

“DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS CINÉTICOS EN LA SÍNTESIS DE RESINA ALQUÍDICA A PARTIR DE POLICONDENSACIÓN CON ANHÍDRIDO FTÁLICO Y ETILENGLICOL”

HAIVER EUSEBIO RANGEL CALDERÓN

UNIVERSIDAD DE PAMPLONA
FACULTAD DE INGENIERÍAS Y ARQUITECTURA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA AMBIENTAL, CIVIL Y QUÍMICA
PROGRAMA DE INGENIERÍA QUÍMICA



PAMPLONA 2016



|

Una universidad incluyente y comprometida con el desarrollo integral

“DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS CINÉTICOS EN LA SÍNTESIS DE RESINA ALQUÍDICA A PARTIR DE POLICONDENSACIÓN CON ANHÍDRIDO FTÁLICO Y ETILENGLICOL”

HAIVER EUSEBIO RANGEL CALDERÓN

PROYECTO DE GRADO
Trabajo presentado para optar al título de Ingeniero Químico

Dirigida por:

ÁLVARO EULALIO VILLAMIZAR VILLAMIZAR
Ingeniero Químico Esp. Química

UNIVERSIDAD DE PAMPLONA
FACULTAD DE INGENIERÍAS Y ARQUITECTURA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA AMBIENTAL, CIVIL Y QUÍMICA
PROGRAMA DE INGENIERÍA QUÍMICA



PAMPLONA 2016



DEDICATORIA

A mi familia, por apoyarme en cada etapa de mi vida el apoyo incondicional durante toda mi carrera y estar siempre a mi lado

A mis hermanos, que están ahí siempre en cualquier situación y me apoyan en todas las decisiones.

A Mayerly Ariza, por estar a mi lado en las buenas y las malas, por el apoyo incondicional durante mi carrera y buena compañía que brindo en esta etapa de mi vida.

A Estela Beltrán, por el apoyo incondicional durante mi carrera y por el acompañamiento durante esta etapa.

A mis amigos y compañeros Walter, Natalia Jhon, Wilmer, Carlos, por todas las experiencias y buenos momentos que compartimos durante la carrera.

A Álvaro Villamizar, por el apoyo, acompañamiento y seguimiento durante toda la carrera.



AGRADECIMIENTOS

A la universidad de Pamplona por haber permitido llevar a cabo mis estudios con satisfacción y culminar mi carrera con este proyecto, por los espacios y equipos utilizados

A los docentes que fueron los responsables del conocimiento adquirido durante el tiempo en la Universidad.

Al director de proyecto Álvaro Villamizar, por el tiempo y dedicación durante la trayectoria del proyecto.

A mi compañero Jhon Maldonado, por el acompañamiento y horas de debate en el tema.

Al personal de laboratorio, Yolanda, Beto, Aura, Patricia y Yaneth por el tiempo y atención prestadas durante toda la ejecución de este proyecto.



TABLA DE CONTENIDO

TABLA DE CONTENIDO	V
LISTA DE FIGURAS	X
LISTA DE GRAFICAS	XI
LISTA DE TABLAS	XII
LISTA DE ILUSTRACIONES	XIII
RESUMEN	XIV
ABSTRACT	XV
1 INTRODUCCIÓN	1
1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA Y JUSTIFICACIÓN.....	1
1.2 ANTECEDENTES.....	2
1.2.1 Desarrollo de resinas alquídicas	2
1.2.2 Estudios cinéticos de poliesterificación en resinas	4
1.2.3 Modelamiento basado en estudios de sistemas cinéticos de policondensación de resinas alquídicas.....	6
1.3 OBJETIVOS	8
1.3.1 Objetivo Principal.....	8
1.3.2 Objetivo Específicos	8
2 MARCO TEÓRICO.....	9
2.1 ACEITE DE PALMA	9
2.1.1 Producción mundial de aceite de palma	9
2.1.2 La industria de la palma en Colombia	11
2.2 POLÍMEROS	11
2.2.1 Clasificación de los polímeros.....	12
2.2.1.1 Clasificación basada en la estructura	12
2.2.1.2 Clasificación basada en el mecanismo	13
2.2.1.3 Clasificación por topología de cadena	14
2.2.1.4 Homopolímeros y copolímeros	14
2.2.1.5 Otros.....	15
2.3 RESINAS	15



2.3.1	Resinas alquídicas	15
2.3.1.1	Producción mundial de resinas alquídicas.....	16
2.3.1.2	Materiales de proceso	17
2.3.1.2.1	Ácidos grasos	17
2.3.1.2.2	Polioles.....	18
2.3.1.2.3	Ácidos Polibásicos.....	19
2.3.1.3	Síntesis de resinas alquídicas	20
2.3.1.3.1	Reacciones de esterificación	20
2.3.1.3.2	Alcoholisis.....	23
2.3.1.3.3	Acidólisis.....	23
2.3.1.3.4	Hidrolisis	24
2.3.1.3.5	Transesterificación.....	24
2.4	MODELAMIENTO	25
2.4.1	Método de los Momentos	25
2.4.2	Método de Monte Carlo.....	26
3	METODOLOGÍA Y MATERIALES.....	29
3.1	MATERIALES Y EQUIPOS.....	29
3.2	METODOLOGÍA.....	30
3.2.1	Caracterización del aceite de palma.....	30
3.2.1.1	Densidad.....	30
3.2.1.2	Índice de acidez.....	30
3.2.1.3	Índice de saponificación	30
3.2.1.4	Índice de yodo	31
3.2.2	Formulación y síntesis de resina alquídica	31
3.2.2.1	Reactor para síntesis de las resinas.....	32
3.2.2.2	Tratamiento del aceite	34
3.2.2.2.1	Neutralización de aceite de palma crudo.....	34
3.2.2.2.2	Deshidratación del aceite neutralizado	34
3.2.2.3	Condiciones de operación.	35
3.2.2.4	Alcoholisis de aceite deshidratado.....	35
3.2.2.5	Poliesterificación de monoglicéridos.....	35



3.2.2.6	Caracterización de las resinas obtenidas	36
3.2.2.6.1	Viscosidad	36
3.2.2.6.2	Densidad	37
3.2.2.6.3	Valor ácido.....	37
3.2.2.6.4	Contenido de no volátiles	37
3.2.2.6.5	Análisis termogravimétrico (TGA)	37
3.2.2.6.6	Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FT-IR)	37
3.2.3	Determinación de parámetros cinéticos	38
3.2.3.1	Toma de muestras.....	38
3.2.3.2	Análisis de muestras.....	38
3.2.3.2.1	Identificación de Anhídrido ftálico	38
3.2.3.2.2	Identificación de Ácidos grasos	39
3.2.3.2.3	Identificación de Etilenglicol y Glicerol.....	40
3.2.3.3	Modelamiento	40
3.2.3.3.1	Mecanismo de Reacción	40
3.2.3.3.2	Determinación de las contantes de velocidad	41
3.2.3.3.3	Método de monte Carlo	42
3.2.3.4	Programación en Matlab.....	43
3.2.3.4.1	Entrada de las velocidades de reacción	43
3.2.3.4.2	Entrada del número de pasos o tiempo de reacción.....	43
3.2.3.4.3	Condiciones iniciales y matriz trayectoria	44
3.2.3.4.4	Ecuaciones de velocidad acumulativas	45
3.2.3.4.5	Generación de la variable aleatoria	45
3.2.3.4.6	Traducción de datos y resultados	46
4	RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS	48
4.1	CARACTERIZACIÓN Y ACONDICIONAMIENTO DEL ACEITE DE PALMA.....	48
4.1.1	Caracterización del aceite de palma crudo.....	48
4.1.2	Acondicionamiento del Aceite crudo	48
4.1.2.1	Fusión.....	48
4.1.2.2	Saponificación	49



4.1.2.3	Deshidratación.....	50
4.1.3	Caracterización del Aceite Tratado.....	50
4.2	FORMULACIÓN Y SÍNTESIS DE LA RESINA ALQUÍDICA	51
4.2.1	Formulación.....	51
4.2.2	Condiciones de operación.....	52
4.2.2.1	Alcoholisis.....	52
4.2.2.2	Poliesterificación.....	53
4.2.3	Caracterización de la Resina obtenida.....	54
4.2.3.1	Densidad.....	54
4.2.3.2	Contenido de no volátiles.....	55
4.2.3.3	Viscosidad	56
4.2.3.4	Valor acido.....	57
4.2.3.5	Análisis termogravimétrico (TGA)	57
4.2.3.6	Calorimetría Diferencial de Barrido.....	58
4.2.3.7	Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier	60
4.3	DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS CINÉTICOS.....	61
4.3.1	Toma de muestras.....	61
4.3.2	Análisis de muestras	61
4.3.2.1	Determinación del avance de la reacción	62
4.3.2.2	Determinación de anhídrido ftálico	64
4.3.2.3	Determinación de ácidos grasos.....	64
4.3.2.4	Determinación de etilenglicol	65
4.3.2.5	Determinación de glicerol	66
4.3.3	Modelamiento	66
4.3.3.1	Reacciones.....	66
4.3.3.2	Determinación de las velocidades de reacción.....	67
4.3.3.3	Programación en MatLab.....	70
5	CONCLUSIONES	75
6	RECOMENDACIONES PARA TRABAJOS FUTUROS	77
7	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	78
8	ANEXOS	82



8.1 Anexo A. Norma ASTM D 5355-95 para la determinación de la gravedad específica en aceites y líquidos grasos.....	82
8.2 Anexo B. Norma TP-TM-001C - Lubrizol, para determinación del índice de acidez.....	84
8.3 Anexo C. Norma ASTM D1962-85 para determinación del índice de saponificación.....	85
8.4 Anexo D. Norma TP-TM-005C Lubrizol, para determinación del índice de yodo.....	87
8.5 Anexo E. Norma ASTM D 1545-98 para la determinación de la viscosidad por el método de burbuja	89
8.6 Anexo F. Norma ASTM D 1475-13 para la determinación de la densidad de líquidos de recubrimiento y materiales relacionados	91
8.7 Anexo G. Norma ASTM D1639-90, para la determinación del valor ácido de la resina.....	94
8.8 Anexo H. Norma ASTM D1644-01, método A, para la determinación del contenido de no volátiles en las resinas.....	96
8.9 Anexo I. Norma ASTM D 563-88, para la determinación del contenido de anhídrido ftálico en resinas alquídicas.	97
8.10 Anexo J. Norma ASTM D 1398- 93, para la determinación del contenido de ácidos grasos en resinas alquídicas.	99
8.11 Anexo K. Norma ASTM D 1615-60, para la determinación del contenido de glicerol, etilenglicol y pentaeritritol en resinas alquídicas. .	101
8.12 Anexo L. Norma NTC 1651. Pinturas imprimantes anticorrosivos con vehículo alquídico.....	104



LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Producción mundial de Aceite de Palma	10
Figura 2 Producción mundial de resinas alquídicas.....	17
Figura 3 Principales polioles según su funcionalidad.....	18
Figura 4 Principales Ácidos polibásicos según su funcionalidad.	20
Figura 5 Fusión del Aceite Crudo.....	49
Figura 6 Saponificación del Aceite de palma	49
Figura 7 Deshidratación del Aceite tratado	50
Figura 8 Muestras para la determinación del Valor acido	61



LISTA DE GRAFICAS

Gráfica 1 Densidad para cada resina.....	55
Gráfica 2 Contenido de no volátiles para cada resina.....	56
Gráfica 3 Análisis TGA para las muestras de resinas sintetizadas	58
Gráfica 4 Análisis DSC para cada muestra de resina alquídica.....	59
Gráfica 5 Análisis FT-IR para las muestras de resinas Alquídicas.....	60
Gráfica 6 Resultados del análisis de las muestras.....	63
Gráfica 7 Avance de la reacción	63
Gráfica 8 Determinación de Anhídrido ftálico en función del tiempo	64
Gráfica 9 Gramos de etilenglicol obtenidos del análisis de las muestras tomadas en función del tiempo de reacción.	65
Gráfica 10 Numero de moléculas de reactivos y productos vs número de pasos..	71
Gráfica 11 Comparación entre valores molares de anhídrido ftálico experimentales y teóricos en función al tiempo de reacción	72
Gráfica 12 Comparación entre valores molares de etilenglicol experimentales y teóricos en función al tiempo de reacción	72
Gráfica 13 Comparación entre valores molares de monoglicéridos experimentales y teóricos en función al tiempo de reacción	73



LISTA DE TABLAS

Tabla 1 Principales productores de aceite de palma.....	10
Tabla 2 Tipos de Resinas	15
Tabla 3 Principales Ácidos Grasos presentes en Aceites Vegetales.	17
Tabla 4 Reactivos	29
Tabla 5 Equipos	29
Tabla 6. Formulación para la síntesis de resinas alquídicas.....	31
Tabla 7 Tiempo y Nomenclatura de muestras para la determinación de valor acido	36
Tabla 8 Numero de moléculas iniciales ingresadas al programa	44
Tabla 9 Caracterización Aceite de Palma crudo	48
Tabla 10 Caracterización del Aceite Tratado	50
Tabla 11 Porcentaje del contenido de ácidos grasos en el aceite de palma de la región norte santandereana	51
Tabla 12 Formulación para la síntesis de resinas alquídicas.....	52
Tabla 13 Condiciones de operación de la Alcohólisis	53
Tabla 14 Condiciones de operación del proceso de poliesterificación.....	53
Tabla 15 Densidad de las resinas alquídicas a 25°C.....	54
Tabla 16 Contenido de no volátiles.....	55
Tabla 17 Viscosidad dinámica, cinemática y Gardner para las resinas.	57
Tabla 18 Valor Acido de las resinas obtenidas	57
Tabla 19 Concentraciones de los diferentes reactivos a partir de las muestras tomadas en función del tiempo de reacción.....	62
Tabla 20 Balance de masa para la determinación de los moles iniciales de monoglicéridos producidos en el proceso de Alcohólisis	67
Tabla 21 Balance de masa para la determinación de las cantidades de monómero A y monómero B	68
Tabla 22 Cantidades de Anhídrido ftálico reaccionantes en las obtenciones de monómero A Y monómero B.....	68
Tabla 23 Análisis comparativo entre las constantes de velocidad de reacción presentadas para el respectivo orden de reacción	69
Tabla 24 Constantes de velocidad para cada reactivo involucrado en el proceso.....	69
Tabla 25 Datos experimentales y teóricos de tiempo y cantidad de reactivos.	74



LISTA DE ILUSTRACIONES

Ilustración 1. Reactor de pruebas, vista isométrica.....	32
Ilustración 2 Reactor de pruebas, vista frontal.	33
Ilustración 3. Manta de calentamiento para el reactor.	33
Ilustración 4. Reactor de pruebas en vidrio borosilicato, con agitador.....	34
Ilustración 5 Montaje para la determinación de Anhídrido ftálico	39
Ilustración 6 Muestra de Análisis de Ácido Graso.....	39
Ilustración 7 Muestras para la determinación de Glicerol y Etilenglicol.....	40
Ilustración 8 Entrada de las constantes de velocidad de reacción.....	43
Ilustración 9 Entrada del número de pasos necesarias para la simulación.....	44
Ilustración 10 Entrada de condiciones iniciales y matriz trayectoria	45
Ilustración 11 Velocidades de reacción acumulativas en el tiempo de reacción	45
Ilustración 12 Números aleatorios y posición de la reacción.....	46
Ilustración 13 Paso de matriz a valores individuales por especie	47
Ilustración 14 Molécula de monoglicérido formada en el proceso de Alcohólisis..	52
Ilustración 15 Monómero de Resina alquídica obtenida	54



RESUMEN

El aceite de palma (*Elais guineensis*) es utilizado en la industria alimenticia y en la producción de biocombustibles, aunque no solo se limita a estos dos propósitos. Actualmente, como fuente de ácidos grasos en la producción de monoglicéridos, existe una tendencia a darle valor agregado y una de las opciones es la producción de resinas alquídicas,

La obtención de resinas alquídicas se da por la reacción de poliesterificación entre alcoholes polibásicos con ácidos polihídricos, con el uso de aceites como modificadores. Bibliográficamente datos sobre la cinética de reacciones de este tipo son escasos y de muy difícil acceso.

