lleva a cabo entre el aceite y el poliol (Elliott 1993, Seniha Güner, Yağcı et al. 2006, Soucek and Salata 2014, Narváez, Noriega et al. 2015).

#### **4.3.2.2 Acidólisis de aceite**

El aceite se hace reaccionar primero con un ácido. Se utiliza normalmente sólo cuando hay problemas de reactividad o solubilidad de los ácidos dibásicos; el proceso requiere de una temperatura por encima de los 260°C e incluso la presencia de un catalizador no afecta la velocidad de reacción y el proceso toma mucho tiempo. Por lo tanto, hay más riesgo de decoloración y polimerización de aceite asociado con acidólisis de aceite (Panda 2010)

#### **4.3.2.3 Poliesterificación**

Durante la reacción de poliesterificación para la obtención de una resina alquídica, una serie de reacciones de esterificación simples tienen lugar, donde un grupo hidroxilo reacciona con un grupo carboxilo para formar un enlace



éster con la eliminación de un molecular del agua como un subproducto (Panda 2010).

Existen dos técnicas para la fabricación de resina alquídica:

- Proceso de fusión: En este proceso, los reactivos después de la alcoholísis se cargan en un reactor a una temperatura de entre 180°C y 260°C. Un gas inerte se purga en el reactor para evitar la entrada de aire y para facilitar la eliminación del agua de la reacción, que es esencial para el progreso de la reacción de poliesterificación (Panda 2010).
- Proceso de disolvente: Este proceso es ampliamente utilizado en la fabricación de resinas alquídicas, ya que tiene muchas ventajas sobre el proceso de fusión. En este proceso los reactivos se calientan juntos a una temperatura entre 200°C – 240°C con un disolvente (disolvente más utilizado es xileno) que ayuda en muchas formas durante el proceso. El disolvente y el agua de reacción forman una mezcla azeotrópica que se destila del reactor; es condensada y se pasa a un separador donde se elimina el agua como residuo y el disolvente se recicla al reactor (Lin 2000, Wicks 2000, Panda 2010).

#### **4.4 MODELAMIENTO**

Hay dos formalismos para describir matemáticamente el comportamiento temporal de un sistema químico espacialmente homogéneo:

El enfoque estocástico representado por el método de Monte Carlo, que se refiere a la evolución en el tiempo como una especie de proceso aleatorio que se rige por una única ecuación diferencial ("ecuación maestra") involucra el uso de la teoría probabilística por reconstrucción del problema a tratar. Este método, aunque muy poderoso, ignora la historia de la reacción, lo cual puede resultar en discrepancias significativas comparadas con la realidad (Metropolis and Ulam 1949, Gillespie 1977, Rubinstein and Kroese 2007, Voter 2007, Raychaudhuri 2008, Salami-Kalajahi, Najafi et al. 2009, Najafi, Roghani-Mamaqani et al. 2010, Zhang and Jansen 2010, Al-Harhi 2011, Jansen 2012, Kroese, Taimre et al. 2013, Gao, Oakley et al. 2015)

El enfoque determinista representado por el método de los momentos, que muestra la evolución en el tiempo como un proceso continuo, totalmente predecible que se rige por un conjunto de ecuaciones diferenciales ordinarias acopladas, ("ecuaciones de velocidad de reacción"); está basado en el aproximamiento cinético. Este método normalmente involucra la derivación de los balances de masa de los reactantes. Diferente al método estadístico, este método tiene "memoria" de la historia de la reacción. La combinación entre el método estadístico y el método determinístico puede resultar siendo una



herramienta poderosa, como el método cinético de monte Carlo (Algoritmo de Gillespie) (McQuarrie 1967, Gillespie 1977, Park 1988, Jacobsen and Ray 1992, Beers and Ray 2001, Raychaudhuri 2008, D'Hooge, Reyniers et al. 2009, Yuan and Fox 2011, Drache and Drache 2012, Jansen 2012, Mastan and Zhu 2015).

#### **4.4.1 Método de los Momentos**

El método de los momentos es una poderosa herramienta de modelado en procesos de polimerización. El uso de momentos para modelar sistemas de polimerización fue iniciada por Bamford y Tampa. Este método ha sido ampliamente utilizado por muchos grupos de investigación para desarrollar modelos cinéticos para la polimerización convencional por radicales libres, polimerización por coordinación, la polimerización radical controlada, y otros, para procesos continuos lineales y polímeros ramificados, homo y copolimerización, en solución y polimerización de superficie, por lotes. Además, el método de momentos también se ha utilizado para modelar la cinética de modificación de polímeros tales como reticulación y degradación de los prepolímeros. Las evidencias de la versatilidad de método de momentos son abundantes en la literatura (McQuarrie 1967, Gillespie 1977, Park 1988, Jacobsen and Ray 1992, Beers and Ray 2001, Yuan and Fox 2011, Mastan and Zhu 2015).

Una de las principales ventajas de método de momentos es que simplifica un número teóricamente infinito de las ecuaciones de balance de masa para las especies de la cadena en un conjunto mucho más pequeño y más manejable de ecuaciones. En este método, la información sobre las cadenas individuales se sacrifica para el cálculo rápido, por lo que sólo es capaz de predecir propiedades medias de los polímeros. Por ejemplo, el método de los momentos no puede predecir la distribución del peso molecular total y distribución de la densidad de ramificación. Más bien, se predice que el peso molecular y las medias de densidad de ramificación. A pesar de que el método de momentos no proporciona la predicción de la distribución total, hay muchos casos en que la información sobre las propiedades de cadena media es suficiente, especialmente en un entorno industrial. Por otra parte, para los casos en que se conoce el tipo de distribución, las propiedades medias pueden ser usadas para construir la distribución total. Además, el método de momentos puede predecir las propiedades promedio de cada población de la cadena, no sólo a toda la población. Esto permite la comparación de las propiedades entre las diferentes poblaciones de la cadena. Una de las limitaciones de método de momentos es que no tiene en cuenta la dependencia de longitud de la cadena en las constantes de velocidad de reacción. Sin embargo, hay muchas



modificaciones propuestas en la literatura para superar esta limitación. Las constantes de velocidad dependen de la longitud de la cadena (Park 1988, Yuan and Fox 2011, Zhu and Hamielec 2012, Mastan and Zhu 2015)

#### **4.4.2 Método de Monte Carlo**

La simulación de Monte Carlo (MC) es un tipo de simulación que se basa en un muestreo aleatorio repetitivo y análisis estadístico para calcular los resultados. Este método de simulación está estrechamente relacionado con experimentos aleatorios, experimentos para los que el resultado específico no se conoce de antemano (Raychaudhuri 2008, Drache and Drache 2012)

Los métodos Monte Carlo son técnicas estocásticas que se utilizan desde economía a física nuclear para regular el flujo de datos. Pero la forma en que utilizan los métodos de Monte Carlo, varía de una aplicación a otra. Una plétora de algoritmos está disponible para el modelado de una amplia gama de problemas. Pero, para llamar a algo un experimento de "Monte Carlo", todo lo que tiene que hacer es usar números aleatorios para examinar el problema. El uso de métodos de Monte Carlo para modelar problemas físicos nos permite examinar los sistemas más complejos. La resolución de ecuaciones que describen las interacciones entre dos átomos es bastante simple; la resolución de las mismas ecuaciones para cientos o miles de átomos es imposible. Con los métodos de Monte Carlo, un sistema grande se puede muestrear en un número de configuraciones aleatorias, y los datos se pueden utilizar para describir el sistema en su conjunto (Metropolis and Ulam 1949, Rubinstein and Kroese 2007, Al-Harthi 2011, Jansen 2012, Kroese, Taimre et al. 2013)

En reacciones de polimerización, la naturaleza estadística de crecimiento de la cadena y las reacciones de terminación de cadena hace de las teorías de probabilidad (especialmente métodos de simulación Monte Carlo) herramientas de gran alcance en este contexto. Debido a la capacidad de almacenar toda la información de las cadenas de copolimerización mientras tiene lugar la reacción, los métodos de simulación de Monte Carlo son capaces de calcular todas las distribuciones mencionadas anteriormente, así como sus valores medios. Por otra parte, el método de simulación Monte Carlo necesita sólo constantes de velocidad de reacción para simular reacciones de polimerización (Rubinstein and Kroese 2007, Voter 2007, Jansen 2012).

Debido a la naturaleza estadística de las reacciones de polimerización, los métodos de Monte Carlo se han utilizado como herramientas poderosas para simular muchas reacciones de polimerización. Muchos autores han utilizado métodos de Monte Carlo de diferentes maneras para estudiar un gran número



de propiedades del polímero (Metropolis and Ulam 1949, Ramkhelawan 2000, Salami-Kalajahi, Najafi et al. 2009, Najafi, Roghani-Mamaqani et al. 2010, Zhang and Jansen 2010, Al-Harhi 2011, Wang and Broadbelt 2011, Kroese, Taimre et al. 2013, Gao, Oakley et al. 2015)



## 5 METODOLOGÍA

La metodología del proyecto se dividió en cuatro partes: La primera de ellas corresponde a los estudios preliminares donde se realizó la caracterización de la materia prima. En la segunda parte se realizó el diseño del proceso de obtención de la resina alquídica, se preparó y monto el reactor de polimerización. La tercera parte correspondió a la determinación de la cinética de la reacción y por último la caracterización del producto usando métodos analíticos.

### 5.1 MATERIALES Y EQUIPOS

Los reactivos utilizados en este trabajo son en su mayoría grado analítico, exceptuando el aceite de palma. Se utilizaron los siguientes reactivos: Aceite de palma proporcionado por la empresa Palmas de Risaralda, ubicada en el municipio del Zulia (Norte de Santander), Anhídrido ftálico ACS (Alfa USA), Etilenglicol (Panreac), Propilenglicol (Chemi), Glicerina 99,7% (Chemi) e Hidróxido de sodio (Chemi), para la síntesis de las resinas alquídicas.

En la caracterización del aceite de palma crudo tratado se usó Fenolftaleína (Chemi), Hidróxido de potasio 0.1 N certificado (Chemi), Metanol 99.8% ACS (Panreac), Cloroformo (Merck), Yoduro de potasio (Panreac), Tiosulfato de Sodio (Panreac), Etanol 95% (Panreac), Solución de Wijs 0,1M certificado (Panreac) y Ácido clorhídrico 0,1M (Panreac). El tratamiento de los aceites se llevó a cabo con Hidróxido de Sodio (Chemi) y Cloruro de sodio (Chemi).

Para procesar y analizar las materias primas y los productos se emplearon: una balanza analítica (Adventurer OHAUS AR2140), una plancha de calentamiento con agitación magnética (Boeco MSH-300N), bomba de vacío (Microsart), Analizador Termogravimétrico (SDT Q600) y un analizador infrarrojo FT-IR SHIMADZU Prestige 21 con ATR.

Los ensayos y reacciones fueron realizados en el laboratorio de Ingeniería Química y los análisis térmicos en el laboratorio de Biocalorimetría de la Universidad de Pamplona

### 5.2 ENSAYOS PRELIMINARES

#### 5.2.1 Tratamiento del aceite

El tratamiento para el aceite de palma se realizó en dos etapas siguiendo la metodología planteada por Uzoh, en la primera se realiza la neutralización del



aceite de palma crudo y posteriormente la deshidratación del aceite neutralizado (Uzoh, Onukwuli et al. 2013).

### **5.2.2 Caracterización del aceite crudo y tratado**

El proceso de caracterización tiene como objetivo establecer las propiedades fisicoquímicas del aceite necesarias en la formulación. Se midieron cuatro parámetros para tres tipos de aceite de palma tomados de la planta de procesamiento COOPAR y esos son, Gravedad específica (densidad), Acidez, Índice de saponificación y finalmente el Índice de yodo. Estos ensayos se realizaron por triplicado tanto para el aceite crudo, definidos en función de su acidez como A, B, C y para los mismos aceites después del tratamiento definidos como 2A, 2B, 2C. Todos los ensayos son basados en normas estándar vigentes.

En la tabla 7 se relacionan las distintas normas usadas en la caracterización de la materia prima.

**Tabla 7. Normas estándar de caracterización del aceite de Palma.**

<b>Propiedad</b>	<b>Norma</b>	<b>Referencia</b>
Índice de acidez	TP-TM-001C - Lubrizol	(Corporation 2005)
Densidad	ASTM D 5355 – 95	(D5355-95(2012) 2012)
Índice de Saponificación	D 1962 – 85	(D1962-85(1995) 1995)
Índice de Yodo	TP-TM-005C Lubrizol	(Corporation 2013)

Fuente: El autor

### **5.2.3 Formulación resinas alquídicas**

En el proceso de formulación de la resina alquídica, se establecen los reactivos involucrados en la etapa de esterificación y poliesterificación. Teniendo en cuenta que se desea evaluar el efecto de la mezcla de diferentes polioles en la etapa de poliesterificación, se usaron Glicerol, Etilenglicol y Propilenglicol, como reactivos en esta última etapa. Los demás reactivos son presentados en la tabla 8.



**Tabla 8. Reactivos usados en la síntesis de resinas alquídicas a partir de aceite de palma**

Componente	Reactivo
Aceite de Palma	A. Baja Acidez B. Media Acidez C. Alta Acidez
Poliol	1. Glicerol 2. Etilenglicol 3. Propilenglicol
Ácido Polibásico	Anhídrido Ftálico
Catalizador	Hidróxido de potasio
Solvente	Xileno

**Fuente: (Uzoh, Onukwuli et al. 2013, Uzoh, Onukwuli et al. 2013)**

Teniendo en cuenta algunos estudios previos realizados por Uzoh, se encontró que la relación másica de ácido polibásico respecto a monoglicéridos de aceite obtenidos por alcoholisis para una buena reacción de polimerización es de 0,38 (Uzoh, Onukwuli et al. 2013, Uzoh, Onukwuli et al. 2013).

La cantidad de aceite de palma se mantuvo siempre por encima de 50% en peso, con el objetivo de obtener una resina alquídica media y con un alto contenido biodegradable. Las formulaciones se clasificaron en tres diferentes resinas dependiendo del poliol usado en la poliesterificación. Los datos se muestran en porcentaje peso de cada compuesto, para tres diferentes aceites, acidez baja (A), acidez media (B) y acidez alta (C). A continuación, se muestran clasificación de cada resina individual, en total se sintetizaron nueve resinas; tres resinas por cada tipo de aceite, y por cada tipo de poliol en la reacción, distribuidas de la siguiente forma:

RA1: Aceite A + Glicerol

RA2: Aceite A + Glicerol + Etilenglicol

RA3: Aceite A + Glicerol + 1,2-Propanodiol

RB1: Aceite B + Glicerol

RB2: Aceite B + Glicerol + Etilenglicol

RB3: Aceite B + Glicerol + 1,2-Propanodiol

RC1: Aceite C + Glicerol

RC2: Aceite C + Glicerol + Etilenglicol



RC3: Aceite C + Glicerol + 1,2-Propanodiol

Los datos de la formulación se muestran en la tabla 9. Para cada tipo de resina la adición de un nuevo componente hizo que los porcentajes cambiaran; pero sin alterar el rango recomendado en la bibliografía.

**Tabla 9. Formulación de resinas alquídicas a partir de aceite de palma en porcentaje en peso**

Resina	Aceite	Glicerol	Etilenglicol	Propilenglicol	Anhídrido ftálico
RA1	A, 55,55	16,91	--	--	27,54
RA2	A, 51,23	15,59	7,79	--	25,39
RA3	A, 51,62	15,72	--	7,07	25,59
RB1	B, 55,55	16,91	--	--	27,54
RB2	B, 51,23	15,59	7,79	--	25,39
RB3	B, 51,62	15,72	--	7,07	25,59
RC1	C, 55,55	16,91	--	--	27,54
RC2	C, 51,23	15,59	7,79	--	25,39
RC3	C, 51,62	15,72	--	7,07	25,59

Fuente: El autor

## 5.3 SÍNTESIS DE LAS RESINAS ALQUÍDICAS

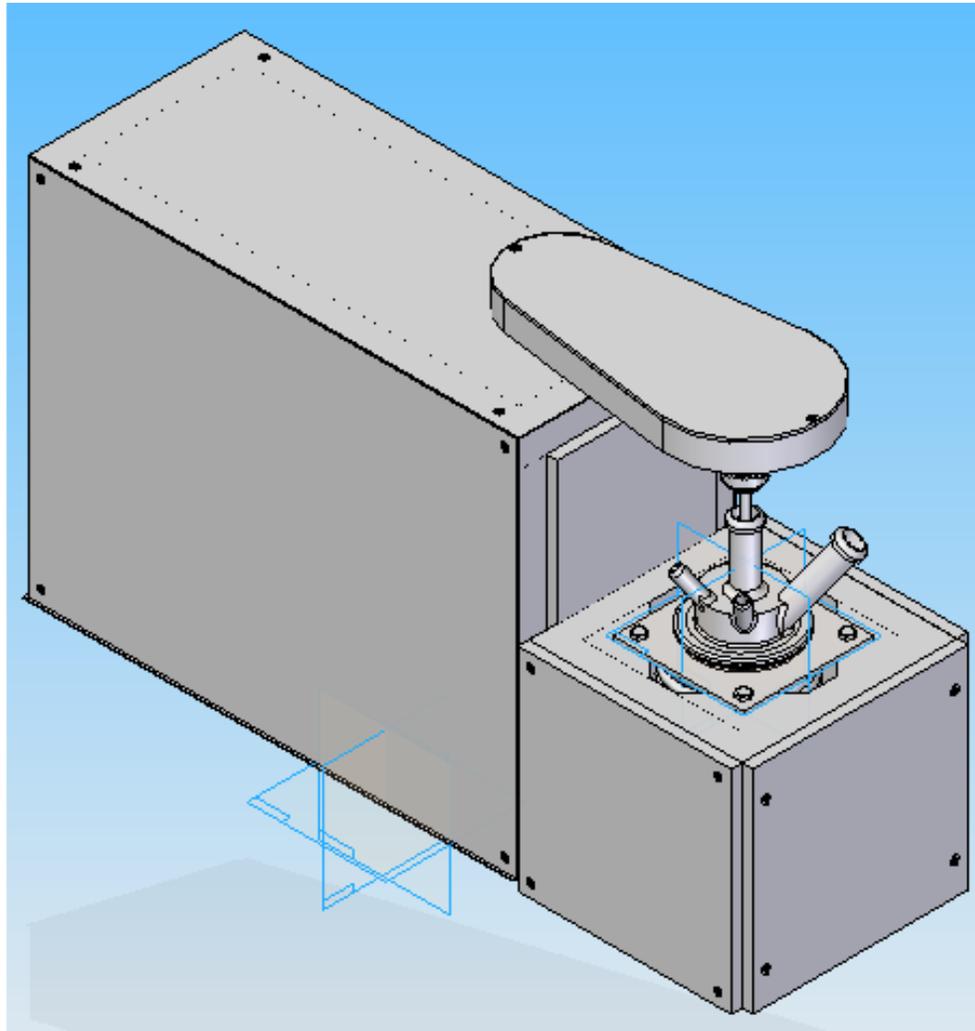
### 5.3.1 Reactor para síntesis de las resinas

La síntesis se realiza en un reactor de vidrio tipo Batch con capacidad de 120 ml, equipado con un agitador de paletas de teflón. La agitación se realiza con un motor de velocidad variable, que garantiza mezcla perfecta durante el tiempo de operación. El reactor está sumergido en un baño de aceite térmico, calentado mediante una resistencia eléctrica acoplada al exterior del recipiente, lo cual permite lograr un rango de temperatura acorde a los recomendados en la literatura para el proceso. El control de la temperatura se logra por un controlador On/Off que permite el encendido de las resistencias eléctricas.



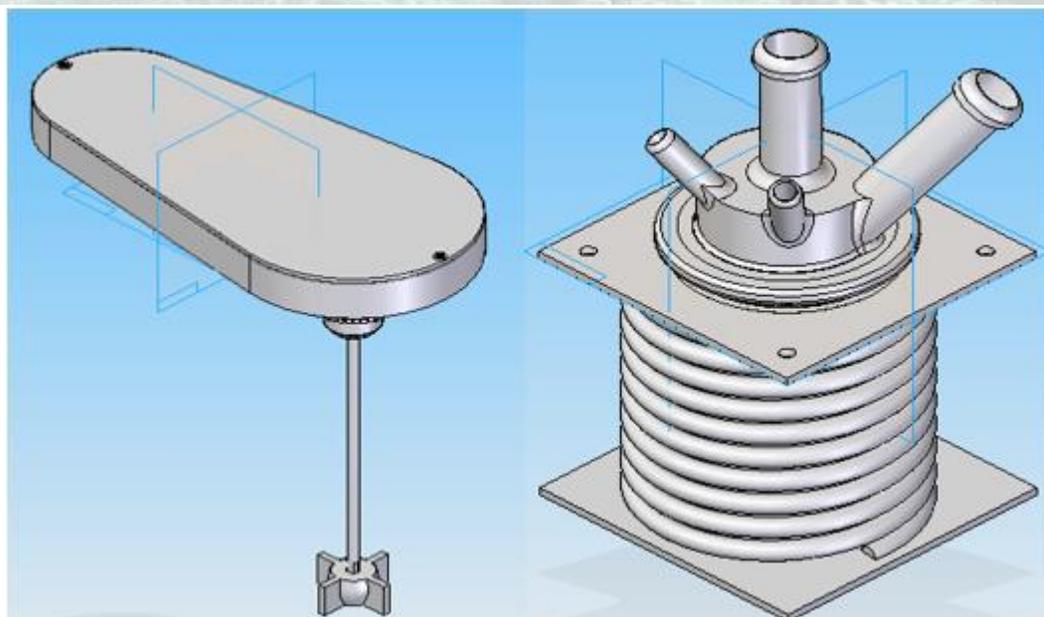
Durante la etapa de alcoholisis el reactor está equipado con un serpentín de reflujo de vidrio, trabajando a reflujo total, que utiliza agua como líquido refrigerante. En la etapa de poliesterificación se acopla al reactor, un refrigerante recto, para condensar el agua y recircular el xileno al reactor.

En las ilustraciones 1 a 3 se puede observar el diseño y construcción de la estructura que soporta el reactor hecho con apoyo del programa de Ingeniería Mecánica de la Universidad de Pamplona (Jiménez Maestre 2016)



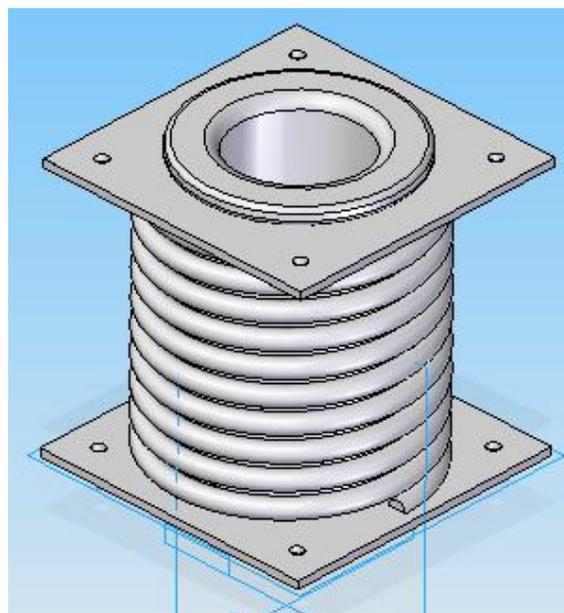
**Ilustración 1.** Diseño de estructura para el reactor de pruebas.

**Fuente:** (Jiménez Maestre 2016)



**Ilustración 2.** Conjuntos del Reductor de velocidad y reactor de vidrio borosilicato.

**Fuente:** (Jiménez Maestre 2016)



**Ilustración 3.** Manta de calentamiento para el reactor.

**Fuente:** (Jiménez Maestre 2016)

En la ilustración 4 se puede observar el reactor usado en las reacciones de alcoholísis y poliesterificación.



**Ilustración 4.** Reactor de pruebas en vidrio borosilicato, con agitador.

Fuente: El autor

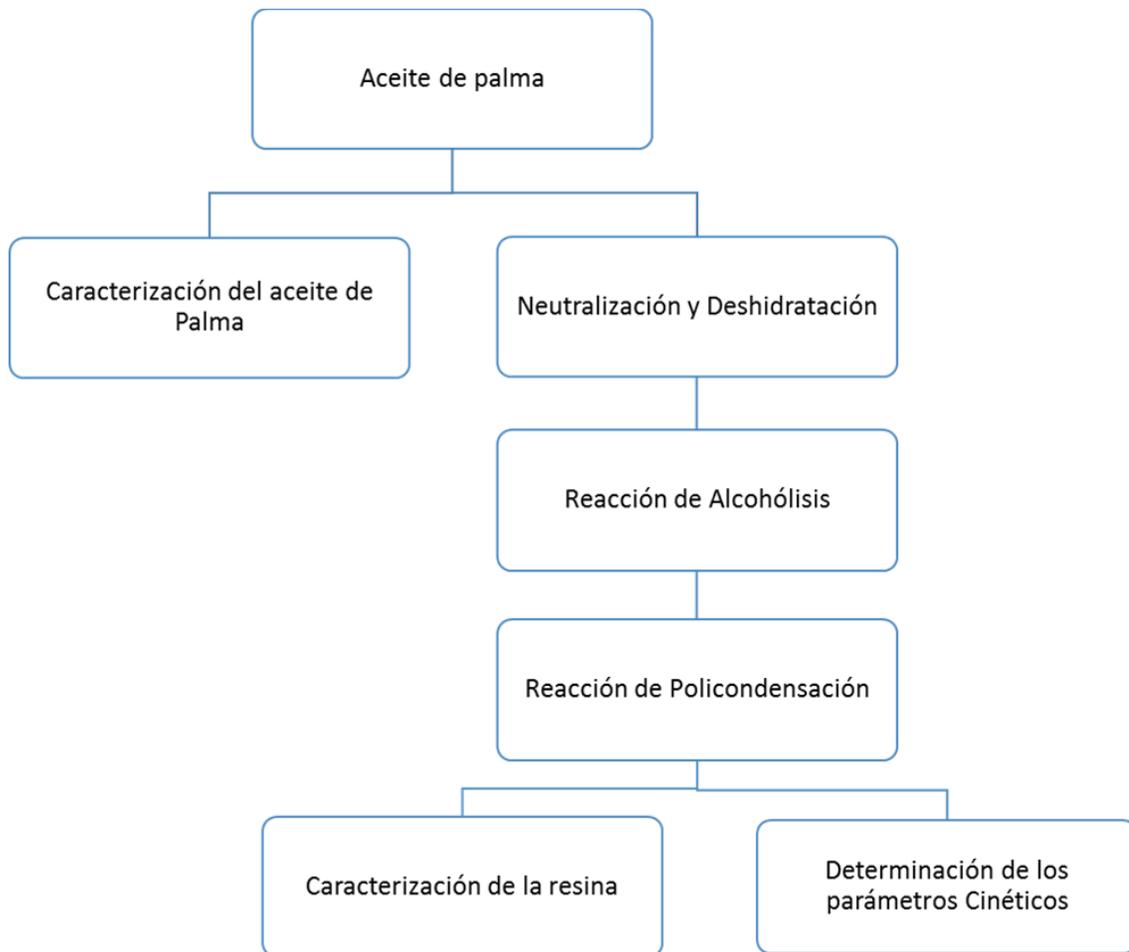
### **5.3.2 Condiciones de operación.**

La síntesis de la resina alquídica involucra dos etapas, la alcoholísis del aceite deshidratado y la poliesterificación de los monoglicéridos obtenidos en la alcoholísis. El proceso completo es mostrado en la ilustración 5. (Uzoh, Onukwuli et al. 2013, Uzoh, Onukwuli et al. 2013).

#### **5.3.2.1 Alcoholísis de aceite deshidratado**

En esta etapa, se obtienen los monoglicéridos por reacción del aceite de palma con el glicerol. La alcoholísis de aceite se inicia cargando al aceite al reactor y calentando a 140°C, a esta temperatura, se introduce el glicerol y el catalizador (KOH, 0,3% peso). Enseguida se eleva la temperatura hasta  $235 \pm 5^\circ\text{C}$ , manteniendo agitación constante de 420 rpm. La reacción termina cuando una muestra de la mezcla reaccionante sea completamente soluble en metanol

anhidro en una relación 1:3 en volumen respectivamente, Este ensayo es netamente visual y se realiza muestreando cada 30 minutos. Después de finalizada la alcoholísis, la mezcla se enfrió a 140°C antes de comenzar la poliesterificación (Uzoh, Onukwuli et al. 2013).



**Ilustración 5. Diagrama de Flujo Obtención de una Resina Alquídica.**

Fuente: El autor

### 5.3.2.2 Poliesterificación de monoglicéridos

Una vez terminada la alcoholísis y con la temperatura en 140°C, se adiciona al reactor el anhídrido ftálico y una cantidad menor de 7% de poliol a la mezcla de monoglicérido según el caso. Terminada la adición de los reactivos se aumentó lentamente temperatura hasta alcanzar los  $235 \pm 5^\circ\text{C}$  manteniendo la agitación en 420 rpm. Una vez alcanzada la temperatura de reacción, se comienza a

liberar agua de la mezcla, la cual se extrae con xileno, el vapor mixto generado se condensa y se retira del reactor. Al ser dos líquidos inmiscibles, se puede separar fácilmente el xileno para ser recirculado al reactor en lapsos de tiempo no mayores a 10 min. El xileno fue elegido para este proceso, ya que tiene el punto de ebullición adecuado y no es soluble en agua. El seguimiento de la reacción se realiza mediante la determinación periódica del valor ácido de la mezcla reaccionante (Uzoh, Onukwuli et al. 2013, Islam, Hosen Beg et al. 2014).

Cuando el valor de ácido se reduce a un valor por debajo de 8 mg KOH/g, se detiene la reacción, haciendo descender la temperatura rápidamente, manteniendo la agitación. El valor ácido se determina periódicamente en intervalos de 30 min, con el fin de observar la extensión de la reacción (P) y el grado de polimerización ( $X_n$ ), mediante el uso de las ecuaciones 1 y 2 (Ataei, Yahya et al. 2011, Oladipo, Eromosele et al. 2013).

**Ecuación 1** 
$$P = \frac{AN_0 - AN_t}{AN_0}$$

$$X_n = (1 - P)^{-1}$$

**Ecuación 2**

Dónde:

$AN_0$  = valor ácido en tiempo cero, (Inicio de la reacción).

$AN_t$  = valor ácido en un tiempo t, (Tiempo determinado de reacción).

### **5.3.3 Caracterización de las resinas obtenidas**

El proceso de caracterización de las resinas alquídicas fue realizado siguiendo la norma ASTM D2689-88 que comprende el estudio de propiedades fisicoquímicas como viscosidad, densidad, valor ácido, contenido de no volátiles y resistencia química. (D2689-88(1999) 1999)

Además, se llevaron a cabo análisis por técnicas instrumentales como Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR) y Análisis Termogravimétrico (TGA) con el fin de obtener espectros que permitan determinar la estructura química del compuesto y la estabilidad térmica.

El análisis Termogravimétrico y de Calorimetría Diferencial de Barrido, para este trabajo, se llevó a cabo en atmosfera inerte de Nitrógeno (Flujo 100



mL/min), dentro de un rango de temperaturas de 30-600°C y con una rampa de calentamiento de 10°C/min.

En los ensayos de Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier se analizaron muestras en un intervalo de número de onda desde 400 hasta 4000  $\text{cm}^{-1}$  con un total de 40 scan y una resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

Las pruebas de caracterización realizadas a las resinas obtenidas son presentadas en la tabla 10.

**Tabla 10. Pruebas de caracterización de resinas alquídicas**

Propiedad	Norma	Referencia
Viscosidad	ASTM D1545-13	(D1545-13 2013)
Densidad	ASTM D1475-13	(D1475-13 2013)
Valor Acido	ASTM D1639-90	(D1639-90(1996)e1 1996)
Contenido de Volátiles	ASTM D1644-01	(D1644-01(2012) 2012)
Análisis TGA y DSC	ASTM D3418	(D3418-15 2015)
Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier	N.A	(Cardeño, Rios et al. 2013, Uzoh, Onukwuli et al. 2013)

Fuente: El autor

## 5.4 CINÉTICA DE LA REACCIÓN DE POLIESTERIFICACIÓN

### 5.4.1 Formulación de la resina

La determinación de los parámetros cinéticos de la reacción, se usó la formulación de la resina con las mejores condiciones finales y con el menor tiempo de reacción. Para evaluar la cinética se elaboraron tres ensayos bajo las mismas condiciones de operación, de los cuales se tomaron muestras para la determinación del valor acido mostradas en la tabla 11.



Tabla 11. Seguimiento de muestras para la determinación de valor ácido

Reacción 1		Reacción 2		Reacción 3	
tiempo	muestra	tiempo	muestra	tiempo	muestra
0	1.1	0	2.1	0	3.1
5	1.2	5	2.2	5	3.2
7	1.3	7	2.3	7	3.3
9	1.4	9	2.4	9	3.4
11	1.5	11	2.5	11	3.5
13	1.6	13	2.6	13	3.6
20	1.7	20	2.7	20	3.7
40	1.8	40	2.8	40	3.8
60	1.9	60	2.9	60	3.9
80	1.10	80	2.10	80	3.10

Fuente: El autor

#### 5.4.2 Determinación de parámetros cinéticos

El muestreo del valor ácido se relaciona directamente al contenido de anhídrido ftálico, pero no directamente a las concentraciones de etilenglicol, glicerol y monoglicéridos de ácidos grasos, por tanto, se deben aplicar métodos adicionales para las mediciones. Para la cuantificación de los reactivos restantes involucrados en la reacción de poliesterificación, se planteó una metodología secuencial que permitiera determinarlos por separado.

##### 5.4.2.1 Toma de muestras

Una vez concluida la reacción de alcoholisis, se cargaron los reactivos para la reacción de poliesterificación y se tomó la primera muestra para el tiempo cero. Después se realizó un muestreo hasta el minuto 15 de reacción cada 5 minutos, por último, se tomó una muestra final al llegar a un valor ácido menor a 8 (aproximadamente 80 minutos después de haberse iniciado la reacción). Este procedimiento se adoptó después de analizar los perfiles de valor ácido mostrados en la primera etapa de la investigación y los resultados previos de seguimiento a la reacción mediante valor ácido. Cada muestra tomada tenía un peso aproximado de 5 gramos para garantizar la producción de ftalato de potasio alcohólico, necesario para la cuantificación de los reactantes presentes en el proceso.