En este proyecto se determinaron los parámetros cinéticos en la producción de resina alquídica de aceite de palma a partir de la policondensación con etilenglicol, anhídrido ftálico y monoglicéridos. El proceso para la determinación de dichos parámetros conlleva el siguiente protocolo: caracterización del aceite, formulación de la resina alquídica, síntesis de la resina alquídica, caracterización de la resina y finalmente la determinación de los parámetros cinéticos y modelado en Matlab®.

En el proceso de síntesis, la toma de muestras para la determinación de las constantes de velocidad y ordenes de reacción, fue consecutivamente cada 5 minutos durante los primeros 15 minutos desde un tiempo 0 de reacción, posterior a esto se tomó una última muestra al finalizar la reacción ya que pasados los primeros 15 minutos la reacción tiende a un comportamiento lineal. Al mismo tiempo se realizaron mediciones del valor ácido para tener control del avance de la reacción. Una vez finalizado este proceso, se determinaron las cantidades de etilenglicol, anhídrido ftálico, ácidos grasos y glicerol en cada muestra, a partir de estos datos se calculó estequiometricamente la producción de los monómeros A y B, y la producción de resina alquídica a partir del agua generada experimentalmente.

Los cálculos del orden de reacción y constantes de velocidad se llevaron a cabo con el uso de la ecuación general para orden n que involucra ambos parámetros. El orden de la reacción para el anhídrido ftálico fue de 2 al principio de la reacción y decrece a un orden de 1.5 al término de esta. El etilenglicol y monoglicérido, tuvieron comportamientos similares, ya que los órdenes de reacción fueron de 1.8 y 1.7 respectivamente al principio de la reacción y se propuso un orden final de 1 para ambos reactivos.

El modelado con el algoritmo del método cinético de Monte Carlo, a partir de estos datos, dio como resultado una predicción del comportamiento que se ajusta a los datos experimentales. El uso de este método en la verificación de parámetros cinéticos lo hace una herramienta poderosa y de fácil entendimiento.



ABSTRACT

Palm oil (*Elais guineensis*) is used in the food industry and biofuel production, although it is not limited to these two purposes. There is now a tendency to give added value and one of the options is the production of alkyd resins, as a source of fatty acids in the production of monoglycerides.

Obtaining alkyd resins it is given by the polyesterification reaction between polybasic acids with polyhydric alcohols, with the use of oils as modifiers. Bibliographically data on the kinetics of reactions of this type are rare and very difficult to access.

In this project the kinetic parameters were determined in alkyd resin production of palm oil from the polycondensation with ethylene glycol, phthalic anhydride and monoglycerides. The process for determining these parameters followed a protocol to the next character: oil characterization, formulation of alkyd resin synthesis of the alkyd resin, characterization of the resin and final determination of kinetic and modeling parameters in Matlab ®.

In the synthesis process, the sampling for determination of rate constants and reaction orders, was consecutively every 5 minutes during the first 15 minutes from time 0 reaction after this a final sample was taken at the end the reaction since past the first 15 minutes the reaction tends to a linear behavior. In turn the acid value measurements to have control progress of the reaction were conducted. Once this process determined quantities of ethylene glycol, phthalic anhydride, fatty acids and glycerol in each sample, from these data is stoichiometrically calculated production of monomers A and B, and the production of alkyd resin from the water generated experimentally.

Calculations order reaction rate constants were performed using the general equation for order n involving both parameters. The order of reaction for phthalic anhydride was 2 at the beginning of the reaction and decreases to an order of 1.5 at the end of this. Ethylene glycol and monoglyceride had similar behaviors as the reaction orders were 1.8 and 1.7 respectively of the beginning of the reaction and a final order of 1 for both reagents are proposed.

The modeling algorithm kinetic Monte Carlo method, from these data, resulted in a prediction of behavior that fits the experimental data. The use of this method in the verification of kinetic parameters makes it a powerful tool and easily understood.



1 INTRODUCCIÓN

1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA Y JUSTIFICACIÓN

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, ya 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 a base de petróleo (van Haveren, Oostveen et al. 2007).

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 2003).

En la formulación de las resinas las materias primas utilizadas son de fuentes renovables biológicamente, exceptuando el anhídrido ftálico cuyo origen es petroquímico. Esto, combinado con su degradabilidad biológica, los hace ligantes muy interesantes desde el punto de vista ecológico (Hofland 2012) las cuales permiten obtener resinas a partir de aceite de palma mediante policondensación con diferentes polioles principalmente glicerol y anhídrido ftálico (Nanvae, Yahya et al. 2009). En trabajos recientes (Maldonado, 2015) obtuvo una resina mediante la policondensación con etilenglicol y anhídrido ftálico, con muy buenas características fisicoquímicas que pueden ser mejoradas, con un mayor conocimiento de las condiciones de reacción.

Siendo 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 en especial de parámetros cinéticos con polioles diferentes al glicerol dificulta el mejoramiento de las características finales de la resina (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. Teniendo en cuenta lo anterior surge una pregunta de investigación ¿se cuenta con los parámetros cinéticos de la reacción de síntesis de resinas alquídicas a partir de aceite de palma por policondensación con etilenglicol y anhídrido ftálico? En este trabajo de investigación se busca determinar los parámetros cinéticos de la reacción de policondensación de los glicéridos provenientes del proceso de alcoholisis de los ácidos grasos presentes en el aceite de palma.

1.2 ANTECEDENTES

1.2.1 Desarrollo de resinas alquídicas

Las resinas alquídicas entraron en uso comercial hace más de 50 años, e incluso con la amplia gama de otros polímeros para recubrimientos que han aparecido en los últimos años, se clasifican como las resinas de revestimiento sintético más importantes (Lanson 1985) Recientemente, la invención de nuevos materiales a partir de recursos renovables ha importancia debido a la preocupación de la sostenibilidad, la escasez de materias primas tradicionales y su elevado precio. Aceites vegetales a base de plantas renovables ya están siendo utilizados para la preparación de polímeros en lugar de materia prima a partir del petróleo. Están disponibles a bajo costo, y medio ambientalmente amigables. Hay varios tipos de aceites vegetales como el girasol, ricino, semilla de palma nahar que se han utilizado para producir diferentes tipos de resinas poliméricas. Los posibles usos de estos polímeros incluyen como adhesivos, recubrimientos superficiales, y aislantes, aglutinantes para madera y para la preparación de la matriz compuesta (Islam, Hosen Beg et al. 2014).

El desarrollo de resinas alquídicas puede separarse en dos periodos. El primer periodo desde 1847 hasta principios del siglo XX, durante esta época se estudiaron los productos de reacciones entre alcoholes polihídricos y ácidos polibásicos por intereses académicos y aplicaciones industriales. El segundo periodo desde 1918, con investigaciones de reacciones entre glicerol y anhídrido ftálico enfocadas en determinar el efecto de las formulaciones en las propiedades finales de las resinas (Boaventura 2005).

En 1847, Berzelius reporto un producto resinoso formado por la reacción de ácido tartárico y glicerol. (Hempstead and Worthington 2005), en 1853 Berthelot obtuvo una resina a partir de glicerol y ácido canfórico, luego Van Bemmelen en 1856 trabajó con glicéridos obtenidos a partir de ácido succínico y ácido cítrico (Scheirs and Long 2005). El producto más importante de esta clase, es decir, el producto de reacción de glicerol y anhídrido ftálico, fue descrito por primera vez en 1901 por Watson Smith (Gooch 2006).



Pero no fue sino hasta el periodo de 1910-1915 que el trabajo de desarrollo de resinas alquídicas se llevó a cabo en los laboratorios de General Electric Company (GEC) por la reacción entre glicerol, anhídrido ftálico y ácido linoleico (Carragher 2003). En particular, en una patente presentada en 1912, Callahan M. J. mostró que la reacción entre el glicerol y anhídrido ftálico debe llevarse a cabo en dos etapas la primera, un acondicionamiento de la temperatura de reacción entre los 100-230°C y otra de endurecimiento. Otras patentes de GEC de ese período mostraron que era posible incorporar pequeñas cantidades de ácido butírico, o el ácido oleico, o aceite de ricino, o ambos. Estos fueron los primeros de muchos acontecimientos que extendió la gama de resinas alquídicas, dando control sobre la flexibilidad o dureza, modificando la velocidad de curado, y la introducción de reacciones olefinicos de curado adicionales, en ese momento se hace referencia como "drying" (Scheirs and Long 2004).

Los ingredientes principales de las resinas alquídicas, anhídrido ftálico y glicerol, ya estaban fácilmente disponibles en el momento del desarrollo de las resinas. En ese momento, el anhídrido ftálico se hacía por la oxidación catalítica de naftaleno con ácido sulfúrico. Sin embargo, un impulso considerable a la competitividad de los alquidos fue el desarrollo alrededor de 1917 de un proceso mucho más barato para la obtención de anhídrido ftálico, basado en la oxidación catalítica en fase de vapor de naftaleno.

En 1924, Kienle y Hovey comenzaron a estudiar la cinética de la reacción de poliesterificación entre el glicerol y anhídrido ftálico (Kienle and Hovey 1929). El avance de las resinas de poliéster insaturado, se mantuvo bastante lento hasta fines de la década de 1930, pero fue hasta 1933, después de iniciar la producción comercial de anhídrido maleico por oxidación catalítica del benceno; que el anhídrido maleico y el ácido fumárico se convirtieron rápidamente en las fuentes más importantes de los grupos insaturados en poliésteres. El mecanismo de "secado" de estas resinas por si solas y la adición de aceites secantes fue investigado por Bradley, Vincent y colaboradores, durante este período (Scheirs and Long 2004).

Durante la Segunda Guerra Mundial, los poliésteres que contienen grupos insaturados, en particular los basados en ésteres maléico y fumárico con diversos dioles, crecieron mucho en importancia como constituyentes de estructuras de materiales compuestos, especialmente en combinación con fibras de vidrio para hacer poliésteres reforzados con vidrio (GRP).

En los años 50 las resinas alquídicas llegaron a ser destacados aglutinantes para recubrimientos y fueron introducidos en las composiciones de las pinturas a base de agua. Desde los años 70, las pinturas a base de agua producidas de resinas alquídicas han capturado el mercado. El uso de resinas alquídicas durante este



periodo siguió aumentando debido a sus múltiples usos industriales y propósitos especiales como aglutinantes y tintas (Boaventura 2005).

Hoy en día, las resinas alquídicas están bien establecidas en usos especializados y reemplazarlas es una tarea difícil. Además, los precios inestables del petróleo han aumentado el interés en polímeros hechos particularmente por recursos renovables (Boaventura 2005).

1.2.2 Estudios cinéticos de poliesterificación en resinas

El método habitual de cálculo para los estudios cinéticos de reacciones de policondensación fue desarrollado por Flory. Él dedujo las relaciones entre el grado de policondensación y el tiempo de reacción (Rethy 1971), donde el orden de reacción de las reacciones de poliesterificación aumenta durante el progreso de la reacción (Salmi, Paatero et al. 2004).

Flory mostró que la poliesterificación auto catalizada es de primer orden con respecto a la concentración de grupos hidroxilo y que el orden aumenta continuamente con la conversión hasta segundo orden (Flory 1939). Se cree que este aumento del orden de la reacción se deriva del hecho que la constante dieléctrica del medio disminuye con la conversión, que a su vez afecta a la constante de equilibrio de ionización del ácido (Zetterlund, Weaver et al. 2002).

En 1959 Tang y Yao, intentaron mostrar que poliesterificación es provocada por efecto catalítico de los iones de hidrógeno explicando que “Cuando el ácido dibásico y el glicol reaccionan en proporción equimolar, en presencia de un ácido extranjero como catalizador, el ion hidrógeno se deriva principalmente a partir del ácido añadido y la poliesterificación es por tanto una reacción de segundo orden. Por otra parte, en ausencia de ácido los iones de hidrógeno proceden de la ionización del ácido dibásico, y la reacción es una reacción de orden 2 1/2. Cuando el ácido dibásico y el glicol reaccionan en relación no equimolar, el orden de reacción de poliesterificación es más complicado, y haciendo modificaciones al método propuesto se ajusta a datos experimentales”(Tang and Yao 1959).

Hamann, en 1968, estudio el proceso de esterificación y poliesterificación del ácido laurico y el alcohol laurílico, obteniendo ordenes de reacción en sistemas sin catalizador acido de tercer orden y en sistemas catalizados de segundo orden (Hamann, Solomon et al. 1968).

En 1971, Rethy, por primera vez tiene en cuenta en sus cálculos el agua liberada durante la policondensación. Da paso a las relaciones cinéticas corregidas para la



producción de agua e ilustra el papel del agua en varios métodos de cálculo y sus efectos en los parámetros cinéticos. Rethy compara sus resultados con estudios anteriores y evidencia que, la constante de velocidad calculada por las ecuaciones de Flory es en realidad constante sólo para las reacciones de segundo orden; en órdenes superiores, depende del grado de policondensación. El error debido a la negligencia del agua de condensación es de 15-20 por ciento para las reacciones de segundo orden; en las reacciones de tercer orden, se eleva desde un valor inicial de 15 a 20 por ciento hasta 25-35 por ciento, como aumenta el grado de policondensación. En contraste con el método de Flory, las constantes de velocidad calculadas a partir de ecuaciones cinéticas utilizando grados aproximados de policondensación son iguales a sus valores corregidos pero los grados de policondensación difieren de los valores reales. Estas diferencias también dependen del grado de policondensación (Rethy 1971).

Años más tarde, Fang, Lai y Lu, encontraron que, para un sistema reaccionante entre un ácido binario y un alcohol binario entre dos mecanismos de reacción, sin uso de un ácido fuerte como catalizador, y cuando las concentraciones tanto del ácido binario como del alcohol binario son iguales, las ecuaciones de velocidad son de segundo y tercer orden. Pero, al tratar los datos experimentales con las ecuaciones de segundo y tercer orden se observó que la ecuación de tercer orden ofrecía una desviación estándar menor comparada con los resultados obtenidos al someter los datos experimentales a la ecuación de segundo orden (Fang, Lai et al. 1975).

Lin y Hsieh en 1977, investigaron la poliesterificación entre el ácido adípico y etilenglicol en proporción no equimolar. Las ecuaciones cinéticas obtenidas eran muy diferentes de los obtenidos por Flory en sistemas equimolares. Además, sugirieron que el mecanismo de poliesterificación de un ácido dibásico y un glicol sólo puede explicarse por el efecto de la disociación de iones de hidrógeno a partir de ácido dibásico en glicol (Lin and Hsieh 1977).

Hacia 1982, Chen y Wu, trabajaron con la poliesterificación de diácido y diol en presencia de ácido p-toluenosulfónico como catalizador. En relaciones molares de diol a diácido en rangos de 1.2 a 3.5. Los datos experimentales obtenidos no se ajustaron a las ecuaciones de velocidad convencionales tal y como aparecen en la literatura. Sobre la base de la formación de par iónico, la consideración de transferencia de protones a partir del ácido con el alcohol, la variación en la constante dieléctrica de la mezcla de reacción a medida que aumenta la conversión, y la inclusión de la reacción inversa debido a la presencia de agua sin eliminar, los investigadores propusieron un mecanismo de reacción y ecuaciones de velocidad. Además, la auto-catálisis (ausencia de ácido catalítico) también mostró relevancia (Chen and Wu 1982).



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). De los modelos propuestos por Flory (Flory 1939) Tang y Yao (Tang and Yao 1959), Fang (Fang, Lai et al. 1975) y Lin y Hsieh (Lin and Hsieh 1977) se encontró que eran incapaces de reproducir los datos experimentales.

A principios de siglo XXI Salmi y colaboradores propuso 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).

1.2.3 Modelamiento basado en estudios de sistemas cinéticos de policondensación de resinas alquídicas.

Los primeros trabajos que se encargaron de la simulación de procesos de polimerización (Policondensación en este caso), fueron desarrollados por Flory, en donde se dan las primeras clasificaciones de los tipos de polimerización donde se tienen en cuenta la naturaleza de los reactivos, y los tipos de cadenas formadas, trabajando bajo un modelamiento de tipo determinístico (Flory 1946).

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 D 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).



1.3 OBJETIVOS

1.3.1 Objetivo Principal

Determinación de los parámetros cinéticos de la reacción de policondensación entre el aceite de palma, etilenglicol y anhídrido ftálico.

1.3.2 Objetivo Específicos

- Determinar las características del aceite de palma crudo.
- Obtener resinas alquídicas con la formulación establecida.
- Determinar los parámetros cinéticos a través de un modelo matemático.



2 MARCO TEÓRICO

2.1 ACEITE DE PALMA

La Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO) define a los cultivos oleaginosos como aquellos de los cuales se extraen aceites y grasas para su utilización en productos destinados a la alimentación humana y para fines industriales (Fedepalma 2015). El aceite de palma crudo o rojo, se trata de un aceite de origen vegetal obtenido del mesocarpio de la fruta de la palma (*Elaeis guineensis*) originaria del golfo de Guinea en África Occidental. Actualmente el cultivo de palma se ha extendido por todas las regiones tropicales del mundo (Esmiol 2008). Este aceite es considerado como el segundo más ampliamente producido sólo superado por el aceite de soya. Está constituido por una mezcla de ésteres de glicerol (triglicéridos) y es fuente natural de carotenos y vitamina E, Con base en el aumento significativo de su producción a nivel mundial, se han diversificado sus usos en campos como el de combustibles, detergentes, cosméticos, plásticos, farmacéuticos entre otros, ya que cumple con las especificaciones de productos requeridas en estos sectores (Gómez, Pérez et al. 2014). El fruto de la palma es ligeramente rojo y este es el color que tiene el aceite sin refinar (Bonomie and Reyes 2012).

La palma de aceite es un árbol monoico no ramificado, que crece a una altura de 20 ± 30 m y puede vivir hasta 200 años, posee el más alto rendimiento de aceite por unidad de área de todas las plantas oleaginosas, ya que produce dos tipos distintos de aceite; el aceite de palma y aceite de almendra de palma (aceite de palmiste), los cuales están constituidos principalmente por triglicéridos y ácidos grasos libres, como mono y di acilgliceroles; se extraen mecánicamente de los frutos por prensas hidráulicas o de tornillo (Baryeh 2000).

2.1.1 Producción mundial de aceite de palma

En la proyección mensual hecha en abril 2016 el Departamento de Agricultura de Estados Unidos (USDA) estima que la Producción Mundial de Aceite de Palma 2015/2016 será de 61,68 millones de toneladas.

La Producción Mundial de Aceite de Palma del año pasado fue de 61,4 millones de toneladas. Los 61,68 millones de toneladas estimados este año podrían significar un incremento de 0,28 millones de toneladas o un 0,46% en la producción de aceite de palma alrededor del mundo. La tabla 1 muestra los principales países productores de aceite de palma.



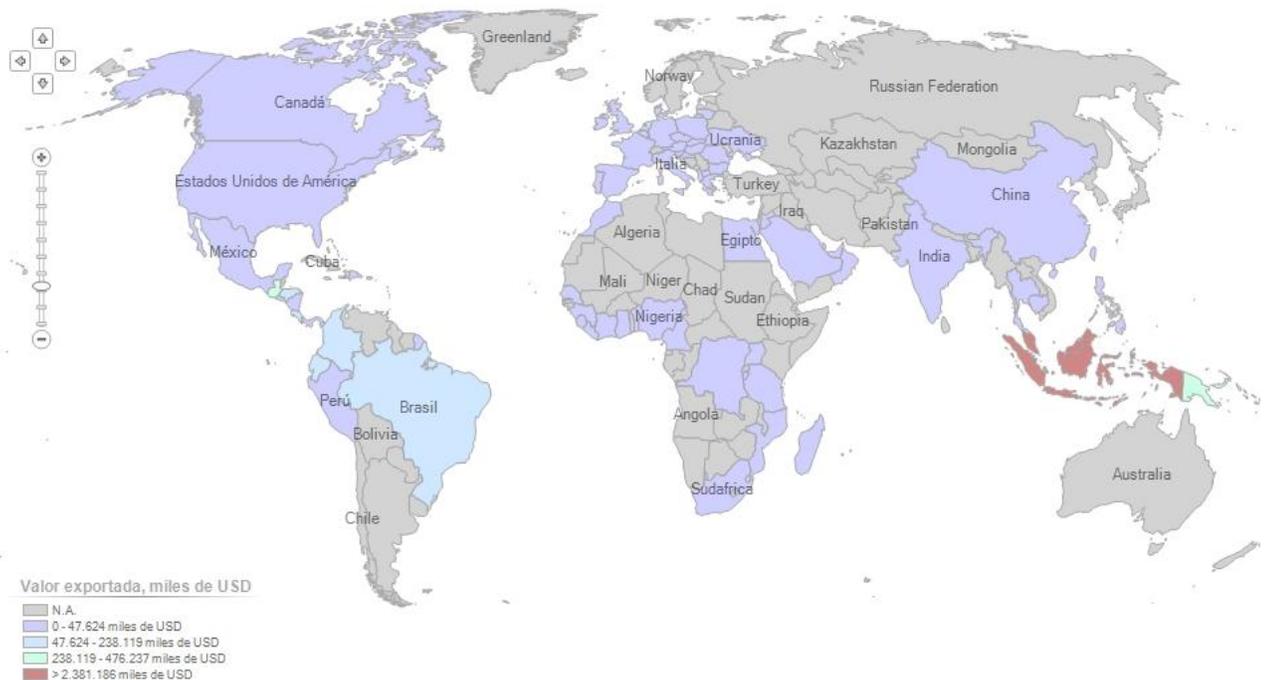
Tabla 1 Principales productores de aceite de palma a nivel mundial.

País	Producción (Tm)
Indonesia	33'000.000
Malasia	19'000.000
Tailandia	2'000.000
Colombia	1'174.000
Nigeria	970.000
Otros	4'835.000

Fuente: ITC: <http://www.trademap.org>

El aceite de palma se mantiene como el aceite alimentario dominante, lo que representa un tercio del consumo total de aceites vegetales.

Figura 1 Producción mundial de Aceite de Palma



Fuente: <http://www.trademap.org>

Además, las aplicaciones industriales para el aceite de palma se están expandiendo, especialmente en Indonesia y Malasia (USDA 2015). La figura 1 muestra la distribución mundial de la producción de aceite de palma.

2.1.2 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 (Gómez, Pérez et al. 2014). Según 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 Abdala 2010). La zona visitada en el marco de este análisis, se encuentra en la región central.

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 (Revista Dinero 2015).

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 número 5.

2.2 POLÍMEROS

Los polímeros son moléculas muy grandes, o 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 celulosa, lignina, almidón, y el caucho natural. Algunos de estos polímeros fueron utilizados por las primeras civilizaciones humanas para producir artefactos simples; por ejemplo, las pelotas de juego a partir de caucho natural para el juego de pelota de varias de las civilizaciones mesoamericanas. En la primera década de 1800, los polímeros



naturales comenzaron a ser modificados químicamente para producir muchos materiales, tales como caucho vulcanizado, algodón arma, y celuloide (Saldivar-Guerra and Vivaldo-Lima 2013).

La reacción química en la que los polímeros se sintetizan a partir de monómeros se denomina polimerización; sin embargo, este es un término genérico, ya que hay una serie de mecanismos químicos que participan en diferentes reacciones de polimerización (Saldivar-Guerra and Vivaldo-Lima 2013).

Los polímeros sintéticos son materiales relativamente modernos, desde que entraron en la escena tecnológica y práctica en las primeras décadas del siglo XX (McINTYRE 2003).

Además, dado el hecho de que los polímeros sintéticos son creados por reacciones químicas, las posibilidades de construcción de diferentes polímeros son prácticamente infinitas, solamente restringidos por las leyes químicas y termodinámicas y por la creatividad de la química de polímeros sintéticos. Estas posibilidades sin fin han dado lugar a una enorme variedad de polímeros sintéticos que encuentran aplicación en casi todos los campos imaginables de la actividad humana que se ocupa de la materia o los objetos físicos. Además, la enorme versatilidad estructural molecular que se deriva de las ricas posibilidades sintéticas, se traduce en materiales con propiedades extremadamente diversas, y por lo tanto las aplicaciones (Saldivar-Guerra and Vivaldo-Lima 2013).

2.2.1 Clasificación de los polímeros

Dada la versatilidad de los polímeros, se pueden clasificar según diferentes criterios.

2.2.1.1 Clasificación basada en la estructura

Este es uno de los criterios de clasificación más antiguos e importantes propuesto originalmente por Carothers en 1929 y la que divide 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. Algunos



años después de la clasificación original Carothers, hizo evidente que algunos polímeros, por ejemplo, de poliuretano, que es sintetizado por la reacción entre un diol y un disocianato, no genera ninguna molécula de condensación, por lo que no podría ser clasificado como un polímero de condensación; siendo que su composición química y estructura tenían mucho más en común con los polímeros de condensación que con los polímeros de adición; Por lo tanto, el criterio para la clasificación de un polímero de tipo condensación se cambió para incluir este tipo de casos. El criterio moderno aceptado determina que un polímero de condensación es el que satisface cualquiera de las siguientes condiciones: (i) algunos átomos del monómero se pierden como una molécula pequeña durante su síntesis o (ii) que contienen grupos funcionales como parte de la cadena principal del polímero, tal como éster, uretano, amida, o éter. Si un polímero no cumple ninguno de estos criterios, entonces es un polímero por adición (Patton 1962).

2.2.1.2 Clasificación basada en el mecanismo

Una segunda clasificación importante de polímeros fue propuesta por Flory en 1953. Esta se basa en el mecanismo cinético de la reacción de polimerización. Flory clasifica polimerizaciones en dos categorías:

Polimerización por crecimiento en etapas: 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. Por ejemplo, A puede ser una amina y B un grupo de ácido carboxílico. Otro esquema implica la reacción entre dos monómeros bifuncionales del tipo AA y BB. En cualquier caso, cada uno de los ligamientos del polímero implicaría la reacción de los grupos funcionales A y B procedentes de dos moléculas (monómeros o cadenas). Algunos ejemplos de los polímeros sintetizados por este mecanismo son de poliuretano, poliamida, y poliéster

Este mecanismo muestra las siguientes características: El crecimiento de la cadena se produce por pasos; En cada paso, una reacción entre los grupos funcionales pertenecientes a dos monómeros o cadenas se produce. El tamaño de las cadenas aumenta gradualmente y de forma relativamente lenta. Cualquiera de las dos especies en el sistema puede reaccionar, siempre que posean grupos funcionales diferentes que no han reaccionado. El monómero desaparece a bajas conversiones. La conversión se mide en términos de los grupos funcionales reaccionando (Saldivar-Guerra and Vivaldo-Lima 2013).