### 5.4.2.2 Análisis de muestras

Los perfiles de concentración están dados por los materiales que van reaccionando durante el proceso de síntesis, el anhídrido ftálico es fácilmente rastreable por el progreso del valor ácido, pero, los polioles y el monoglicérido de ácido graso no ofrecen facilidad de detección. Para la identificación de los reactivos remanentes en la reacción en función del tiempo, se siguió el procedimiento planteado por Gardner y Sward (Gardner and Sward 1972). Los ensayos realizados son relacionados en la tabla 12.

**Tabla 12. Determinación de la concentración de reactivos en las muestras finales**

Reactivo	Norma	Referencia
Anhídrido Ftálico	ASTM D 563-88	(D563-88(1996)e1 1996)
Ácidos Grasos	ASTM D 1398-93	(D1398-93(1998) 1993)
Etilenglicol y Glicerol	ASTM D 1615-60	(D1615-60(1995)e1 1995)

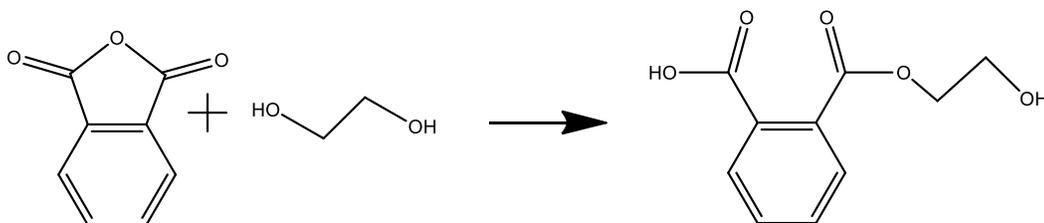
Fuente: El autor

### 5.4.3 Modelamiento

#### 5.4.3.1 Mecanismo de Reacción

Con base a los tipos de reacción que se producen en la síntesis de resinas alquídicas se propuso el siguiente mecanismo de reacción básico.

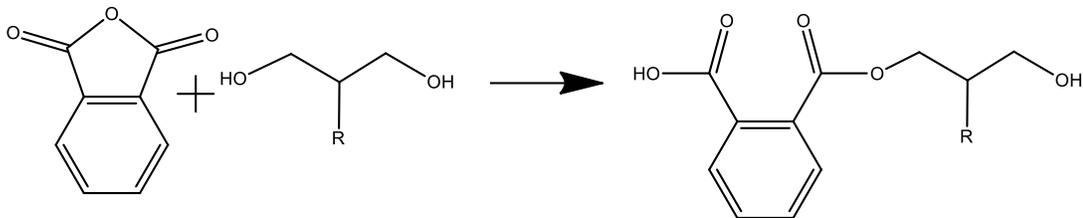
Esterificación del Anhídrido ftálico con etilenglicol y formación del monómero A, mostrado en la ilustración 6.



### Ilustración 6. Mecanismo de Reacción Monómero A

Fuente: El autor

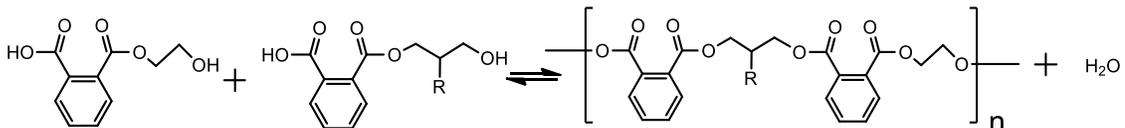
Esterificación del Anhídrido ftálico con monoglicérido y formación del monómero B, mostrado en la ilustración 7.



### Ilustración 7. Mecanismo de Reacción Monómero B

Fuente: El autor

Esterificación del monómero A y B para la formación de la resina alquídica, mostrado en la ilustración 8.



### Ilustración 8. Mecanismo de reacción global para la obtención de la resina

Fuente: El autor

A partir de este y con los datos obtenidos en el análisis de muestras, se realizó el análisis estequiométrico, para verificar el mecanismo, y obtener datos de reactivos incuantificables por los métodos de identificación utilizados como, concentraciones de monómeros A y B.

#### 5.4.3.2 Determinación de las contantes de velocidad

La determinación de este parámetro se realizó mediante el análisis comparativo de órdenes en función a las concentraciones de anhídrido ftálico, etilenglicol y monoglicéridos, mediante la ecuación 3. Esta es la ecuación general de orden  $n$ , donde para el cálculo de las constantes de velocidad se hacen dos suposiciones, la primera que uno de los dos reactivos esta en exceso comparado al otro, posteriormente se ingresan los valores de concentración adquiridos experimentalmente y se determina el orden para cada reactivo. Una vez alcanzadas las menores desviaciones en las velocidades se obtienen las

constantes de velocidad para cada reactivo, acto seguido se promedia la constante neta de cada reacción en función a las constantes de velocidad de cada reactivo (Ramkhelawan 2000, Zetterlund, Weaver et al. 2002, Zhang and Jansen 2010, Zhu and Hamielec 2012).

**Ecuación 3** 
$$k = \frac{\left(\frac{A}{A_0}\right)^{(1-n)} - 1}{(n - 1)t(A_0^{(n-1)})}$$

Donde A, es la concentración en un tiempo n de un determinado reactivo, A<sub>0</sub> es la concentración inicial del reactivo mencionado, n es el orden de reacción supuesto, t es el tiempo de reacción, y la constante de velocidad para el tiempo.

#### 5.4.3.3 Método de monte Carlo

Los siguientes pasos se realizan normalmente para la simulación Monte Carlo de un proceso físico.

##### 5.4.3.3.1 Generación del modelo estático

Cada simulación de Monte Carlo comienza con el desarrollo de un modelo determinista, que se asemeja mucho al escenario real. En este modelo, se utiliza el valor más probable o el caso base de los parámetros de entrada. Aplican las relaciones matemáticas que utilizan los valores de las variables de entrada, y los transforman en una salida deseada (Drache and Drache 2012, Jansen 2012).

Para este estudio el mecanismo de reacción será el sistema estático, como base del resto del código de programación, ya que relaciona las variables de concentración de los reactivos y los productos (Jansen 2012).

##### 5.4.3.3.2 La identificación de distribución de entrada

Obtenido el modelo determinista, se adicionan los componentes de riesgo para el modelo. Las reacciones derivadas del mecanismo de reacción, las velocidades y el tiempo de reacción, son las variables necesarias para realizar este paso en el proceso de modelado, teniendo en cuenta que estos parámetros determinan como va a ser la descomposición de los reactivos, la



formación del producto y la interacción de las moléculas reaccionantes (Raychaudhuri 2008).

#### **5.4.3.3.3 Generación variable aleatoria**

Después de haber identificado las distribuciones subyacentes de las variables de entrada, se genera un conjunto de números aleatorios de estas distribuciones. Un conjunto de números aleatorios, consiste en un valor para cada una de las variables de entrada, utilizado en el modelo determinista para proporcionar un conjunto de valores de salida. Este proceso se repite mediante la generación de más conjuntos de números aleatorios, uno para cada distribución de entrada, y finalmente se recopilan los diferentes conjuntos de posibles valores de salida. Siendo esta parte del proceso el núcleo de la simulación de Monte Carlo (Rubinstein and Kroese 2007, Voter 2007, Raychaudhuri 2008, Kroese, Taimre et al. 2013).

#### **5.4.3.3.4 Análisis y Toma de Decisiones**

Después de recoger una muestra de valores de salida a partir de la simulación, se realizan análisis estadísticos sobre esos valores. Este paso proporciona confianza estadística de las decisiones que podrían tomarse después de ejecutar la simulación (Raychaudhuri 2008).

#### **5.4.3.4 Programación en Matlab**

Una vez definidas las reacciones y obtenidas las constantes de velocidad, parámetros necesarios para la simulación estocástica, se procedió a realizar la programación del método usando el software especializado Matlab®. Para ello se tomó como código base el propuesto por Al-Harhi en su libro y se adaptó a las condiciones propias del proyecto. (Al-Harhi 2011).

##### **5.4.3.4.1 Entrada de las velocidades de reacción**

Ya establecidas las reacciones principales, se asigna a cada una de estas la respectiva constante de velocidad de reacción tomadas de los valores experimentales. En la ilustración 9 se muestra la asignación de las constantes de velocidad para cada reacción.



```
% Definición de las posibles reacciones y sus velocidades de reacción
% A = Anhídrido Ftalico
% B = Etilenglicol
% C = Monoglicéridos
% D = Monomero A
% E = Monomero B
% R = Resina
% W = Agua
% A+B--> D (k_A) Reaccion de obtencion del Monomero A
% A+C--> E (k_B) Reaccion de obtencion del monomero B
% D+E--> R + W (k_C) Reaccion de Polimerizacion

rates(1) = 0.0375; %k_A Constante de velocidad obtencion monomero A
rates(2) = 0.0113; %k_B Constante de velocidad obtencion monomero B
rates(3) = 0.00719; %k_C Constante de velocidad de Polimerización
```

### Ilustración 9. Entrada de las constantes de velocidad de reacción.

Fuente: El autor

#### 5.4.3.4.2 Entrada del número de pasos o tiempo de reacción

El algoritmo de Monte Carlo requiere como parámetro de entrada, la definición del número de paso o del tiempo de reacción, con el fin de acotar el cálculo. En la simulación se optó por introducir el número de pasos, teniendo en cuenta que cada paso relaciona las interacciones moleculares que se producen y es una relación indirecta entre el tiempo de reacción y el número de choques efectivos producidos. Al final el programa origina el número de moléculas remanentes y producidas en la reacción. Ver ilustración 10.

```
% Parametros de Simulación
nSteps = 12900;
sampleFreq = 1;
```

### Ilustración 10. Entrada del número de pasos necesarias para la simulación.

Fuente: El autor

#### 5.4.3.4.3 Condiciones iniciales y matriz trayectoria

La reacción ocurre a temperatura constante y por lo tanto este parámetro no es considerado en la ejecución del programa. Una vez ingresados los parámetros de simulación anteriores, el método requiere la entrada adicional del número de moléculas iniciales (Rubinstein and Kroese 2007, Raychaudhuri 2008, Salami-Kalajahi, Najafi et al. 2009).



Al ser un método estocástico, las concentraciones iniciales por cada reactivo en la síntesis se deben tomar como número de moléculas para la ejecución del modelo. Asimismo, al llevarse a cabo la reacción en un volumen constante, el cálculo del número de moléculas se obtiene mediante la relación con el número de Avogadro. En la tabla 13 se relacionan el número de moléculas ingresadas a partir de las moles iniciales de reactivos.

**Tabla 13. Numero de moléculas iniciales ingresadas al programa**

Compuesto	Anhídrido	Etilenglicol	Monoglicérido
Moles iniciales	0,1755	0,1304	0,1540
Moléculas iniciales	1,0567E+23	7,8502E+22	9,27038E+22

Fuente: El autor

Posteriormente, se establece la matriz trayectoria, que sitúa cada tipo de molécula en una columna determinada. Este procedimiento busca de brindar un orden matemático para facilitar el cálculo y al igual que el número de pasos la matriz se actualiza en el avance de la simulación. En la ilustración 11 se observan las condiciones iniciales y la matriz en el programa estocástico.

```
% Parametros de Simulación
nSteps = 12900;
sampleFreq = 1;

% Condiciones iniciales - Definiendo el numero de especies al inicio de la
% reaccion
NSpecies(1) = 7850; %Etilenglicol
NSpecies(2) = 9270; %Monogliceridos
NSpecies(3) = 10567; %Anhídrido
NSpecies(4) = 0;
NSpecies(5) = 0;
NSpecies(6) = 0;
NSpecies(7) = 0;
```

**Ilustración 11. Entrada de condiciones iniciales y matriz trayectoria.**

Fuente: El autor

#### 5.4.3.4.4 Ecuaciones de velocidad acumulativas

Una de las cualidades del método estocástico, es la generación de la velocidad total de reacción a partir de las ecuaciones de reacción y constantes de velocidad. Este paso es un filtro de posicionamiento en función del avance de la reacción. En la Ilustración 12 se puede observar el código respectivo para determinar esta velocidad.



```
cumulRates(1) = 0;
cumulRates(2) = rates(1)*NSpecies(3)*NSpecies(1);
cumulRates(3) = rates(2)*NSpecies(3)*NSpecies(2);
cumulRates(4) = rates(3)*NSpecies(4)*NSpecies(5);

% cumsum converts an array to a n array of cumulative sums of the same
% dimension
cumulRates = cumsum(cumulRates);
```

## Ilustración 12. Velocidades de reacción acumulativas en el tiempo de reacción.

Fuente: El autor

### 5.4.3.4.5 Generación de la variable aleatoria

Los números aleatorios, relacionan un valor para cada una de las variables de entrada, y así proporcionar un conjunto de valores de salida. Dichas variables aleatorias son el foco esencial de la programación estocástica en este modelamiento, y relaciona a cada ecuación de reacción con en un punto del avance de la reacción. (Rubinstein and Kroese 2007, Voter 2007, Salami-Kalajahi, Najafi et al. 2009).

```
if(totSum > 0)
    randVal = rand()*totSum;

    index = find(cumulRates > randVal,1) - 1;

    % Aplicacion a la reaccion correcta basados en las entradas
    % escogidas
    if index == 1
        %A + B --> D (formacion del monomero A )
        NSpecies(1) = NSpecies(1) - 1;
        NSpecies(3) = NSpecies(3) - 1;
        NSpecies(4) = NSpecies(4) + 1;

    elseif index == 2
        %A + C --> E (Formacion del monomero B)
        NSpecies(2) = NSpecies(2) - 1;
        NSpecies(3) = NSpecies(3) - 1;
        NSpecies(5) = NSpecies(5) + 1;

    elseif index == 3
        %D + E --> R + W (POLIMERIZACION)
        NSpecies(4) = NSpecies(4) - 1;
        NSpecies(5) = NSpecies(5) - 1;
        NSpecies(6) = NSpecies(6) + 1;
        NSpecies(7) = NSpecies(7) + 1;

    end
```

## Ilustración 13. Números aleatorios y posición de la reacción

Fuente: El autor



Es decir, el origen de la variable aleatoria es un número entre 0 y 1, donde, proporciones igual al número de reacciones originan campos de ubicación de la reacción. Por ejemplo, para esta investigación los intervalos son tres, correspondientes a las reacciones planteadas inicialmente y tienen valores entre 0-0.33, 0.331-0.66 y 0,66-1. Por lo tanto, un número aleatorio de 0,4, me origina una variable de salida en la reacción 2, la reacción de obtención de monómero B. En este punto la probabilidad tiene la principal acción y el valor aleatorio se actualiza terminado cada paso. El código asociado a este procedimiento es mostrado en la ilustración 13.

#### **5.4.3.4.6 Traducción de datos y resultados**

Una vez finalizado el conteo, el programa se detiene, pero los datos en este punto están representados en forma de matriz, así que se deben traducir los datos a una forma que el usuario pueda leerlos fácilmente. La ilustración 14, muestra el código para este proceso.

```
% muestras de poblaciones
if(mod(step,sampleFreq) == 0)
    traj(sampleInd,:) = NSpecies;
    sampleInd = sampleInd + 1;
end
-end

% imprimir el numero de especies en la trayectoria convergente
mean(traj(end/2:end,1))
```

#### **Ilustración 14. Paso de matriz a valores individuales por especie**

**Fuente:** El autor

Los resultados obtenidos se representan en gráficos que muestran la disminución de reactivos y el avance de la reacción.



## 6 RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

Los resultados obtenidos en el presente estudio son presentados de acuerdo a la etapa del proceso, comenzando con la caracterización del aceite suministrado por la empresa COOPAR, seguido por el acondicionamiento del aceite. Luego se presentan las condiciones de operación de las reacciones de alcoholisis y policondensación. Por último, se presenta la discusión de las propiedades de las resinas obtenidas y los parámetros cinéticos determinados usando el método de Monte Carlo.

### 6.1 CARACTERIZACIÓN DEL ACEITE CRUDO Y TRATADO

La caracterización del aceite de palma, se llevó a cabo con el fin de facilitar la formulación y predecir el tipo de resina alquídica a obtener en esta investigación. Se llevó a cabo la caracterización del aceite de palma crudo y posteriormente tratado, para verificar los cambios en las propiedades con el tratamiento.

Las propiedades más importantes en los aceites, en el caso de estudio, fueron la acidez y el índice de yodo; en base a la primera, se determinaron los tres tipos de aceite de trabajo, y la segunda, dio a conocer si el polímero que se obtendría, sería de naturaleza secante o no secante. Además de estas dos propiedades, se analizaron, la densidad, índice de saponificación y el valor de éster.

#### 6.1.1 Índice de acidez

Se encontró una acidez del aceite de palma en este estudio elevada con respecto al aceite comercial (<4 mg KOH/g). Esta mayor acidez hace que el aceite pierda valor en el mercado comercial y por lo tanto una materia prima de bajo valor para el estudio.

Tabla 14. Índice de acidez para el aceite de palma crudo y tratado a 20°C

Muestra aceite	Índice de acidez (mg KOH/g)	
	Crudo	Tratado
A1	10,4084	0,4724
A2	10,2299	0,4687



B1	13,4145	0,5697
B2	13,5759	0,5665
C1	17,2099	0,6576
C2	17,5422	0,6593

Fuente: El autor

Se trabajaron tres muestras por duplicado de aceite con diferente acidez (10, 13 y 17 mgKOH/g), revisando la variación antes y después de la neutralización. Para cada uno de los tres aceites se determinó la formulación, buscando establecer el efecto del contenido de ácidos grasos libres en la resina final

Asimismo, se midió la acidez en términos de ácido palmítico, con el fin de conocer que tan alejados se encontraba del valor comercial teniendo en cuenta que para efectos de mercado la empresa COOPAR refiere el valor de acidez en porcentaje de ácido palmítico. Los cálculos muestran que los aceites evaluados se encuentran por encima del valor referido por la empresa de <4 mg KOH/g. Los valores determinados se pueden ver en la tabla 14 y 15.

**Tabla 15. Acidez según ácido palmítico en el aceite crudo y tratado a 20°C**

Muestra aceite	Acidez en ácido palmítico (mg KOH/g)	
	Crudo	Tratado
A1	4,7575	0,2169
A2	4,6759	0,2142
B1	6,1315	0,2604
B2	6,2061	0,2589
C1	7,8664	0,3005
C2	7,9329	0,3013

Fuente: El autor

### 6.1.2 Índice de saponificación

El índice de saponificación y el valor de éster, además de medir el valor de enlaces éster presentes en el aceite, permite conocer el peso molecular promedio del aceite, el cual oscila en un rango entre 765 y 785 g/mol para el



aceite crudo y luego del tratamiento aumenta a un rango entre 772 y 798 g/mol, debido a la extracción de materia saponificable durante la neutralización. Se observa que el aceite de menor acidez posee el peso molecular más alto, esto se debe a la concentración de triglicéridos de mayor peso molecular, lo cual se ve reflejado en el menor índice de saponificación, o enlaces éster poliinsaturados. Las tablas 16 y 17 muestran los valores experimentales medidos.

**Tabla 16. Índice de saponificación para el aceite de palma crudo y tratado a 20°C.**

Muestra aceite	Índice de saponificación (mg KOH/g)	
	Crudo	Tratado
A1	214,32	210,89
A2	214,91	210,82
B1	217,92	216,98
B2	217,25	216,96
C1	220,45	217,96
C2	220,57	217,89

Fuente: El autor

**Tabla 17. Valor de enlaces éster para el aceite de palma crudo y tratado a 20°C.**

Muestra aceite	Valor de éster (mg KOH/g)	
	Crudo	Tratado
A1	203,91	210,42
A2	204,68	210,35
B1	204,51	216,41
B2	203,68	216,38
C1	203,24	217,30
C2	203,21	217,23

Fuente: El autor



### 6.1.3 Densidad

La densidad del aceite; en estado crudo es para los tres casos, cerca de 0,94 g/cm<sup>3</sup>, el tratamiento aumenta el valor a  $\pm 0,1$  g/cm<sup>3</sup>, que la mantiene prácticamente constante en el proceso. Los valores de densidad son mostrados en la tabla 18.

Tabla 18. Densidad del aceite de palma crudo y tratado a 25°C

Muestra aceite	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	
	Crudo	Tratado
A1	0,9426	0,9503
A2	0,9410	0,9510
B1	0,9365	0,9425
B2	0,9357	0,9421
C1	0,9335	0,9395
C2	0,9321	0,9391

Fuente: El autor

### 6.1.4 Índice de yodo

El índice de yodo, permite conocer la cantidad de insaturaciones (enlaces dobles) presentes en el aceite. El aceite de palma, está compuesto principalmente por ácido palmítico en un 40%, ácido oleico en un 45% y además de ácido linoleico en cerca del 10%.

Los ácidos grasos poli-insaturados están presentes en menor cantidad, y es por ello que el índice de yodo es tan bajo. Una vez realizado el tratamiento al aceite, el valor aumenta levemente por efecto de la concentración de triglicéridos más pesados, reportando índices de yodo en un rango entre 66 y 70 g/100g, lo que traduce que el aceite de palma y la resina alquídica que se pretende obtener serán de naturaleza no secante y por consiguiente necesitara de un catalizador para llevar a cabo el proceso de curado y cristalización.



Esta propiedad es de gran importancia en las aplicaciones finales de la resina obtenida. En la tabla 19 se presentan los valores de índice de yodo para el aceite crudo y tratado.

**Tabla 19. Índice de yodo para el aceite de palma crudo y tratado a 20°C**

Muestra aceite	Índice de yodo (g/100g)	
	Crudo	Tratado
A1	64,359	67,428
A2	64,081	66,831
B1	63,285	66,872
B2	63,081	67,143
C1	62,576	69,011
C2	62,954	68,934

Fuente: El autor

## 6.2 ACONDICIONAMIENTO DEL ACEITE DE PALMA

### 6.2.1 Neutralización

Durante la primera parte del proceso de tratamiento de neutralización del aceite con NaOH y NaCl; se observó la formación de jabones, en el caso del aceite con mayor acidez (C), se obtuvo mayor cantidad de jabones lo cual redujo la cantidad de aceite limpio para la utilización; de esto se pueden deducir rendimientos de cerca de 68% para el más ácido y de 75% para el menos ácido, producto de la disminución de ácidos grasos libres.

### 6.2.2 Deshidratación del aceite neutralizado

En este proceso, el color del aceite, a través de la eliminación de la humedad, cambia de un rojo opaco a un rojo traslucido. El proceso se llevó a cabo bajo vacío, para garantizar la mínima oxidación del aceite.

El proceso de tratamiento realizado tuvo un efecto positivo sobre el aceite, al eliminar la presencia de ácidos grasos fácilmente saponificables con lo cual se garantiza que no se van a formar jabones dentro del reactor durante la reacción



de alcoholisis. Asimismo, la eliminación de humedad proporciona dos efectos positivos en la reacción, por una parte, evita reacciones violentas a altas temperaturas con el aceite y por otra parte no interfiere con los cálculos de agua producida en la reacción de poliesterificación.

### **6.3 CONDICIONES DE OPERACIÓN**

Las condiciones de operación se mantuvieron a través de los controladores de velocidad y temperatura equipados en el reactor, según las obtenidas por Uzoh (Uzoh, Onukwuli et al. 2013). La velocidad de agitación se fijó en 420 rpm con el fin de garantizar mezcla perfecta en las dos reacciones.

#### **6.3.1 Alcoholisis**

En la reacción de alcoholisis de los triglicéridos con glicerol, para obtener monoglicéridos de ácidos grasos, usaron las condiciones mostradas en la tabla 20.

**Tabla 20. Condiciones de operación para la reacción de alcoholisis**

<b>Variable</b>	<b>Valor</b>
Temperatura de carga	140 °C
Contenido de catalizador	0,3 % peso
Temperatura de reacción	230 °C
Tiempo de residencia	90 min
Agitación	420 rpm
Presión	0,765 atm
Reflujo	Total

Fuente: El autor

#### **6.3.2 Poliesterificación**



Una vez obtenidos los monoglicéridos de ácidos grasos estos se hacen reaccionar con anhídrido ftálico y un poliol según el caso bajo las condiciones mostradas en la tabla 21.

**Tabla 21. Condiciones de operación para la reacción de poliesterificación**

<b>Variable</b>	<b>Valor</b>
Temperatura de carga	140 °C
Temperatura de reacción	230 °C
Tiempo de residencia	Variable según el poliol
Agitación	420 rpm
Presión	0,765 atm
Extracción de agua	Solvente (xileno)
Recirculación de solvente	Manual cada 10 min

Fuente: El autor

### 6.3.3 Tiempo de residencia

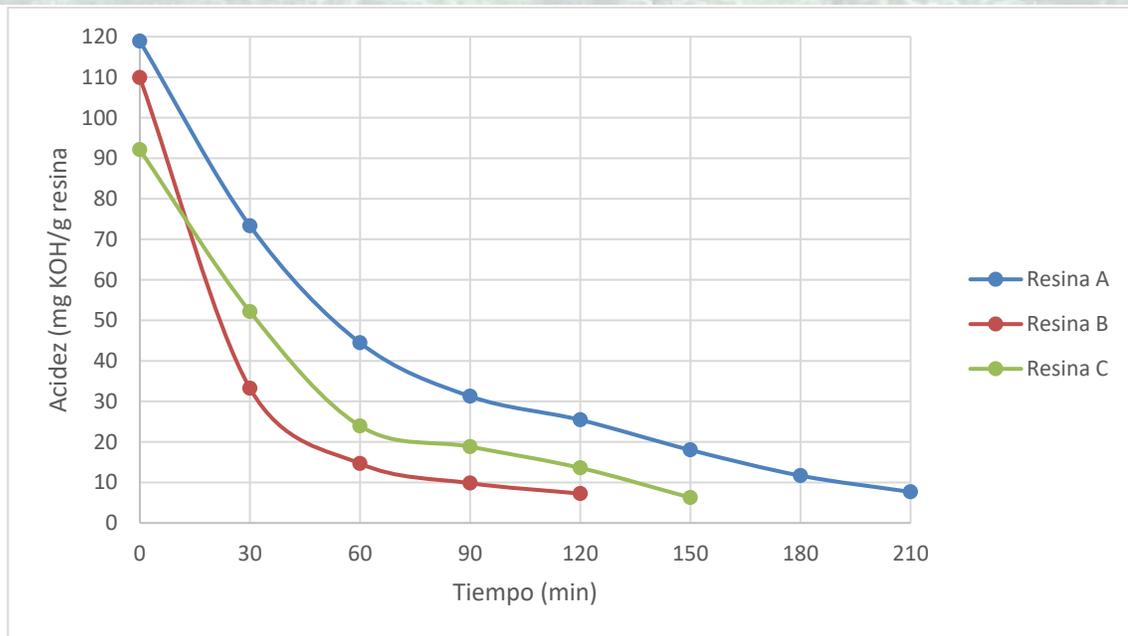
El tiempo de residencia varía según el tipo de poliol adicionado a la mezcla reaccionante, la variación se puede observar de forma clara en las gráficas 1,2 y 3; esto se debe al efecto de los grupos hidroxilo (OH) y la longitud de la cadena del poliol inmersos en la reacción. La presencia del poliol afectó de forma instantánea y fácilmente detectable el tiempo de reacción; esta fue la primera diferencia que se observó durante los procesos de síntesis.

## 6.4 CARACTERIZACIÓN DE RESINAS OBTENIDAS

### 6.4.1 Variación de acidez, grado de polimerización y extensión de reacción

Teniendo en cuenta la formulación establecida en la tabla 9 para las diferentes resinas se pudo observar variaciones importantes en la acidez con el tiempo en la reacción de poliesterificación. Esta variación es mostrada en la gráfica 1.





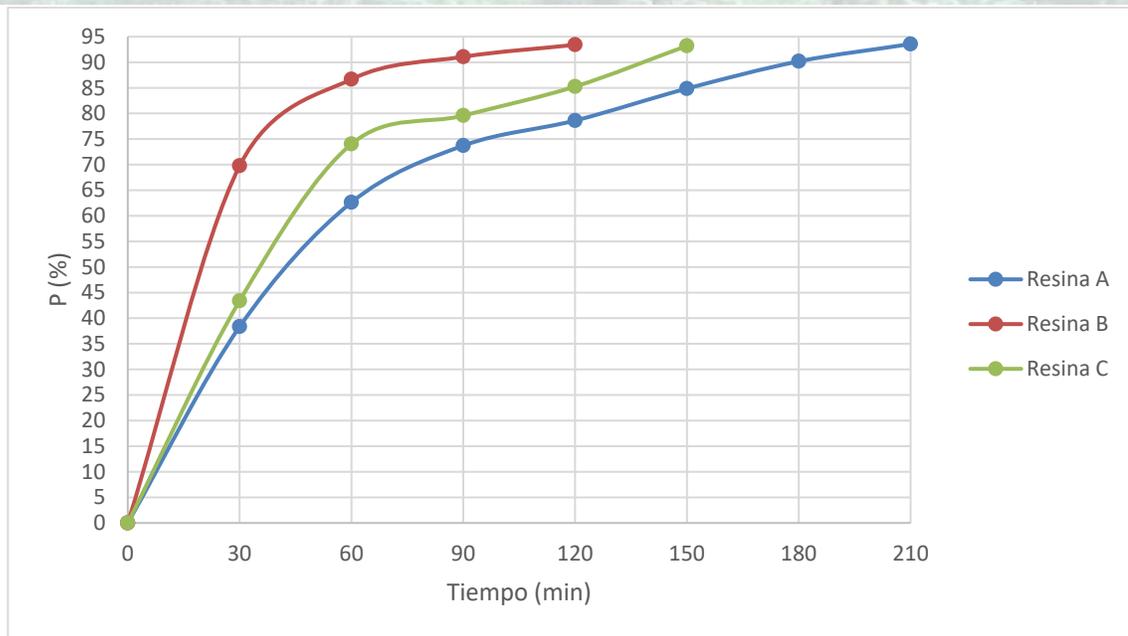
**Gráfica 1. Variación del índice de acidez con respecto al tiempo**

Fuente: El autor

Como se puede observar en la gráfica 1, la reacción de poliesterificación tiene un descenso de la acidez rápido durante la primera hora y tiende a estabilizarse en el último periodo de tiempo. El patrón observado puede ser explicado en términos de las reactividades de los hidroxilos primarios y secundarios de monoglicérido con anhídrido ftálico. Por ejemplo, se ha sugerido que, a una temperatura de aproximadamente 160 °C, los hidroxilos primarios reaccionan rápidamente con anhídrido ftálico, mientras que hidroxilos secundarios reaccionan a temperaturas superiores a 230 °C, lo tanto, la disminución inicial del valor ácido, puede ser debido al aumento en la tasa de esterificación que acompaña al rápido aumento de la temperatura a 230 °C (Aigbodion and Okieimen 1996, Aigbodion and Okieimen 2001).

El proceso se detiene cuando la acidez llega por debajo de 8 mg KOH/g en todos los casos, rango en el cual se considera reacción completa.

En este punto se pudo observar la extensión de la reacción (gráfica 2) en un rango de 93,2 a 94,5% en los tres casos. Se puede observar claramente que la resina B alcanza la misma conversión en menor tiempo con respecto a las otras dos resinas, lo que se traduce en reducción de costos de operación y producción.

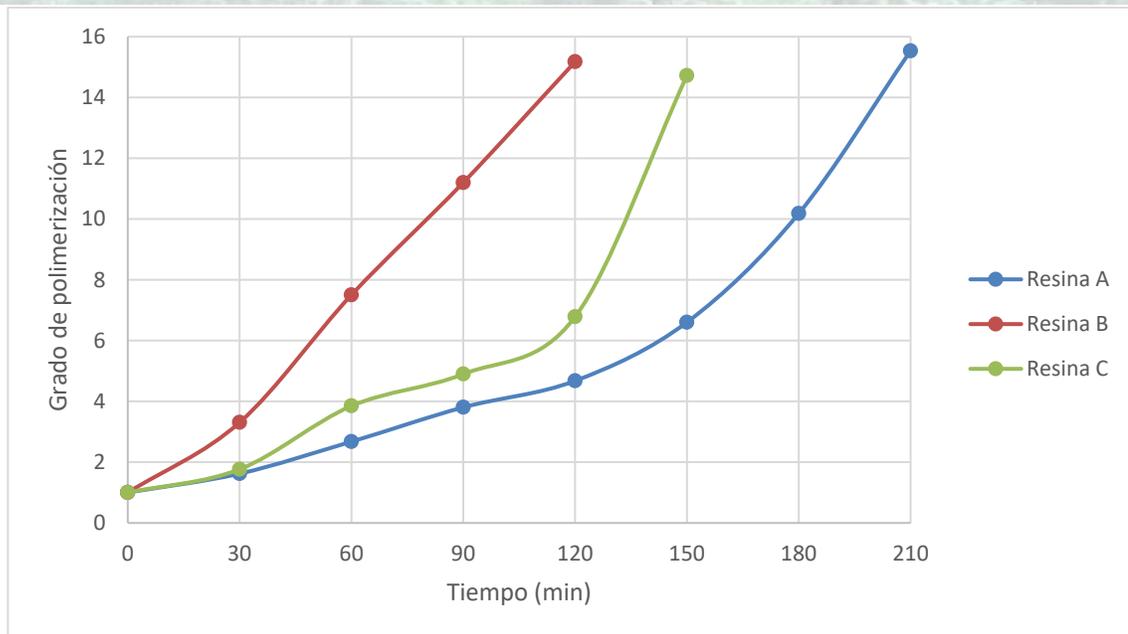


**Gráfica 2. Variación de la conversión de la reacción respecto al tiempo**

**Fuente:** El autor

La variación en el grado de polimerización con el tiempo de reacción, se muestra en la gráfica 3. La primera región de estas parcelas muestra el período en que los hidroxilos primarios hacen reacción con grupos carboxilo del anhídrido ftálico, conduciendo a la formación de cadenas lineales. En esta zona se presenta un descenso apresurado del índice de acidez producto de los grupos hidroxilo primarios esterificados. Este comportamiento se presenta hasta que se alcanza la temperatura donde los grupos hidroxilo secundarios comienzan a reaccionar (Aigbodion and Okieimen 1996).