Polimerización en cadena: Este se caracteriza por: Se 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. El monómero está presente en toda la reacción. Hay polímeros de alto peso molecular presente en cualquier momento durante la polimerización, por lo que el contenido de la reacción en cualquier momento son monómero sin reaccionar, el iniciador que no ha reaccionado, y el polímero de alto peso molecular. No hay cantidades significativas de especies de tamaño intermedio (dímero, trímeros, etc.). Dado que existe una clara distinción entre el monómero y el polímero, la conversión se mide en términos del monómero ya incorporado en una cadena polimérica (Saldivar-Guerra and Vivaldo-Lima 2013).

2.2.1.3 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. Estas ramas se clasifican como corto (generalmente menos de 10 unidades de repetición) o larga, Las ramas también se pueden clasificar, de acuerdo con Flory, como trifuncional o tetrafuncional, en función del número de rutas que parten del punto de ramificación. Si las ramas están formadas por unidades de repetición (monómero) diferente de los que forman la cadena principal, el polímero ramificado es un copolímero de injerto. Polímeros reticulados son aquellos que forman una red tridimensional, son insolubles y tienen movilidad restringida (Saldivar-Guerra and Vivaldo-Lima 2013).

2.2.1.4 Homopolímeros y copolímeros

Si sólo un tipo de monómero o unidad de repetición constituye la macromolécula (sin tener en cuenta los extremos de cadena), entonces la sustancia polimérica se denomina un homopolímero. Si, por otro lado, más de un tipo de unidad de repetición está presente en la macromolécula, la sustancia polimérica es un copolímero. Si la macromolécula se produce en el caso específico de una mezcla de reacción que contiene tres monómeros diferentes o unidades de monómero se denomina terpolímero. Dependiendo de la aleatoriedad o el orden en el que dos o más tipos de unidades de repetición están presentes en la macromolécula, hay



diferentes tipos de copolímeros al azar, de bloque, alternativo, etc (Saldivar-Guerra and Vivaldo-Lima 2013).

2.2.1.5 Otros

Origen, Biodegradabilidad, volumen de producción.

2.3 RESINAS

Se entiende por resina cualquiera de las resinas naturales modificadas químicamente o sintéticos polimerizados físicamente similares. Incluye materiales termoplásticos tales como polivinil, poliestireno y polietileno y materiales termorígidos como poliésteres, epóxidos y siliconas que son utilizados con los estabilizadores, pigmentos y otros componentes para formar plásticos.

Los diferentes tipos de resinas que existen se resumen a continuación:

Tabla 2 Tipos de Resinas

Tipo de resina
Fenólicas
Amínicas
Poliésteres
Alquídicas
Policarbonatos
Poliamídicas
Poliamídicas aromáticas
Poliuretánicas
Polietericas
Ámbar
Gomorresinas
Oleorresinas
Lactoresinas

Fuente: Autor

2.3.1 Resinas alquídicas

El termino alquídico describe un tipo especial de resinas de poliéster modificadas con ácidos grasos. Se producen a partir de la reacción entre un alcohol polihídrico (poliol), un ácido polibásico y un ácido graso monobásico. El palabra “alquídico” del inglés "ALKYD" fue utilizado por primera vez por Kielen y Ferguson en 1927 para describir los productos de reacción de alcoholes polivalentes (AL) con ácidos polibásicos (CID); (CID) fue cambiado posteriormente a (KYD) .Estos productos de reacción en bruto eran de naturaleza difícil, materiales frágiles, insolubles, de ninguna utilidad obvia. Cuando los ácidos grasos monobásicos se incluyeron en la



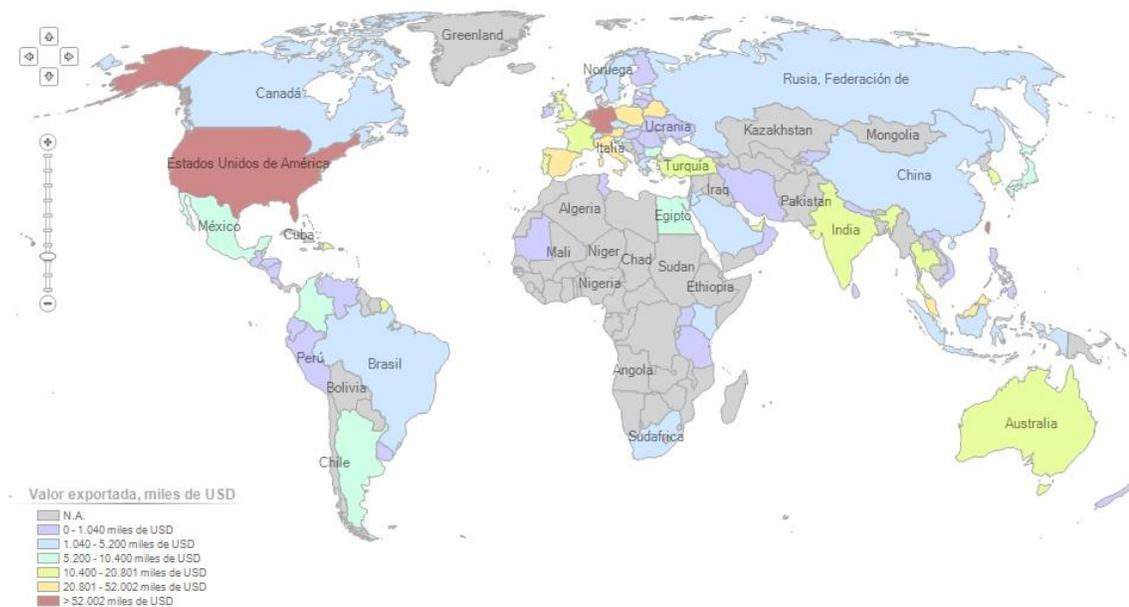
mezcla de reacción, el producto se convirtió en una película soluble formando una resina alquídica "modificada con aceite". El adjetivo "modificada con aceite" se descartó posteriormente, y las nuevas resinas se conocen como alquídicas (Nanvae, Yahya et al. 2009). Las resinas alquídicas son ampliamente 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 (M. and C.Y. 2009). La reacción alquídica se acepta como la reacción de formación de resina más versátil conocida, la cual se presta a una mayor variación interna o a la modificación por mezcla física o química con otros polímeros (Gan and Teo 1999).

2.3.1.1 Producción mundial de resinas alquídicas

Las resinas alquídicas representan el 45% de la producción mundial total de las materias primas para la producción de pinturas, con exclusión de los látex plásticos y dispersiones de polivinilo. Siendo Alemania y estados unidos son los mayores productores. En la figura 2 se muestra la producción mundial de resinas alquídicas.



Figura 2 Producción mundial de resinas alquídicas



Fuente: <http://www.trademap.org>

2.3.1.2 Materiales de proceso

2.3.1.2.1 Ácidos grasos

La inmensa mayoría de los ácidos monobásicos utilizados en resinas alquídicas son ácidos grasos de cadena larga de origen natural. Se pueden usar en forma de aceite o ácido graso libre. Los ácidos grasos libres están generalmente disponibles y clasificados por su origen, como, los ácidos grasos de soja, ácidos grasos de linaza, ácidos grasos de coco, etc. La propiedad de secado de las grasas y aceites está relacionada con su grado de insaturación, y por lo tanto, a los valores de yodo. El ácido linolenico es responsable de la alta tendencia al amarilleo de alquidos a base de ácidos grasos de aceite de linaza. Alquidos hechos con aceites no secantes o sus ácidos grasos tienen excelente color y estabilidad de brillo. Con frecuencia son la elección de esmaltes blancos y lacas industriales de cocción (Lin 2005). Los ácidos más comunes son mostrados en la tabla 3:

Tabla 3 Principales Ácidos Grasos presentes en Aceites Vegetales.

ACIDO GRASO	ESTRUCTURA	PESOS EQUIVALENTES
Ácido laurico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	200
Ácido esteriatrico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	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 versatico		194

Fuente: (Elliott 1993)

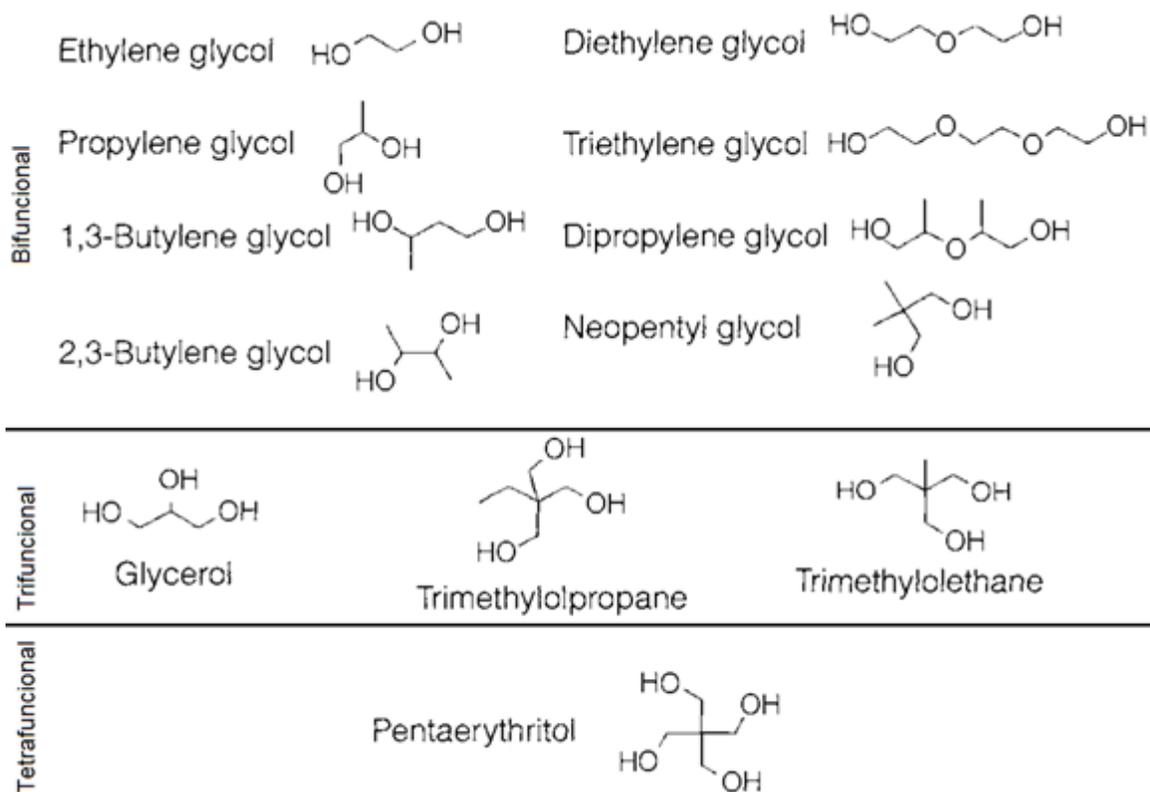
Un ácido graso debe contener dos o más enlaces dobles si sus ésteres son para para aplicaciones de secado al aire. Los aceites de mezclas de ácidos grasos se derivan y se clasifican por su tipo de "secado", cuando los triglicéridos forman una película pegajosa en un tiempo razonable, 'semi secado' cuando una película delgada se espesa y, finalmente se gelifica, y 'no secado' cuando la exposición de una película delgada a la oxidación no produce ningún efecto de reticulación. Los aceites semi secantes contienen poco o no contienen ácidos grasos con más de dos dobles enlaces; estas se utilizan para producir colores más estables y duraderos en las resinas alquídicas de secado al aire (Elliott 1993).

2.3.1.2 Polioles

Por lo general, una mezcla de polioles que tienen una funcionalidad de 2 a 4 se utiliza en una preparación alquídica (Figura 3). Etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, y neopentilglicol, son los dioles más importantes; glicerol y trimetilolpropano son trioles utilizados comúnmente; y pentaeritritol es el tetraol de elección. La elección del poliol es principalmente responsable del grado de ramificación de la resina alquídica. La flexibilidad de la resina también se ve influida por la distancia entre el glicol y grupos hidroxilo (Nanvae, Yahya et al. 2009).

Figura 3 Principales polioles según su funcionalidad.





Fuente: (Learner and Getty 2007)

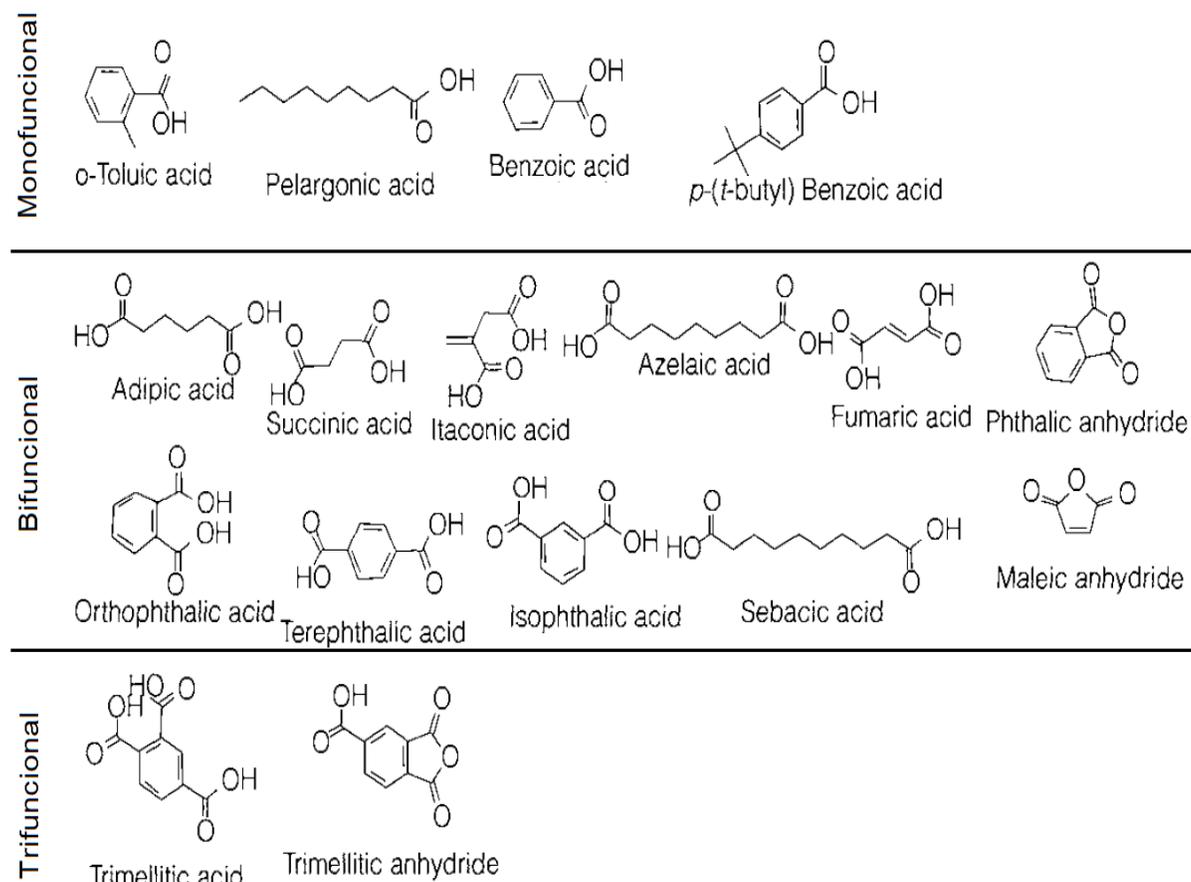
2.3.1.2.3 Ácidos Polibásicos

Debido a la facilidad de manejo, buen equilibrio de propiedades, y la economía, el ácido ortoftálico es el ácido polibásico más importante para la producción de resinas alquídicas. Se utiliza casi exclusivamente en su forma de anhídrido (anhídrido ftálico). El ácido isoftálico se usa como un sustituto del anhídrido ftálico cuando se requiere un secado más duro más rápido y más resistencia química al calor. El anhídrido maleico se utiliza a veces en cantidades limitadas en formulaciones alquídicas. La incorporación de esta materia prima en formulaciones alquídicas en general, mejora el color y resistencia al agua. Los ácidos dibásicos alifáticos más largos, en particular, adípico y ácido azelaico, se pueden utilizar como ingredientes menores para impartir flexibilidad en la estructura alquídica. Ácidos o anhídridos trifuncionales y tetrafuncionales, tales como anhídrido trimelítico y piromelítico, se incorporan para producir alquidos de alto índice de acidez. Compuestos clorados y bromados (por ejemplo, tetracloro y tetrabromo anhídrido ftálico) se utilizan para impartir propiedades retardantes del fuego a la resina (Nanvae, Yahya et al. 2009).



Al igual que los polioles, los ácidos polibásicos se pueden clasificar de acuerdo a su funcionalidad como lo muestra la figura 4.

Figura 4 Principales Ácidos polibásicos según su funcionalidad.

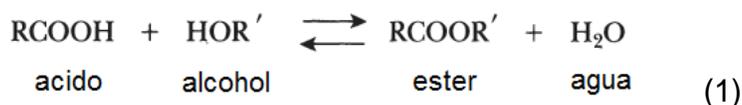


Fuente: (Learner and Getty 2007)

2.3.1.3 Síntesis de resinas alquídicas

2.3.1.3.1 Reacciones de esterificación

Cuando un alcohol reacciona con un ácido orgánico, se forma un éster y agua.

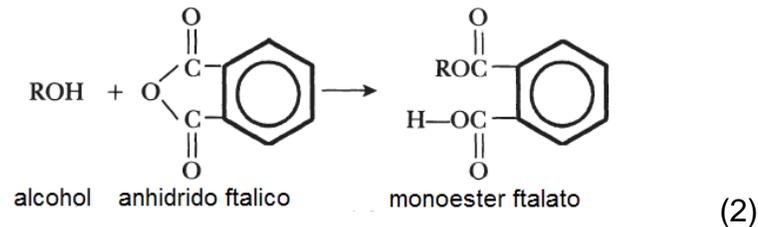


Fuente: (Elliott 1993)

Donde R= grupo orgánico y R´=grupo orgánico diferente.

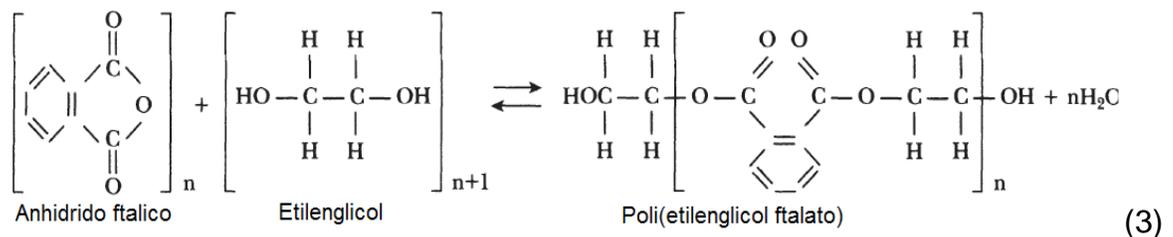
La reacción es reversible, y el agua podría removerse para que se forme el éster. Como la ecuación (2) muestra, la reacción toma lugar entre el grupo hidroxilo del

alcohol y el grupo carboxilo del ácido. Estos son los grupos funcionales en la reacción de esterificación. Los esteres también se forman cuando alcoholes reaccionan con anhídridos ácidos. Esta reacción resulta en la formación de un éster sin la formación de agua (Elliott 1993)



Fuente: (Elliott 1993)

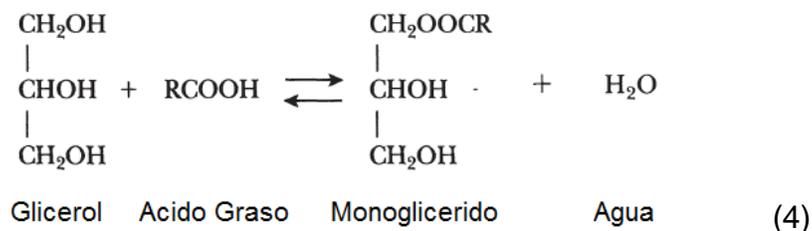
El anhídrido ftálico es un componente usado en la mayoría de las resinas alquídicas. El anhídrido rompe su anillo para formar el mono éster cerca de los 160°C. El grupo ácido remanente en el mono éster ftalato empieza a reaccionar cerca de los 180°C. Si el anhídrido ftálico reacciona con una molécula de alcohol con dos grupos hidroxilo, se forma un poliéster lineal.



Fuente: (Elliott 1993)

Porque, se necesitan n+1 moles de etilenglicol y n moles de anhídrido ftálico, la molécula de polietilenglicol ftalato termina en grupos hidroxilo. El peso molecular promedio se determina por el radio molar entre componentes.

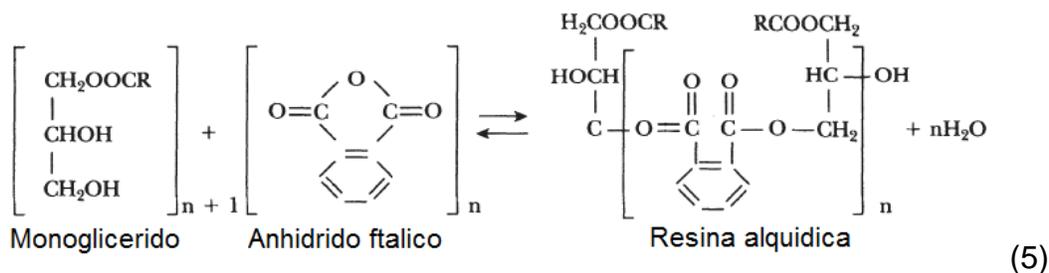
Si la molécula de glicerol reacciona con una molécula de ácido graso monobásico, se forma un monoglicérido. Si el etilenglicol en la ecuación (2) es reemplazado por el monoglicérido



Fuente: (Elliott 1993)

Se obtiene:





Fuente: (Elliott 1993)

El resultado es el llamado 'alquídico teórico'. Por desgracia, esta fórmula idealizada muestra un orden que no está presente en una resina alquídica real, que contendrá moléculas con una diversidad de pesos moleculares, formas y composiciones diferentes. Sin embargo, debido a que la funcionalidad media efectiva de los reactivos es 2, al menos en teoría, se produce una resina no gelificante. Poniendo esto de manera más formal:

$$\text{Funcionalidad}_{AV} = \frac{\text{Número total de grupos reaccionantes}}{\text{Número total de moléculas}} \quad (6)$$

Fuente: (Elliott 1993)

Cuando $F_{AV} < 2$, las proporciones de la mezcla teóricamente no deberían dar lugar a un gel. Como en la ecuación 3, el peso molecular medio del polímero se controla por la relación entre el ácido bifuncional y los componentes bifuncionales del alcohol. El examen de la fórmula estructural idealizada muestra que la molécula de resina es terminada por grupos hidroxilo que están presentes en "exceso" sobre el número de grupos ácidos. Estos grupos hidroxilo en exceso no pueden reaccionar porque no hay suficientes grupos ácidos presentes. Por tanto, la fórmula anterior se puede reescribir (para el caso en el que los grupos OH están en exceso).

$$F_{AV} = \frac{2 \times \text{Número de grupos ácidos}}{\text{Número total de moléculas}} \quad (7)$$

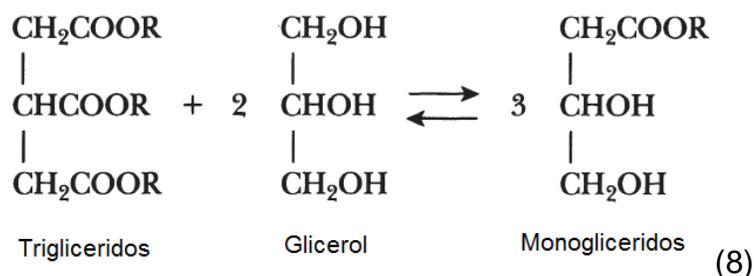
Fuente: (Elliott 1993)

Este concepto de funcionalidad media es una base sobre la cual se puede basar un enfoque práctico para formular procedimientos de obtención de resinas no gelificantes. Como se mencionó anteriormente, las reacciones de esterificación, como se muestra en las reacciones 1, 3, 4 y 5 son reversibles. Es útil considerar los reactivos y productos de reacción (en un sistema cerrado a temperaturas superiores a 180 °C) como existentes en una forma de equilibrio dinámico en el que los grupos éster continuamente forman y se separan sin cambiar la concentración total de agua, alcohol, ácido o grupo éster. Un proceso similar se observa cuando un éster se calienta con cualquiera de los componentes de la reacción de esterificación (Elliott 1993).



2.3.1.3.2 Alcohólisis

Cuando un éster se calienta con un alcohol, se lleva a cabo alcohólisis. El plomo, calcio y metales alcalinos en forma de óxidos, hidróxidos o jabones metálicos se utilizan como catalizadores.



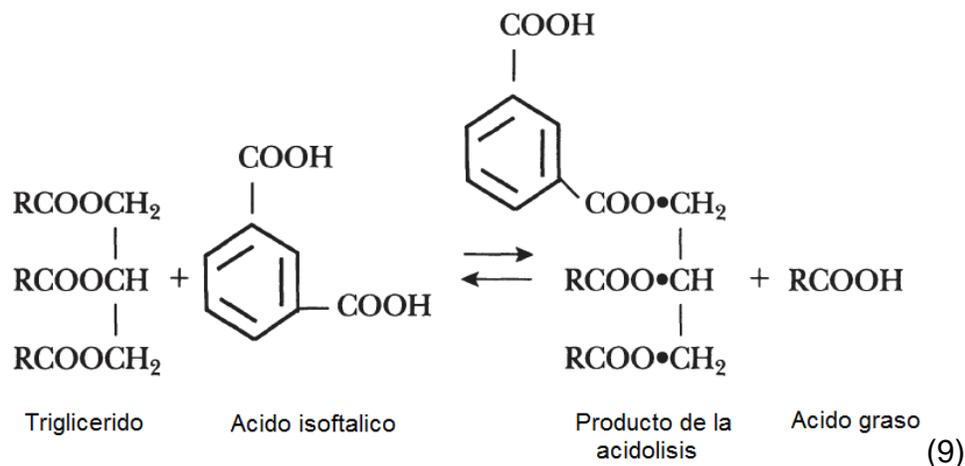
Fuente: (Soucek and Salata 2014)

La ecuación (8) es un resultado idealizado. De hecho, se forma una mezcla en equilibrio que contiene triglicérido, diglicérido, monoglicérido y glicerina, de los cuales el componente principal es el monoglicérido alfa. Es posible determinar la cantidad de monoglicérido formado durante la reacción de alcohólisis. Sin embargo, en la producción práctica para resinas alquídica el punto final se toma generalmente como el punto en el que se alcanza la solubilidad en alcohol. En caso de duda un ensayo de esterificación con anhídrido ftálico puede llevarse a cabo. Si el resultado de calentar una cantidad de anhídrido ftálico y el producto de la alcohólisis a 240°C es una píldora granulada clara no grumosa, se dice que el equilibrio se ha alcanzado. Los productos de la alcohólisis se utilizan como una fuente económica de ácidos grasos en resinas alquídicas (Elliott 1993).

2.3.1.3.3 Acidólisis

Cuando un éster se calienta con un ácido, se produce la acidólisis.



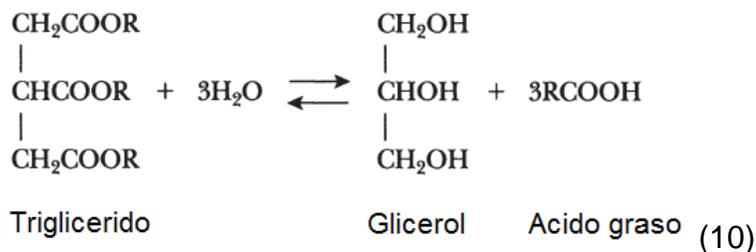


Fuente: (Elliott 1993)

El punto final de la acidólisis por lo general se toma como el punto en el que la mezcla de la acidólisis es una mezcla clara y caliente. Al igual que con la alcoholólisis, el producto es una mezcla aleatoria. La acidólisis se utiliza con frecuencia como un medio de ácidos rápido que incorporan una baja solubilidad tales como ácido isoftálico, en resinas alquídicas (Elliott 1993).

2.3.1.3.4 Hidrolisis

Cuando un éster se calienta en un sistema sellado con agua, el éster se hidroliza. Las trazas de ácido mineral o metales alcalinos se pueden usar como catalizador, pero se prefieren las reacciones no catalizadas ya que de ellas se obtienen productos más puros (Elliott 1993).



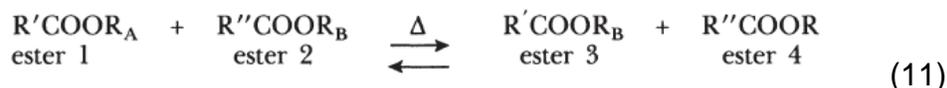
Fuente: (Elliott 1993)

Este proceso se utiliza en la producción comercial de ácidos grasos y glicerol.