A medida que se aumenta el grado de polimerización, da como resultado el aumento de la viscosidad del medio de reacción. La gráfica muestra las tres curvas relativamente lineales hasta los sesenta minutos, tiempo en el que las resinas A y C cambian de pendiente, donde se supone empiezan a reaccionar el grupo hidroxilo secundario. Esta segunda parte representa el período de formación de un complejo sistema de ramificaciones o reticulación en las cadenas alquídicas (Ataei, Yahya et al. 2011, Ataei, Yahya et al. 2011).



**Gráfica 3. Variación del grado de polimerización respecto al tiempo**

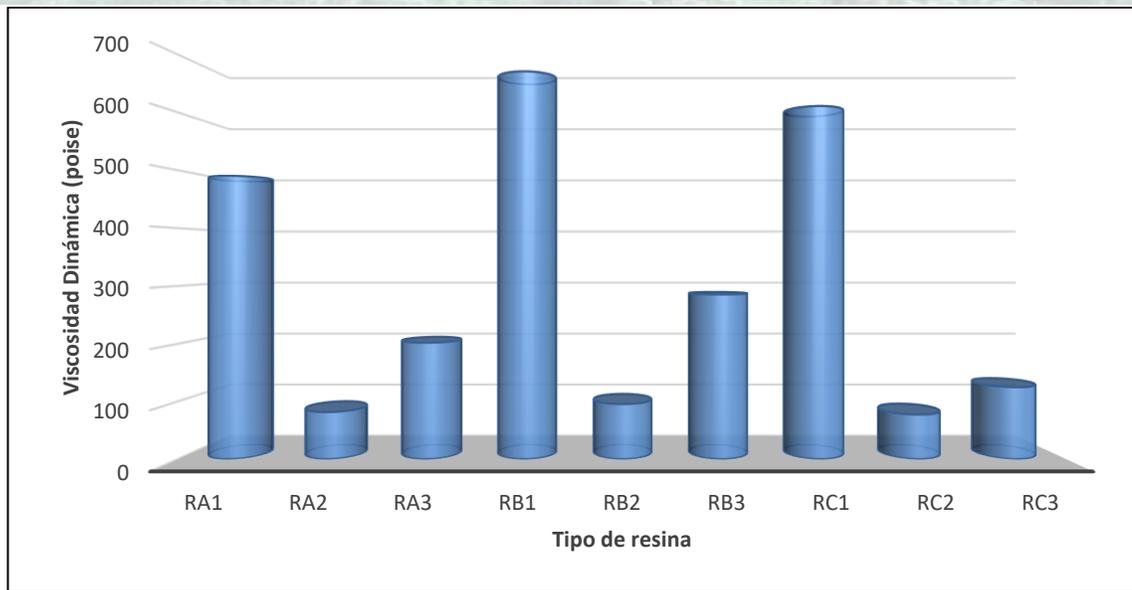
Fuente: El autor

En el caso de la resina C se presenta conflicto de reactividad, ya que el propilenglicol posee grupos hidroxilos primarios y secundarios dentro de la molécula, viéndose reflejado en la variación de la gráfica.

#### 6.4.2 Viscosidad

En la gráfica 4, se observa la diferencia entre las viscosidades obtenidas para cada resina, la viscosidad de las resinas obtenidas con menor proporción de glicerol es mucho mayor que las demás, debido a la cantidad de aceite presente en las formulaciones, además de la formación de cadenas ramificadas durante la reacción, por falta de grupos hidroxilo para mejorar la estructura.

Se observa entonces que la funcionalidad de los polioles favorece la formación de cadenas lineales en la resina, y por tanto una menor viscosidad final; en este caso la mejor resina en términos de viscosidad es la obtenida con etilenglicol (Resina 2).



**Gráfica 4. Viscosidad dinámica para cada resina**

Fuente: El autor

### 6.4.3 Densidad

La densidad de las resinas se mantiene dentro de un rango bastante estrecho, oscilando entre 1,0411 y 1,0555 g/cm<sup>3</sup> lo cual nos muestra que la cantidad de aceite formulado para la reacción no modifica de gran manera la densidad de la resina final. Ver tabla 22.

Las pequeñas variaciones dependen de la cantidad de materia volátil, la densidad inicial de la materia prima, no obstante, son valores que no generan ninguna influencia en la elección final de la mejor resina.

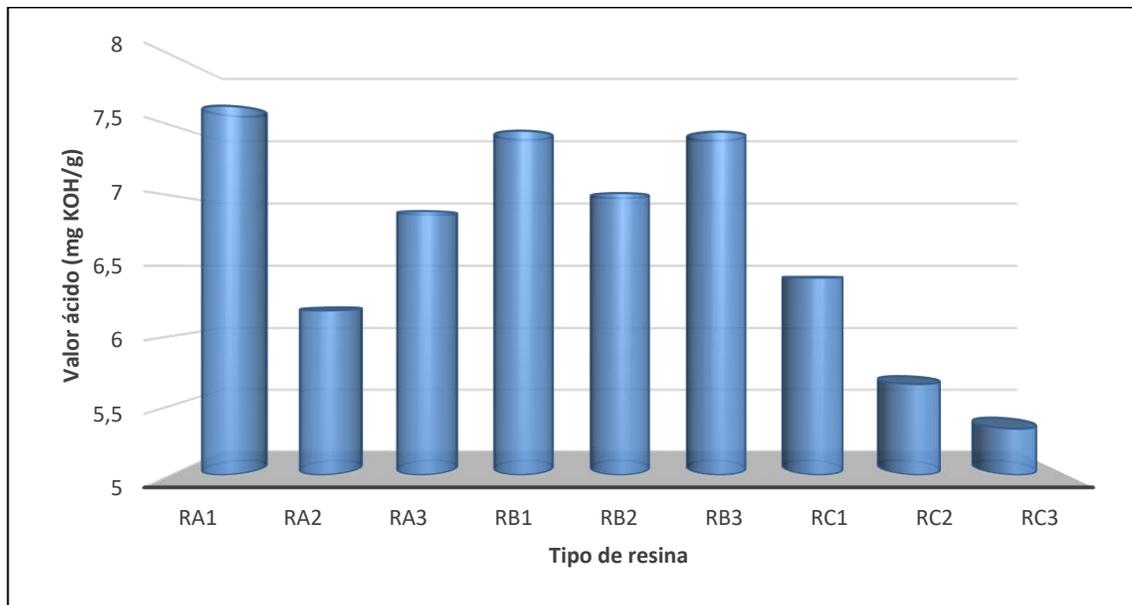
**Tabla 22. Densidad de las resinas alquídicas a 25°C**

Muestra Resina	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )		
	RA	RB	RC
1	1,0454	1,0543	1,0526
2	1,0550	1,0555	1,0480
3	1,0445	1,0506	1,0411

Fuente: El autor

#### 6.4.4 Valor ácido

La gráfica 5 muestra los valores finales obtenidos para cada resina, un valor por debajo de 8 mgKOH/g, muestra que la reacción está completa y el grado de polimerización es alto, aunque puede influir en la formación de residuos si se disminuye drásticamente la acidez, por efecto de combinaciones de macromoléculas.



Gráfica 5. Valor ácido final para cada resina

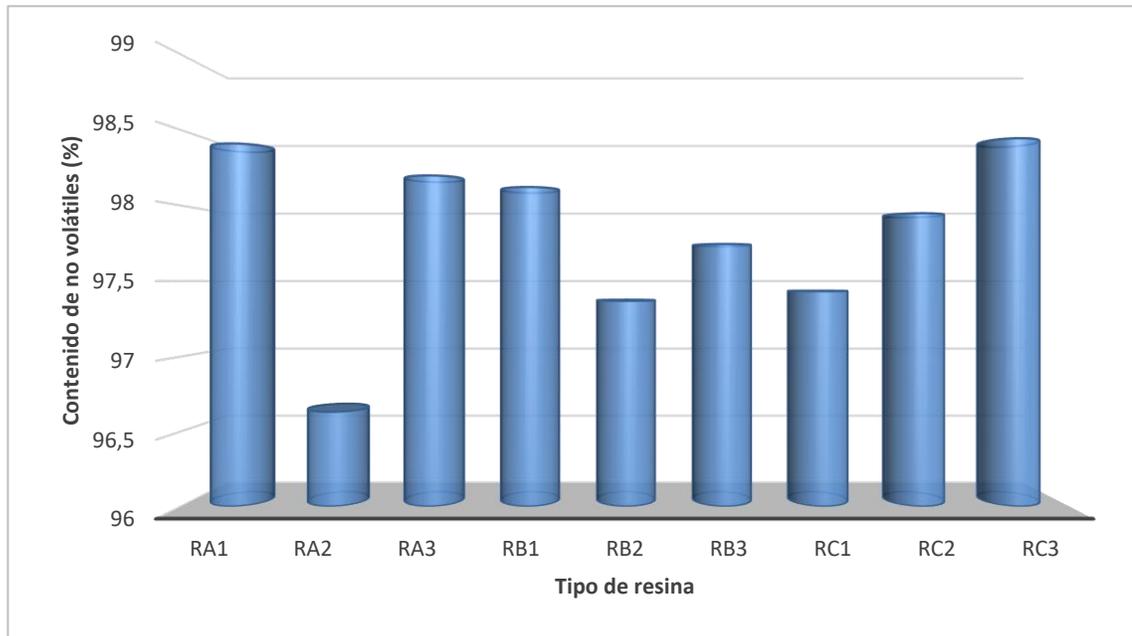
Fuente: El autor

#### 6.4.5 Contenido de no volátiles

El contenido de materiales no volátiles es mayor para las resinas RA1, RA3, RB1 y RC3 en comparación con las resinas RA2, RB2 y RC1. El contenido de no volátiles tiende a aumentar cuando se aumenta la cantidad de aceite vegetal utilizado en la formulación (Ekpa and Isaac 2013)

Al mismo tiempo, el alto contenido de materiales no volátiles representa una gran ventaja debido a la reducción de las emisiones de compuestos orgánicos volátiles (COVs), los cuales son regulados en este tipo de aplicaciones. Por lo tanto, las resinas obtenidas son de alto contenido de materiales no volátiles y se garantiza así, que siguen la tendencia medioambiental y cumpla con la norma NTC 1651 que establece un mínimo de 42,9 de porcentaje de sólidos. En

la gráfica 6 se muestra el contenido de no volátiles en las resinas preparadas (1651 1997).



**Gráfica 6. Contenido de no volátiles para cada resina**

Fuente: El autor

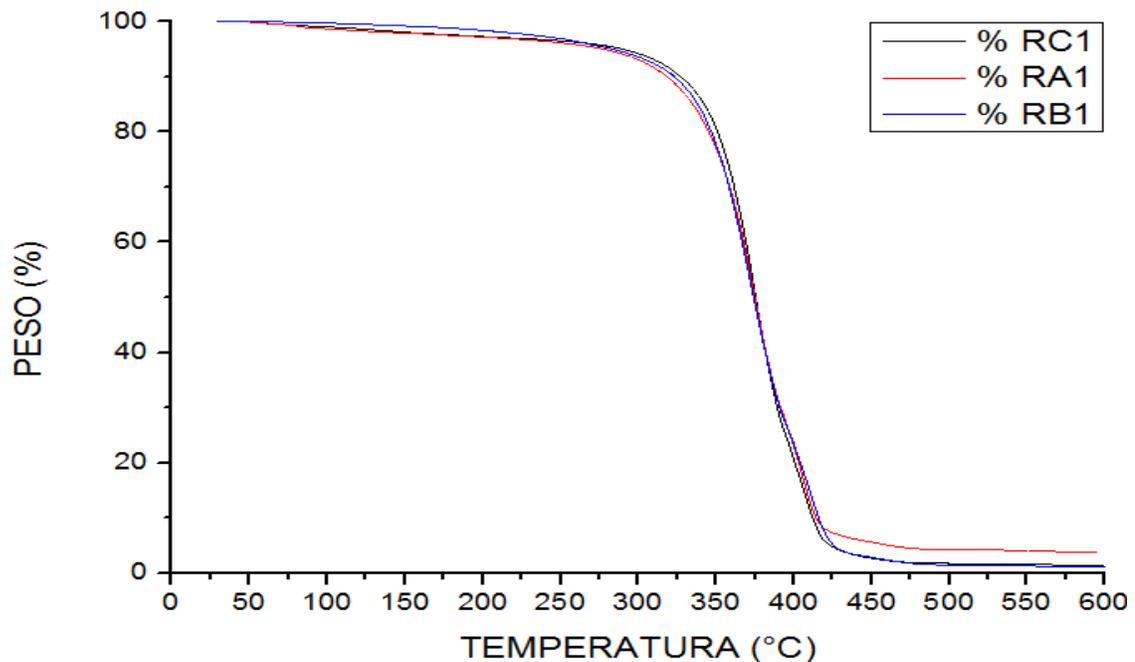
#### 6.4.6 Análisis Termogravimétrico (TG)

Se llevaron a cabo los análisis TG para cada una de las resinas. A continuación, se presentan las gráficas de la variación de la estabilidad térmica; representados en dos grupos de tres, según la relación, aceite-polioles o poliol-aceites.

Las gráficas 7, 8, y 9, muestran la variación entre los diferentes tipos de aceite según las formulaciones por cada poliol, se observa que para cada poliol utilizado existe una relación muy estrecha, lo cual indica que la acidez del aceite utilizado no tiene gran impacto dentro de la reacción.

En el caso de las resinas con glicerol (gráfica 7), se aprecia que la descomposición térmica de las tres resinas inicia a los 250°C. En el rango entre los 250 y 375°C, se pierde entre el 50 y 52% peso, lo cual indica el deterioro de los enlaces ésteres de cadenas ramificadas, la volatilización de ácidos grasos y glicerol unidos a la cadena principal; además de la destrucción de algunos

enlaces saturados de los grupos carboxílicos presentes. Después de los 375°C y hasta los 415°C se lleva a cabo la destrucción de enlaces de la cadena principal, y luego el rompimiento del anillo bencénico del anhídrido ftálico y la formación de cenizas, lo cual se da hasta los 475°C donde se observa un porcentaje de cenizas cerca del 1,7% peso de la muestra inicial.

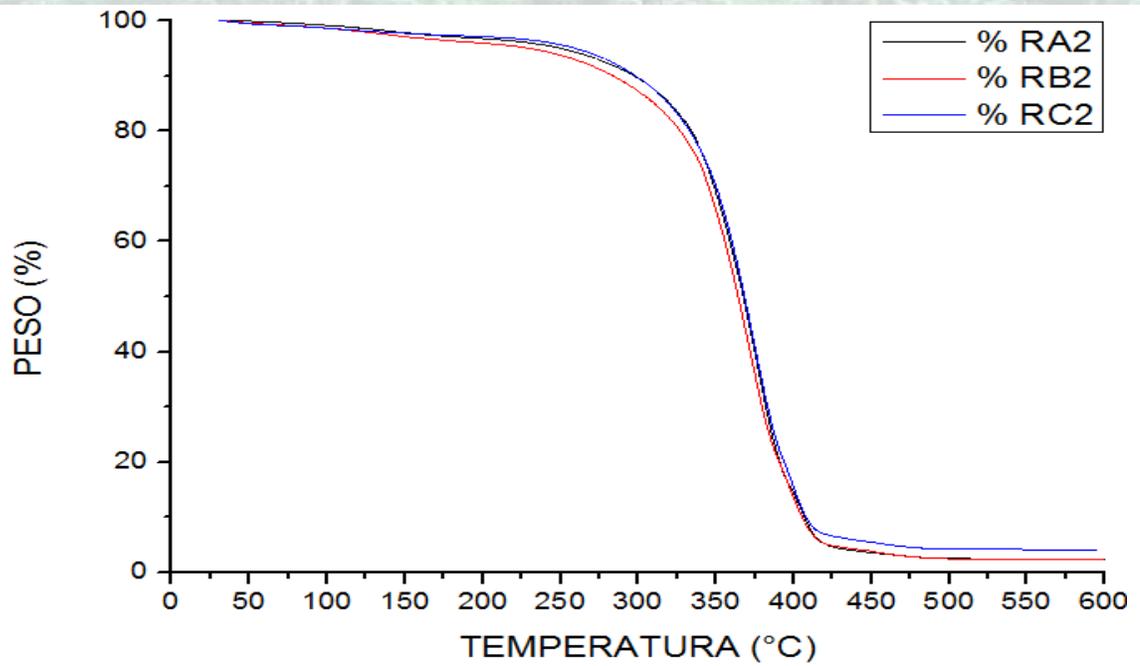


**Gráfica 7. Variación de TG por cada tipo de aceite y Glicerol**

Fuente: El autor

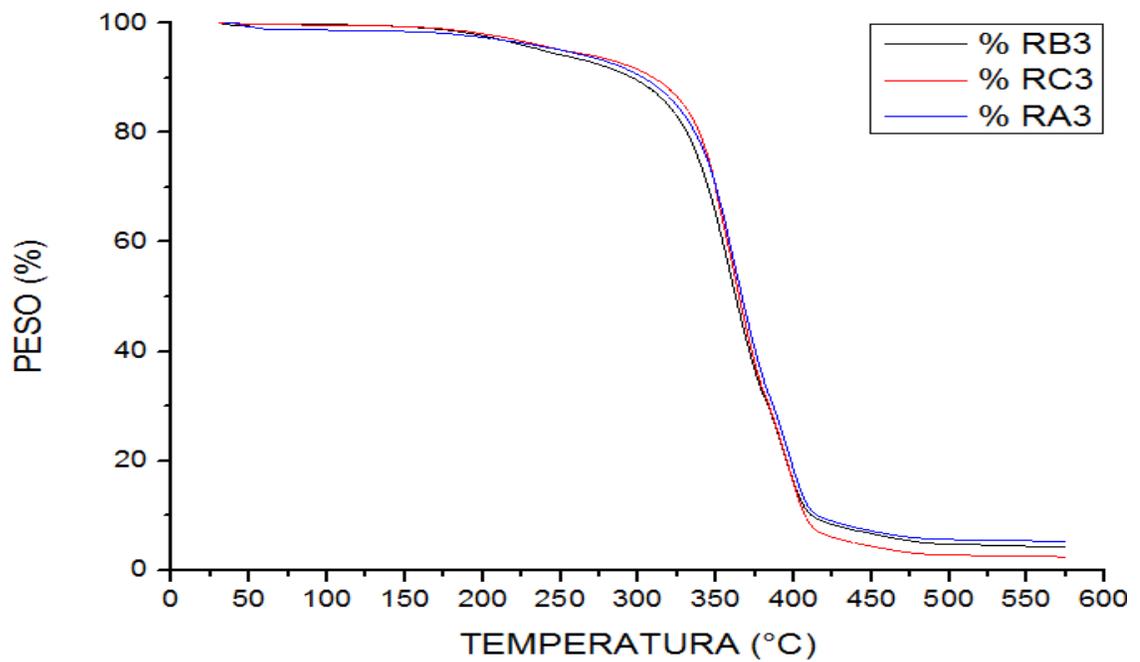
En el caso de las resinas con etilenglicol (gráfica 8), la descomposición empieza a los 118°C, con una pérdida progresiva de 2% peso hasta alcanzar los 250°C. A esta temperatura la degradación se vuelca con mayor rapidez hasta alcanzar la pérdida del 50 a 52% peso a los 374°C. La segunda parte de la degradación se da hasta los 405°C y se convierte completamente en cenizas a los 480°C, con un porcentaje aproximadamente de 2,7% peso de la muestra inicial.

Para las resinas que se prepararon con 1,2-propanodiol (gráfica 9), la descomposición inicia los 153°C con una pérdida de 3,4% peso hasta llegar a los 250°C, donde aumenta la velocidad de degradación, hasta alcanzar una pérdida del 45 a 47% peso a los 362°C, seguido de la segunda parte de la descomposición hasta los 395°C y se degrada completamente hasta convertirse en cenizas a los 490°C, con un porcentaje depositado de 5,5% peso de la muestra final.



Gráfica 8. Variación de TG por cada tipo de aceite y etilenglicol

Fuente: El autor



Gráfica 9. Variación de TG por cada tipo de aceite y propilenglicol

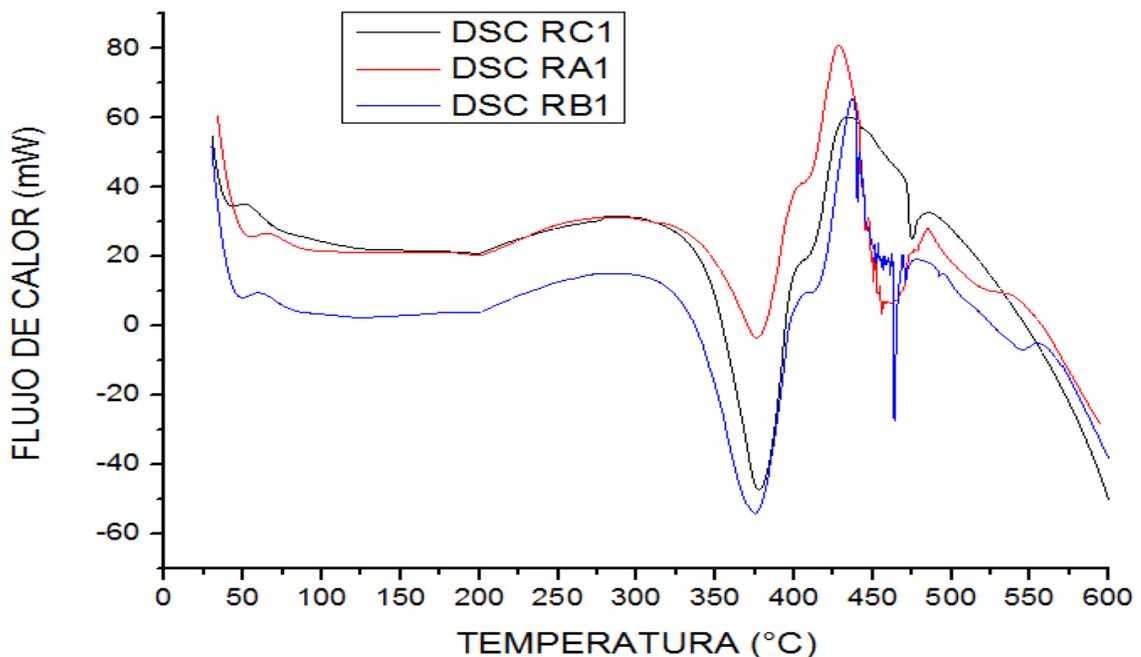
Fuente: El autor

Para todos los casos, durante los primeros 100°C se pierde cerca del 2% peso debido a la humedad, trazas de reactivos que no formaron parte del polímero principal y el contenido de materia volátil (Islam, Hosen Beg et al. 2014)

#### 6.4.7 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Se realizaron análisis DSC para todas las resinas. Los resultados son mostrados para cada tipo de aceite y polioli. Las gráficas tienen en el eje ordenado el flujo de calor en mW y con proceso exotérmico hacia arriba.

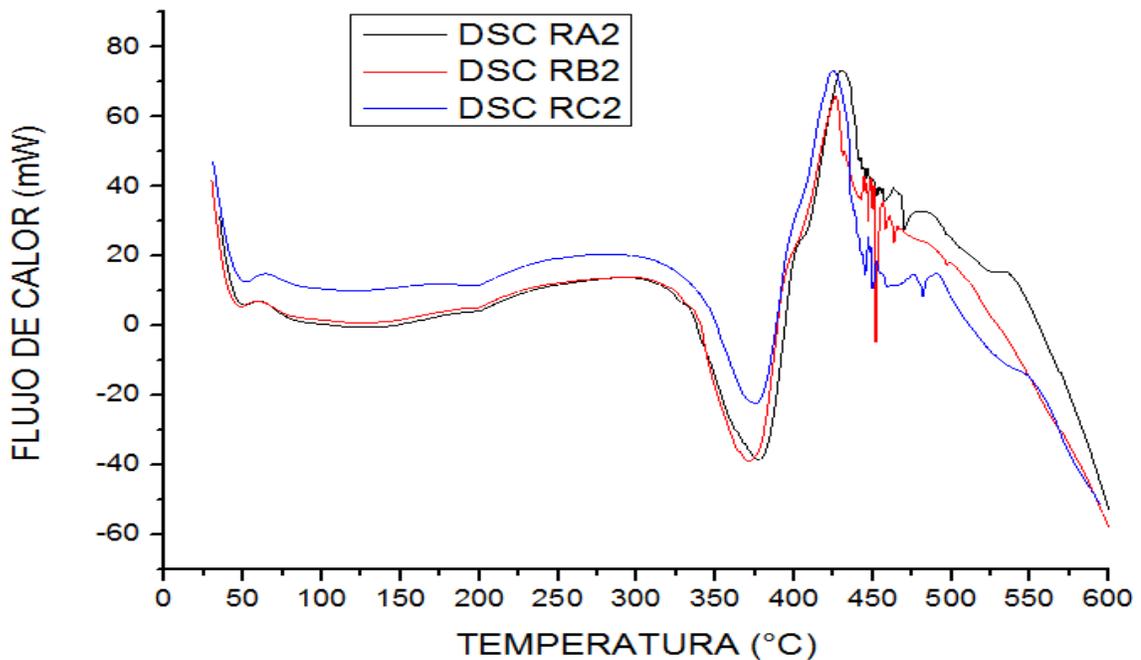
El comportamiento de las resinas representado por las gráficas 10 a 12, presenta dos zonas perfectamente marcadas, ya que es un polímero termoestable; se busca detectar tres características principales a través de la aplicación del DCS. Primero, temperatura de transición vítrea; que se presenta cuando se aumenta la temperatura de un sólido amorfo y aparecen como una alteración (o peldaño) en la línea base de la señal registrada. Esto es, debido a que la muestra experimenta un cambio en la capacidad calorífica sin que tenga lugar un cambio de fase formal; en este caso las resinas muestran un comportamiento muy parecido, registrando la temperatura de transición vitrea en el rango entre 65 y 75°C, siendo para el caso de las resinas obtenidas con etilenglicol, más estable, con un valor de 74°C.



### Gráfica 10. Curvas DSC por cada aceite y glicerol

Fuente: El autor

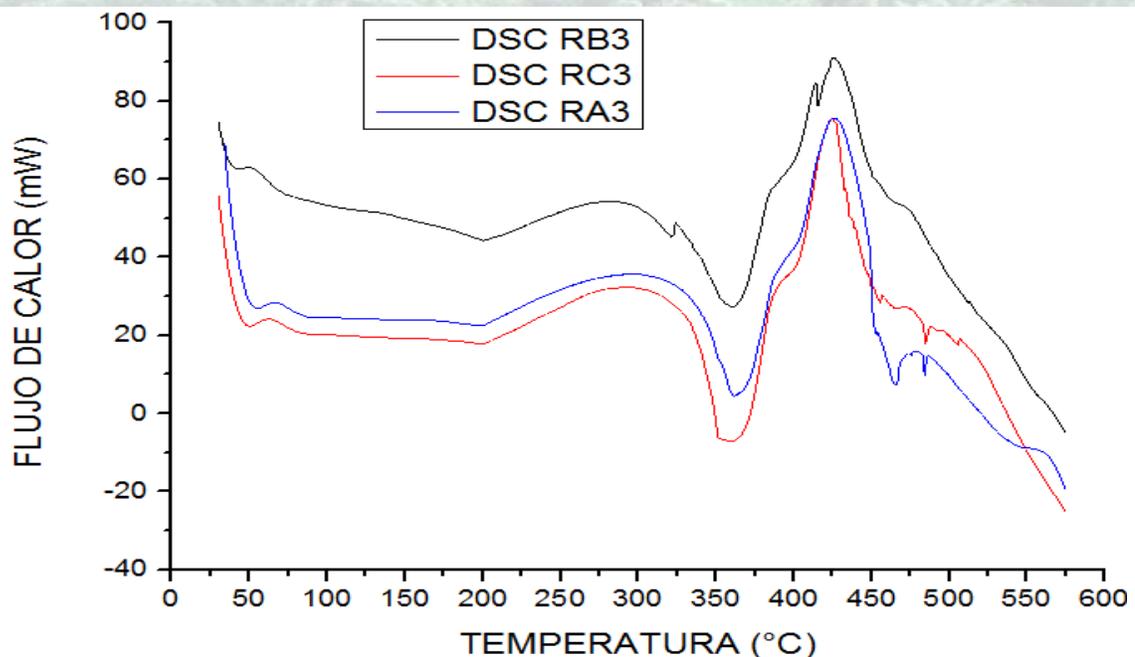
A medida que aumenta la temperatura, la viscosidad tiende a disminuir y aparece la segunda zona de la gráfica donde se alcanza su temperatura de inicio de la degradación térmica evidenciado por un pico endotérmico en la curva DSC. Las temperaturas de degradación para las resinas sintetizadas con glicerol y etilenglicol, en todos los casos, es de 375°C y para las resinas con 1,2-propanodiol de 362°C.



### Gráfica 11. Curvas DSC por cada aceite y etilenglicol

Fuente: El autor

La comparación entre resinas muestra mayor estabilidad en los valores obtenidos con el termograma DSC, para las resinas obtenidas con etilenglicol, sin tener influencia el tipo de aceite.



**Gráfica 12. Curvas DSC por cada aceite y 1,2-propanodiol**

Fuente: El autor

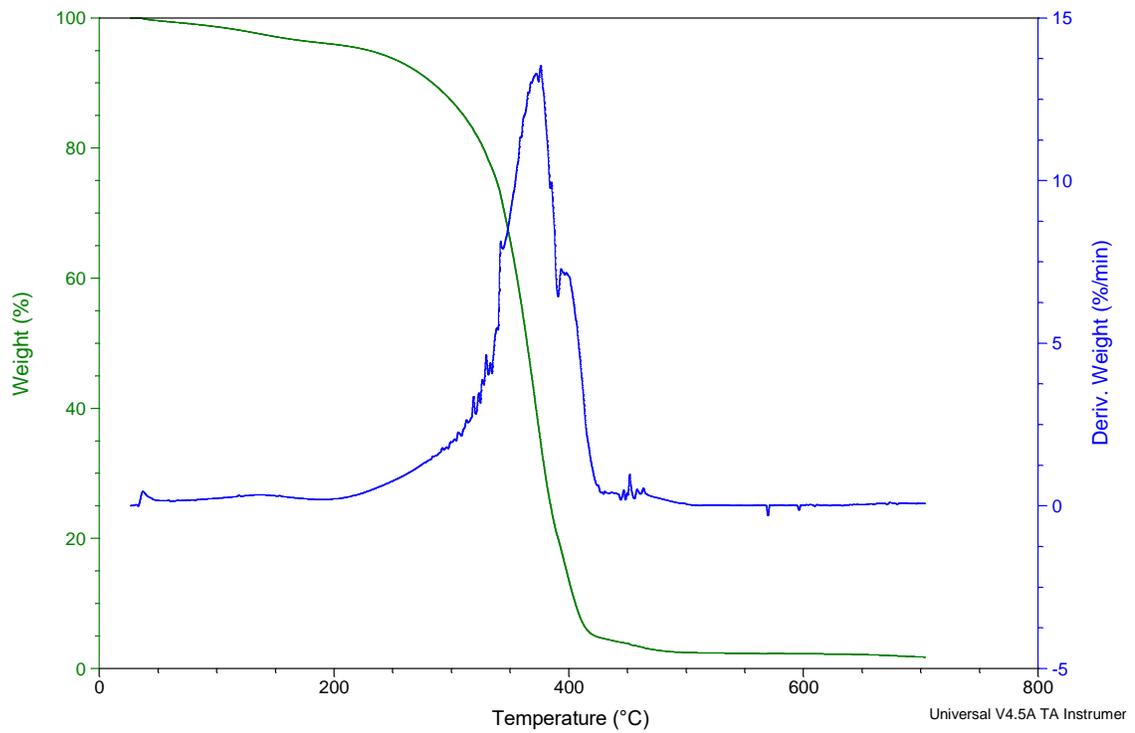
Para verificar los resultados obtenidos en la degradación se realizó la gráfica 13, con la primera derivada del porcentaje en masa en función del tiempo (DTGA) de la resina RB2, la cual presentó el menor tiempo de reacción y las mejores propiedades en la caracterización. En el Anexo M, se presentan las gráficas de la primera derivada del porcentaje en peso con respecto al tiempo de las resinas restantes.

De la gráfica 13 se pueden observar dos picos bien definidos en la primera derivada, los cuales en la señal de la pérdida de peso no se pueden diferenciar claramente. Los picos presentados en este caso son debido a la descomposición secuencial en el primer pico de la cadena alifática del monoglicérido y en el segundo pico la descomposición de la estructura aromática de la resina (Panda 2010, Islam, Hosen Beg et al. 2014).

Sample: Resina 3  
Size: 23.0140 mg  
Method: Ramp

DSC-TGA

File: D:\...TGA\26-11-2015\Resina 3.001  
Operator: Fernando Pinzón  
Run Date: 30-Oct-2015 17:40  
Instrument: SDT Q600 V7.0 Build 84



Gráfica 13. TGA y DTGA Resina RB2.

Fuente: El autor

#### 6.4.8 Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier

Los datos espectrales de FT-IR (gráficas 14 y 16) de las resinas indican la presencia de vínculos importantes; grupo éster, dobles enlaces olefínicos y otros picos característicos.