2.3.1.3.5 Transesterificación



Cuando dos ésteres se calientan, se someten a transesterificación. La transesterificación no puede evitarse durante el proceso alquídic, pero la tasa se cree que es más lenta que la alcoholólisis, acidólisis o hidrólisis (Elliott 1993).



Fuente: (Elliott 1993)

2.4 MODELAMIENTO

Hay dos formalismos para describir matemáticamente el comportamiento temporal de un sistema químico espacialmente homogéneo: El enfoque determinista que respecta a la evolución en el tiempo como un proceso continuo, totalmente predecible que se rige por un conjunto de ecuaciones diferenciales ordinarias acopladas, (las "ecuaciones de velocidad de reacción "); el enfoque estocástico, que se refiere a la evolución en el tiempo como una especie de proceso aleatorio que se rige por una única ecuación diferencial (la "ecuación maestra") (Al-Harhi 2011).

El modelamiento estocástico (Método de Monte Carlo), 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. De otra manera, el método determinístico (Método de los Momentos) 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) (Mastan and Zhu 2015).

2.4.1 Método de los Momentos

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 (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 (Mastan and Zhu 2015).

2.4.2 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).

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 MC para modelar problemas físicos nos permite examinar los sistemas más complejos. Por ejemplo, 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 (Al-Harhi 2011).

En la década de 1960 los investigadores comenzaron a desarrollar un tipo diferente de algoritmo de Monte Carlo para los sistemas en evolución dinámica a partir de un estado a otro. La primera aplicación de este enfoque para un sistema de atomizado puede haber sido la simulación de reconocimiento de daño por radiación de Beeler en 1966 (Rubinstein and Kroese 2011).

Gillespie en 1967 argumentaba que la formulación estocástica de la cinética química tiene una base física más firme que la formulación determinista, pero por desgracia la ecuación maestra estocástica es a menudo matemáticamente intratable. Hay, sin embargo, una manera de hacer los cálculos numéricos exactos en el marco de la formulación estocástica sin tener que lidiar con la ecuación maestra directamente. Es un algoritmo relativamente simple que utiliza un procedimiento de Monte Carlo rigurosamente derivado para simular numéricamente la evolución en el tiempo del sistema de un producto químico determinado. Al igual que la ecuación maestra, este "algoritmo de simulación estocástica" representa correctamente las fluctuaciones inherentes y las correlaciones que son necesariamente ignoradas en la formulación determinista. Además, a diferencia de la mayoría de los procedimientos para resolver numéricamente las ecuaciones de velocidad de reacción deterministas, este algoritmo no se aproxima a incrementos de tiempo infinitesimal dt por pasos de tiempo finitos Δt . La viabilidad y la utilidad del algoritmo de simulación se demuestra mediante su aplicación a varios sistemas, modelos químicos bien conocidos, incluyendo el modelo Lotka (Jansen 2012), la Brusselator (Enns and McGuire 2001) y el Oregonator (Jansaku, Mahidon et al. 1985) (Gillespie 1977).

Por otra parte, 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. Además, los métodos de Monte Carlo son capaces de considerar la composición y



propiedades azeotrópicas de copolímeros en buen acuerdo con los métodos experimentales y analíticos. Además de esto, las teorías de probabilidad se han utilizado ampliamente para simular diferentes sistemas de copolimerización. 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 (Salami-Kalajahi, Najafi et al. 2009).



3 METODOLOGÍA Y MATERIALES

3.1 MATERIALES Y EQUIPOS

Se utilizaron los siguientes reactivos: Aceite de palma neutralizado y deshidratado, xileno como agente extractor de marca Chemi grado analítico, los reactivos mostrados en la tabla 4 son utilizados en el proceso de caracterización, producción y de determinación en la síntesis de la resina alquídica.

Tabla 4 Reactivos

Reactivo	Marca	Reactivo	Marca
Anhídrido ftálico ACS	Alfa USA	Etilenglicol	Panreac
Hidróxido de sodio	Chemi	Glicerina 99,7%	Chemi
Fenolftaleína	Chemi	Metanol 99.8% ACS	Panreac
Yoduro de potasio	Panreac	Tiosulfato de Sodio	Panreac
Etanol 99.5%	Panreac	Ácido clorhídrico 36%	Panreac
Cloruro de sodio	Chemi	Éter etílico ACS	Panreac
Benceno 99.8%	Panreac	Etanol 95%	Panreac
Verde de bromocresol	Chemi	Sulfato de sodio	Panreac
Hidróxido de Potasio	Chemi	Xileno	Chemi

Fuente: Autor

Para procesar y analizar las materias primas y los productos se emplearon:

Tabla 5 Equipos

Equipo	Marca
Balanza analítica	Adventurer OHAUS AR2140
Plancha de calentamiento con agitación magnética	Boeco MSH-300N
Bomba de vacío	Microsart
Analizador Termogravimétrico	SDT Q600
Analizador infrarrojo	

Fuente: Autor



3.2 METODOLOGÍA

Todas las pruebas de caracterización relacionadas a continuación se realizaron por triplicado minimizando las posibles fuentes de error para garantizar la reproducibilidad.

3.2.1 Caracterización del aceite de palma.

Este punto tiene como objetivo establecer las propiedades físico-químicas del aceite; principalmente aquellas necesarias en la formulación y que implican el estudio del proceso de síntesis de la resina. Básicamente se miden cuatro parámetros principales, Gravedad específica (densidad), Acidez, Índice de saponificación y finalmente el Índice de yodo.

3.2.1.1 Densidad.

Este parámetro se determinó siguiendo la norma ASTM D 5355 – 95 (anexo A).

3.2.1.2 Índice de acidez.

Aplicado la norma TP-TM-001C - Lubrizol. El volumen de KOH se registró para calcular el índice de acidez (anexo B).

3.2.1.3 Índice de saponificación

La medición del índice de saponificación se llevó a cabo siguiendo la norma D 1962 – 85 (anexo C).

También es posible calcular el valor de éster con la ecuación 3.1 y el peso molecular del aceite con la ecuación 3.2.

$$EV = P - AV \qquad \text{Ecuación 3.1}$$

EV = valor de ester, mg KOH/g



P = Índice de saponificación, mg KOH/g

AV = Índice de acidez, mg KOH/g

$$PM = \frac{168316,8 \frac{mg\ KOH}{mol}}{P}$$

Ecuación 3. 2

Donde:

PM = peso molecular, g/mol

P = Índice de saponificación, mg KOH/g

3.2.1.4 Índice de yodo

El índice de yodo de los aceites de palma fue determinado a través de la norma TP-TM-005C Lubrizol (anexo D).

3.2.2 Formulación y síntesis de resina alquídica

Inicialmente el proceso de formulación de las resinas alquídicas comprende la selección de los componentes base:

- Aceite de palma tratado.
- Polioli, etilenglicol.
- Ácido polibásico, basado en algunos estudios previos que muestran la eficiencia y el gran uso, anhídrido ftálico.
- Catalizador, hidróxido de potasio KOH.
- Solvente, Xileno.

Teniendo en cuenta el estudio realizado por Maldonado, se tomó en cuenta la formulación establecida con el uso de etilenglicol, debido a su tiempo de reacción y propiedades fisicoquímicas.(Maldonado 2015). La formulación es mostrada en la tabla 6.

Tabla 6. Formulación para la síntesis de resinas alquídicas.

Resina	Aceite	Glicerol	Etilenglicol	Anhídrido ftálico
R	51,23	15,59	7,79	25,39

Fuente: (Maldonado 2015)



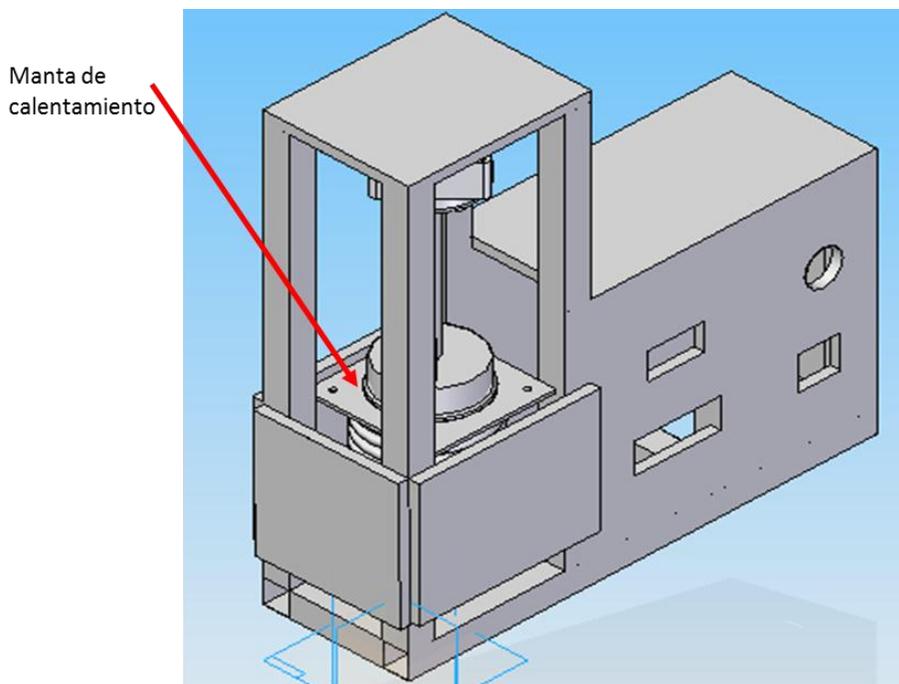
3.2.2.1 Reactor para síntesis de las resinas

La síntesis se realiza en un reactor de vidrio tipo Batch con capacidad de 120 ml, equipado con un agitador de paletas de teflón, accionado por un motor de velocidad variable, el cual permite mantener los reactivos en constante agitación durante el tiempo de operación; además posee manta de calentamiento térmico del mismo aceite de palma, que extrae la energía de resistencias térmicas acopladas al exterior de la manta metálica, 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 acciona un actuador el cual permite el calentamiento de las resistencias térmicas.

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 de tubos concéntricos, para condensar el agua y el xileno para recirculación al reactor. (Maldonado 2015)

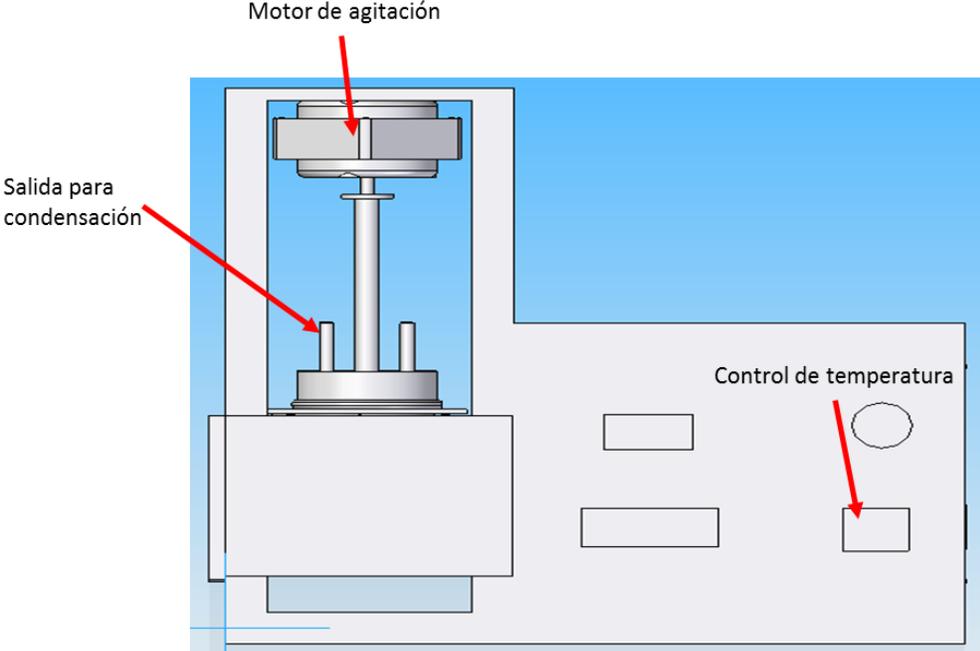
A continuación se muestra el reactor de pruebas con cada una de sus partes perfectamente señaladas.

Ilustración 1. Reactor de pruebas, vista isométrica.



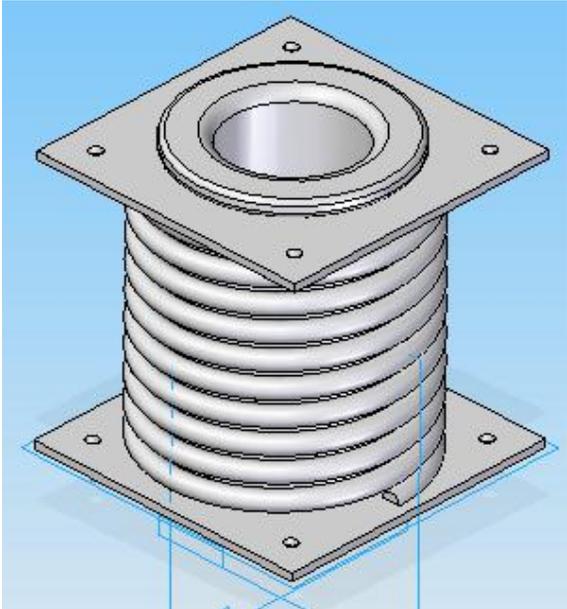
Fuente: (Maldonado 2015)

Ilustración 2 Reactor de pruebas, vista frontal.



Fuente: (Maldonado 2015)

Ilustración 3. Manta de calentamiento para el reactor.



Fuente: (Maldonado 2015)

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



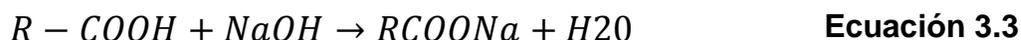
Fuente: Autor

3.2.2.2 Tratamiento del aceite

El proceso tratamiento para el aceite de palma se realizó en dos etapas, neutralización del aceite de palma crudo y deshidratación del aceite neutralizado (Uzoh, Onukwuli et al. 2013).