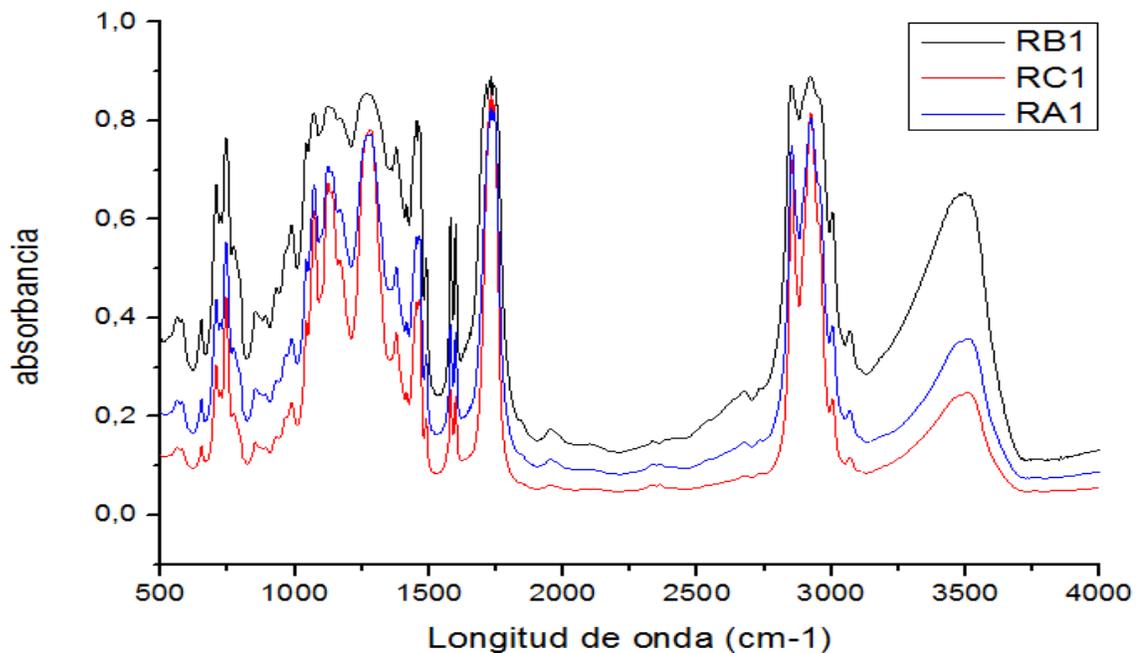
Una banda ancha en  $3550-3200\text{ cm}^{-1}$  indica la presencia de grupos OH, el grupo OH secundario de las moléculas en la cadena carbonada, pueden presentar mayor impedimento estérico, que se traduce en menos reactividad frente al ácido polibásico, esto ve reflejado en una intensidad de la banda de los hidroxilos. De la misma forma los hidroxilos secundarios de los monoglicéridos y diglicéridos pueden tener el mismo comportamiento (Cardeño, Rios et al. 2013).

En el pico alrededor de  $2850\text{ cm}^{-1}$  se presenta una fuerte absorción producto de la vibración asimétrica y simétrica del grupo ( $-\text{CH}_2$ ) y al tipo de cadena larga



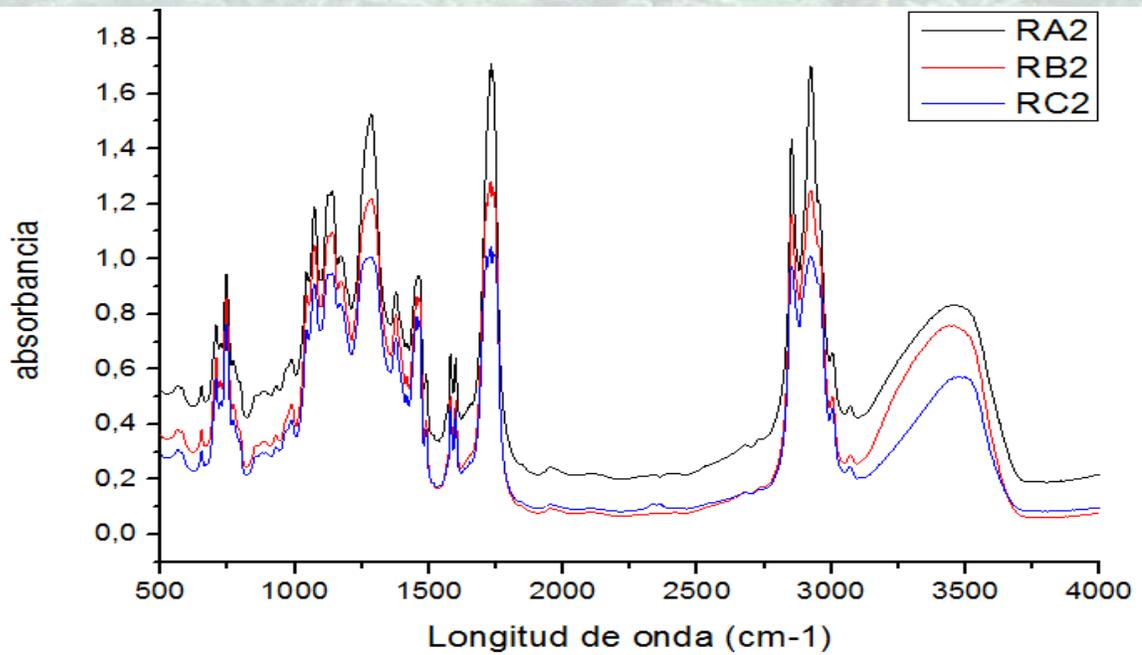
cristalina de los grupos alquilo presentes en la estructura polimérica, mientras que en el rango de  $2910\text{ cm}^{-1}$ , se anticipa la vibración extendida por el grupo (-CH) debido al grupo alquilo de cadena larga (Patel, Varughese et al. 2008).

Para todos los tipos de resinas, los picos en alrededor de  $1730\text{-}1720\text{ cm}^{-1}$  representan la vibración de estiramiento del grupo carbonilo (C = O), la cual se debe al grupo éster de tipo ftalato presente en la cadena polimérica; esto se debe a la polimerización de los monoglicéridos de ácidos grasos (Islam, Hosen Beg et al. 2014).



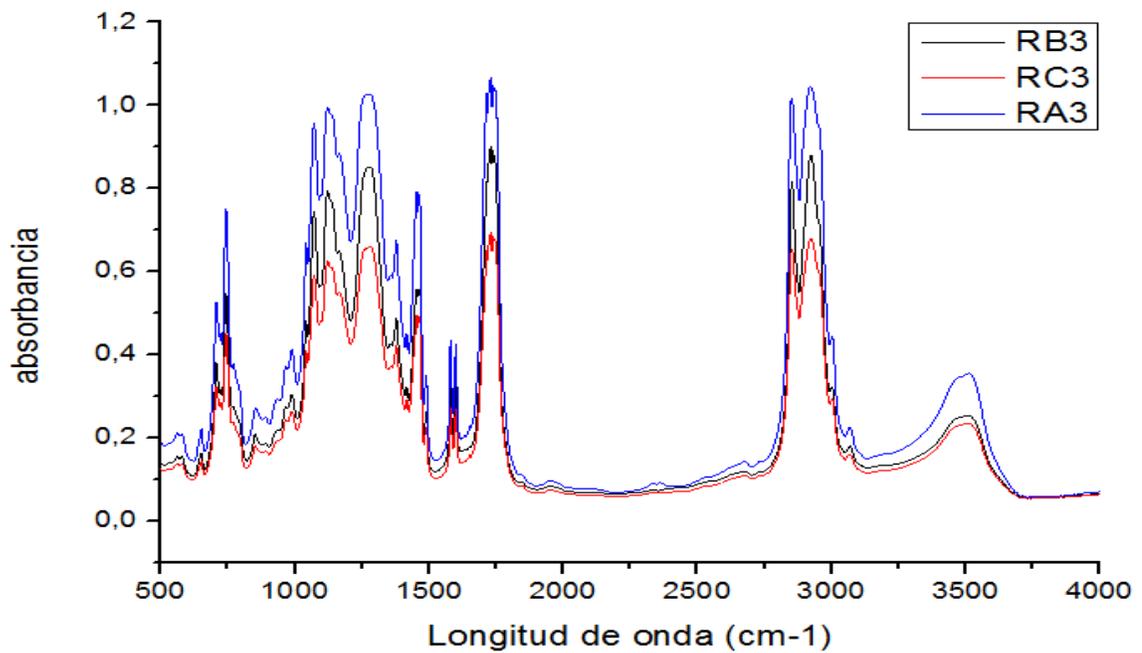
Gráfica 14. Curvas FT-IR por cada aceite y glicerol

Fuente: El autor



Gráfica 15. Curvas FT-IR por cada aceite y etilenglicol.

Fuente: El autor



Gráfica 16. Análisis FT-IR por cada aceite y 1,2-propanodiol

Fuente: El autor

La detección de picos entre las bandas de  $1610\text{ cm}^{-1}$  y  $1560\text{ cm}^{-1}$ , indican la presencia de aromáticos C=C y las vibraciones de estiramiento C-O-C puede ser representada por los picos en alrededor de  $1,120$  y  $1350\text{ cm}^{-1}$  que representan compuestos alifáticos y aromáticos. El pico de absorbancia a alrededor de  $730\text{ cm}^{-1}$  se debe a -CH aromático en vibración de flexión (Issam and Cheun 2009, Islam, Hosen Beg et al. 2014).

Las gráficas anteriores muestran la presencia de los grupos característicos de las resinas alquídicas y confirman la reacción de poliesterificación entre los monoglicéridos de ácidos grasos y los diferentes polioles.

Como puede observarse en los resultados de las reacciones del aceite de palma con diferentes polioles en la segunda etapa del proyecto, tales como el índice de acidez, tiempo de reacción y conversión se pudo evidenciar que las mejores resinas fueron obtenidas usando etilenglicol como poliol en la reacción de poliesterificación. Por lo tanto, se propuso la identificación de los parámetros cinéticos para esa formulación específica.

## **6.5 DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS CINÉTICOS**

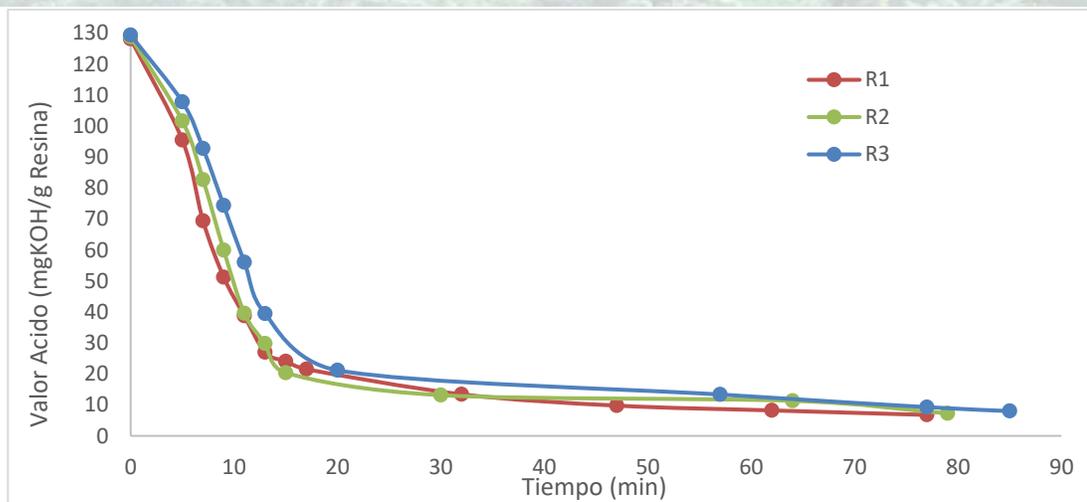
### **6.5.1 Toma de muestras**

Se llevaron a cabo tres reacciones usando como poliol etilenglicol y de cada una de estas se tomaron dos muestras, una para registrar el valor ácido en función del tiempo, para el control del avance de la reacción y la segunda, para la cuantificación del contenido de los reactivos en la determinación de los parámetros cinéticos.

Con las primeras muestras del medio de la reacción de poliesterificación, se elaboró la gráfica 17 para verificar la tendencia del cambio del índice de acidez

Con los resultados de la gráfica se puede observar que en los primeros 15 minutos de reacción el valor ácido disminuye drásticamente, como consecuencia de esto, se puede inferir que la velocidad de reacción en este intervalo de tiempo es de suma importancia para la determinación de los parámetros cinéticos.





**Gráfica 17. Variación del valor ácido de la reacción de poliesterificación**

Fuente: El autor

En la tabla 23 se muestran los valores de las concentraciones calculadas a partir de los resultados obtenidos en porcentaje en masa. Usando estos datos se realizó el análisis comparativo con el fin de verificar el orden de la reacción respecto al anhídrido ftálico.

**Tabla 23. Moles calculadas de los diferentes reactivos a partir de las muestras tomadas en función del tiempo de reacción.**

Tiempo (min)	Anhídrido	AC. Grasos	Etilenglicol	Glicerol
0	1,8284	0,5172	1,3583	0,0732
5	1,3760	0,4941	0,9817	0,0258
10	0,6557	0,4746	0,6765	0,0173
15	0,3184	0,4687	0,4694	0,0053
80	0,0130	0,4440	0,1801	9,0117E-05

Fuente: El autor

### 6.5.2 Determinación del avance de la reacción

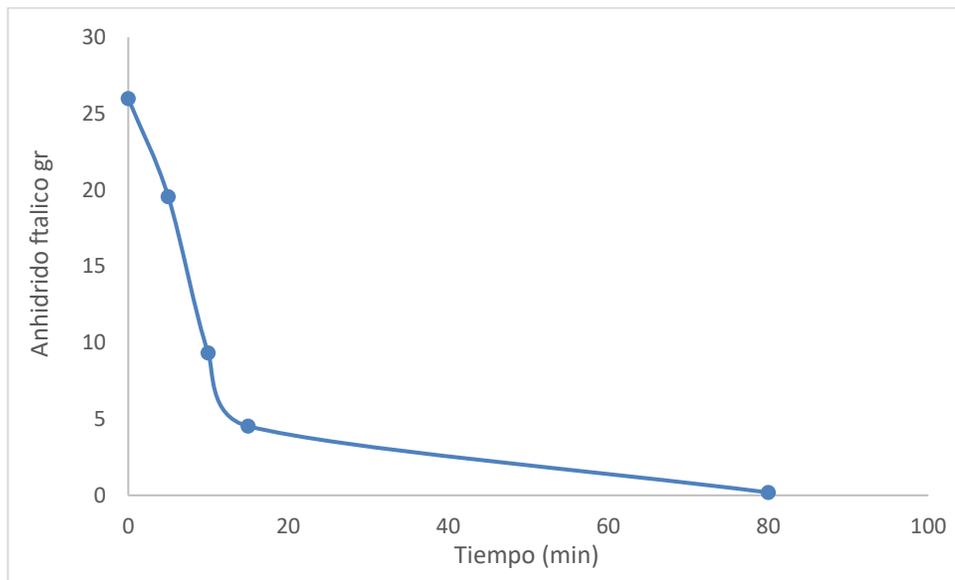
El rápido avance de la reacción durante los primeros 15 minutos puede ser explicado en términos de las reactividades de los hidroxilos primarios y

secundarios de monoglicérido con anhídrido ftálico. Por ejemplo, se ha sugerido que a 160 °C aproximadamente, el anhídrido ftálico rompe sus enlaces monoéster y por encima de los 180 °C empieza a reaccionar con los alcoholes polibásicos (Panda 2010).

En relación con este último, puede tomarse como un agente iniciador al anhídrido ftálico, el cual genera ácido ortoftálico que posee los enlaces disponibles para iniciar la polimerización. Al ser el anhídrido el único aportador de grupos carboxilo en la reacción, la fácil determinación del valor ácido en cualquier punto de la reacción lo hace un parámetro importante en el seguimiento de la reacción.

### 6.5.3 Determinación de compuestos en la reacción

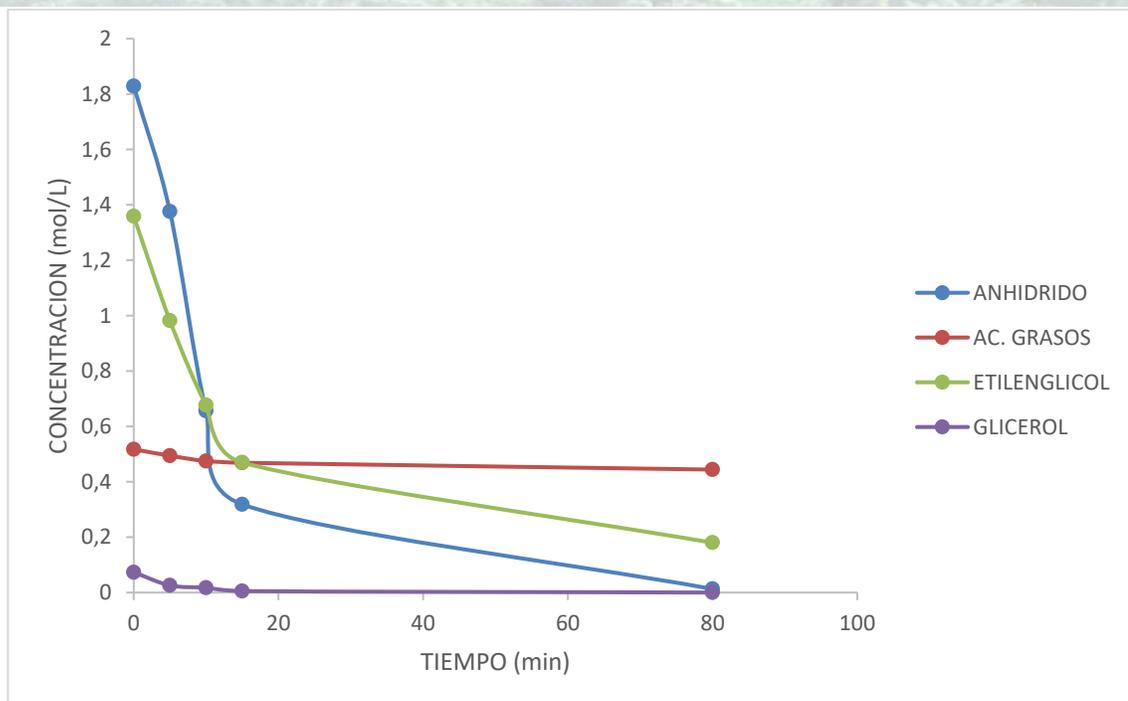
Con el uso de la norma ASTM D 563-88, se cuantifico el anhídrido presente en tiempos n durante la reacción, dando así los primeros datos del consumo de los reactivos en la poliesterificación. Estos datos son fácilmente asociados a órdenes de reacción y velocidades de reacción y se muestran en la gráfica 18.



**Gráfica 18. Cuantificación de Anhídrido ftálico durante la reacción**

**Fuente:** El autor

Los demás valores tomados se pueden ver representados en la gráfica 19.



**Gráfica 19. Resultados del análisis de las muestras**

Fuente: El autor

Los resultados de los ácidos grasos se obtuvieron siguiendo la norma ASTM D 1398-93 y se muestran en la tabla 24. La variación de la concentración en la reacción de poliesterificación es mínima, debido a que el ácido graso reacciona durante alcoholisis para la formación de los monoglicéridos de ácidos grasos. Teniendo en cuenta la poca diferencia en los valores de ácidos grasos, estos valores no se toman en cuenta en el modelo matemático, solo son la base para el cálculo estequiométrico de los monoglicéridos formados en la etapa de alcoholisis.

Con el procedimiento descrito en la norma D1615, se obtiene el contenido de etilenglicol en las diferentes muestras tomadas. A partir de estos datos se verifica el mecanismo de reacción mostrado en la metodología, donde la reacción de poliesterificación ocurre en 3 pasos principales, la activación de los reactivos por catálisis térmica, la formación de los monómeros A y B, con su respectiva esterificación para formar el monómero principal en los primeros 20 minutos de reacción y la poliesterificación del monómero principal para la formación de la cadena polimérica de la resina alquídica.

Adicional a la determinación del etilenglicol, la norma D1615 permite obtener los valores del glicerol en función del tiempo de reacción en la etapa de poliesterificación, los resultados fueron muy similares a la concentración de

ácidos grasos, donde se muestran casi constantes en la etapa de poliesterificación, por esta razón, estos datos tampoco son tomados como relevantes en el modelamiento.

#### **6.5.4 Modelamiento**

El modelamiento se llevó a cabo siguiendo los pasos del “Kinetic Monte Carlo Method”. Teniendo en cuenta que las constantes de velocidad dependen del tiempo, se debió utilizar el método de la primera reacción (Zhang and Jansen 2010).

Adaptando el método al caso de estudio, primero se hace una lista de todas las reacciones estableciendo cuál reacción se produce en primer lugar, luego se determinó la dinámica general de la reacción renovando la posición de todas las partículas que no reaccionan, y por último se actualizan los valores para cada paso de la reacción.

##### **6.5.4.1 Reacciones**

El proceso de poliesterificación se caracteriza por tener una doble esterificación de Fisher donde se forman los monómeros básicos, acompañada por una última esterificación la cual origina el monómero principal (Vinnik, Kefell et al. 1969, Zetterlund, Weaver et al. 2002, Zhang and Jansen 2010).

Dadas las condiciones de operación, el anhídrido ftálico pasa a su forma activa por catálisis térmica como ácido ortoftálico a los 180°C, siendo este el iniciador de la reacción; una vez alcanzada y superada esta temperatura, el iniciador reacciona con el etilenglicol y los monoglicéridos de ácido graso dando paso a los monómeros A y B, los cuales finalmente producen la resina alquídica.

##### **6.5.4.2 Determinación de las velocidades de reacción**

Basado en los resultados obtenidos de las concentraciones de anhídrido ftálico, etilenglicol, ácidos grasos y glicerol se realizó el balance de masa de las reacciones de poliesterificación y alcoholisis para determinar los moles iniciales reaccionantes de monoglicéridos y los producidos de monómero A y B. Los valores calculados se presentan en la tabla 24.

**Tabla 24. Balance de masa la reacción de Alcoholisis**

<b>Reactivo</b>	<b>Moles iniciales</b>	<b>Moles</b>	<b>Moles</b>
-----------------	------------------------	--------------	--------------



		<b>reaccionantes</b>	<b>finales</b>
<b>Aceite</b>	0,1952	0,1540	0,0412
<b>Glicerol</b>	0,1695	0,1540	0,0155
<b>Monoglicéridos</b>	0,0000	0,0000	0,1540
<b>Agua</b>	0,0000	0,0000	0,1540

**Fuente:** El autor

En la reacción de alcoholisis se produjeron 0,15 moles de monoglicéridos, lo cual se traduce en 27,3 g de monoglicéridos como materia prima que ingresa a la etapa de poliesterificación.

Una vez obtenida la cantidad de monoglicéridos que entran a la segunda reacción se puede determinar las cantidades producidas del monómero A y B. Dichos valores fueron 0,1131 y 0,0612 moles respectivamente. De esto se puede observar que la cantidad de monómero A es mayor que la de monómero B, debido al impedimento estérico ocasionado por el tamaño molecular del monoglicérido, que disminuye la probabilidad de choques efectivos entre el ácido ortoftálico y el monoglicérido. Contrariamente a este fenómeno el etilenglicol, al ser una molécula de tamaño muy pequeño comparada con el monoglicérido, esta reacciona fácilmente con el ácido ortoftálico. En la tabla 25 se observan los valores obtenidos de estos monómeros.

**Tabla 25. Balance de masa para la determinación de las cantidades de monómero A y monómero B**

<b>Anhídrido</b>	<b>Etilenglicol</b>	<b>Monoglicérido</b>	<b>Monómero A</b>	<b>Monómero B</b>
0,1755	0,1304	0,1540	0,0000	0,0000
0,1321	0,0942	0,1467	0,0362	0,0073
0,0630	0,0649	0,1069	0,0655	0,0471
0,0306	0,0451	0,0944	0,0853	0,0596
0,0012	0,0173	0,0928	0,1131	0,0612

**Fuente:** El autor

Usando los valores de la tabla 20, se puede determinar la cantidad de anhídrido ftálico que reacciona por cada reacción monomérica, con el fin de establecer la tendencia de consumo del mismo y generar las velocidades de reacción de este compuesto.



El análisis para la determinación de las constantes de velocidad de reacción, fue un análisis comparativo entre las desviaciones estándar para diferentes órdenes de reacción obtenidos por aplicación de la ecuación 3, donde se escogió el orden con menor desviación estándar presentado, teniendo en cuenta que entre menor sea este parámetro, mejor será la predicción del comportamiento reactivo.

Los valores obtenidos se pueden observar en la tabla 26

**Tabla 26. Análisis comparativo entre las constantes de velocidad de reacción presentadas para el respectivo orden de reacción**

Constantes de velocidades de reacción con órdenes supuestos			
ANH - ET	ANH - M	ET	M
0,02838	0,00473	0,05805	0,00707
0,03252	0,02007	0,07305	0,02990
0,03450	0,01876	0,08740	0,02797
0,01239	0,00366	0,04935	0,00545

Fuente: El autor

Las constantes de velocidad (k) obtenidas a partir del anhídrido que reacciona tanto con el etilenglicol (ANH-ET) y el monoglicérido (ANH-M), son las de menor desviación estándar y se presentaron a partir de la suposición de un orden de reacción dos, concordando con los estudios realizados por Beigzadeh. Los órdenes de reacción que mejor ajustaron las constantes de velocidad para el etilenglicol (ET) y el monoglicérido (M), fueron respectivamente de 1.8 y 1.7 (Beigzadeh, Sajjadi et al. 1995).

En la tabla 27, se puede observar que la constante de velocidad del anhídrido y el etilenglicol es mucho mayor a la constante presentada por la reacción con el monoglicérido, esto verifica el impedimento estérico ocasionado por el tamaño de la molécula de este último.

**Tabla 27. Constantes de velocidad para cada reactivo involucrado en el proceso**

Sustancia	ANH - ET	ET	ANH - M	M
k	0,034500959	0,092956774	0,018755428	0,026258366



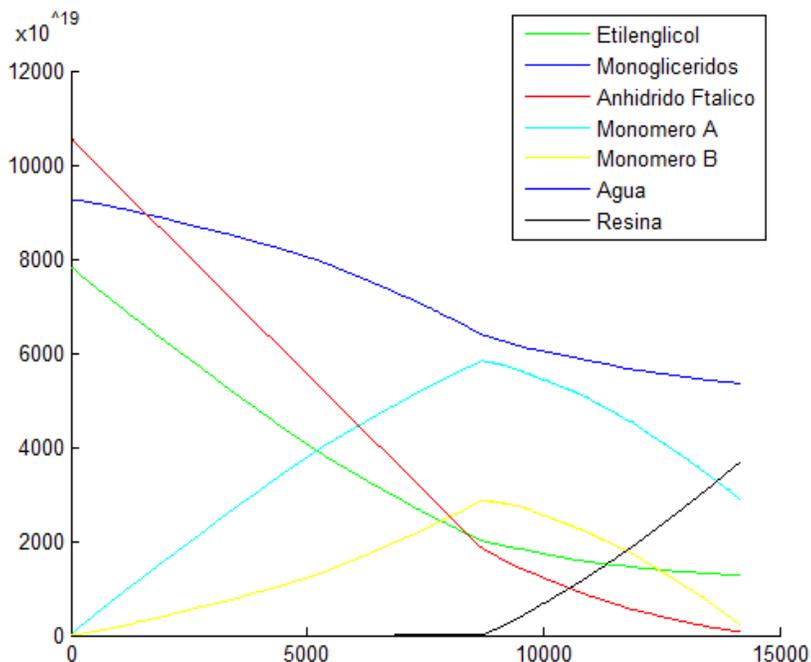
<b>Desv estándar</b>	0,010035637	0,016523804	0,008815249	0,012267081
<b>K neta</b>	0,06372887		0,022506897	

Fuente: El autor

### 6.5.4.3 Programación en Matlab®

El modelo estocástico del método cinético de Monte Carlo desarrollado para este trabajo, mostro además de ser una herramienta poderosa, tener una fácil programación y una buena predictibilidad de los datos.

La grafica 20 muestra el número de moléculas de todos los compuestos involucrados en la reacción contra el número de pasos suministrados al programa.



**Gráfica 20. Numero de moléculas de reactivos y productos vs número de pasos**

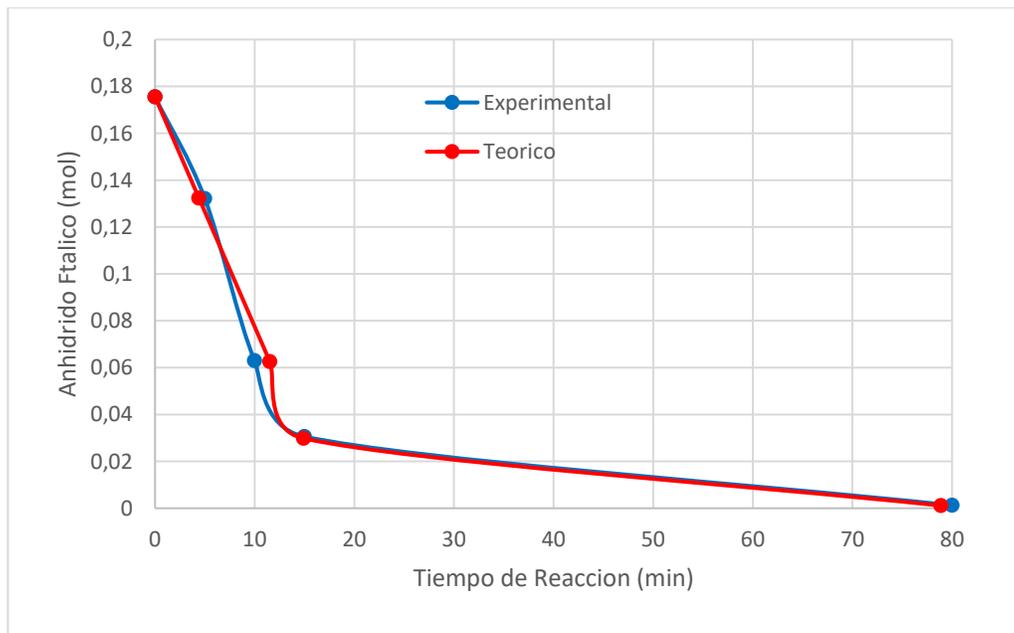
Fuente: El autor

La grafica muestra cómo se va generando los monómeros A y B a medida que disminuye el anhídrido y el poliol dentro del reactor. Cuando el número de moléculas de monómeros ha llegado a su punto más alto comienza la formación de la resina. Adicional se observa la tendencia en la disminución de

la velocidad de reacción después de un determinado tiempo, esta reducción se origina por la disminución de choques efectivos debido al aumento de moléculas de resina, lo cual genera impedimento al disminuir la probabilidad de reacción.

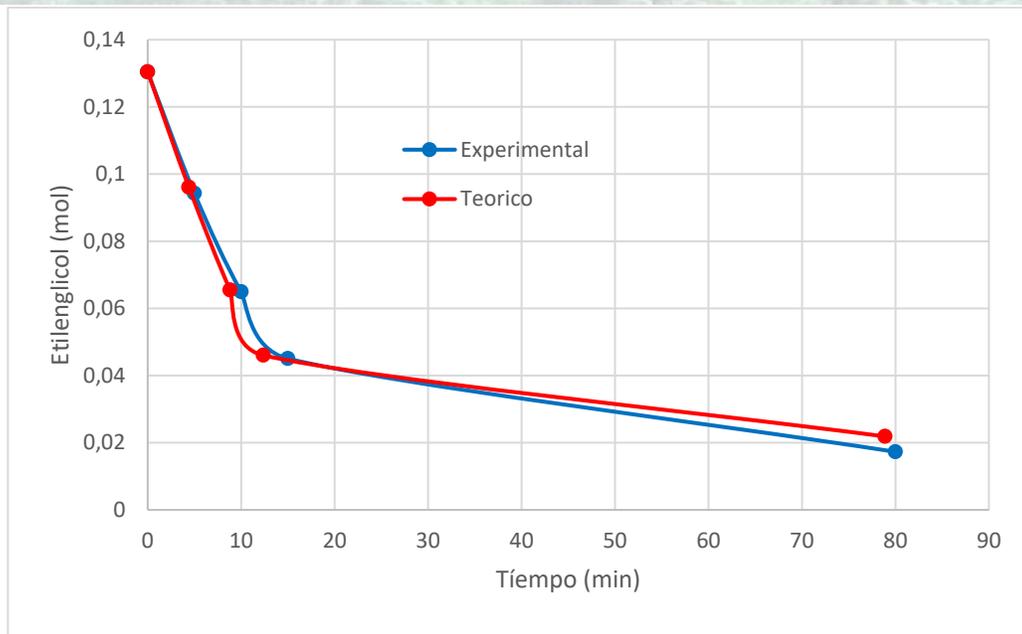
Dicho punto de inflexión, posee un número de moléculas de anhídrido ftálico de  $1,794 \times 10^{22}$ , que comparado al de los resultados experimentales de  $1,84 \times 10^{22}$ , presenta una desviación del 2,5%. Los valores de la gráfica 18 se pueden traducir en función del tiempo de reacción y hacer una comparación entre el avance de la reacción entre el número de moles experimentales y teóricos de los reactivos con respecto al tiempo.

En las gráficas 21 a 23 se pueden observar las moles de anhídrido ftálico, etilenglicol y monoglicéridos en función del tiempo, tanto para los datos experimentales como para los datos ajustados por el modelo.



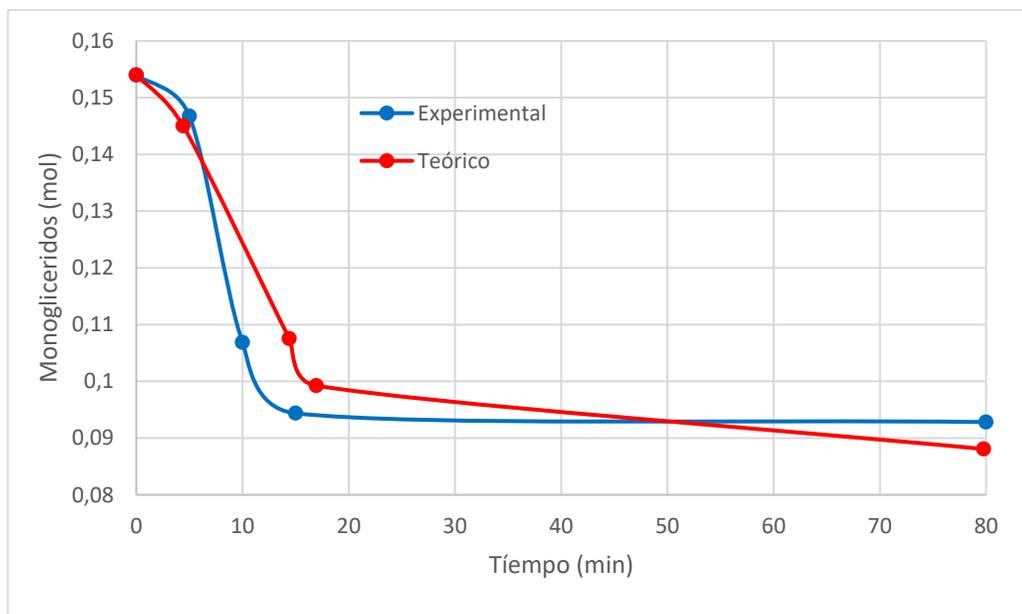
**Gráfica 21. Moles de Anhídrido Ftálico experimentales y teóricos en función del tiempo de reacción**

Fuente: El autor



Gráfica 22. Moles de Etilenglicol experimentales y teóricos en función del tiempo de reacción

Fuente: El autor



Gráfica 23. Moles de Monoglicéridos experimentales y teóricos en función del tiempo de reacción

Fuente: El autor

Los resultados del modelamiento de la reacción, predice satisfactoriamente el proceso de policondensación de la resina alquídica a base de monoglicéridos de aceite de palma y glicerol, etilenglicol y anhídrido ftálico. Las variaciones encontradas en el modelo son bajas y están dentro del margen tolerable para un desarrollo experimental que involucra diversas técnicas de análisis y medición de datos.

Al comparar los datos, se refleja el decrecimiento y la fuerte tendencia en ambos casos (experimental y teórico) en la disminución de la velocidad de reacción superando los 15 minutos de reacción, lo que verifica la suposición inicial que el punto crítico de la cinética de la reacción se presenta en los primeros 20 minutos.

## **6.6 PROPUESTA DE UN MÉTODO DE SÍNTESIS DE RESINAS ALQUÍDICAS.**

Terminado el análisis de los resultados experimentales obtenidos, se propone un método de obtención de resinas alquídicas a base de aceite de palma, que permita el aprovechamiento y generación de valor agregado de aceites de palma con valores ácidos por encima de 4.

El procedimiento debe comenzar con el acondicionamiento del aceite mediante la neutralización y posterior deshidratación. Las condiciones de reacción de alcoholisis son mostradas en la tabla 28.

**Tabla 28. Condiciones de operación propuesta de la reacción de alcoholisis**

<b>Variable</b>	<b>Valor</b>
Aceite de Palma	76,6% Peso
Glicerol	23,1%
Temperatura de carga	140 °C
Contenido de catalizador	0,3 % peso
Temperatura de reacción	230 °C
Tiempo de residencia	90 min
Agitación	Constante 420 rpm

Presión	Atmosférica 0,765 atm
Reflujo	Total

**Fuente:** El autor

En la reacción de policondensación se propone las siguientes condiciones de operación.

**Tabla 29. Condiciones de operación propuesta de la reacción de policondensación**

Variable	Valor
Monoglicéridos	67,45
Etilenglicol	7,05
Anhídrido ftálico	25,5
Temperatura de carga	140 °C
Temperatura de reacción	230 °C
Tiempo de residencia	120 min
Agitación	Constante 420 rpm
Presión	Atmosférica 0,765 atm
Extracción de agua	Solvente (xileno)
Xileno	10 ml
Recirculación de solvente	Manual cada 10 min

**Fuente:** El autor

El tiempo de reacción propuesto se basa en las pruebas de valor ácido, que permitan alcanzar el grado de polimerización y las mejores características finales de la resina.

El equipo necesario para la reacción, requiere alcanzar temperaturas de hasta 230 °C y por lo tanto se recomienda el uso de una resistencia eléctrica con un motor para la agitación continua de la mezcla reaccionante.



## CONCLUSIONES

- Se evaluó el comportamiento del aceite de palma crudo y tratado, encontrándose que el aceite tratado mejora las características necesarias para la síntesis de resinas alquídicas. El bajo índice de yodo del aceite de palma, indica que las resinas obtenidas son de naturaleza no secante y por tanto se hace necesario el uso de un catalizador para el proceso de curado y cristalización
- Se obtuvo una resina alquídica con alto contenido de aceite de palma, encontrándose que la adición de un poliol junto al glicerol en la etapa de poliesterificación, aumenta la velocidad de reacción y determina la linealidad de la cadena de polímero formado, en este caso, la mejor resina obtenida es la formulación con etilenglicol por la presencia hidroxilos primarios, esto se ve reflejado en la disminución del tiempo de reacción, la linealidad del polímero, viscosidad, estabilidad térmica.
- Se diseñó un equipo acorde a las necesidades de la reacción de alcoholisis y policondensación, lo cual permitió establecer las variables de proceso en la síntesis de resinas alquídicas.
- Se evaluó mediante metodologías estandarizadas, las propiedades fisicoquímicas de las resinas obtenidas como acidez, viscosidad, densidad, contenido de volátiles y propiedades térmicas. El análisis termogravimétrico muestra que las resinas poseen gran estabilidad térmica. El comportamiento de las curvas indica la síntesis de una molécula compleja, de alta pureza, las formulaciones con glicerol, son las más estables térmicamente; pero la comparación con las demás formulaciones, muestra una relación estrecha en las temperaturas de degradación térmica, indicando que la modificación con los polioles no afecta en gran medida la estabilidad del polímero.
- Se establecieron los parámetros cinéticos de la reacción de policondensación mediante modelamiento matemático de Monte Carlo. El modelo cinético de Monte Carlo utilizado en este trabajo, presentó un buen comportamiento en la predicción de datos y correlaciones muy cercanas a los valores experimentales tal como se muestra en la tabla 27.
- Se propuso un método de síntesis de resinas alquídicas a partir de aceite de palma, que sirve como una alternativa técnica y ambientalmente sostenible en la industria palmicultora de la región y el país. Asimismo, el proceso empleado permite abrir una amplia gama de estudios posteriores que permitan optimizar las variables de proceso encontradas, con el fin de aumentar los rendimientos y disminuyendo los costos de producción para hacer viable económicamente el proyecto en zonas palmicultoras.



## RECOMENDACIONES

- Se recomienda el estudio de compuestos químicos que puedan ser usados como catalizadores en el proceso de secado de la resina alquídica, que permitan mejorar las características finales de la resina obtenida y aumentar las posibles aplicaciones finales de uso.
- Se recomienda realizar mezclas de aceites con un alto índice de yodo que facilite la producción de resinas secantes y evaluar las posibles aplicaciones en la producción de nuevos materiales
- Se recomienda mirar rigurosamente las concentraciones de anhídrido ftálico que se ingresan en la reacción de poliesterificación, ya que al ser este el reactivo de mayor importancia que tiene el rol de iniciador y de reactivo limite, la falta de ese ácido polibásico ocasionaría el exceso de uno de los monómeros que conforman el monómero principal, debido a esto no se alcanzaría el nivel de producción de resina deseado.
- Para estudios cinéticos futuros, se recomienda el estudio de los parámetros cinéticos con la adición de uno de los reactivos en exceso controlando la concentración del otro, y viceversa, esto, para tener mayor control en el tiempo de reacción de cada componente y en la determinación de los parámetros cinéticos individuales.
- Con el fin de obtener la mejor conversión de monoglicéridos, se recomienda realizar la adición de anhídrido ftálico primero en la reacción, dando espacio para que esté compuesto reaccione completamente para luego iniciar la adición del etilenglicol para la formación del monómero B y terminar con la producción de la resina alquídica.



## BIBLIOGRAFÍA

- 1651, N. (1997). PINTURAS. IMPRIMANTES. ANTICORROSIVOS CON VEHICULO ALQUIDICO. ICONTEC, ICONTEC. **NTC 1651**: 7.
- A.M. Issam, C. Y. C. (2009). "A Study of the Effect of Palm Oil on the Properties of a New Alkyd Resin." Malaysian Polymer Journal **4**(1): 42-49.
- Acevedo, J. C., J. A. Hernandez, C. F. Valdes and S. K. Khanal (2015). "Analysis of operating costs for producing biodiesel from palm oil at pilot-scale in Colombia." Bioresour Technol **188**: 117-123.
- Aghaie, H., A. R. Ilkhani and S. M. Sadat Choobeh (2012). "Utilization Soya Bean Fatty Acid for Synthesis of Alkyd Resin and Comparison of Properties with Other Vegetable Oils." Journal of Nano Chemical Agriculture **1**(1): 5.
- Ahmad, A. L., C. Y. Chan, S. R. Abd Shukor and M. D. Mashitah (2008). "Recovery of oil and carotenes from palm oil mill effluent (POME)." Chemical Engineering Journal **141**(1-3): 383-386.
- Aigbodion, A. I. and F. E. Okieimen (1996). "Kinetics of the preparation of rubber seed oil alkyds." European Polymer Journal **32**(9): 1105-1108.
- Aigbodion, A. I. and F. E. Okieimen (2001). "An investigation of the utilisation of African locust bean seed oil in the preparation of alkyd resins." Industrial Crops and Products **13**: 29 - 34.
- Al-Harhi, M. A. (2011). MATLAB Programming of Polymerization Processes Using Monte Carlo Techniques, INTECH Open Access Publisher.
- Al Nur, M., M. Ali, A. Ali, M. R. Islam, M. D. Hosen Beg and S. S. Jamari (2014). "10th International Conference on Mechanical Engineering, ICME 2013 Alkyd Based Resin from Non-drying Oil." Procedia Engineering **90**: 78-88.
- Amani, H., Z. Ahmad and B. H. Hameed (2014). "Synthesis of fatty acid methyl esters via the methanolysis of palm oil over Ca<sub>3.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>Al<sub>x</sub>O<sub>3</sub> mixed oxide catalyst." Renewable Energy **66**: 680-685.
- Aniame. (2004). "La importancia de la palma en el mundo." Oil world Retrieved Diciembre 2015, 2015, from [http://portal.aniname.com/uploads/palmadeaceiteenelmundo\\_001.pdf](http://portal.aniname.com/uploads/palmadeaceiteenelmundo_001.pdf).
- Askeland, D. R. and P. P. Phulé (2004). Ciencia e Ingeniería de los Materiales.
- Assanvo, E. F., P. Gogoi, S. K. Dolui and S. D. Baruah (2015). "Synthesis, characterization, and performance characteristics of alkyd resins based on Ricinodendron heudelotii oil and their blending with epoxy resins." Industrial Crops and Products **65**: 293-302.
- Ataei, S., R. Yahya and S. N. Gan (2011). "Palm Oleic Acid Based Alkyds: Effect of the Fatty Acid Content on the Polyesterification Kinetics." Journal of Polymers and the Environment **19**(2): 540-545.
- Ataei, S., R. Yahya, S. N. Gan and A. Hassan (2011). "Study of Thermal Decomposition Kinetics of Palm Oleic Acid-Based Alkyds and Effect of Oil Length on Thermal Stability." Journal of Polymers and the Environment **20**(2): 507-513.



- Au-Chin, T. and Y. Kuo-Sui (1959). "Mechanism of hydrogen ion catalysis in esterification. II. Studies on the kinetics of polyesterification reactions between dibasic acids and glycols." Journal of Polymer Science **35**(128): 219-233.
- Aydin, S., H. Akçay, E. Özkan, F. S. Güner and A. T. Erciyes (2004). "The effects of anhydride type and amount on viscosity and film properties of alkyd resin." Progress in Organic Coatings **51**(4): 273-279.
- Baryeh, E. A. (2001). "Effects of palm oil processing parameters on yield." Journal of Food Engineering **48**: 1-6.
- Beers, K. J. and W. H. Ray (2001). "A linkage moment approach to modeling condensation polymerization with multiple monomers. I. Linear polymers." Journal of Applied Polymer Science **79**(2): 246-265.
- Beigzadeh, D., S. Sajjadi and F. A. Taromi (1995). "Kinetic study of polyesterification: Unsaturated polyesters." Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry **33**(9): 1505-1510.
- Bora, M. M., R. Deka, N. Ahmed and D. K. Kakati (2014). "Karanja (Milletia pinnata (L.) Panigrahi) seed oil as a renewable raw material for the synthesis of alkyd resin." Industrial Crops and Products **61**: 106-114.
- Bora, M. M., P. Gogoi, D. C. Deka and D. K. Kakati (2014). "Synthesis and characterization of yellow oleander (Thevetia peruviana) seed oil-based alkyd resin." Industrial Crops and Products **52**: 721-728.
- Boruah, M., P. Gogoi, B. Adhikari and S. K. Dolui (2012). "Preparation and characterization of Jatropha Curcas oil based alkyd resin suitable for surface coating." Progress in Organic Coatings **74**(3): 596-602.
- Cardeno, F., L. A. Rios, J. F. Cardona and D. Ocampo (2013). "Síntesis de Resinas Alquídicas a partir de Aceites de Higuera, de Palma y de Fritura, Mezclados con Aceite de Soja." Información tecnológica **24**(4): 7-8.
- Cardona, S. M., R. González, A. Franco, F. Cardeno and L. A. Ríos (2010). "Obtención de monoglicéridos de aceite de ricino empleando glicerina refinada y cruda." Revista de la facultad de química farmacéutica **17**(2): 128-134.
- Carothers, W. H. (1929). "Studies on polymerization and ring formation. I. An introduction to the general theory of condensation polymers." Journal of the American Chemical Society **51**(8): 2548-2559.
- Carothers, W. H. (1936). "Polymers and polyfunctionality." Transactions of the Faraday Society **32**(0): 39-49.
- Corporation, T. L. (2005). Determination of Acid Value and Free Fatty Acid. Lubrizol Advanced Materials. Cleveland, Ohio, Brecksville Road. **TP-TM-001C**: 1.
- Corporation, T. L. (2013). Determination of Iodine Value. Lubrizol Advanced Materials. Cleveland, Ohio, Brecksville Road. **TP-TM-005C**: 1.
- Chen, S.-a. and K. C. Wu (1982). "Kinetics of polyesterification. II. Foreign acid-catalyzed dibasic acid and glycol systems." Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition **20**(7): 1819-1831.
- Choo, Y.-M., A. S. H. Ong and C. Kien-Yoo (1990). "Oleoquímicos derivados de los aceites de palma y palmiste." Palmas **11**(2): 37-54.



- D563-88(1996)e1, A. (1996). Standard Test Method for Phthalic Anhydride Content of Alkyd Resins and Resin Solutions (Withdrawn 2004). ASTM International. West Conshohocken, PA, ASTM International. **D563-88(1996)e1: 2.**
- D1398-93(1998), A. (1993). Standard Test Method for Fatty Acid Content of Alkyd Resins and Alkyd Resin Solutions (Withdrawn 2007). ASTM International. West Conshohocken, Pennsylvania, ASTM International. **D1398-93(1998): 3.**
- D1475-13, A. (2013). Standard Test Method For Density of Liquid Coatings, Inks, and Related Products. ASTM International. West Conshohocken, PA, ASTM International. **D1475-13: 8.**
- D1545-13, A. (2013). Standard Test Method for Viscosity of Transparent Liquids by Bubble Time Method. ASTM International. West Conshohocken, PA, ASTM International. **D1545-13: 6.**
- D1615-60(1995)e1, A. (1995). Standard Test Methods for Glycerol, Ethylene Glycol, and Pentaerythritol in Alkyd Resins (Withdrawn 2004). ASTM International. West Conshohocken, PA, ASTM International. **D1615-60(1995)e1.**
- D1639-90(1996)e1, A. (1996). Standard Test Method for Acid Value of Organic Coating Materials (Withdrawn 2005). ASTM International. West Conshohocken, PA, ASTM International. **D1639-90(1996)e1: 2.**
- D1644-01(2012), A. (2012). Standard Test Methods for Nonvolatile Content of Varnishes. ASTM International. West Conshohocken, PA, ASTM International. **D1644 - 01(2012): 2.**
- D1962-85(1995), A. (1995). Standard Test Method for Saponification Value of Drying Oils, Fatty Acids, and Polymerized Fatty Acids (Withdrawn 2004). ASTM International. West Conshohocken, PA, ASTM International. **D1962-85(1995): 2.**
- D2689-88(1999), A. (1999). Standard Practices for Testing Alkyd Resins (Withdrawn 2008). ASTM International. West Conshohocken, PA, ASTM International. **D2689-88(1999): 3.**
- D3418-15, A. (2015). Standard Test Method for Transition Temperatures and Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers by Differential Scanning Calorimetry,. ASTM International. West Conshohocken, PA, ASTM International. **D3418-15: 14.**
- D5355-95(2012), A. (2012). Standard Test Method for Specific Gravity of Oils and Liquid Fats. ASTM International. West Conshohocken, PA, ASTM International. **D5355-95(2012): 2.**
- D'Hooge, D. R., M.-F. Reyniers and G. B. Marin (2009). "Methodology for Kinetic Modeling of Atom Transfer Radical Polymerization." Macromolecular Reaction Engineering **3(4): 185-209.**
- Del Hierro Santa Cruz, E. (1993). "Aprovechamiento de los sub-productos de palma de aceite." Palmas **14: 149-153.**
- Deligny, P. and N. Tuck (1989). Resins for surface coating.
- Díaz, A., K. Villegas, D. Tejada, J. A. Gil, J. Perez and D. González (2009). "Influencia del tipo y concentración de materia prima en el tiempo de reacción y



- propiedades finales de resinas alquídicas medias." Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales **2**(1): 41-42.
- Drache, M. and G. Drache (2012). "Simulating Controlled Radical Polymerizations with mcPolymer—A Monte Carlo Approach." Polymers **4**(4): 1416-1442.
- Ebewele, R. O. (2000). Polymer science and technology.
- Ekpa, O. D. and I. O. Isaac (2013). "Fatty acid composition of melon (*Colocynthis vulgaris* Shrad) seed oil and its application in synthesis and evaluation of alkyd resins." IOSR Journal of Applied Chemistry **4**(4): 30-41.
- Elliott, W. T. (1993). Alkyd Resins. Surface Coatings: Volume 1 Raw Materials and Their Usage. Dordrecht, Springer Netherlands: 76-109.
- Esmiol, S. (2008). "Aceite de palma: usos, orígenes e impactos." Amigos de la tierra.
- Fang, Y.-R., L. Chu-Gen, L. Jia-Lin and C. Mu-Kuo (1975). "The kinetics and mechanism of polyesterification of binary acid and binary alcohol." Science China Mathematics **18**(1): 72-87.
- Fedepalma. (2015). "Producción nacional de aceite de palma alcanza cifra récord de un millón 200 mil toneladas." Retrieved Enero, 2016, from <http://web.fedepalma.org/produccion-aceite-palma>.
- Flory, P. J. (1939). "Kinetics of Polyesterification: A Study of the Effects of Molecular Weight and Viscosity on Reaction Rate." Journal of the American Chemical Society **61**(12): 3334-3340.
- Flory, P. J. (1946). "Fundamental Principles of Condensation Polymerization." Chemical Reviews **39**(1): 137-197.
- Fontalvo Gómez, M., R. Vecino Pérez and A. Barrios Sarmiento (2014). "El aceite de palma africana *elae guineensis*: Alternativa de recurso energético para la producción de biodiesel en Colombia y su impacto ambiental." Prospectiva **12**(1): 90-98.
- Gan, S.-N. and K.-T. Teo (1999). "Effects of composition variations and curing conditions on the gloss of water reducible clear coatings prepared from palm stearin alkyds." Surface Coatings International **82**(1): 31-36.
- Gao, H., L. H. Oakley, I. A. Konstantinov, S. G. Arturo and L. J. Broadbelt (2015). "Acceleration of Kinetic Monte Carlo Method for the Simulation of Free Radical Copolymerization through Scaling." Industrial & Engineering Chemistry Research **54**(48): 11975-11985.
- Garcés, I. C. and M. Sánchez Cuéllar (1997). "Products derived from the palm oil industry. Uses." Palmas **18**(1): 33-48.
- Gardner, H. A. and G. G. Sward (1972). Paint Testing Manual, American Society for Testing & Materials.
- Gillespie, D. T. (1977). "Exact stochastic simulation of coupled chemical reactions." The Journal of Physical Chemistry **81**(25): 2340-2361.
- Gonçalves, C. B., P. A. Pessôa Filho and A. J. A. Meirelles (2007). "Partition of nutraceutical compounds in deacidification of palm oil by solvent extraction." Journal of Food Engineering **81**(1): 21-26.



- Hamann, S. D., D. H. Solomon and J. D. Swift (1968). "The Kinetics and Mechanism of Esterification and Polyesterification Reactions." Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry **2**(1): 153-174.
- Ibanga, O. I. and W. N. Edet (2013). "Influence of Polybasic Acid Type on the Physicochemical and Viscosity Properties of Cottonseed Oil Alkyd Resins." The International Journal Of Engineering And Science **2**(5): 01-14.
- Islam, M. R., M. D. Hosen Beg and S. S. Jamari (2014). "Alkyd Based Resin from Non-drying Oil." Procedia Engineering **90**: 78-88.
- Issam, A. M. and C. Y. Cheun (2009). "A Study of the Effect of Palm Oil on the Properties of a New Alkyd Resin." Malaysian Polymer Journal **4**(1): 42-49.
- Itoua, B. V., D. S. Ogunniyi, J. Moussounga and P. R. Ongoka (2014). "Effects of palm oil on the properties of long alkyd and medium alkyd resins." Malaysian Polymer Journal **9**(2): 62-66.
- IUF, U., IUL (2015). Documento Informativo: Un panorama sobre el sector Palma africana Conferencia Mundial del sector palma africana. Bogota: 23.
- Jacobsen, L. L. and W. H. Ray (1992). "Unified Modeling for Polycondensation Kinetics." Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews **32**(3-4): 407-519.
- Jansen, A. P. J. (2012). An Introduction to Kinetic Monte Carlo Simulations of Surface Reactions, Springer Berlin Heidelberg.
- Jiménez Maestre, W. (2016). Diseño y construcción de una estructura rígida para el montaje de un reactor batch agitado de polimerización. Ingeniero Mecánico Thesis, Universidad de Pamplona.
- Johari, A., B. B. Nyakuma, S. H. Mohd Nor, R. Mat, H. Hashim, A. Ahmad, Z. Yamani Zakaria and T. A. Tuan Abdullah (2015). "The challenges and prospects of palm oil based biodiesel in Malaysia." Energy **81**: 255-261.
- Kroese, D. P., T. Taimre and Z. I. Botev (2013). Handbook of Monte Carlo Methods, Wiley.
- Lin, C. C. and K. H. Hsieh (1977). "The kinetics of polyesterification. I. Adipic acid and ethylene glycol." Journal of Applied Polymer Science **21**(10): 2711-2719.
- Lin, K. F. (2000). Alkyd Resins. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, Inc.
- Louie, B. M., G. M. Carratt and D. S. Soong (1985). "Modeling the free radical solution and bulk polymerization of methyl methacrylate." Journal of Applied Polymer Science **30**(10): 3985-4012.
- Mastan, E. and S. Zhu (2015). "Method of moments: A versatile tool for deterministic modeling of polymerization kinetics." European Polymer Journal **68**: 139-160.
- McIntyre, J. E. (2004). The Historical Development of Polyesters. Modern Polyesters: Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters, John Wiley & Sons, Ltd: 1-28.
- McQuarrie, D. A. (1967). "Stochastic Approach to Chemical Kinetics." Journal of Applied Probability **4**(3): 413-478.



- Metropolis, N. and S. Ulam (1949). "The Monte Carlo Method." Journal of the American Statistical Association **44**(247): 335-341.
- Montero de Espinosa, L. and M. A. R. Meier (2011). "Plant oils: The perfect renewable resource for polymer science?!" European Polymer Journal **47**(5): 837-852.
- Nagendran, B., U. R. Unnithan, Y. M. Choo and K. Sundram (2000). "Characteristics of red palm oil, a carotene- and vitamin E-rich refined oil for food uses." Food and Nutrition Bulletin **21**(2): 189-194.
- Najafi, M., H. Roghani-Mamaqani, M. Salami-Kalajahi and V. Haddadi-Asl (2010). "A comprehensive Monte Carlo simulation of styrene atom transfer radical polymerization." Chinese Journal of Polymer Science **28**(4): 483-497.
- Nanvae, A. A., R. Yahya and S.-N. Gan (2013). "Cleaner production through using by-product palm stearin to synthesis alkyd resin for coating applications." Journal of Cleaner Production **54**: 307-314.
- Narváez, P. C., D. I. Jaimes and C. A. Romero (2004). "Main Technologies for Production of Oleochemicals From Palm Oil and Palm Kernel Oil." Palmas **25**(1): 47-66.
- Narváez, P. C., M. A. Noriega and J. G. Cadavid (2015). "Kinetics of palm oil ethanolysis." Energy **83**: 337-342.
- Nosal, H., J. Nowicki, M. Warzała, E. Nowakowska-Bogdan and M. Zarębska (2015). "Synthesis and characterization of alkyd resins based on Camelina sativa oil and polyglycerol." Progress in Organic Coatings **86**: 59-70.
- Oladipo, G. O., I. C. Eromosele and O. M. Folarin (2013). "Formation and Characterization of Paint Based on Alkyd Resin Derivative of Ximenia americana (Wild Olive) Seed Oil." Environment and Natural Resources Research **3**(3).
- Onukwli, O. D. and P. K. Igbokwe (2008). "Production and characterization of castor oil-modified alkyd resins." Journal of Engineering and Applied Sciences **3**(2): 162-165.
- Oot, C. K., Y. M. Choo, S. C. YAP and A. N. MA (1998). "Refinación del aceite rojo de palma." Palmas **19**(1): 61-66.
- Panda, H. (2010). Alkyd Resins Technology Handbook, NIIR Project Consultancy Services.
- Pantzaris, T. P. and M. Jaaffar Ahmad (2002). "Properties and Utilization of Palm Kernel Oil." Palmas **23**(3): 46-58.
- Park, O. O. (1988). "Molecular weight distribution and moments for condensation polymerization with variant reaction rate constant depending on chain lengths." Macromolecules **21**(3): 732-735.
- Patel, V. C., J. Varughese, P. A. Krishnamoorthy, R. C. Jain, A. K. Singh and M. Ramamoorthy (2008). "Synthesis of alkyd resin from jatropha and rapeseed oils and their applications in electrical insulation." Journal of Applied Polymer Science **107**(3): 1724-1729.
- Ramkhelawan, P. (2000). Modelling and Estimation of Polycondensation Processes. Master of Applied Science Thesis, University of Toronto.



- Raychaudhuri, S. (2008). Introduction to Monte Carlo simulation. Proceedings of the 40th Conference on Winter Simulation. Miami, Florida, Winter Simulation Conference: 91-100.
- Rincón M., S. M. and D. M. Martínez C. (2009). "Análisis de las propiedades del aceite de palma en el desarrollo de su industria." Palmas **30**(2): 11-24.
- Rubinstein, R. Y. and D. P. Kroese (2007). Simulation and the Monte Carlo Method. New Jersey, USA, John Wiley & Sons, Inc.
- Salami-Kalajahi, M., M. Najafi and V. Haddadi-Asl (2009). "Application of Monte Carlo simulation method to polymerization kinetics over Ziegler-Natta catalysts." International Journal of Chemical Kinetics **41**(1): 45-56.
- Saldívar-Guerra, E. and E. Vivaldo-Lima (2013). Introduction to Polymers and Polymer Types. Handbook of Polymer Synthesis, Characterization, and Processing, John Wiley & Sons, Inc.: 1-14.
- Salmi, T., E. Paatero and P. Nyholm (2004). "Kinetic model for the increase of reaction order during polyesterification." Chemical Engineering and Processing: Process Intensification **43**(12): 1487-1493.
- Seeboldt, S. and Y. Salinas Abdala (2010). Responsabilidad y sostenibilidad de la industria de la palma.
- Seniha Güner, F., Y. Yağcı and A. Tuncer Erciyas (2006). "Polymers from triglyceride oils." Progress in Polymer Science **31**(7): 633-670.
- Shaker, N. O., N. A. Alian and M. M. El-sawy (2012). "Preparation, characterization and evaluation of jojoba seed oil modified alkyd resins." Der Chemica Sinica **3**(5): 1157-1162.
- Smith, W. F. and J. Hashemi (2006). Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales.
- Soucek, M. D. and R. R. Salata (2014). "Alkyd Resin Synthesis." Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials: 1-6.
- Szabó-Réthy, E. (1971). "Comments on the calculation methods of kinetics of polyesterification reactions." European Polymer Journal **7**(10): 1485-1499.
- Szydłowska-Czerniak, A., K. Trokowski, G. Karlovits and E. Szyk (2011). "Effect of refining processes on antioxidant capacity, total contents of phenolics and carotenoids in palm oils." Food Chem **129**(3): 1187-1192.
- Torres Carrasco, R. A., E. G. Girón Amaya, F. M. Rincón Vargas and J. Ruiz Delgado (2013). Principales cifras de la agroindustria de la palma de aceite en Colombia, Fedepalma.
- USDA, U. S. D. o. A. (2015). Oilseeds: World Markets and Trade. USDA FAS
- Uzoh, C. F., O. D. Onukwuli, R. S. Odera and S. Ofochebe (2013). "Optimization of polyesterification process for production of palm oil modified alkyd resin using response surface methodology." Journal of Environmental Chemical Engineering **1**(4): 777-785.
- Uzoh, C. F., O. D. Onukwuli, R. S. Odera and C. F. Okey-Onyesolu (2013). "Synthesis and characterization of palm oil based air drying alkyd resin for surface coating." Research Journal in Engineering and Applied Sciences **2**(3): 187-191.



- van Haveren, J., E. A. Oostveen, F. Micciché, B. A. J. Noordover, C. E. Koning, R. A. T. M. van Benthem, A. E. Frissen and J. G. J. Weijnen (2007). "Resins and additives for powder coatings and alkyd paints, based on renewable resources." Journal of Coatings Technology and Research **4**(2): 177-186.
- Vinnik, M. I., T. Y. Kefell, Y. M. Filippovskaya and A. A. Berlin (1969). "Kinetics and mechanism of the initial stage of esterification of diethylene glycol with phthalic anhydride." Polymer Science U.S.S.R. **11**(8): 2088-2095.
- Voter, A. F. (2007). Introduction to the Kinetic Monte Carlo Method. Radiation Effects in Solids. K. E. Sickafus, E. A. Kotomin and B. P. Uberuaga. Dordrecht, Springer Netherlands: 1-23.
- Wang, L. and L. J. Broadbelt (2011). "Tracking Explicit Chain Sequence in Kinetic Monte Carlo Simulations." Macromolecular Theory and Simulations **20**(1): 54-64.
- Wicks, Z. W. (2000). Alkyd Resins. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, Inc.
- Yuan, C. and R. O. Fox (2011). "Conditional quadrature method of moments for kinetic equations." Journal of Computational Physics **230**(22): 8216-8246.
- Zetterlund, P., W. Weaver and A. Johnson (2002). "Kinetics of Polyesterification: Modelling of the Condensation of Maleic Anhydride, Phthalic Anhydride, and 1,2-Propylene Glycol." Polymer Reaction Engineering **10**(1&2): 41-57.
- Zhang, X. Q. and A. P. Jansen (2010). "Kinetic Monte Carlo method for simulating reactions in solutions." Phys Rev E Stat Nonlin Soft Matter Phys **82**(4 Pt 2): 046704.
- Zhu, S. and A. Hamielec (2012). "Polymerization Kinetic Modeling and Macromolecular Reaction Engineering." 779-831.



## 7 ANEXOS

### 7.1 Anexo A. Norma ASTM D 5355-95 para la determinación de la gravedad específica en aceites y líquidos grasos

 Designation: D 5355 – 95 (Reapproved 2001)

#### Standard Test Method for Specific Gravity of Oils and Liquid Fats<sup>1</sup>

This standard is issued under the fixed designation D 5355; 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 ( $\epsilon$ ) indicates an editorial change since the last revision or reapproval.

#### 1. Scope

1.1 This test method covers the determination of the specific gravity of oils and liquid fats by calculating the ratio of the weight of a unit volume of the sample to the weight of a unit volume of water at 25°C.

1.2 The values stated in SI units are to be regarded as the standard.

1.3 *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. Terminology

##### 2.1 Definitions:

2.1.1 *density*—weight/unit volume expressed as grams per centimetre.

2.1.2 *liquid fats*—fats that melt below 58°C.

2.1.3 *oils*—substances that are fluid at 25°C, consisting of glycerides of fatty acids, aliphatic hydrocarbons, and aromatic hydrocarbons.

2.1.4 *specific gravity*—the ratio of the density of a substance to the density of the reference substance.

#### 3. Significance and Use

3.1 This test method is used to measure the specific gravity of all oils and liquid fats that are used to soften leather, or that are used in products to soften leather. The specific gravity is one parameter that can be used to monitor the quality of these products.

#### 4. Apparatus

4.1 *Specific Gravity Bottles*, with well-fitting ground glass joints and a capacity of approximately 50 mL.

4.2 *Water Bath*, maintained at  $25 \pm 0.2^\circ\text{C}$ .

4.3 *Water Bath*, maintained at  $60 \pm 0.2^\circ\text{C}$ .

4.4 *Thermometer*, laboratory thermometer having a range from  $-20$  to  $102^\circ\text{C}$  with 0.1 or 0.2 subdivisions.

<sup>1</sup> This test method is under the jurisdiction of ASTM Committee D31 on Leather and is the direct responsibility of Subcommittee D31.08 on Fats and Oils. This test method was developed in cooperation with the American Leather Chemists Assn. (Method H 15-1957).

Current edition approved May 15, 1995. Published July 1995. Originally published as D 5355 – 93. Last previous edition D 5355 – 93.

#### 5. Procedure

5.1 *Calibration of the Specific Gravity Bottles*—Clean and dry thoroughly and then fill with recently boiled and cooled distilled water at 20 to 23°C. Fill the bottle to overflowing by holding the bottle on its side in such a manner as to prevent the entrapment of air bubbles. Insert the stopper and immerse in a water bath at  $25 \pm 0.2^\circ\text{C}$ . Keep the entire bulb completely covered with water and hold at the specified temperature for 30 min. Carefully remove any water that has exuded from the side opening. Remove the bottle from the bath and wipe completely dry. Weigh the bottle and contents. Calculate the weight of water in the flask by subtracting the weight of the empty bottle from the weight of the bottle plus the water.

##### 5.2 Specific Gravity at 25/25°C:

5.2.1 Melt the sample and filter through filter paper to remove any impurities and the last traces of moisture. The sample must be completely dry.

5.2.2 Cool the sample from 20 to 23°C and fill the bottle to overflowing, holding the bottle on its side in such a manner as to prevent the entrapment of air bubbles.

5.2.3 Insert the stopper, immerse, and hold in the water bath at  $25 \pm 0.2^\circ\text{C}$  for 30 min.

5.2.4 Carefully wipe off any oil that has come through the capillary opening and remove from the bath. Clean and dry thoroughly.

5.2.5 Weigh the bottle and contents. Calculate the specific gravity as directed in 5.1.

##### 5.3 Specific Gravity at 60/25°C:

5.3.1 Melt the sample and filter through filter paper to remove any impurities and the last traces of moisture. The sample must be completely dry.