3.2.2.2.1 Neutralización de aceite de palma crudo.

El aceite de palma se calentó hasta 60°C, se adicionó suficiente solución de NaOH 2N para neutralizar el ácido graso libre hasta un pH de 7.0, manteniendo agitación constante; la reacción en este proceso viene dada por la siguiente ecuación:



3.2.2.2.2 Deshidratación del aceite neutralizado

El aceite neutralizado se calentó hasta 90 °C con agitación constante y bajo una presión de vacío de 15 psi. Con estas condiciones la humedad del aceite se evapora y el aceite por lo tanto se vuelve seco. La deshidratación del aceite se

realiza al vacío para evitar un deterioro de la muestra debido al oxígeno. El aceite deshidratado se pesa para calcular la pérdida de aceite (Uzoh, Onukwuli et al. 2013).

3.2.2.3 Condiciones de operación.

Se prepararon tres resinas alquídicas en función de los polioles glicerol y etilenglicol, aceite deshidratado y anhídrido ftálico; usando NaOH como catalizador y xileno como reactivo de extracción. La preparación se realiza en un reactor tipo batch agitado, equipado con una termocupla, baño de aceite térmico y condensador. En la síntesis de la resina alquídica, se involucran dos etapas, la alcoholisis del aceite deshidratado y la esterificación de los monoglicéridos. (Maldonado 2015).

3.2.2.4 Alcoholisis de aceite deshidratado

En esta etapa, los monoglicéridos fueron sintetizados por reacción del aceite con el glicerol. La alcoholisis de aceite se inició cargando al aceite al reactor y calentando hasta 140 °C, a esta temperatura, se introdujo el glicerol y el catalizador (NaOH, 0,3% peso), y se continuo el calentamiento hasta 235 ± 5 °C, manteniendo agitación constante de 400 rpm. La reacción se llevó a cabo hasta que una muestra de la mezcla reaccionante fue completamente soluble en metanol anhidro en una relación 1:3 volumen respectivamente, muestreando cada 30 minutos. Después de finalizada la alcoholisis, la mezcla de se enfrió a 140°C antes de comenzar la poliesterificación. (Uzoh, Onukwuli et al. 2013),

3.2.2.5 Poliesterificación de monoglicéridos

Luego del enfriamiento hasta 140 °C, se procede a mezclar con el monoglicérido, el anhídrido ftálico y una cantidad menor de 8% de polioli. La temperatura de la mezcla se aumentó lentamente hasta alcanzar los 235 ± 5 °C (Islam, Hosen Beg et al. 2014), manteniendo la agitación constante en 400 rpm. El progreso de la reacción se monitoreó mediante la determinación periódica del valor ácido de la mezcla reaccionante. En el proceso de la reacción, la eliminación del agua de la mezcla se facilitó mediante la extracción con xileno. El vapor mixto generado se condensa y se separó aprovechando la diferencia de densidades, descartando el agua y recirculando el xileno al reactor en lapsos de tiempo no mayor a 10 min. El



xileno fue elegido por su punto de ebullición e insolubilidad en agua (Uzoh, Onukwuli et al. 2013).

La determinación del valor ácido de la mezcla, se llevó a cabo siguiendo la norma ASTM D1639-90, a intervalos periódicos como se muestra en la tabla: (Ataei, Yahya et al. 2011, Oladipo, Eromosele et al. 2013).

Tabla 7 Tiempo y Nomenclatura 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: Autor

3.2.2.6 Caracterización de las resinas obtenidas

El proceso de caracterización de las resinas alquídicas fue realizado mediante la norma ASTM D2689-88 y comprende el estudio de propiedades físico-químicas como viscosidad, densidad, valor ácido, contenido de no volátiles y resistencia química.

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

A continuación se relaciona las normas de cada uno de los ensayos de caracterización realizados a la resina.

3.2.2.6.1 Viscosidad

A través de la norma ASTM D1545-13 (anexo E).



3.2.2.6.2 Densidad

Teniendo en cuenta la norma ASTM D1475-13 (anexo F).

3.2.2.6.3 Valor ácido

Siguiendo la norma ASTM D 1639-90 (anexo G).

3.2.2.6.4 Contenido de no volátiles

A través de ensayo se determina la fracción de un barniz que no es volátil a la temperatura de la prueba mientras que los disolventes volátiles son expulsados. Este método de ensayo es aplicables a barnices y son útiles para los productores y usuarios en la determinación de contenido no volátil y en ocasiones son una medida apropiada de la formación de películas de materia en el barniz; basado en la norma ASTM D1644-01; método A (anexo H).

3.2.2.6.5 Análisis termogravimétrico (TGA)

La característica fundamental del TGA, es que sólo permite detectar procesos en los que se produce una variación de peso; es el caso de descomposiciones, sublimaciones, reducción, desorción, absorción, etc. Y no permite estudiar procesos como fusiones, transiciones de fase, etc. (Fernando Cardeño, Rios et al. 2013)

3.2.2.6.6 Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FT-IR)

El IR se basa en la posibilidad que tienen las moléculas de rotar y vibrar a distintas frecuencias (modos normales vibraciones). Se puede decir entonces, que en un espectro infrarrojo se pueden manifestar bandas asociadas a prácticamente todos los compuestos moleculares; cada una de estas bandas correspondería a un movimiento de vibración de uno de los enlaces dentro de la molécula y constituye la huella dactilar del compuesto (Fernando Cardeño, Rios et al. 2013).



3.2.3 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.

3.2.3.1 Toma de muestras

Al iniciar el proceso de policondensación se cargaron los reactivos y se tomó la primera muestra, 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 los estudios de Maldonado y los resultados previos de seguimiento a la reacción mediante valor ácido. Cada muestra tenía un peso aproximado de 5 gramos para garantizar la producción de ftalato de potasio alcohólico. (Maldonado 2015).

3.2.3.2 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 and Sward 1972), específicamente en la página 93.

3.2.3.2.1 Identificación de Anhídrido ftálico

La determinación del anhídrido ftálico se realiza por medio de la norma ASTM D 563-88. Ver Ilustración 5 (anexo I)



3.2.3.2.2 Identificación de Ácidos grasos

Con base a la norma ASTM D 1398–93 se realiza la determinación gravimétrica del total de ácidos grasos en las muestras de resina. El procedimiento experimental es mostrado en la ilustración 6. (anexo J)

Ilustración 5 Montaje para la determinación de Anhídrido ftálico



Fuente: Autor

Ilustración 6 Muestra de Análisis de Ácido Graso



Fuente: Autor

3.2.3.2.3 Identificación de Etilenglicol y Glicerol

Mediante la norma ASTM D 1615–60, se realizó la determinación de etilenglicol y glicerol en las muestras tomadas en función del tiempo de reacción. Ver ilustración 7. (anexo K)

Ilustración 7 Muestras para la determinación de Glicerol y Etilenglicol

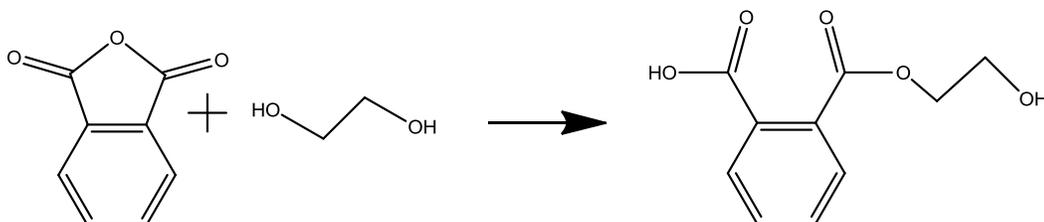


3.2.3.3 Modelamiento

3.2.3.3.1 Mecanismo de Reacción

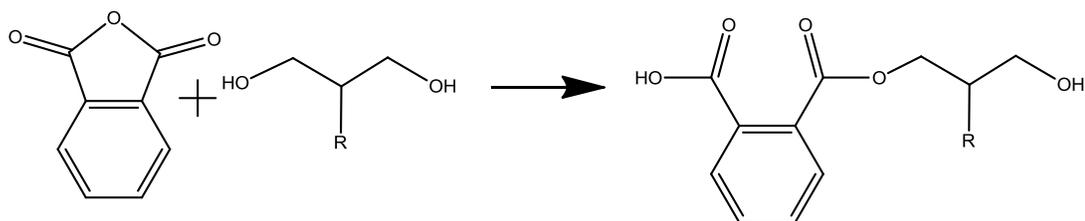
Con base a los tipos de reacción que se producen en la síntesis de resinas alquídicas se propuso el siguiente mecanismo de reacción básico.

Esterificación del Anhídrido ftálico con etilenglicol y formación del monómero A



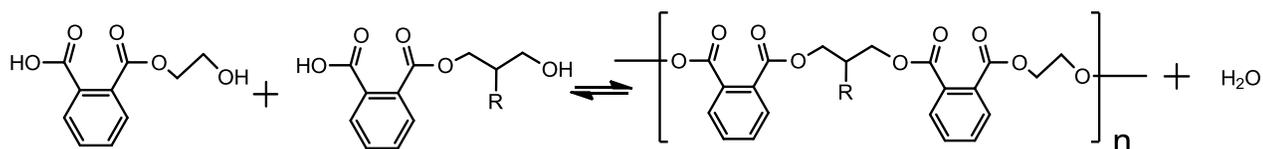
Fuente: Autor

Esterificación del Anhídrido ftálico con monoglicérido y formación del monómero B



Fuente: Autor

Esterificación del monómero A y B para la formación de la resina alquídica



Fuente: 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.

3.2.3.3.2 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 3.3. 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 obtenidas las menores desviaciones en las velocidades se obtienen las constantes de velocidad para cada reactivo, una vez hecho esto se promedia la constante neta de cada reacción en función a las constantes de velocidad de cada reactivo.

$$k = \frac{\left(\frac{A}{A_0}\right)^{(1-n)} - 1}{(n-1)t(A_0^{(n-1)})} \quad \text{Ecuación 3.3}$$

Donde A, es la concentración en un tiempo n de un determinado reactivo, A₀ 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.



3.2.3.3 Método de monte Carlo

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

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 determinista, 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 la salida deseada (Jansen 2012).

En este caso, nuestro mecanismo de reacción es nuestro sistema estático, ya que este es la base del resto del código de programación y relaciona las variables de concentración de los reactivos y los productos (Jansen 2012).

La identificación de distribución de entrada

Cuando estamos satisfechos con el modelo determinista, añadimos los componentes de riesgo para el modelo. Como se ha mencionado antes, ya que los riesgos originados por la naturaleza estocástica de las variables de entrada, se trata de identificar las distribuciones subyacentes, en su caso, que rigen las variables de entrada. Este paso necesita los datos históricos de las variables de entrada.

Las reacciones del mecanismo de reacción, las velocidades de reacción y el tiempo son las variables necesarias para realizar este paso en el proceso de modelado, ya que estas son las que me determinan como va a ser la descomposición de los reactivos, la formación del producto y la interacción de las moléculas reaccionantes (Raychaudhuri 2008).

Generación variable aleatoria

Después de haber identificado las distribuciones subyacentes de las variables de entrada, se genera un conjunto de números aleatorios (también llamadas variables aleatorias o muestras aleatorias al azar) de estas distribuciones. Un conjunto de números aleatorios, que consiste en un valor para cada una de las variables de entrada, será utilizado en el modelo determinista, para proporcionar un conjunto de valores de salida. A continuación, se repite este proceso mediante la generación de más conjuntos de números aleatorios, uno para cada distribución de entrada, y se recopila los diferentes conjuntos de posibles valores de salida. Esta parte es el núcleo de la simulación de Monte Carlo (Raychaudhuri 2008).



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).

3.2.3.4 Programación en Matlab

Una vez definidas las reacciones y obtenidas las constantes de velocidad que son los parámetros necesarios para la simulación estocástica, se procedió a realizar la programación del método.

3.2.3.4.1 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 8 se muestra la asignación de las constantes de velocidad para cada reacción.

Ilustración 8 Entrada de las constantes de velocidad de reacción

```
% Definición de las posibles reacciones y sus velocidades de reacción
% A = Anhídrido Ftálico
% B = Etilenglicol
% C = Monoglicéridos
% D = Monómero A
% E = Monómero B
% R = Resina
% W = Agua
% A+B--> D (k_A) Reacción de obtención del Monómero A
% A+C--> E (k_B) Reacción de obtención del monómero B
% D+E--> R + W (k_C) Reacción de Polimerización

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

Fuente: Autor

3.2.3.4.2 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 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 9.

Ilustración 9 Entrada del número de pasos necesarias para la simulación

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

Fuente: Autor

3.2.3.4.3 Condiciones iniciales y matriz trayectoria

Una vez ingresados los parámetros de simulación anteriores, el método requiere la entrada adicional del número de moléculas iniciales. La reacción ocurre a temperatura constante y por lo tanto este parámetro no es considerado en la ejecución del programa.

Al ser un método estocástico, las concentraciones iniciales por cada reactivo en la síntesis son esenciales que se tomen 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 al relacionarse con el número de Avogadro.

Tabla 8 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: Autor

La matriz trayectoria, es una matriz que me sitúa cada tipo de molécula en una columna determina en la matriz, esta no tiene otro fin sino el de brindar un orden matemático para facilitar el cálculo, al igual que el número de pasos esta se



actualiza en el avance de la simulación. En la ilustración 10 se observan las condiciones iniciales y la matriz en el programa estocástico.

Ilustración 10 Entrada de condiciones iniciales y matriz trayectoria

```
% 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; %Anhidrido
NSpecies(4) = 0;
NSpecies(5) = 0;
NSpecies(6) = 0;
NSpecies(7) = 0;
```

Fuente: Autor

3.2.3.4.4 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. Ver Ilustración 11.

Ilustración 11 Velocidades de reacción acumulativas en el tiempo de reacción

```
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);
```

Fuente: Autor

3.2.3.4.5 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, ya que cada valor, se relaciona a una ecuación de reacción situada en un punto del avance de la reacción. 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; en este caso, los intervalos al ser solo tres ecuaciones, tienen valores entre 0-0.33, 0.331-0.66 y 0,66-1, entonces, un número aleatorio por ejemplo de 0,4, me origina una variable de salida en 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 12.

Ilustración 12 Números aleatorios y posición de la reacción

```

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

```

Fuente: Autor

3.2.3.4.6 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 una forma que el usuario pueda leerlos fácilmente. La ilustración 13, muestra el código escogido para este proceso.



Ilustración 13 Paso de matriz a valores individuales por especie