5.3.2 Pour the melted fat into the bottle at 56 to 58°C to overflowing, holding the bottle on its side in such a manner as to prevent the entrapment of air bubbles.

5.3.3 Insert the stopper, immerse, and hold in the water bath at  $60 \pm 0.2^\circ\text{C}$  for 30 min.

5.3.4 Carefully wipe off any oil that has come through the capillary opening and remove from the bath. Clean and dry thoroughly.

5.3.5 Weigh the bottle and contents. Calculate the specific gravity as directed in 5.1.

#### 6. Calculation and Report

6.1 Specific gravity at 25/25°C =



 D 5355

$$\frac{\text{weight of bottle and oil} - \text{weight of bottle}}{\text{weight of water at } 25^{\circ}\text{C}}$$

6.2 Specific gravity at 60/25°C =

$$\frac{F}{W[1 + (0.000025 \times 35)]}$$

where:

- (1)  $F$  = weight of sample at 60°C and  
 $W$  = weight of water at 25°C.

7. Keywords

- (2) 7.1 density; liquid fats; oil; specific gravity

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 19428-2955, 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).

## 7.2 Anexo B. Norma TP-TM-001C - Lubrizol, para determinación del índice de acidez.



### LUBRIZOL TEST PROCEDURE

TP-TM-001C  
Edition: July 9, 2010  
Previous Edition: January 24, 2005  
Original Date: August 28, 2003

## Determination of Acid Value and Free Fatty Acid

### Apparatus and Reagents:

1. 0.1 N and/or 0.5 N Potassium hydroxide
2. Isopropanol, neutralized to phenolphthalein endpoint
3. Erlenmeyer flask, 250 mL
4. Phenolphthalein indicator (1.0% in isopropanol)

### Procedure:

1. An appropriate size sample is weighed to 0.1 gram accuracy into a 250 mL Erlenmeyer flask.
2. Dissolve in approx. 50 mL neutralized isopropanol.

**CAUTION:** Isopropanol is flammable and irritant. Wear safety glasses and gloves.

3. Add 5 drops of phenolphthalein solution as an indicator and titrate with standardized 0.1 N or 0.5 N potassium hydroxide to a pink end point.

**CAUTION:** Phenolphthalein is a carcinogen and irritant. Handle with care. Wear safety glasses and gloves.

**CAUTION:** Potassium Hydroxide is corrosive. Wear safety glasses and gloves.

### Calculations:

$$\text{Acid Value} = \frac{\text{mL KOH} \times N \times 56.1}{\text{Wt of sample in gms}}$$

$$\text{Free Fatty Acid, \%} = \frac{\text{mL KOH} \times N \times \text{MW (fatty acid)}}{10 \times \text{Wt of sample in gms}}$$

### Size of Sample:

Unless specifically mentioned, the following size is recommended in the determination of acid value:

Acid Value	Grams of Sample	Normality of Titrant
≤ 1	10.0	0.1
2	7.0	0.1
5	3.0	0.1
10	1.5	0.1
25	6.0	0.5
50	3.0	0.5
75	2.0	0.5
100	1.5	0.5
150	1.0	0.5
200	0.75	0.5
≥ 300	0.5	0.5

### Reference:

Adapted from:  
Acid Value, A.O.C.S. Cd 3a-63, Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society, 3rd Edition, 1988.



## 7.3 Anexo C. Norma ASTM D1962-85 para determinación del índice de saponificación



Designation: D 1962 - 85 (Reapproved 1989)<sup>e1</sup>

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS  
1916 Race St., Philadelphia, Pa. 19103  
Reprinted from the Annual Book of ASTM Standards, Copyright ASTM  
If not listed in the current combined index, will appear in the next edition.

### Standard Test Method for Saponification Value of Drying Oils, Fatty Acids, and Polymerized Fatty Acids<sup>1</sup>

This standard is issued under the fixed designation D 1962; 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 ( $\epsilon$ ) indicates an editorial change since the last revision or reapproval.

This test method has been approved for use by agencies of the Department of Defense to replace Method 5081 of Federal Test Method Standard No. 141A. Consult the DoD Index of Specifications and Standards for the specific year of issue which has been adopted by the Department of Defense.

<sup>e1</sup> NOTE—Editorial changes were made throughout in October 1989.

#### 1. Scope

1.1 This test method covers the determination of the saponification value of drying oils, bodied oils, fatty acids, and polymerized fatty acids.

1.2 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 specific hazard statements, see Section 7.

#### 2. Referenced Documents

- 2.1 *ASTM Standards*:  
D 305 Test Method for Solvent-Extractable Material in Black Pigments<sup>2</sup>  
D 1193 Specification for Reagent Water<sup>3</sup>

#### 3. Terminology

##### 3.1 Definition:

3.1.1 *saponification value*—a measure of the alkali reactive groups in oils and fatty acids and is expressed as the number of milligrams of potassium hydroxide that react with 1 g of sample.

#### 4. Significance and Use

4.1 The saponification value of oils and fatty acids is a measure of the content of ester linkages. For an oil, provided it is not significantly oxidized, the number of ester linkages per molecule (for example, three in a triglyceride), can be used to calculate the molecular weight of the oil.

4.2 A saponification value higher than normal indicates that the oil has been oxidized (blown) or chemically modified, for example, with other acids such as maleic, fumaric, or phthalic.

4.3 Saponification value alone is not a measure of the quality of the oil.

4.4 Chemically modified oils may require saponification times longer than 1 h for complete reaction.

#### 5. Apparatus

5.1 *Erlenmeyer Flasks*, wide-mouth, alkali-resistant, 250 or 300-mL capacity.

5.2 *Condenser Loop*.

NOTE 1—Suitable condenser loops are shown in Figs. 1 and 2 of Test Method D 305.

5.3 *Steam Bath*.

#### 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.<sup>4</sup> 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 conforming to Type I of Specification D 1193.

6.3 *Phenolphthalein Indicator Solution*—Dissolve 1 g of phenolphthalein in 100 mL of ethanol (95 %), methanol or isopropanol.

NOTE 2—A "masked phenolphthalein indicator" may be used with off-color materials. Prepare by dissolving 1.6 g of phenolphthalein and 2.7 g of methylene blue in 500 mL of alcohol. Adjust the pH with sodium hydroxide (NaOH) or KOH solution so that the greenish blue color is faintly tinged with purple. The color change is from green to purple when going from acid to alkali.

6.4 *Potassium Hydroxide, Alcoholic Solution*—Place 5 to 10 g of potassium hydroxide (KOH) (Caution—see 7.1) in a 2-L flask and add 1 to 1.5 L of ethyl alcohol (95 %) or denatured alcohol conforming to Formula No. 30 or 3A of

<sup>1</sup> 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 D01.32 on Drying Oils.

Current edition approved May 31, 1985. Published July 1985. Originally published as D 1962 - 61. Last previous edition D 1962 - 67 (1984).

<sup>2</sup> *Annual Book of ASTM Standards*, Vol 06.02.

<sup>3</sup> *Annual Book of ASTM Standards*, Vol 06.03.

<sup>4</sup> "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."



 D 1962

the U. S. Bureau of Alcohol, Tobacco and Firearms. Boil on a water bath under a reflux condenser for 30 to 60 min. Distill and collect the alcohol. Dissolve 40 g of KOH in 1 L of the distilled alcohol, keeping the temperature below 15°C while the alkali is being dissolved. This solution should remain clear.

**6.5 Sulfuric or Hydrochloric Acid, Standard (0.5 N)**—Add about 15 mL of concentrated sulfuric acid (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, sp gr 1.84) (Caution—see 7.2) or 45 mL of concentrated hydrochloric acid (HCl, sp gr 1.19) (Caution—see 7.3) to about 900 mL of water, cool, and dilute to 1 L. Standardize against freshly standardized sodium hydroxide (NaOH) solution or by any other accurate method.

### 7. Hazards

**7.1 Potassium Hydroxide** and its strong solutions are caustic to the skin and eyes. Avoid all contact with skin and eyes. In case of contact, immediately flush eyes for 15 min and wash hands with plenty of cold water. Call a physician. Remove contaminated clothing and wash before reuse. See suppliers' Material Safety Data Sheet for further information.

**7.2 Sulfuric Acid** is corrosive to skin, eyes and mucous membranes in the form of liquid, mist, or fumes. It causes severe burns. Care should be taken to prevent the contact of the acid with eyes, skin or on clothing. In making dilute solutions, always add the acid to water with care. In case of contact, immediately flush eyes with copious amounts of water for 15 min; flush skin with water (use shower if available); wash contaminated clothing before reuse. Immediately call a physician. See suppliers' Material Safety Data Sheet.

**7.3 Concentrated Hydrochloric Acid** is corrosive and may cause burns to the skin and eyes; the vapor is irritating to mucous membranes. Avoid contact with skin and eyes. In case of contact, wash skin and flush eyes with cold water for

15 min. Remove contaminated clothing. Call a physician. Wash clothing before reuse. See suppliers' Material Safety Data Sheet.

### 8. Procedure

**8.1** To an Erlenmeyer flask, transfer a specimen weight of such size, weighed to 1 mg, that the back titration is 45 to 55 % of the blank. Add 25 mL of alcoholic KOH solution to the flask and to one or more additional flasks to be carried through as blanks. Place a condenser loop inside the neck of each flask and heat on the steam bath for 1 h.

**NOTE 3**—Certain synthetic oils are not completely saponified in 1 h. Run chemically modified drying oils in duplicate, using 1 and 2-h heating periods to establish completeness of saponification. If the 2-h heating gives appreciably higher results than the 1-h run, additional determinations using 4 and 6-h heating periods should be run to establish the time required for complete reaction.

**8.2** Cool the solution, add phenolphthalein indicator (Note 2), and titrate with 0.5 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> or HCl until the pink color has just disappeared.

### 9. Calculation

**9.1** Calculate the saponification number, *P*, as follows:

$$P = [(B - V)N \times 56.1]/S$$

where:

*V* = H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> or HCl required for titration of the specimen, mL,

*B* = H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> or HCl required for titration of the blank, mL,

*N* = normality of the H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> or HCl, and

*S* = specimen weight, g.

### 10. Precision and Bias

**10.1** Precision and Bias have not been determined.

### 11. Keywords

**11.1** drying oils; fatty acids; saponification value

*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.*



## 7.4 Anexo D. Norma TP-TM-005C Lubrizol, para determinación del índice de yodo.

# Lubrizol

### LUBRIZOL TEST PROCEDURE

TP-TM-005C

Edition: August 12, 2010

Previous Editions: January 24, 2005 / July 9, 2010

Original Date: May 13, 2004

## Determination of Iodine Value<sup>1,2</sup>

### Apparatus and Reagents:

1. 3 Iodine flasks, 500 mL, with glass stoppers
2. Chloroform, ACS Reagent grade<sup>3</sup>
3. Wijs solution<sup>4</sup> (Iodine monochloride)
4. Potassium Iodide solution<sup>5</sup>, 15% in D.I. water
5. 0.1 N Sodium thiosulfate<sup>6</sup>, Standardized
6. Starch indicator<sup>7</sup> (0.5% aqueous solution)

### Procedure:

1. Into two 500 mL glass-stoppered iodine flasks, weigh sample (see Sample Size) in duplicate to an accuracy of 0.1 mg. The third flask is served as the blank.

2. Add 20 mL chloroform to each flask and swirl to dissolve the sample.

**CAUTION:** Chloroform is carcinogenic and highly toxic. Handle with extreme care. Wear safety glasses and gloves.

3. Pipette 5-25 mL Wijs solution (see Sample Size) into each flask.

**CAUTION:** Wijs solution is toxic and corrosive. Wear safety glasses and gloves.

4. Stopper the flasks and store them in a dark place for 30 minutes at room temperature.

5. Add 100 mL D.I. water and 4-20 mL potassium iodide solution (see Sample Size) to each flask and immediately titrate with 0.1 N sodium thiosulfate until the yellow color has almost disappeared.

**CAUTION:** Potassium iodide is an irritant. Wear safety glasses and gloves.

**CAUTION:** Sodium thiosulfate is an irritant. Wear safety glasses and gloves.

6. Add 1-2 mL of starch indicator solution and continue the titration until the blue color has just disappeared.

### Calculations:

$$\text{Iodine Value} = \frac{(\text{mL of blank} - \text{mL of sample}) \times N(\text{sodium thiosulfate}) \times 12.}{\text{Wt of sample in gms}}$$

### Sample Size<sup>8</sup>:

Unless specifically mentioned, the following sample size and the amount of Wijs iodine solution and potassium iodide solution are recommended:

Iodine Value	Sample Size (gm)	Wijs Solution (mL)	KI, 15% (mL)
0 - 3	5.00	5	4
3 - 5	3.00	5	4
5 - 10	2.00	10	8
10 - 25	1.00	10	8
25 - 50	0.40	10	8
50 - 100	0.30	25	20
100 - 200	0.15	25	20
200 - 300	0.10	25	20





**References:**

1. The American Oil Chemists' Society (AOCS) Official Method Cd 1-25, Revised 1988.
2. U.S. Pharmacopeia, National Formulary, USP 23, NF 18 (1995). <401> Chemical Tests / Fats and Fixed Oils, Iodine Value, pp 1739.
3. Chloroform, ACS reagent, was purchased from Pharmca Products, Inc., Brookfield, CT and used without further purification.
4. Wijs solution (Iodine monochloride solution) was purchased from VWR Scientific Products, South Plainfield, NJ and used as obtained.
5. Potassium iodide, ACS reagent, was purchased from PCI Scientific Supply, Inc., Fairfield, NJ and used as obtained.
6. Sodium thiosulfate, Certified ACS, was purchased from Fisher Scientific, Pittsburgh, PA and used as obtained. The 0.1N sodium thiosulfate solution was prepared and standardized as described in Lubrizol/Clifton Quality Assurance Testing Solutions, TS-008, Sodium Thiosulfate Solution.
7. Starch, Soluble Potato, Powder, was purchased from J. T. Baker, Phillipsburg, NJ and used as obtained. The 0.5% aqueous Starch solution was prepared as described in Lubrizol/Clifton Quality Assurance Testing Solutions, TS-012, Indicator Solutions.
8. The amount of Wijs solution (Iodochloride TS) added must be 50 to 60% in excess of that of absorbed by substance.

Lubrizol Advanced Materials, Inc. / 9911 Brecksville Road, Cleveland, Ohio 44141-3247 / TEL: 800.379.5389 or 216.447.5000

The information contained herein is being furnished for informational purposes only, upon the express condition that the User makes its own assessment of the appropriate use of such information. While the information contained herein is believed to be reliable, no representations, guarantees or warranties of any kind are made as to its accuracy, suitability for a particular application or the results to be obtained herefrom. Lubrizol Advanced Materials, Inc. ("Lubrizol") cannot guarantee how any products associated with this information will perform in

combination with other substances or in the User's process. Due to variations in methods, conditions and equipment used commercially in processing these materials, no warranties or guarantees are made as to the suitability of the information or products for the applications disclosed. Lubrizol shall not be liable and the User assumes all risk and responsibility for any use or handling of any material beyond Lubrizol's direct control. LUBRIZOL MAKES NO WARRANTIES, EXPRESS OR IMPLIED, INCLUDING, BUT NOT LIMITED TO,

THE IMPLIED WARRANTIES OF MERCHANTABILITY OR FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE. It is the User's sole responsibility to determine if there are any issues relating to patent infringement of any component or combination of components relating to the supplied information. **Nothing contained herein is to be considered as permission, recommendation, nor as an inducement to practice any patented invention without permission of the patent owner.**

For further information, please visit: [www.lubrizol.com/personalcare](http://www.lubrizol.com/personalcare)

Lubrizol Advanced Materials, Inc. is a wholly owned subsidiary of The Lubrizol Corporation  
All trademarks owned by The Lubrizol Corporation  
© Copyright 2013 / The Lubrizol Corporation



## 7.5 Anexo E. Norma ASTM D 1545-98 para la determinación de la viscosidad por el método de burbuja



Designation: D 1545 – 98

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS  
100 Barr Harbor Dr., West Conshohocken, PA 19428  
Reprinted from the Annual Book of ASTM Standards. Copyright ASTM

### Standard Test Method for Viscosity of Transparent Liquids by Bubble Time Method<sup>1</sup>

This standard is issued under the fixed designation D 1545; 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 ( $\epsilon$ ) indicates an editorial change since the last revision or reapproval.

*This standard has been approved for use by agencies of the Department of Defense.*

#### 1. Scope

1.1 This test method covers the determination of the viscosity in bubble seconds by timing. The bubble seconds are approximately equal to stokes for most liquids.

1.2 The test method is applicable to transparent liquids that are free from crystalline or gel particles.

1.3 *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. Terminology

##### 2.1 Definitions:

2.1.1 *viscosity*—the resistance experienced by one portion of a liquid moving over another portion of the liquid. The absolute unit of viscosity in the cgs system is the poise which is expressed as dyne-seconds per square centimetre. Stokes are equal to poises divided by density. The absolute SI viscosity unit is the pascal-second.

#### 3. Apparatus

3.1 *Constant-Temperature Bath*—Any suitable bath capable of maintaining temperature at  $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$  with water as the bath medium.

3.2 *Standard Viscosity Tubes*,<sup>2</sup> of clear glass and with flat bottoms,  $10.65 \pm 0.025$  mm in inside diameter;  $114 \pm 1$  mm in outside length. Plainly legible lines shall be located as follows (Note 1):

27  $\pm$  0.5 mm  
100  $\pm$  0.5 mm  
108  $\pm$  0.5 mm

The distance between the first and second lines shall be 73  $\pm$  0.5 mm.

NOTE 1—All distances shall be measured from the outside bottom of the tube.

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

Current edition approved Oct. 10, 1998. Published December 1998. Originally published as D 1545 – 58 T. Last previous edition D 1545 – 89(1993)<sup>1</sup>.

<sup>2</sup> Empty standard viscosity tubes are available from the R. P. Cargille Laboratories, Inc., 55 Commerce Rd., Cedar Grove, NJ, 07009, or Byk-Gardner Inc., Gardner Laboratory, 2435 Linden Lane, Silver Spring, MD 20910.

3.3 *Reference Standards*—A series of standard viscosity tubes (3.2) filled with transparent liquids having predetermined viscosities in stokes and bubble seconds and spaced in logarithmically even increments of about 26% (log 1.260 – 0.100), as listed in Table 1. The standards shall be marked alphabetically or numerically as shown in Table 1 without reference to stokes or bubble time (Note 2). Also listed in Table 1, for general and historical reference only, is the long established series of Gardner-Holdt letter standards, in tubes that do not have the three lines and are shorter than the standard viscosity tubes described in 3.2.

NOTE 2—For convenience, the reference standards can be divided in three series: light series, 15 tubes marked 0.22 to 8.0; heavy series, 14 tubes marked 10 to 200; and very heavy series, 7 tubes, marked 250 to 1000.

3.4 *Timing Device*—Stopwatch or electric stop clock capable of being read to a precision of 0.1 s.

3.5 *Tube Racks*, capable of inverting one or more viscosity tubes  $180^\circ$  to within  $1^\circ$  of a vertical position while rack and tubes are immersed in the constant temperature bath.

3.6 *Viscosity Tube Corks*, No. 2 short.

#### 4. Procedure

4.1 Fill a standard viscosity tube with the material to be tested to approximately level with the 108-mm line.

4.2 Transfer the tube to a constant  $25^\circ\text{C}$  temperature bath with the cork loosely inserted. Hold at this temperature for 10 min.

NOTE 3—Adequate control of the temperature bath is essential. A variation of  $0.1^\circ\text{C}$  in the temperature of the bath will cause a 1% variation in the timed bubble travel.

4.3 At the end of 10 min adjust the level of the liquid so that the bottom meniscus will be level with the 100-mm line. Insert the cork so that the bottom of the cork is on the level with the 108-mm line. This will ensure a bubble of suitable and uniform size.

4.4 Insert the tube in the rack and immerse in the  $25^\circ\text{C}$  water bath. Allow the tube(s) to stand with cork down in the bath a minimum of 20 min before determining the viscosity.

NOTE 4—For viscosities of liquids that have a timed bubble travel of 4 s or less, more precise results can be obtained by comparison against reference standards having a predetermined viscosity or timed bubble travel.

TABLE 1 Recommended Numerical Standards for Comparator Viscosity Tubes<sup>a</sup>

Bubble Seconds <sup>d</sup>	Tube <sup>c</sup> Number	Stokes	Gardner-Holdt Letter	Bubble Seconds <sup>b</sup> and Tube <sup>c</sup> Number	Stokes	Gardner-Holdt Letter
		0.10		10	10	-W
		0.13		13	13	-X
		0.16	-A3	16	16	-Y
0.75	0.22	0.20	-A2	20	20	-Z
		0.25		25	25	-Z1
0.81	0.34	0.32	-A1	32	32	-Z2
		0.40		40	40	-Z3
0.90	0.50	0.50	-A	50	50	-Z4
		0.63	-B	63	63	-Z5
1.00	0.68	0.80	-C	80	80	-Z6
1.15	0.92	1.00	-D	100	100	-Z7
1.30	1.15	1.25	-E	125	125	-Z8
1.55	1.45	1.60	-F	160	160	-Z9
1.85	1.80	2.00	-G	200	200	-Z10
2.20	2.15	2.50	-H	250	250	-Z11
2.65 <sup>f</sup>	2.65 <sup>f</sup>		-I	320	320	-Z12
		3.20	-J	400	400	-Z13
3.20	3.20	3.20	-K	500	500	-Z14
		4.00	-L	630	630	-Z15
4.00	4.00	4.00	-M	800	800	-Z16
		5.00	-N	1000	1000	-Z17
5.00	5.00	5.00	-O			-Z18
		6.30	-P			-Z19
6.30	6.30	6.30	-Q			-Z20
8.00	8.00	8.00	-R			-Z21
		10.0	-S			-Z22
10.0	10.0	10.0	-T			-Z23
			-U			-Z24
			-V			-Z25
			-W			-Z26
			-X			-Z27
			-Y			-Z28
			-Z			-Z29
			-Z1			-Z30
			-Z2			-Z31
			-Z3			-Z32
			-Z4			-Z33
			-Z5			-Z34
			-Z6			-Z35
			-Z7			-Z36
			-Z8			-Z37
			-Z9			-Z38
			-Z10			-Z39
			-Z11			-Z40
			-Z12			-Z41
			-Z13			-Z42
			-Z14			-Z43
			-Z15			-Z44
			-Z16			-Z45
			-Z17			-Z46
			-Z18			-Z47
			-Z19			-Z48
			-Z20			-Z49
			-Z21			-Z50

<sup>a</sup>Arranged to show relationship between stokes, bubble seconds, and Gardner-Holdt letters. Stokes are shown in logarithmic progression.  
<sup>b</sup>The bubble time, in seconds, of the numerical tubes under 4 s was determined by a technique employing a movie camera.  
<sup>c</sup>For reference purposes only. Numbered tubes are no longer commercially available.  
<sup>d</sup>Above 2.65 the bubble seconds as measured by the kinematic method are approximately equivalent for most products. Below 2.65 this relationship does not hold.  
<sup>e</sup>Editorially corrected.

4.5 To read, invert the tube quickly and determine the time required for the bubble to rise in seconds. When determining

the time in seconds start the timing device when the top of the bubble becomes tangent to the 27-mm line on the tube. Stop the timing when the top of the bubble becomes tangent with the 100-mm line. This gives a 73-mm timed bubble travel. All timings shall be made with the tube in an exact vertical position.

NOTE 5—Positioning of the tube in a vertical position is mandatory. A tube one radius off the vertical will give an error of approximately 10 % in the time of bubble travel.

5. Report

5.1 Report the following information:

5.1.1 The viscosity obtained by the timing method expressed as “bubble seconds” or “approximate stokes.”

NOTE 6—The time in seconds or “bubble seconds” is an approximate measurement of stokes when the bubble time method is applied to most raw materials and finished products encountered by the paint, varnish, and lacquer industries. This relationship does not hold for silicones or water dispersions of gums or similar materials. Viscosity results by this test method are influenced by non-Newtonian behavior and by surface tension. Other variations on bubble-tube viscometers are described in ASTM STP 500, Section 3.2.9.<sup>3</sup>

6. Precision and Bias

6.1 Precision—On the basis of an interlaboratory study<sup>4</sup> of this test method in which ten laboratories tested liquids ranging in viscosity from 4.5 to 440 St, the following criteria should be used for judging the acceptability of results at the 95 % confidence level:

6.1.1 Two results obtained by the same operator should be considered suspect if they differ by more than 4.9 % relative.

6.1.2 Two results, each the mean of duplicates, obtained by operators in different laboratories should be considered suspect if they differ by more than 9.0 % relative.

6.2 Bias—No information can be presented on the bias of this test method because no materials having an accepted reference value is available.

7. Keywords

7.1 Gardner-Holdt; GH viscosity; viscosity

<sup>3</sup> Paint Testing Manual, ASTM STP 500, ASTM, 1972.

<sup>4</sup> See Holt, K. E., Proceedings, ASTM, Vol 57, 1957, pp. 297-300, and Official Digest, Federation of Societies for Paint Technology, Vol 30, May 1958, pp. 540-543.



## 7.6 Anexo F. Norma ASTM D 1475-13 para la determinación de la densidad de líquidos de recubrimiento y materiales relacionados



Designation: D1475 – 13

### Standard Test Method For Density of Liquid Coatings, Inks, and Related Products<sup>1</sup>

This standard is issued under the fixed designation D1475; 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 ( $\epsilon$ ) indicates an editorial change since the last revision or reappraisal.

*This standard has been approved for use by agencies of the U.S. Department of Defense.*

#### 1. Scope

1.1 This test method covers the measurement of density of paints, inks, varnishes, lacquers, and components thereof, other than pigments, when in fluid form.

1.2 For higher precision when working with nonpigmented materials (drying oils, varnishes, resins and related materials), Test Method [D1963](#) can be used to determine specific gravity and, thence, density.

1.3 The values stated in SI units are to be regarded as the standard. The values given in parentheses are for information only.

1.3.1 *Exception*—The values for density are to be stated in inch-pound units.

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.* A specific precaution statement is given in [8.1.1.1](#).

#### 2. Referenced Documents

2.1 *ASTM Standards*:<sup>2</sup>

[D1193](#) Specification for Reagent Water

[D1963](#) Test Method for Specific Gravity of Drying Oils, Varnishes, Resins, and Related Materials at 25/25°C (Withdrawn 2004)<sup>3</sup>

[D4052](#) Test Method for Density, Relative Density, and API Gravity of Liquids by Digital Density Meter

[E180](#) Practice for Determining the Precision of ASTM Methods for Analysis and Testing of Industrial and Spe-

cialty Chemicals (Withdrawn 2009)<sup>3</sup>

[E691](#) Practice for Conducting an Interlaboratory Study to Determine the Precision of a Test Method

#### 3. Terminology

3.1 *Definitions*:

3.1.1 *density, n*—the mass of a unit volume of a material at a specified temperature. In this method, it is expressed as the weight in grams per millilitre, or as the weight in pounds avoirdupois of one U. S. gallon, of the liquid at the specified temperature; in the absence of other temperature specification, 25°C is assumed.

3.1.2 *specific gravity (relative density), n*—the ratio of the mass of a unit volume of a material at a stated temperature to the mass of the same volume of distilled water at the same temperature.

#### 4. Summary of Test Method

4.1 The accurately known absolute density of distilled water at various temperatures ([Table 1](#)) is used to calibrate the volume of a container. The weight of the paint liquid contents of the same container at the standard temperature (25°C) or at an agreed-upon temperature is then determined and density of the contents calculated in terms of grams per millilitre, or pounds per gallon at the specified temperature.

#### 5. Significance and Use

5.1 Density is weight per unit volume. It is a key property in the identification, characterization, and quality control of a wide range of materials. Density measurements in terms of weight per gallon are commonly used to check paint quality. If the density is not within specification, there is a good chance that there was a mischarge or other serious problem.

5.2 This test method is suitable for the determination of density of paint and related products and components when in liquid form. It is particularly applicable when the fluid has too high a viscosity or when a component is too volatile for a density balance determination.

5.3 This test method provides for the maximum accuracy required for hiding power determinations. It is equally suitable for work in which less accuracy is required, by ignoring the

<sup>1</sup> This test method is under the jurisdiction of ASTM Committee D01 on Paint and Related Coatings, Materials, and Applications and is the direct responsibility of Subcommittee D01.24 on Physical Properties of Liquid Paints and Paint Materials.

Current edition approved Nov. 1, 2013. Published December 2013. Originally approved in 1957. Last previous edition approved in 2012 as D1475 – 98 (2012). DOI: 10.1520/D1475-13.

<sup>2</sup> For referenced ASTM standards, visit the ASTM website, [www.astm.org](http://www.astm.org), or contact ASTM Customer Service at [service@astm.org](mailto:service@astm.org). For *Annual Book of ASTM Standards* volume information, refer to the standard's Document Summary page on the ASTM website.

<sup>3</sup> The last approved version of this historical standard is referenced on [www.astm.org](http://www.astm.org).



TABLE 1 Absolute Density of Water, g/mL

°C	Density
15	0.999127
16	0.998971
17	0.998772
18	0.998623
19	0.998433
20	0.998231
21	0.998020
22	0.997798
23	0.997566
24	0.997324
25	0.997072
26	0.996811
27	0.996540
28	0.996260
29	0.995972
30	0.995684

directions for recalibration and consideration of temperature differentials, and using as the container a “weight-per-gallon” cup.

5.4 Automatic equipment for measuring density is available (see Test Method D4052) from several manufacturers. Such apparatus has been used for resins and latices as well as for oils and solvents. Before such equipment is used for a given product, results must be checked very carefully. Particularly with paints, inks, and resins, there are possibilities of gumming, fouling, and other interferences with operation.

## 6. Interferences

6.1 Highly viscous materials may entrap air and give erroneous low density values.

6.2 Paint or ink liquids may be trapped in the ground glass or metal joints of the pieces of apparatus and give erroneous, high density values.

## 7. Apparatus

7.1 *Cup or Pycnometer*—Any metal weight-per-gallon cup or glass pycnometer may be used, provided that it may be filled readily with a viscous liquid, adjusted to exact volume, covered to exclude loss of volatile matter, and readily cleaned.

NOTE 1—For materials that contain solvents that evaporate rapidly, a glass pycnometer of the weld type, with a narrow stopper and a cover should be used.

7.2 *Thermometers*, graduated in 0.1°C, such as are supplied with glass pycnometers.

7.3 *Constant-Temperature Bath*, held at 25 ± 0.1°C is desirable.

7.4 *Laboratory Analytical Balance*.

NOTE 2—The usual weight-per-gallon cup and similar specialized pycnometers may have filled weights that exceed the capacity of the usual laboratory analytical balance. In such cases, use of a hanging pan, triple-beam balance, with scales graduated to 0.01 g has been found to provide results the mean of which was consistent with the overall precision and accuracy of the method.

7.5 *Desiccator and Desiccated Balance*, or a room of reasonably constant temperature and humidity are desirable.

## 8. Calibration of Cup or Pycnometer

8.1 Determine the volume of the container at the specified temperature by employing the following steps:

8.1.1 Clean and dry the container and bring it to constant weight. Chromic acid (see 8.1.1.1) or other effective glass cleaner and nonresidual solvents may be used with glass containers and solvents with metal containers. For maximum accuracy, continue rinsing, drying, and weighing until the difference between two successive weighings does not exceed 0.001 % of the weight of the container. Fingerprints on the container will change the weight and must be avoided. Record the weight, *M*, in grams.

8.1.1.1 **Warning**—Chromic acid cleaning solution is corrosive to skin, eyes and mucous membranes and can cause severe burns. Avoid contact with eyes, skin or clothing. In making dilute solution, always add acid to water with care. Chromic acid cleaning solution is a strong oxidizer. Avoid contact with organic or reducing substances as a fire could result. See supplier’s Material Safety Data Sheet for further information. Other cleaners are much safer and may be equally effective.

8.1.2 Fill the container with reagent water conforming to Type II of Specification D1193 at a temperature somewhat below that specified. Cap the container, leaving the overflow orifice open. Immediately remove excess overflowed water or water held in depressions by wiping dry with absorbent material. Avoid occluding air bubbles in the container.

8.1.3 Bring the container and contents to the specified temperature using the constant-temperature bath or room if necessary. This will cause further slight flow of water from the overflow orifice due to the expansion of the water with the rise of the temperature.

8.1.4 Remove the excess overflow by wiping carefully with absorbent material, avoiding wicking of water out of orifice, and immediately cap the overflow tube where such has been provided. Dry the outside of the container, if necessary, by wiping with absorbent material. Do not remove overflow that occurs subsequent to the first wiping after attainment of the desired temperature (Note 3). Immediately weigh the filled container to the nearest 0.001 % of its weight (Note 4). Record this weight, *N*, in grams.

NOTE 3—Handling the container with bare hands will increase the temperature and cause more overflow from the overflow orifice, and will also leave fingerprints; hence, handling only with tongs and with hands protected by clean, dry, absorbent material is recommended.

NOTE 4—Immediate and rapid weighing of the filled container is recommended here to minimize loss of weight due to evaporation of the water through orifices, and from overflow subsequent to the first wiping after attainment of temperature where this overflow is not retained by a cap.

8.1.5 Calculate the container volume as follows:

$$V = (N - M)/\rho \quad (1)$$

where:

*V* = volume of container, mL,

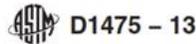
*N* = weight of container and water, g (8.1.4),

*M* = weight of dry container, g (8.1.1), and

$\rho$  = absolute density of water at specified temperature, g/mL (see Table 1).

8.1.6 Obtain the mean of at least three determinations.





## 9. Procedure

9.1 Repeat the steps in Section 8, but do two determinations rather than three. Substitute the sample for the reagent water in Section 8 and a suitable nonresidual solvent for the acetone or alcohol (see Note 5). Record the weight of the filled container,  $W$ , and the weight of the empty container,  $w$ , in grams.

NOTE 5—Trapping of paint or ink liquids in ground glass or metal joints is likely to result in high values of density that appear to increase with the viscosity and density of the material; such errors should be minimized by firm seating of the joints.

NOTE 6—Trapping of air bubbles results in low values for density. The tendency to trap air increases with increasing viscosity. Specimens should not be tested if they contain bubbles or foam. Slow stirring, standing, or the application of a vacuum may remove bubbles. If these do not work, a dilution may be necessary (see Appendix X1).

9.2 Calculate the density in grams per millilitre as follows:

$$D_m = (W - w)/V \quad (2)$$

where:

$D_m$  = density, g/mL.

9.3 Calculate the density in pounds per gallon as follows:

$$D = (W - w)K/V \quad (3)$$

where:

$D$  = density, lb/gal,

$K$  = 8.3454 (Note 7), and

$V$  = volume of container, mL (see 8.1.6).

NOTE 7—The factor  $K$ , 8.3454, is calculated from volume-weight relationship as follows:

$$8.345404 = [(2.54)^3]^A \times (231.00)^B / (453.59237)^C$$

<sup>A</sup> (2.54)<sup>3</sup> is the conversion factor for millilitres to cubic inches.

<sup>B</sup> 231.00 is the conversion factor for cubic inches to gallons.

<sup>C</sup> 453.59237 is the conversion factor for grams to pounds.

## 10. Report

10.1 In reporting the density, state the test temperature to the nearest 0.1°C, the units, and the value calculated to three places (for example,  $D = x.xxx$  lb/gal at 25°C); state the mean, the range, and the number of replicate determinations.

## 11. Precision and Bias

11.1 *Paints*—The precision estimates are based on an inter-laboratory study in which one operator in each of six different laboratories analyzed in duplicate on two different days five

samples of paint ranging in density from 8.5 to 12.5 lb/gal. The results were analyzed statistically in accordance with Practice E180. The within-laboratory coefficient of variation was found to be 0.20 % relative with 25 df and the between-laboratory coefficient of variation was 0.61 % relative with 20 df. Based on these coefficients, the following criteria should be used for judging the acceptability of results at the 95 % confidence level:

11.1.1 *Repeatability*—Two results, each the mean of duplicate determinations, obtained by the same operator on different days should be considered suspect if they differ by more than 0.6 % relative.

11.1.2 *Reproducibility*—Two results, each the mean of duplicate determinations, obtained by operators in different laboratories should be considered suspect if they differ by more than 1.8 % relative.

11.2 *Inks*—A separate interlaboratory study of this test method was carried out for inks. In this study, one operator in each of seven laboratories made three determinations on four different paste ink samples. Paste inks were chosen because their viscosities are high and they would be expected to provide a difficult test for the method. The inks represented a density range of 8.4 to 8.9 lb/gal and exhibited viscosities ranging from a very soft news black to a relatively heavy sheet-fed offset ink. The results were analyzed statistically in accordance with Practice E691. The within-laboratory standard deviation was 0.030 lb/gal and the pooled laboratory standard deviation was 0.045 lb/gal. Based on these values, the following criteria should be used for judging the acceptability of results at the 95 % confidence level:

11.2.1 *Repeatability*—Two results obtained by the same operator should be considered suspect if they differ by more than 0.084 lb/gal (1 %).

11.2.2 *Reproducibility*—Two results obtained by operators in different laboratories should be considered suspect if they differ by more than 0.125 lb/gal (1.5 %).

11.3 *Bias (Paint and Inks)*—Since there is no accepted reference material, bias cannot be determined.

## 12. Keywords

12.1 density; pycnometer; weight per gallon; weight per gallon cup

ASTM International 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 International 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 International, 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). Permission rights to photocopy the standard may also be secured from the ASTM website (www.astm.org/COPYRIGHT/).



## 7.7 Anexo G. Norma ASTM D1639-90, para la determinación del valor ácido de la resina.



Designation: D 1639 – 90 (Reapproved 1996)<sup>ε1</sup>

### Standard Test Method for Acid Value of Organic Coating Materials<sup>1</sup>

This standard is issued under the fixed designation D 1639; 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.

*This standard has been approved for use by agencies of the Department of Defense.*

<sup>ε1</sup> Note—Keywords were added editorially in October 1996.

#### 1. Scope

1.1 This test method covers the measurement of the free acidity present in the nonvolatile portion of varnishes, oils, certain resins, and paint vehicles, by the reaction with standard alkali solution.

1.2 If carboxylic anhydrides are present, only one half of the reactive groups will be titrated and indicated by this test method.

1.3 *This standard does not purport to address 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 Toluene<sup>2</sup>
- D 770 Specification for Isopropyl Alcohol<sup>3</sup>
- D 1259 Test Methods for Nonvolatile Content of Resin Solutions<sup>4</sup>
- D 1644 Test Methods for Nonvolatile Content of Varnishes<sup>4</sup>
- D 1960 Test Method for Loss on Heating of Drying Oils<sup>5</sup>

#### 3. Terminology

##### 3.1 Definitions:

3.1.1 *acid value*—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 (see 6.4).

#### 4. Significance and Use

4.1 This test method is used to determine the free acidity present in the nonvolatile portion of varnishes, oils, certain

resins, and paint vehicles by the reaction with a standard alkali solution. Use of this test method provides a means whereby the relative applicability of the varnish, oil, resin, or paint vehicle to the particular end use may be estimated by the buyer and the seller.

4.2 This test method also provides a convenient method of process control for the manufacture of certain resins and paint vehicles designed to meet particular requirements of the buyer and the seller.

#### 5. Reagents and Solvents

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.<sup>6</sup> 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 *Phenolphthalein Indicator Solution (10 g/L)*—Dissolve 1 g of phenolphthalein in 100 mL of methanol, ethanol, or isopropanol.

5.3 *Potassium Hydroxide, Methyl Alcohol (Methanol) Solution (1 mL = 5.6 mg KOH)*—Dissolve 6.6 g of potassium hydroxide (KOH) in 1 L of methyl alcohol. Standardize against National Institute of Standards and Technology standard potassium hydrogen phthalate Standard Reference No. 84, using phenolphthalein as the indicator (5.2). Do not adjust the concentration of the solution, but calculate the milligrams of KOH per litre of solution, *K*. (See Note.)

NOTE 1—At the discretion of the purchaser and the seller, an aqueous solution of potassium hydroxide of 0.1 *N* or 0.5 *N* may be used.

NOTE 2—Potassium hydroxide, methyl alcohol (methanol) solution may be purchased from most major laboratory chemical supplier houses. This material should be standardized as just indicated.

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

Current edition approved Oct. 26, 1990. Published December 1990. Originally published as D 1639 – 51. Last previous edition D 1639 – 89.

<sup>2</sup> Discontinued; See 1989 Annual Book of ASTM Standards, Vol 06.03.

<sup>3</sup> Annual Book of ASTM Standards, Vol 06.04.

<sup>4</sup> Annual Book of ASTM Standards, Vol 06.01.

<sup>5</sup> Annual Book of ASTM Standards, Vol 06.03.

<sup>6</sup> Reagent 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 *Analar 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 1639**

5.4 *Neutral Solvent Mixture*—Mix equal parts by volume of isopropyl alcohol (isopropanol) (see Specification D 770) and industrial toluene (see Specification D 362). Neutralize the mixture using 0.1 N KOH solution (4.3) and phenolphthalein indicator solution (5.2) until the pink color persists for 1 min.

**6. Procedure**

6.1 Weigh or transfer into a 250-mL Erlenmeyer flask the specimen mass, *S*, prescribed in Table 1.

6.2 Add 100 mL of neutral solvent. Mix until all material is dissolved, warming if necessary. Cool to room temperature, about 77°F (25°C), before titrating. Add 1 mL of phenolphthalein indicator solution and titrate with the 0.1 N KOH solution (5.3) to the end point, which is a pink color persisting for 30 s (*V*).

6.3 Repeat with a second specimen.

6.4 In the case of materials containing a solvent, determine the nonvolatile content in accordance with Test Methods D 1259, D 1644, D 1960 or other applicable method agreed upon between the purchaser and the seller.

**TABLE 1 Specimen Size**

Expected Acid Value	Approximate Specimen Mass, g	Accuracy of weighing, plus or minus, mg
0 to 5	20	50
Over 5 to 15	10	50
Over 15 to 30	5	50
Over 30 to 100	2.5	1
Over 100	1	1

**7. Calculation**

7.1 Calculate the acid value *A* as follows:

$$A = \frac{VK}{S \times N}$$

where:

*V* = volume of KOH solution required for titration of the specimen, mL,

*K* = weight of KOH per millilitre of KOH solution, mg,

*S* = specimen weight, g, and

*N* = nonvolatile content of the material expressed as a decimal fraction.

7.2 Calculate the mean of the two runs.

**8. Report**

8.1 Report the acid value of the nonvolatile matter to the nearest decimal (0.1).

**9. Precision**

9.1 Because of the many types of material covered by this test method, the precision is not as good as might be expected of a quantitative analytical method. The following criteria should be used for judging the acceptability of results:

9.1.1 *Repeatability*—Duplicate results obtained by the same operator should be considered suspect if they differ by more than 10 % of the mean acid value.

9.1.2 *Reproducibility*—Two results obtained by operators in different laboratories should be considered suspect if they differ by more than 20 % of the mean acid value.

**10. Keywords**

10.1 free acidity; nonvolatile; oils; organic coating materials; resins; varnishes

*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, 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken, PA 19428.*



## 7.8 Anexo H. Norma ASTM D1644-01, método A, para la determinación del contenido de no volátiles en las resinas.



Designation: D1644 – 01 (Reapproved 2012)

### Standard Test Methods for Nonvolatile Content of Varnishes<sup>1</sup>

This standard is issued under the fixed designation D1644; 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 ( $\epsilon$ ) indicates an editorial change since the last revision or reapproval.

*This standard has been approved for use by agencies of the Department of Defense.*

#### 1. Scope

1.1 These test methods determine the fraction of a varnish that is nonvolatile at the temperature of the test while volatile solvents are driven off. It is sometimes an approximate measure of the film-forming matter in a varnish.

1.2 The values stated in SI units are to be regarded as the standard. The values given in parentheses are for information only.

1.3 *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.* For a specific statement, see Section 3.

#### 2. Significance and Use

2.1 These test methods are applicable to varnish and are useful to producers and users in determining nonvolatile content and are sometimes an appropriate measure of the film-forming matter in varnish.

#### 3. Hazards

3.1 Since the flash points of some of the solvents used in coatings and related products are below the temperature of the test, care should be exercised that the lower explosive limits of the solvents are not exceeded. The amount of solvent in the oven atmosphere at any one time will depend on the number of tests (pans) in the oven, the percent nonvolatile of the samples, the size of the oven, the type of oven (mechanical or gravity convection) and the air changes per hour.

#### TEST METHOD A—3 h AT 105°C

#### 4. Procedure

4.1 Place a portion of the thoroughly mixed sample in a stoppered bottle, or alternatively, in a weighing pipet or a

10-mL syringe without a needle, and from this weigh by difference  $1.2 \pm 0.1$  g into a tared flat-bottomed metal or glass dish (Note 1), 80 to 100 mm in diameter and 5 to 10 mm in depth, such as friction-top can covers, ointment boxes, or petri dishes.

NOTE 1—The term “tared, flat-bottomed dish” implies that the empty dish has no measurable weight change when subjected to the same heat schedule as prescribed for the dish containing the specimen. If this is found to be not so, then more suitable vessels must be found, or corrections applied.

4.2 By gentle tilting, spread the specimen over the bottom of the dish and heat for 3 h in a ventilated oven maintained at  $105 \pm 2^\circ\text{C}$ . If necessary, a piece of stout wire can be included in the tare of the dish and used at intervals to break up skins by stirring during the heating period. Cool in a desiccator and weigh the dish.

#### 5. Calculation

5.1 Calculate the percent of nonvolatile matter  $NV$  as follows (Note 2):

$$NV = [(C - A)/S] \times 100 \quad (1)$$

where:

$A$  = weight of dish, g,  
 $S$  = weight of specimen used, g, and  
 $C$  = weight of dish and contents after heating, g.

NOTE 2—Determinations of nonvolatile matter by this test method may give high results due either to incomplete elimination of volatile matter or to absorption of oxygen by oxidizing-type varnishes.

#### 6. Report

6.1 Report the nonvolatile matter of the sample to the nearest 0.1 %.

#### TEST METHOD B—10 min at 150°C

#### 7. Apparatus

7.1 *Sample Transfer Device*, a 2 or 5-mL Luer syringe.

7.2 *Solids Dish*, made from metal foil of such design as to ensure reasonably good contact of the bottom surface when placed on the hot plate. Condition the dish for at least 10 min at  $150^\circ\text{C}$  or higher; then store in a desiccator.

<sup>1</sup>These test methods are under the jurisdiction of ASTM Committee D01 on Paint and Related Coatings, Materials, and Applications and are the direct responsibility of Subcommittee D01.21 on Chemical Analysis of Paints and Paint Materials.

Current edition approved June 1, 2012. Published July 2012. Originally approved in 1959. Last previous edition approved in 2006 as D1644 – 01 (2006). DOI: 10.1520/D1644-01R12.



## 7.9 Anexo I. Norma ASTM D 563-88, para la determinación del contenido de anhídrido ftálico en resinas alquídicas.



Designation: D 563 – 88 (Reapproved 1996)<sup>1</sup>

An American National Standard

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS  
100 Bar Harbor Dr., West Conshohocken, PA 19428  
Reprinted from the Annual Book of ASTM Standards. Copyright ASTM

### Standard Test Method for Phthalic Anhydride Content of Alkyd Resins and Resin Solutions<sup>1</sup>

This standard is issued under the fixed designation D 563; 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 ( $\epsilon$ ) indicates an editorial change since the last revision or reapproval.

This standard has been approved for use by agencies of the Department of Defense.

<sup>1</sup> Note—Keywords were added editorially in October 1996.

#### 1. Scope

1.1 This test method covers the determination of the phthalic anhydride content (Note 1) of alkyd resins and resin solutions, including those containing styrene.

NOTE 1—This test method is not applicable for the determination of phthalic anhydride in alkyd resins containing other dibasic acids such as maleic or fumaric, or modifying agents such as urea, melamine, and phenolic resins.

1.2 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 1193 Specification for Reagent Water<sup>2</sup>

#### 3. Significance and Use

3.1 The phthalic anhydride content of alkyd resins controls the properties of the final film.

#### 4. Apparatus

4.1 *Flask and Condenser*—A 500-mL Erlenmeyer flask fitted with an air-cooled glass reflux condenser 30 in. (760 mm) in length. The connection between the flask and condenser shall be a 24/40 standard taper ground-glass joint.

4.2 *Water Bath.*

4.3 *Fritted-Glass Filter Crucible*, fine or medium porosity, of 30-mL capacity.

4.4 *Desiccator*, containing concentrated H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (sp gr 1.84) as the desiccant.

4.5 *Filter Flasks.*

4.6 *Crucible Holder.*

#### 5. Reagents

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.<sup>3</sup> 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 as defined by Type II of Specification D 1193.

5.3 *Alcohol-Benzene Wash Solution*—Mix one volume of absolute ethyl alcohol (Note 2) with three volumes of benzene.

NOTE 2—The alcohol may be denatured, formula 2B, but must be absolute.

5.4 *Benzene.*

5.5 *Ether*—Anhydrous analytical reagent-grade ether.

5.6 *Hydrochloric Acid, Standard* (0.1 N).

5.7 *Potassium Hydroxide, Alcoholic Solution*—Dissolve 66 g of reagent-grade potassium hydroxide (KOH) in 1 L of absolute ethyl alcohol (Note 2). Filter just before use.

#### 6. Procedure

6.1 Weigh by difference, from a closed container into the 500-mL Erlenmeyer flask, a specimen of resin or resin solution sufficient to yield from 0.8 to 1.2 g of potassium alcohol phthalate. Add 150 mL of benzene, warming slightly on the steam bath if necessary, to effect solution. Add 60 mL of alcoholic KOH solution and attach the condenser. Place the flask in a water bath to a depth approximately equal to that of the contents of the flask. Warm the bath, maintaining a temperature of 40°C for 1 h, then gradually raise the temperature until the alcoholic solution boils gently. Reflux for 1½ h.

<sup>1</sup> This method is under the jurisdiction of ASTM Committee D-1 on Paint and Related Coatings, Materials, and Applications and is the direct responsibility of Subcommittee D01.33 on Polymers and Resins.

Current edition approved May 27, 1988. Published October 1988. Originally published as D 563 – 40 T. Last previous edition D 563 – 80.

<sup>2</sup> Annual Book of ASTM Standards, Vol 11.01.

<sup>3</sup> Reagent 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 563

6.2 Remove the flask from the bath and wash down the inside of the condenser with a few millilitres of alcohol-benzene wash solution. Remove the condenser, cap the flask with the soda-lime guard tube, and cool by means of running water or an ice bath.

6.3 When cool, filter immediately and as rapidly as possible, through a fritted-glass crucible that previously has been tared, using the alcohol-benzene wash solution for transferring the precipitate and washing the reaction flask. Wash the precipitate with successive portions of alcohol-benzene wash solution until a few millilitres of washings collected in a second suction flask are no longer alkaline to phenolphthalein. (Normally about 75 mL of wash solution are sufficient.) Do not allow air to be drawn through the crystals, as they are hygroscopic. Finally pour 25-mL of ether into the crucible and draw through the precipitate with the aid of suction.

6.4 Wipe the outer surface of the crucible with a clean cloth and place in a gravity convection oven at 60°C for 1 h (Note 3). Cool to room temperature in a desiccator and weigh.

NOTE 3—The precipitate is the alcoholate ( $C_{10}H_{16}(COOH)_2(C_2H_5OH)$ ), and the alcohol of crystallization will be slowly driven off on prolonged heating. It is safe, however, to dry the alcoholate at temperatures up to 60°C for as long as 1 h.

6.5 *Correction for Carbonates*—Coprecipitation of potassium carbonate ( $K_2CO_3$ ) with the potassium alcohol phthalate

may be a source of error. If a correction for  $K_2CO_3$  is desired, proceed as follows: Dissolve the weighed precipitate in about 50 mL of distilled water that has been neutralized to phenolphthalein. Add 3 to 4 drops of phenolphthalein indicator solution, and if the solution is alkaline, titrate with 0.1 N HCl.

7. Calculation

7.1 Calculate the percent of phthalic anhydride *A* in the specimen as follows:

$$K = VN \times 0.1382$$

$$A = [(P - K) \times 0.5136/S] \times 100$$

where:

- K* = correction for  $K_2CO_3$  (if determined), g,
- V* = HCl used for titration (see 6.5), mL,
- N* = normality of HCl,
- P* = potassium alcohol phthalate (see 6.5), g, and
- S* = specimen used, g.

8. Precision and Bias

8.1 Precision and bias are being determined.

9. Keywords

9.1 alkyd resins; phthalic anhydride content; resin solutions

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, 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken, PA 19428.

VALORES EXPERIMENTALES ANHÍDRIDO FTÁLICO %									
MUESTRA 5		MUESTRA 4		MUESTRA 3		MUESTRA 2		MUESTRA 1	
S	5,7833	S	4,8863	S	4,5074	S	4,0327	S	6,4083
V	51,23	V	56,3	V	43,9	V	34,5	V	30,836499
N	0,48	N	0,48	N	0,48	N	0,48	N	0,48
P	3,4192	P	4,1651	P	3,7298	P	3,8237	P	5,287
K	3,39839328	K	3,7347168	K	2,9121504	K	2,288592	K	2,04557
A	0,18477913	A	4,52376668	A	9,3167865	A	19,5509576	A	25,9787845



## 7.10 Anexo J. Norma ASTM D 1398- 93, para la determinación del contenido de ácidos grasos en resinas alquídicas.



Designation: D 1398 – 93 (Reapproved 1998)

### Standard Test Method for Fatty Acid Content of Alkyd Resins and Alkyd Resin Solutions<sup>1</sup>

This standard is issued under the fixed designation D 1398, 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 approval. A superscript epsilon ( $\epsilon$ ) indicates an editorial change since the last revision or reapproval.

This standard has been approved for use by agencies of the Department of Defense.

#### 1. Scope

1.1 This test method covers the gravimetric determination of the total fatty acids in alkyd resins and alkyd resin solutions. The test method is not applicable to alkyd resins containing modifying agents such as urea, melamine, phenols, rosin, and styrene.

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

#### 2. Referenced Documents

##### 2.1 ASTM Standards:

- D 563 Test Method for Phthalic Anhydride Content of Alkyd Resins and Resin Solutions<sup>2</sup>
- D 1193 Specification for Reagent Water<sup>3</sup>
- D 1615 Test Methods for Glycerol, Ethylene Glycol, and Pentaerythritol in Alkyd Resins<sup>2</sup>
- D 2245 Test Method for Identification of Oils and Oil Acids in Solvent-Reducible Paints<sup>4</sup>

#### 3. Significance

3.1 This test method is used to determine total fatty acid content of alkyd resins and this solution, in the absence of interfering compounds, as a means whereby the relative applicability of the alkyd resin to the particular end use may be estimated by buyer and seller.

#### 4. Apparatus

- 4.1 *Beakers*, having capacities of 150 and 400 mL.
- 4.2 *Desiccator*,
- 4.3 *Filter Paper*, rapid, low-ash filter paper, to fit the filtering funnel.

4.4 *Filtering Funnel*, 75-mm diameter, long-stem.

4.5 *Flask*, 250-mL, flat-bottom, with standard taper opening.

4.6 *Nitrogen Gas Supply*.

4.7 *Separatory Funnels*, three 500-mL capacity glass-stoppered, fitted with standard-taper ground-glass stoppers and stopcocks.

4.8 *Steam Bath*.

4.9 *Water Bath*.

4.10 *Vacuum Drying Oven*, small, laboratory-size, thermostatically controlled to operate at  $60 \pm 2^\circ\text{C}$ . A water-aspirator vacuum source is satisfactory.

4.11 *Cotton*, absorbent, USP.

#### 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.<sup>5</sup> 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 Type IV of Specification D 1193.

5.3 *Ether*, anhydrous.

5.4 *Hydrochloric Acid* (sp gr 1.19)—Concentrated hydrochloric acid (HCl).

5.5 *Indicator Paper*, universal-type.

5.6 *Sodium Sulfate* ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), anhydrous.

#### 6. Procedure

6.1 Saponify a portion of resin or resin solution in accordance with Test Method D 563. After filtering the potassium

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

Current edition approved April 15, 1993. Published June 1993. Originally published as D 1398 – 56. Last previous edition D 1398 – 84.

<sup>2</sup> *Annual Book of ASTM Standards*, Vol 06.03.

<sup>3</sup> *Annual Book of ASTM Standards*, Vol 11.01.

<sup>4</sup> *Annual Book of ASTM Standards*, Vol 06.01.

<sup>5</sup> *Reagent 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 Pharmacopoeia and National Formulary*, U.S. Pharmacopoeial Convention, Inc. (USPC), Rockville, MD.



phthalate alcoholate (6.3), transfer the combined filtrate and washings to the 400-mL beaker with the aid of 25 mL of water from a wash bottle. Concentrate to a volume of approximately 25 mL on the steam bath under a blanket of nitrogen to prevent oxidation of the fatty acids. (Caution—Be sure to use a hood.) Transfer to a 500-mL separatory funnel with the aid of water from a wash bottle, dilute with water to approximately 300 mL, and add 10 mL of alcohol.

6.2 Extract the unsaponifiable and volatile thinners with successive 50-mL portions of ether (not less than three, or until a colorless ether extract is obtained), combining the ether extracts in the first separatory funnel and using the other two funnels for the successive extractions (Note 1). Finally, wash the combined ether extracts with three 15-mL portions of water, adding the water washes to the main aqueous phase. Discard the combined ether extracts.

NOTE 1—If the layers do not separate easily, carefully draw off the lower, clear aqueous layer and add 2 to 3 mL of alcohol, by means of a pipet, to the ether emulsion phases in the separatory funnel. Swirl gently to break the emulsion and continue to draw off the lower layer. This procedure for breaking the emulsion may be repeated on subsequent extractions, if necessary.

6.3 Acidify the aqueous phase to a pH of approximately 2 by slowly adding HCl, cooling under running tap water. When the mixture has cooled to room temperature, extract the fatty acids with successive 25-mL portions (not less than three) of ether until a colorless ether extract is obtained, combining the ether extracts in the first separatory funnel and using the other two funnels for the successive extractions. Wash the combined ether extracts with successive 10-mL portions of water until free of mineral acid when tested with an indicator paper. Discard the aqueous phase (unless Test Method D 1615 is being followed).

6.4 Dry the combined ether extracts in the separatory funnel by the addition of successive small quantities of anhydrous  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

NOTE 2—The free water has been removed when, by the addition of a small quantity of  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  and gentle swirling, the excess  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  is seen to disperse as a freely moving powder.

6.5 By either of the following methods, filter the ether extract portionwise into a tared (to 1 mg) 250-mL standard-taper flat-bottom flask or 150-mL beaker, containing a small boiling aid.

6.6 *Method A*—Filter the dried ether extract, portionwise through a rapid, low-ash paper by decanting from the top opening of the separatory funnel into the appropriate receiver. Cover the filter funnel with a watch glass between each filtration step.

6.7 *Method B*:

6.7.1 Invert the separatory funnel and open the stopcock, allowing any water in the bore of the stopcock to run back into the funnel.

NOTE 3—A small amount of ether applied to and evaporated from the outside of the funnel before the cock is opened will assure that the water will drain back into the funnel.

6.7.2 Close the cock and then shake the contents of the funnel sufficiently for the  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  to absorb all the water. If needed, add more  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  and gently swirl the funnel and

contents. Swab out the stem of the funnel with a piece of cotton attached to a stiff wire.

NOTE 4—A small brass screw soldered to the end of a stiff brass wire will serve for this purpose.

6.7.3 Insert a clean plug of cotton moistened with ether into the funnel stem and filter the ether solution through the cotton plug into the appropriate receiver.

NOTE 5—Experience will show how tightly packed the cotton must be to hold back the  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  and still allow a sufficient flow of ether extract.

6.8 Evaporate the ether portionwise from the beaker or distill it from the flask on the steam bath, in a hood. Apply a blanket of nitrogen over the beaker during evaporation. Remove the last portions of fatty acids from the  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  in the funnel by washing with successive small portions of ether until a colorless extract is obtained. Remove the final traces of fatty acids from the filter paper or cotton plug by using several successive small portions of ether.

6.9 If a gas chromatographic analysis of the separated fatty acids is to be performed, observe the precautions given in 7.2 of Test Method D 2245.

6.10 Complete the evaporation of the fatty acid-ether solution on the steam bath, while maintaining a nitrogen atmosphere over the acids. Remove the final traces of ether by heating for successive 20-min periods in a vacuum oven at 60°C until minimum weight is obtained. After each heating period, allow the beaker and contents to cool in a desiccator and then weigh to 1 mg.

## 7. Calculation and Report

7.1 Calculate the percent total fatty acids content,  $T$ , as follows, and report the results to 0.1 %:

$$T = \frac{A - B}{S} \times 100 \quad (1)$$

where:

$A$  = weight of beaker plus residue,

$B$  = weight of beaker, and

$S$  = specimen weight taken for analysis.

## 8. Precision and Bias

8.1 On the basis of an interlaboratory study of this test method, the within-laboratory standard deviation was found to be 0.31 and the between-laboratories standard deviation was found to be 0.50. Based on these standard deviations, the following criteria should be used for judging the acceptability of results at the 95 % confidence level:

8.1.1 *Repeatability*—Two results obtained by same operator should be considered suspect if they differ by more than 0.9 % absolute.

8.1.2 *Reproducibility*—Two results, each the mean of duplicates, obtained by operators in different laboratories should be considered suspect if they differ by more than 1.5 % absolute.

8.2 *Bias*—No bias can be determined for this test method since no standard alkyl resin exists.

## 9. Keywords

9.1 alkyl resin; fatty acid; fatty acid content

VALORES EXPERIMENTALES ÁCIDOS GRASOS%									
MUESTRA 5		MUESTRA 4		MUESTRA 3		MUESTRA 2		MUESTRA 1	
A	62,645	A	121,816	A	142,653	A	125,198	A	124,14
B	61,998	B	121,239	B	142,114	B	124,696	B	123,305
S	5,7833	S	4,8863	S	4,5074	S	4,0327	S	6,4083
T	11,1873844	T	11,8085259	T	11,9581133	T	12,4482357	T	13,0299767



## 7.11 Anexo K. Norma ASTM D 1615-60, para la determinación del contenido de glicerol, etilenglicol y pentaeritritol en resinas alquídicas.



Designation: D 1615 – 60 (Reapproved 1995)<sup>1</sup>

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS  
100 Barr Harbor Dr., West Conshohocken, PA, 19428  
Reprinted from the Annual Book of ASTM Standards. Copyright ASTM

### Standard Test Methods for Glycerol, Ethylene Glycol, and Pentaerythritol in Alkyd Resins<sup>1</sup>

This standard is issued under the fixed designation D 1615; 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 ( $\epsilon$ ) indicates an editorial change since the last revision or reapproval.

<sup>1</sup> **Note**—Keywords were added editorially and editorial changes made throughout in May 1995.

#### 1. Scope

1.1 These test methods cover the determination of glycerol, ethylene glycol, and pentaerythritol in alkyd resins and resin solutions. Other polyhydric alcohols that can be oxidized by periodic acid to formaldehyde or formic acid, or both, will interfere with the determination of glycerol and ethylene glycol (see Test Methods D 2456 or D 2998). Urea, melamine, or phenolic resins interfere and render this procedure inapplicable.

1.2 *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 563 Test Method for Phthalic Anhydride Content of Alkyd Resins and Resin Solutions<sup>2</sup>
- D 1193 Specification for Reagent Water<sup>3</sup>
- D 1398 Test Method for Fatty Acid Content of Alkyd Resins and Alkyd Resin Solutions<sup>2</sup>
- D 2456 Test Method for Identification of Polyhydric Alcohols in Alkyd Resins<sup>2</sup>
- D 2998 Test Method for Polyhydric Alcohols in Alkyd Resins<sup>2</sup>

#### 3. Purity of Reagents

3.1 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.<sup>4</sup> 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.

3.2 Unless otherwise indicated, references to water shall be understood to mean reagent water conforming to Specification D 1193.<sup>3</sup>

**NOTE 1**—The reagents and samples used in these methods 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.

#### GLYCEROL AND ETHYLENE GLYCOL

#### 4. Summary of Test Method

4.1 The primary hydroxyl groups of ethylene glycol and glycerol are oxidized to formaldehyde by periodic acid; the secondary hydroxyl group of glycerol is oxidized to formic acid. By acidimetric and iodometric titration, the proportions of formic acid and formaldehyde can be determined respectively, and calculated to glycerol and ethylene glycol by algebraic equations. The equations for the oxidation of the polyhydric alcohols are as follows:

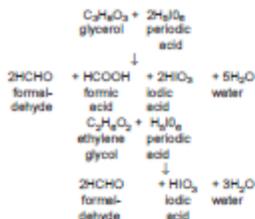
<sup>1</sup> These test methods are under the jurisdiction of ASTM Committee D-1 on Paint and Related Coatings, Materials, and Applications and are the direct responsibility of Subcommittee D01.33 on Polymers and Resins. Current edition approved Sept. 19, 1960. Originally issued 1958. Replaces D 1615 – 58 T.

<sup>2</sup> Annual Book of ASTM Standards, Vol 06.03.

<sup>3</sup> Annual Book of ASTM Standards, Vol 11.01.

<sup>4</sup> Reagent 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 *Analytical Standards for Laboratory Chemicals*, BDH Ltd., Poole, Dorset, U.K., and the *United States Pharmacopoeia and National Formulary*, U.S. Pharmaceutical Convention, Inc. (USPC), Rockville, MD.

D 1615



With pentaerythritol, there is no reaction.

5. Apparatus

- 5.1 Burets, 50 and 100-mL capacity.
- 5.2 Pipets, 20 and 50-mL capacity.
- 5.3 Beakers, two of 400-mL capacity.
- 5.4 Erlenmeyer Flasks, four of 1000-mL capacity, glass-stoppered.
- 5.5 Volumetric Flasks, two of 100-mL capacity.
- 5.6 Graduated Cylinder, 10-mL capacity.
- 5.7 Filter Paper, fast, qualitative grade.
- 5.8 Watch Glass.

6. Reagents

- 6.1 Methyl Purple Indicator Solution.<sup>5</sup>
- 6.2 Periodic Acid (11 g/L)—Dissolve 11 g of periodic acid (HIO<sub>4</sub>) in water and dilute to 1 L. Prepare fresh daily and store in a brown bottle.
- 6.3 Potassium Iodide Solution (200 g/L)—Dissolve 200 g of potassium iodide (KI) in water and dilute to 1 L.
- 6.4 Sodium Hydroxide, Standard Solution (0.1 N)—Prepare and standardize a 0.1 N aqueous sodium hydroxide (NaOH) solution.
- 6.5 Sodium Thiosulfate, Standard Solution (0.2 N)—Prepare and standardize a 0.2 N aqueous sodium thiosulfate (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) solution.
- 6.6 Starch Indicator Solution—Dissolve 5 g of soluble starch in water and dilute to 1 L. Preserve the solution with 1 g of salicylic acid.
- 6.7 Sulfuric Acid (1+5)—Carefully mix 1 volume of concentrated sulfuric acid (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, sp gr 1.84) with 5 volumes of water.

7. Procedure

- 7.1 Determine the phthalic anhydride in accordance with Test Method D 563. Following this, extract the fatty acids in accordance with 5.6 through 7 of Test Method D 1398, except do not discard the aqueous phase.
- 7.2 Test the remaining water solution containing the polyalcohols for glycerol and ethylene glycol in the following manner:
  - 7.2.1 Transfer the solution to a 400-mL beaker and evaporate to about 60-mL volume, using an electric hot plate as

source of heat. Keep the beaker covered with a watch glass<sup>6</sup> during boiling.

7.2.2 Cool to room temperature, and filter through a rapid paper into a 100-mL volumetric flask. (Take the sample for pentaerythritol determination from this same volumetric flask.) Fill to the mark and agitate.

7.2.3 Pipet 20 mL (1/5 aliquot) (Note 2) into a 1-L Erlenmeyer, glass-stoppered flask. Add 2 drops of methyl purple indicator solution and neutralize with NaOH. Pipet into the 1-L flask also 50 mL of HIO<sub>4</sub> solution, stopper, and swirl to mix thoroughly.

NOTE 2—The aliquot should be so chosen, if possible, that 15 to 20 % of the periodic acid is consumed during the oxidation. Considerable excess of periodic acid is required to complete the oxidation, and in case more than 20 % is consumed the results should be disregarded and a smaller aliquot taken. On the other hand, too small an aliquot is not advisable, for in such a situation the difference between titration and blank is small and any titration errors are magnified.

7.3 Simultaneously prepare two blanks containing 20 mL of water. Allow to stand 50 to 70 min at room temperature.

7.4 To the aliquot of the sample (7.2.3) and the blank, add 100 mL of water and 3 drops of methyl purple indicator and titrate with 0.1 N NaOH solution to neutrality. Use the 50-mL buret and record the volume to the nearest 0.01 mL.

7.5 To the solution that has just been titrated, add 150 mL of water, 30 mL of KI solution, and 25 mL of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1+5). Titrate with 0.2 N Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solution to faint iodine color, add 10 mL of starch indicator and titrate to the disappearance of the blue color.

NOTE 3—If the end point is not stable, as indicated by return of the blue color in the stoppered flask in 5 min, add water and titrate to a stable end point. Use the 100-mL buret and record the volume to the nearest estimated 0.05 mL.

8. Calculations

8.1 Calculate the percentage of glycerol, *G*, as follows:

$$G = [(A - B)N \times 0.09206] / WF \times 100$$

where:

- A — millilitres of NaOH solution required for titration of the sample,
- B — millilitres of NaOH solution required for titration of the blank,
- N — normality of the NaOH solution,
- 0.09206 — grams of glycerol equivalent to 1 mL of 1 N NaOH solution (acidimetric),
- WF — grams of sample used, and
- F — aliquot fraction = 1/5.

8.2 Calculate the percentage of glycerol and ethylene glycol, *T*, as a percentage of glycerol as follows:

$$T = [(B' - A')N \times 0.023015] / WF \times 100$$

where:

- A' — millilitres of Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solution required for titration of the sample,

<sup>5</sup> Methyl purple indicator manufactured by the Fleisher Chemical Co., Benjamin Franklin Station, Washington 4, D.C., U.S. Patent No. 2,416,619, has been found satisfactory for this purpose.

<sup>6</sup> The Speedyvap watch glass has been found satisfactory for this purpose.



VALORES EXPERIMENTALES ANHÍDRIDO FTÁLICO %									
MUESTRA 5		MUESTRA 4		MUESTRA 3		MUESTRA 2		MUESTRA 1	
<b>A</b>	32,001	<b>A</b>	32,05	<b>A</b>	32,15	<b>A</b>	32,2	<b>A</b>	32,9
<b>B</b>	32	<b>B</b>	32	<b>B</b>	32	<b>B</b>	32	<b>B</b>	32
<b>N</b>	0,1	<b>N</b>	0,1	<b>N</b>	0,1	<b>N</b>	0,1	<b>N</b>	0,1
<b>W</b>	5,7833	<b>W</b>	4,8863	<b>W</b>	4,5074	<b>W</b>	4,0327	<b>W</b>	6,4083
<b>F</b>	0,2	<b>F</b>	0,2	<b>F</b>	0,2	<b>F</b>	0,2	<b>F</b>	0,2
<b>G</b>	0,00079591 2	<b>G</b>	0,04710107 9	<b>G</b>	0,15318143 5	<b>G</b>	0,2282837 8	<b>G</b>	0,64645849 9





## 7.12 Anexo L. Norma NTC 1651. Pinturas imprimantes anticorrosivos con vehículo alquídico.

---

NORMA TÉCNICA COLOMBIANA NTC 1651 (Segunda actualización)

---

PINTURAS.  
IMPRIMANTES ANTICORROSIVOS CON VEHÍCULO ALQUÍDICO

### 1. OBJETO

1.1 Esta norma establece los requisitos que deben cumplir los imprimantes anticorrosivos, elaborados con resina alquídica como vehículo y pigmentos inhibidores de corrosión, diferentes del minio, solos o combinados entre sí los cuales se emplean como primera capa para el recubrimiento de superficies metálicas, a las que posteriormente deberá aplicarse una capa de acabado con una base afín y que serán acondicionadas previamente y expuestas a los ambientes No.3 y No.4.

Este imprimante es aplicable únicamente para uso exterior pero no en inmersión.

Este imprimante no debe estar en contacto con agua potable.

Esta norma no cubre los sistemas que contienen minio y/o cromo.

### 2. DEFINICIONES Y CLASIFICACIÓN

#### 2.1 DEFINICIONES

Para los efectos de esta norma se establecen las siguientes:

##### 2.1.1 Ambiente No.1

Aquél en el cual las pinturas se encuentran expuestas a las más severas condiciones, causadas por la acción de productos químicos muy fuertes, sus vapores o el condensado de los mismos, por inmersión en productos químicos diluidos o por rociado continuo con soluciones salinas.

##### 2.1.2 Ambiente No.2

Aquél en el cual las pinturas se encuentran expuestas a la acción de productos químicos en condiciones moderadas hasta fuertes, el rociado intermitente con soluciones salinas o a exposición a la intemperie, sola o en combinación con el tanque de humos industriales.

---

**NORMA TÉCNICA COLOMBIANA NTC 1651 (Segunda actualización)**

---

**2.1.3 Ambiente No.3**

Aquél en el cual las pinturas se encuentran expuestas a condiciones de severidad intermedia causadas por la acción de humos industriales solamente o posible ataque de productos químicos, combinados con humos industriales e intemperie (con o sin condensación de humedad).

**2.1.4 Ambiente No.4**

Aquél en el cual las pinturas se encuentran expuestas a condiciones comunes tales como ambientes industriales, intemperie y atmósferas típicas de grandes ciudades.

**2.2 CLASIFICACIÓN**

**2.2.1 Tipo 1**

Vehículo formado por resina alquídica utilizado en ambiente No.3.

**2.2.2 Tipo 2**

Vehículo formado por resina alquídica utilizado en ambiente No.4.

**3. REQUISITOS GENERALES**

**3.1 CONDICIONES DE EMPLEO**

Los imprimantes anticorrosivos deben aplicarse sobre superficies metálicas previamente acondicionadas en la forma indicada por el fabricante.

**3.2** Los imprimantes anticorrosivos con vehículo alquídico, incluidos en esta norma deben ser una dispersión homogénea y cualquier separación de componentes o sedimentos en el fondo del recipiente deben ser fácilmente homogeneizables por agitación manual.

**3.3 ESTABILIDAD A LA DILUCIÓN**

Los imprimantes anticorrosivos con vehículo alquídico incluidos en esta norma, deben mezclarse rápida y fácilmente con el tipo y la cantidad de adelgazador especificado por el fabricante y no deben mostrar precipitación, separación de componentes o cualquier otra incompatibilidad en el momento de efectuar la dilución.

**3.4 COLOR**

Debe estar comprendido dentro de los límites previamente establecidos entre las partes.

**3.5** El vehículo empleado en la formulación de estos imprimantes debe estar constituido por una resina alquídica.

**4. REQUISITOS ESPECÍFICOS**

**4.1** Los solventes empleados en los imprimantes anticorrosivos a base de caucho clorado deben cumplir lo indicado en la NTC 1102.

**NORMA TÉCNICA COLOMBIANA NTC 1651 (Segunda actualización)**

4.2 Los imprimantes anticorrosivos con vehículo alquídico incluidos en esta norma deberán cumplir con los requisitos indicados en la Tabla 1.

Tabla 1. Especificaciones para los Imprimantes anticorrosivos con vehículo alquídico

Requisitos	Tipo 1	Tipo 2
Finura de dispersión, en U. Hegman, min	4	4
Tiempo de secado a 25°C ± 1°C en horas, máx		
Al tacto	4	4
Al manejo	8	8
para repintar	24	24
Adherencia, en % min	90	90
Temperatura máxima de servicio en seco, en °C	100	60
Flexibilidad en mm, min	3,17	3,17
Contenido sólidos % (v/v), min.	42,9	35

4.3 Además de los anteriores, deberán cumplir con los siguientes requisitos:

**4.3.1 Formación de nata (piel)**

Cuando se ensayen durante 48 h de acuerdo con lo indicado en el numeral 6.7, no deberán formar nata (piel).

**4.3.2 Propiedades de aplicación**

Cuando se ensayen de acuerdo con lo indicado en el numeral 6.8 y aplicados con brocha, o pulverizador no presentarán defectos tales como escurrido, piel de naranja o chorreado.

**4.3.3 Estabilidad en almacenamiento**

Cuando se ensayen durante 48 h de acuerdo con lo indicado en el numeral 6.9 a una temperatura de 60 °C, no deberán presentar formación de geles, nata (piel) ni un cambio apreciable en las propiedades de aplicación del producto.

**4.3.4 Contenido en el envase**

El recipiente deberá contener mínimo la cantidad indicada en el rótulo, cuando se ensaye según lo establecido en el numeral 6.11.



---

**NORMA TÉCNICA COLOMBIANA NTC 1651 (Segunda actualización)**

---

**4.3.5 Comportamiento en cámara húmeda**

Cuando los imprimantes anticorrosivos tipos 1 y 2, se ensayen de acuerdo con lo indicado en el numeral 6.12, durante 100 h, para el tipo 1 y 48 h para el tipo 2, la película ensayada no deberá presentar ningún desprendimiento u oxidación. Solamente se permitirá un leve ampollamiento correspondiente al grado 8 "p" de acuerdo con lo indicado en la ASTM D 714.

**5. TOMA DE MUESTRAS Y RECEPCIÓN DEL PRODUCTO.**

**5.1 TOMA DE MUESTRAS**

Se efectuará de acuerdo con lo indicado en la NTC 1052, empleando 1 dm<sup>2</sup> de muestra.

**5.2 ACEPTACIÓN O RECHAZO**

Si la muestra ensayada no cumple con uno o más de los requisitos indicados en esta norma, se rechazará el lote. En caso de discrepancia se repetirán los ensayos sobre la muestra reservada para tales efectos. Cualquier resultado no satisfactorio en este segundo caso, será motivo para rechazar el lote.

**6. ENSAYOS**

**6.1 PREPARACIÓN DE LA MUESTRA**

Para realizar la totalidad de los ensayos sobre la película, se emplean láminas de acero preparadas de acuerdo con lo indicado en la ASTM D 609 y extendiendo sobre ellas la muestra con un aplicador adecuado a un espesor de película seca de 0,05 mm y 72 h después de aplicado la película de pintura a temperatura ambiente.

**6.2 DETERMINACIÓN DE LA FINURA DE DISPERSIÓN**

Se efectúa de acuerdo con lo indicado en la ASTM D 1210.

**6.3 DETERMINACIÓN DE LOS TIEMPOS DE SECAMIENTO**

Se efectúa de acuerdo con lo indicado en la ASTM D 1640.

**6.4 DETERMINACIÓN DE LA ADHERENCIA**

Se efectúa de acuerdo con lo indicado en la NTC 811.

**6.5 DETERMINACIÓN DE LA TEMPERATURA MÁXIMA DE SERVICIO**

Se efectúa de acuerdo con lo indicado en la ASTM D 2485

**6.6 DETERMINACIÓN DE LA FLEXIBILIDAD**

Se efectúa de acuerdo con lo indicado en la ASTM D 522

---

**NORMA TÉCNICA COLOMBIANA NTC 1651 (Segunda actualización)**

---

**6.7 DETERMINACIÓN DE LA FORMACIÓN DE NATA (PIEL)**

Se efectúa de acuerdo con lo indicado en la ASTM D 154.

**6.8 DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES DE APLICACIÓN**

Se efectúa de acuerdo con lo indicado en la NTC 996.

**6.9 DETERMINACIÓN DE LA ESTABILIDAD EN ALMACENAMIENTO**

Se efectúa de acuerdo con lo indicado en la NTC 845.

**6.10 DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE BENCENO, METANOL Y CLORADOS**

Se efectúa de acuerdo con lo indicado en la NTC 3799.

**6.11 DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO EN EL ENVASE**

Se efectúa de acuerdo con lo indicado en la ISO 3232.

**6.12 DETERMINACIÓN DEL COMPORTAMIENTO EN CÁMARA HÚMEDA**

Se efectúa de acuerdo con lo indicado en la NTC 957.

**6.13 DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE SÓLIDOS**

Se efectúa de acuerdo con lo indicado en la ASTM D 1644.

**7. ENVASE Y ROTULADO**

**7.1 ENVASE**

Los imprimantes anticorrosivos con vehículo alquídico incluidos en esta norma se envasarán en recipientes de material adecuado que permitan conservar la calidad del producto así como su manejo hasta su destino final.

**7.2 ROTULADO**

En el rótulo firmemente adherido al envase o en éste escrito en forma clara y durable que resista las condiciones normales de transporte y almacenamiento, se indicará como mínimo lo siguiente:

**7.2.1** La frase: "Imprimante anticorrosivo con vehículo alquídico", clase de pigmento o pigmentos inhibidores de la corrosión y tipo de pintura.

**7.2.2** Nombre comercial del producto.

**7.2.3** Número de la licencia de fabricación.

**7.2.4** Color y referencia del producto.

**7.2.5** Nombre y dirección completa del fabricante.

---

**NORMA TÉCNICA COLOMBIANA NTC 1651 (Segunda actualización)**

---

7.2.6 Identificación o fecha del lote de producción.

7.2.7 Contenido neto en unidades de volumen del Sistema Internacional.

7.2.8 Instrucciones para su uso.

7.2.9 Especificar claramente que el producto no se recomienda para cubrir superficies que van a estar en contacto con agua potable o alimentos y además especificar las precauciones que se deben tener en la aplicación y manejo del producto, así como la toxicidad del mismo.

7.2.10 País de origen

7.2.11 Cada fabricante suministrará además, instrucciones para la limpieza que deberá efectuarse a la superficie sobre la cual se aplica el imprimante.

## 8. APÉNDICE

### 8.1 NORMAS QUE DEBEN CONSULTARSE

Las siguientes normas contienen disposiciones que, mediante la referencia dentro de este texto, constituyen disposiciones de esta norma. En el momento de la publicación eran válidas las ediciones indicadas. Todas las normas están sujetas a actualización; los participantes, mediante acuerdos basados en esta norma, deben investigar la posibilidad de aplicar la última versión de las normas mencionadas a continuación.

NTC 996:1975, Pinturas y productos afines. Aplicación en láminas de ensayo.

NTC 3799:1995, Pinturas y productos afines. Determinación de metanol, benceno, diclorometano y triclorometano.

NTC 811: 1997, Método de ensayo para medir la adhesión de un recubrimiento mediante el ensayo de cinta.

NTC 845: 1997, Método de ensayo para evaluar el grado de sedimentación de la pintura.

NTC 957: 1997, Práctica para ensayar la resistencia al agua de los recubrimientos en humedad relativa del 100 %

NTC 1052: 1987, Pinturas y materias primas para pinturas. Toma de muestras.

ASTM B 117: 1995, Standard Practice for Operating Salt Spray (fog) apparatus

ASTM D 154:1993, Standard Guide for Testing Varnishes

ASTM D 522 :1995, Standard Test Method for Medrel Bend Test of Attached Organic Coatings

ASTM D 609:1984, Standard Practice for Preparation of Cold-Rolled Steel Panels for Testing Paint, Varnishes, Conversion Coatings and Related Coating Products.

ASTM D 714: 1987, Standard Test Method for Evaluating Degree of Blistering of Paints (R 1994)

ASTM D 1210: 1996, Standard Test Method for Fineness of Dispersion of Pigment-Vehicle Systems by Hegman-Type Gage.

6



---

**NORMA TÉCNICA COLOMBIANA NTC 1651 (Segunda actualización)**

---

ASTM D 1308: 1987, Standard Test Method for Effect of Household Chemicals on Clear and Pigmented Organic Finishes

ASTM D 1640: 1995 Standard Test Method for Drying, Curing or Film Formation of Organic Coatings at Room Temperature.

ASTM D 1644:1988, Standard Test Method for Nonvolatile Content of Varnishes (R 1993)

ASTM D 2485: 19 ,Standard Test Method for Evaluating Coatings for High Temperature Service.

ISO 3232:1974, Paint and Varnishes- Determination of Quantity in a Container

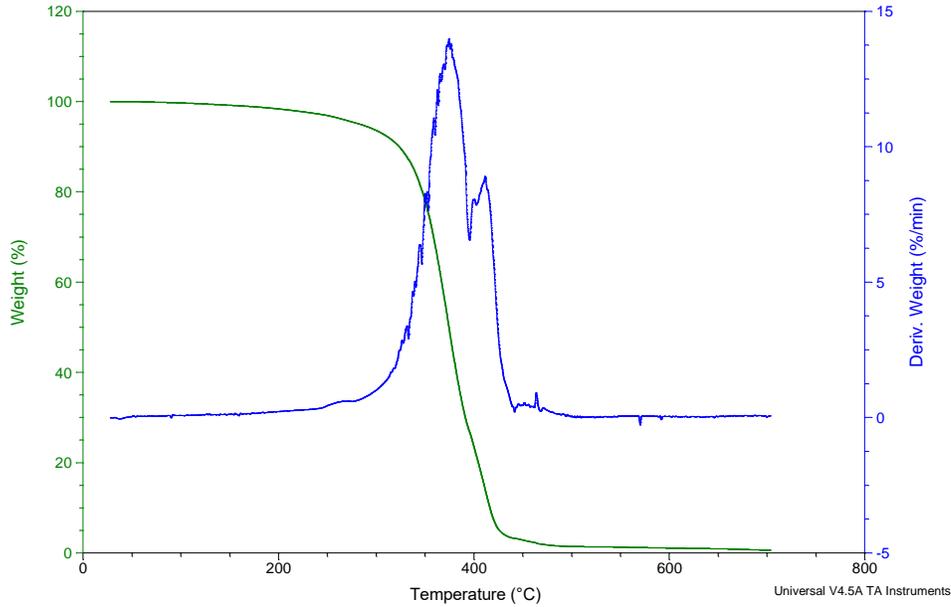


### 7.13 Anexo M. Gráficas primera Derivada del Porcentaje en peso respecto al tiempo

Sample: Resina 1  
Size: 26.1080 mg  
Method: Ramp

DSC-TGA

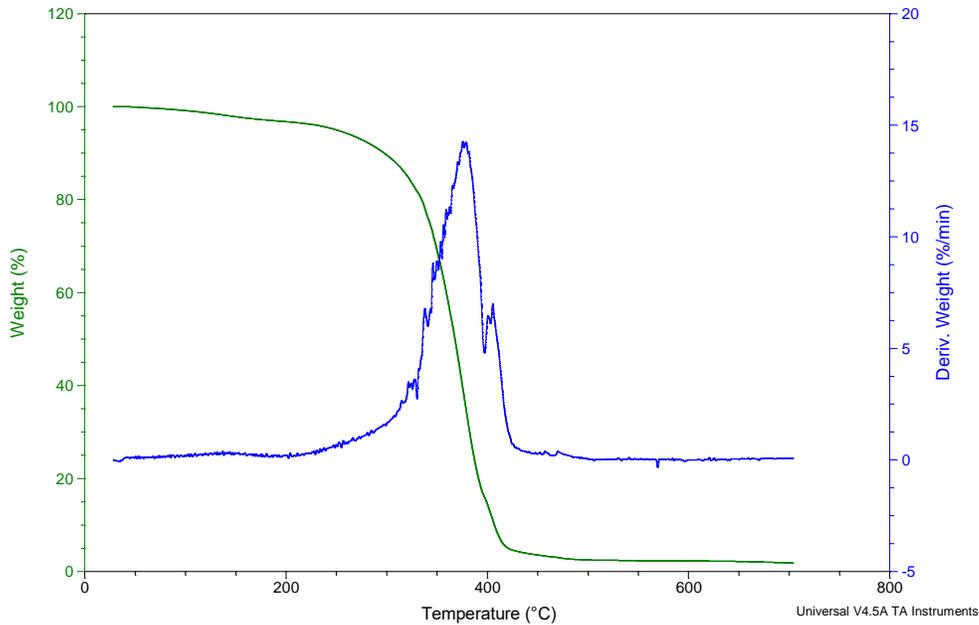
File: D:\...TGA\26-11-2015\Resina 1.001  
Operator: Fernando Pinzón  
Run Date: 30-Oct-2015 12:38  
Instrument: SDT Q600 V7.0 Build 84



Sample: Resina 2  
Size: 24.5580 mg  
Method: Ramp

DSC-TGA

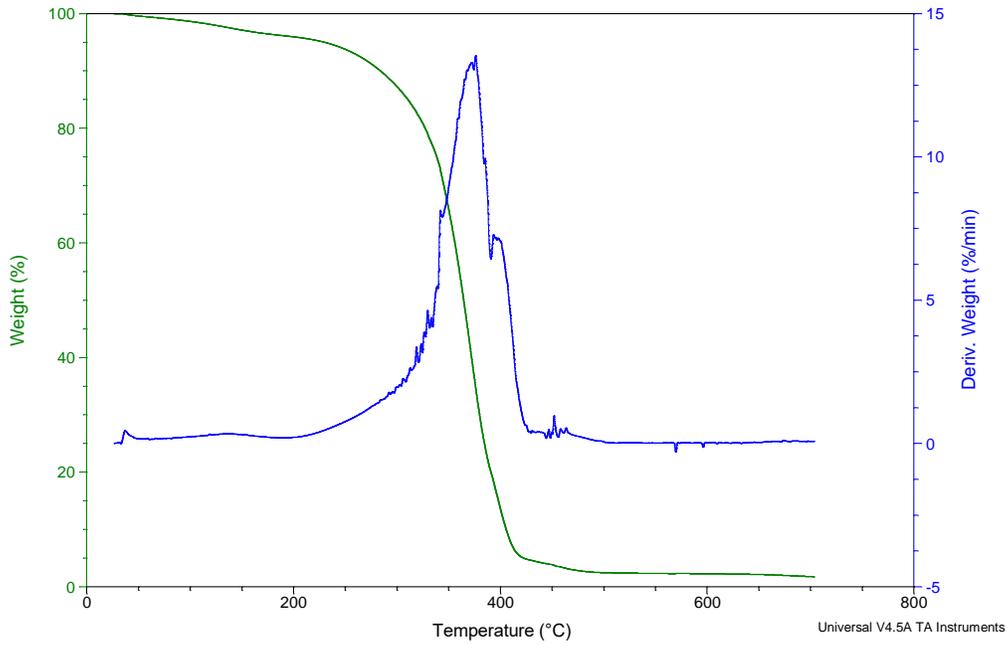
File: D:\...TGA\26-11-2015\Resina 2.001  
Operator: Fernando Pinzón  
Run Date: 30-Oct-2015 15:10  
Instrument: SDT Q600 V7.0 Build 84



Sample: Resina 3  
Size: 23.0140 mg  
Method: Ramp

DSC-TGA

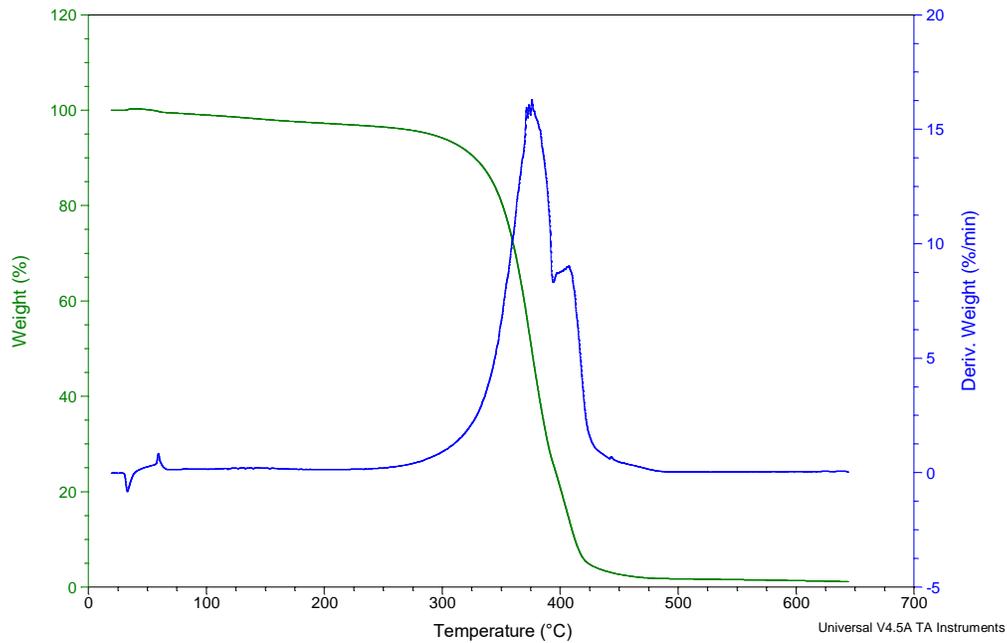
File: D:\...TGA\26-11-2015\Resina 3.001  
Operator: Fernando Pinzón  
Run Date: 30-Oct-2015 17:40  
Instrument: SDT Q600 V7.0 Build 84



Sample: Resina 4  
Size: 26.8300 mg  
Method: Ramp

DSC-TGA

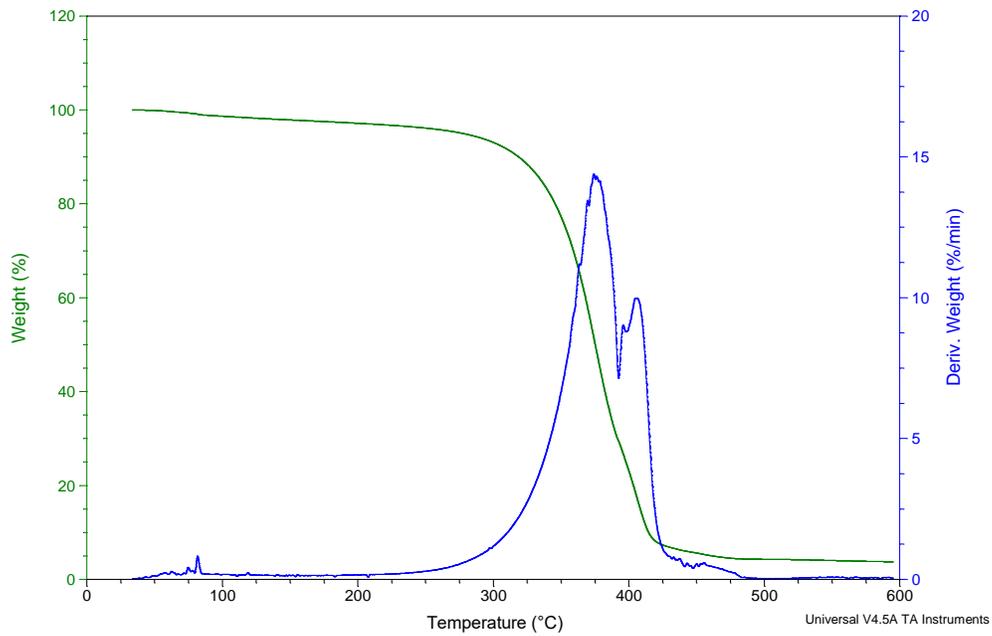
File: D:\...TGA\26-11-2015\Resina 4.001  
Operator: Fernando Pinzón  
Run Date: 26-Nov-2015 08:26  
Instrument: SDT Q600 V7.0 Build 84



Sample: Resina 5  
Size: 16.2060 mg  
Method: Ramp

DSC-TGA

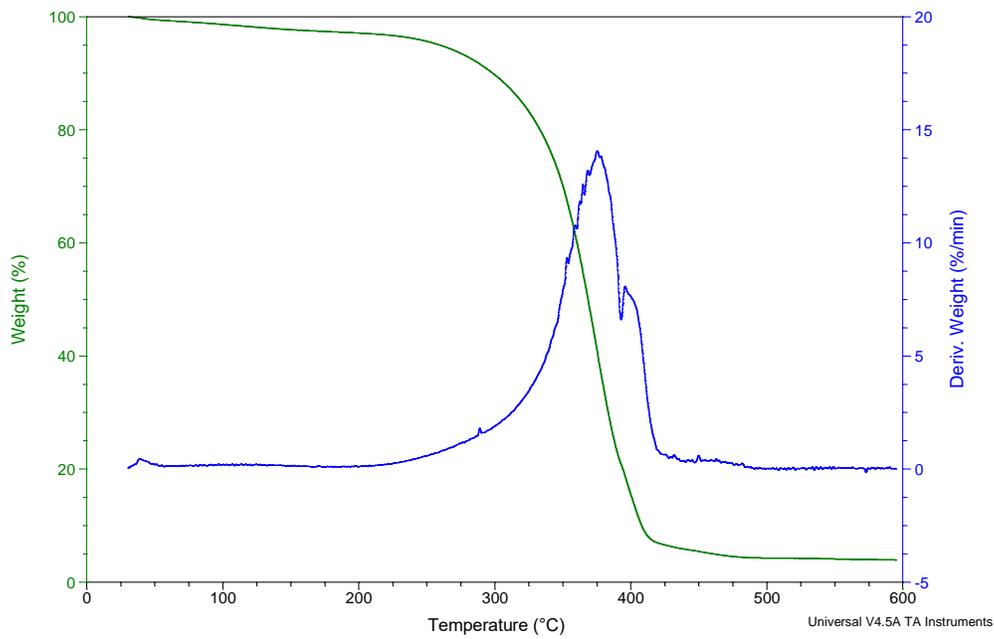
File: D:\...TGA\26-11-2015\Resina 5.001  
Operator: Fernando Pinzón  
Run Date: 26-Nov-2015 10:10  
Instrument: SDT Q600 V7.0 Build 84



Sample: Resina 6  
Size: 18.9420 mg  
Method: Ramp

DSC-TGA

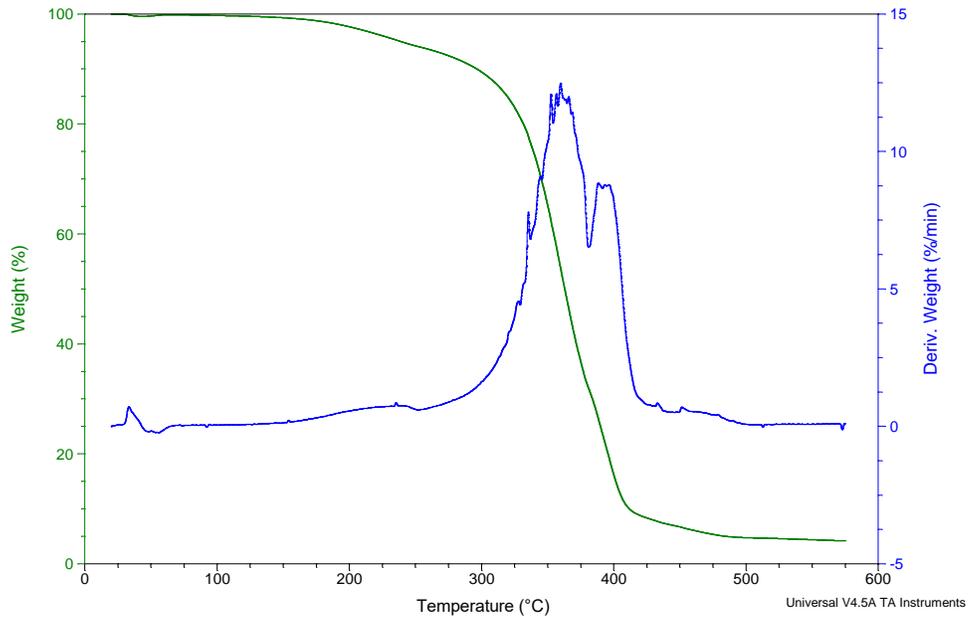
File: D:\...TGA\26-11-2015\Resina 6.001  
Operator: Fernando Pinzón  
Run Date: 26-Nov-2015 11:58  
Instrument: SDT Q600 V7.0 Build 84



Sample: Resina 7  
Size: 13.0600 mg  
Method: Ramp

DSC-TGA

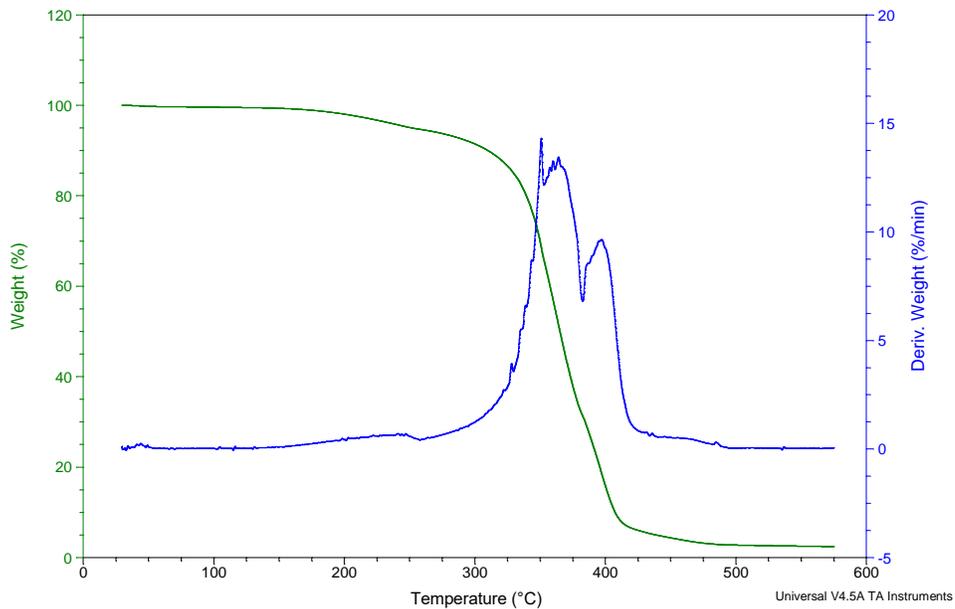
File: D:\...TGA\26-11-2015\Resina 7.001  
Operator: Fernando Pinzón  
Run Date: 27-Nov-2015 14:31  
Instrument: SDT Q600 V7.0 Build 84



Sample: Resina 8  
Size: 16.3100 mg  
Method: Ramp

DSC-TGA

File: D:\...TGA\26-11-2015\Resina 8.001  
Operator: Fernando Pinzón  
Run Date: 27-Nov-2015 16:22  
Instrument: SDT Q600 V7.0 Build 84



Sample: Resina 9  
Size: 12.9880 mg  
Method: Ramp

DSC-TGA

File: D:\...TGA\26-11-2015\Resina 9.001  
Operator: Fernando Pinzón  
Run Date: 27-Nov-2015 18:01  
Instrument: SDT Q600 V7.0 Build 84