```
% 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))
```

Fuente: Autor

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



4 RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

4.1 CARACTERIZACIÓN Y ACONDICIONAMIENTO DEL ACEITE DE PALMA

4.1.1 Caracterización del aceite de palma crudo

Con base en los estudios realizados por Maldonado se trabajó con un aceite de acidez intermedia (Maldonado 2015). Los resultados de la caracterización para este tipo de aceite crudo se muestran en la tabla 7:

Tabla 9 Caracterización Aceite de Palma crudo

Prueba	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3
Índice de Acidez	13,4567	13,3876	13,6423
Densidad	0,9367	0,9338	0,9351
Índice de Saponificación	217,67	217,69	217,71
Valor Ester	204,2133	204,3024	204,0677
Peso Molecular	774,892	773,195	773,124
Índice de Yodo	63,234	63,307	63,267

Fuente: Autor

4.1.2 Acondicionamiento del Aceite crudo

4.1.2.1 Fusión

La naturaleza fisicoquímica del aceite hace que a temperatura ambiente este tenga un estado sólido. Para el proceso de caracterización se elevó la temperatura a 60°C para garantizar que este se torne líquido.



Figura 5 Fusión del Aceite Crudo



Fuente: Autor

4.1.2.2 Saponificación

Durante el proceso de neutralización del aceite con NaOH y NaCl; se observó la formación de jabones, el rendimiento de esta reacción fue aproximadamente del 50% en masa de aceite puro. Este proceso garantiza que solo se ingresaran ácidos grasos en la alcoholisis ya que todas las impurezas se extraen con el jabón generado.

Figura 6 Saponificación del Aceite de palma



Fuente: Autor

4.1.2.3 Deshidratación

La deshidratación fue la segunda parte del tratamiento aplicado al aceite, en este proceso, el color del aceite, a través de la eliminación de la humedad, cambia de un rojo opaco a un rojo cristalino traslucido, este proceso garantiza que no entrara agua a reaccionar en el proceso de alcoholisis, ya que esta ocasionaría la reversibilidad de la reacción.

Figura 7 Deshidratación del Aceite tratado



Fuente: Autor

4.1.3 Caracterización del Aceite Tratado

Para la caracterización del aceite tratado se evaluaron los mismos parámetros que para el aceite crudo los resultados se muestran en la siguiente tabla

Tabla 10 Caracterización del Aceite Tratado

Prueba	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3
Índice de Acidez	2,6354	3,221	4,509
Densidad	0,9424	0,9432	0,9453
Índice de Saponificación	216,4278	216,78	217,0122
Valor Ester	213,7924	213,559	212,5032
Peso Molecular	787,29	788,151	792,067
Índice de Yodo	67,025	67,123	66,987

Fuente: Autor

Al realizar el acondicionamiento de aceite se garantiza que solo ácidos grasos entren a la reacción de alcoholísis para la formación de los monoglicéridos. Asimismo, la deshidratación del aceite asegura que desde el principio no se va a generar un exceso de agua lo cual puede ocasionar reversibilidad en la reacción.

4.2 FORMULACIÓN Y SÍNTESIS DE LA RESINA ALQUÍDICA

4.2.1 Formulación

El contenido de ácidos grasos presentes en el aceite de palma se tomó de Rincón y colaboradores, en la tabla 11 se observa los porcentajes mínimos, máximos y el promedio de los ácidos grasos de contenido significativo en el aceite de palma de la región central colombiana, al que pertenecen los aceites de la región norte santandereana. (Rincón and Martínez 2009)

A partir de estos datos se establece que el ácido palmítico es el de mayor proporción y reaccionara en mayor parte para la formación de los monoglicéridos, por consiguiente, la formulación está basada en este ácido graso.

Tabla 11 Porcentaje del contenido de ácidos grasos en el aceite de palma de la región norte santandereana

Ácido Graso	Valor mínimo	Valor Máximo	Promedio
Laurico	0,32	0,46	0,39
Mirístico	0,88	1,116	0,998
Palmítico	40,65	44,15	42,4
Palmitoleico	0,1	0,321	0,2105
Esteriático	4,5	4,92	4,71
Oleico	9,56	10,29	9,925
Linoleico	0,24	0,43	0,335
Linolenico	0,28	0,4	0,34

Fuente: (Rincón and Martínez 2009)

Realizado el estudio bibliográfico y las recomendaciones del trabajo realizado por Maldonado, se observó una reducción significativa en el tiempo de reacción con el uso de etilenglicol en la reacción de poliesterificación. Basado en esto, la



formulación se realizó siguiendo las recomendaciones establecidas por Maldonado y se muestran en la tabla 12 (Maldonado 2015).

Tabla 12 Formulación para la síntesis de resinas alquídicas

Reactivo	Aceite	Glicerol	Etilenglicol	Anhídrido ftálico
Porcentaje	51,23	15,59	7,79	25,34

Fuente: Autor

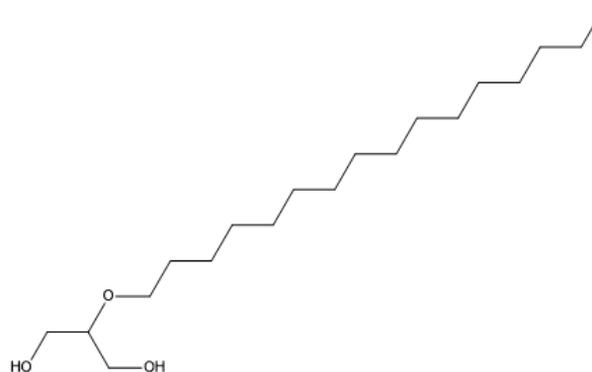
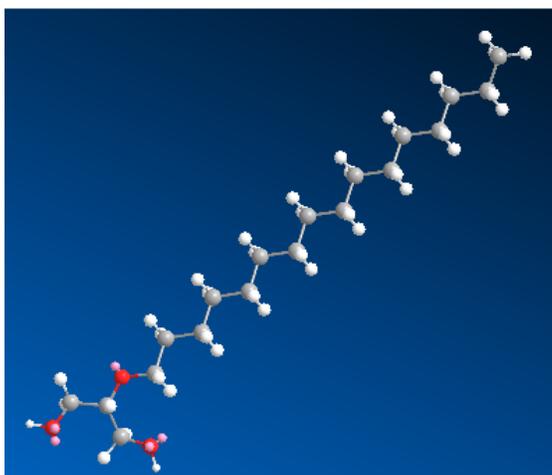
4.2.2 Condiciones de operación

Las condiciones de operación siguieron las pautas establecidas por el trabajo de Uzoh y colaboradores, donde propuso rangos de optimización de las variables de operación, como tiempo, temperatura y cantidad de catalizador (Uzoh, Onukwuli et al. 2013).

4.2.2.1 Alcohólisis

Es un proceso de esterificación “one pot”, donde las moléculas de ácidos grasos forman monoglicéridos con las moléculas de glicerol, usando NaOH como catalizador para garantizar solo la formación de monoglicéridos y no otras variantes como diglicéridos y triglicéridos, además disminuye el tiempo de reacción (Uzoh, Onukwuli et al. 2013). Ver ilustración 14.

Ilustración 14 Molécula de monoglicérido formada en el proceso de Alcohólisis



Fuente: Autor

Las condiciones de operación para la reacción de Alcohólisis de ácidos grasos en el laboratorio fueron para la formación de los monoglicéridos de ácido palmítico y glicerol se muestran en la tabla 13.

Tabla 13 Condiciones de operación de la Alcohólisis

Variable	Valor
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	Atmosférica
Reflujo	Total

Fuente: Autor

4.2.2.2 Poliesterificación

En el proceso de poliesterificación los monoglicéridos formados en la etapa de alcohólisis reaccionan con el ácido ortoftálico formado a partir del anhídrido ftálico, para producir un monómero B, posteriormente, el etilenglicol adicionado reacciona con otra molécula de ácido ortoftálico formando un monómero A, como se muestra en el mecanismo de reacción mostrado en la metodología;

Tabla 14 Condiciones de operación del proceso de poliesterificación

Variable	Valor
Temperatura de carga	140 °C
Temperatura de reacción	230 °C
Tiempo de residencia	80 minutos
Agitación	Constante 420 rpm
Presión	Atmosférica 0,765 atm
Extracción de agua	0,5 ml Solvente (xileno)
Recirculación de solvente	Manual cada 10 min

Fuente: Autor

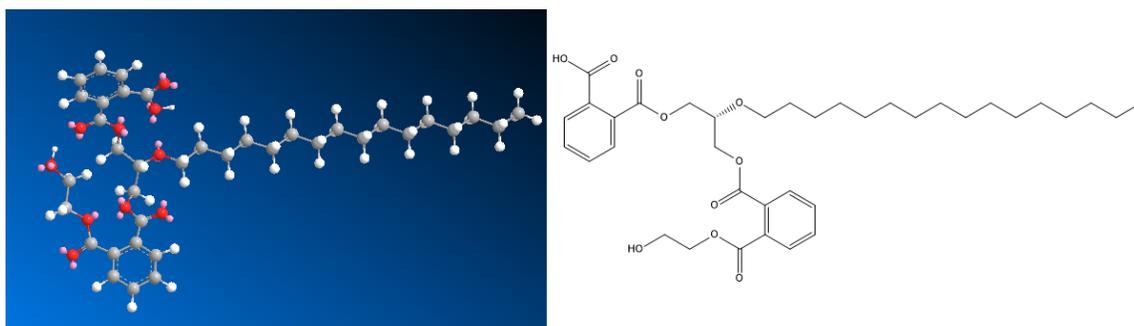


El monómero funcional de la resina alquídica se produce por la reacción de adición de los dos monómeros formados anteriormente. Las condiciones de operación de la poliesterificación se determinaron a partir de los estudios realizados por Maldonado y Uzoh, y se presentan en la tabla 14 (Maldonado 2015) (Uzoh, Onukwuli et al. 2013).

4.2.3 Caracterización de la Resina obtenida

Se realizaron 3 ensayos de síntesis de resinas alquídicas. Los resultados obtenidos además de consistentes fueron muy próximos en cada uno de los estudios de caracterización, garantizando así la reproducibilidad del método. En la ilustración 5 se muestra la formula estructural bidimensional y tridimensional teórica de la resina sintetizada.

Ilustración 15 Monómero de Resina alquídica obtenida



Fuente: Autor

4.2.3.1 Densidad

Tabla 15 Densidad de las resinas alquídicas a 25°C.

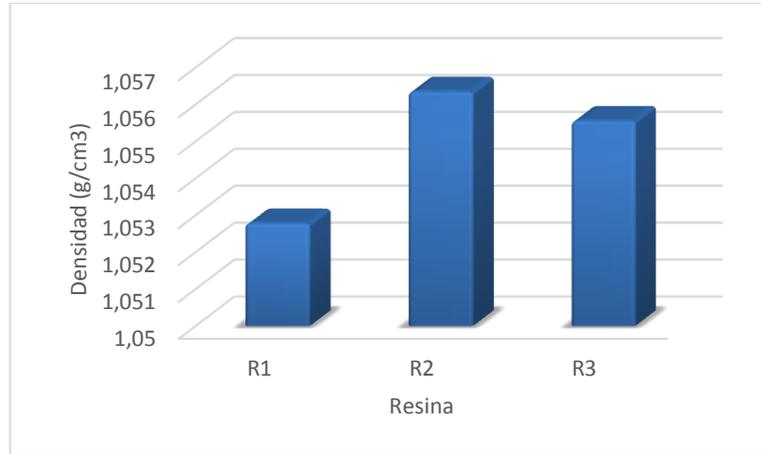
Resina	Densidad (gr/cm ³)
R1	1,05278
R2	1,05635
R3	1,05556

Fuente: Autor

Los valores presentan algunas diferencias que son explicadas por la materia volátil presente. El tipo de resina influye en los valores de las densidades, los valores van desde 0.883-1.03 (Fumero and García 2005), en resinas alquídicas del mismo tipo a las de este trabajo el rango de densidades depende de las concentraciones y los rangos van desde 0,8-0,96 (Islam, Hosen Beg et al. 2014), comparado a los

resultados obtenidos por (Maldonado 2015), la densidad obtenida es similar al valor de este.

Gráfica 1 Densidad para cada resina



Fuente: Autor

4.2.3.2 Contenido de no volátiles

El alto contenido de materiales no volátiles representa una gran ventaja en el producto obtenido, teniendo en cuenta la reducción de emisiones de compuestos orgánicos volátiles, los cuales son regulados por organizaciones ambientales. Este aspecto ambiental favorece su uso y aumenta las aplicaciones finales de la resina producida.

Tabla 16 Contenido de no volátiles

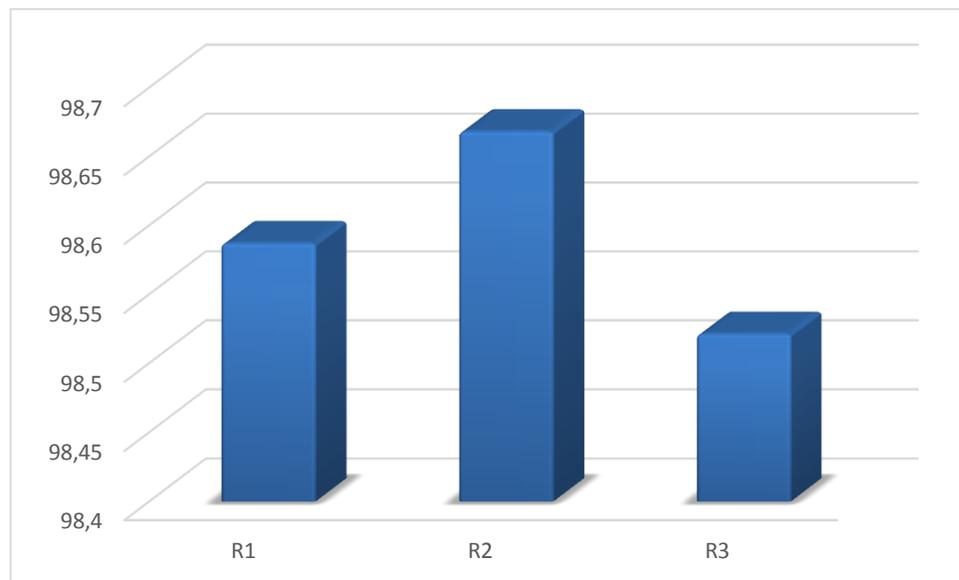
Resina	% no volátiles
R1	99,1
R2	99,15
R3	99,3

Fuente: Autor

En el grafico 2, se observa la poca variabilidad presentada en el ensayo de contenido de no volátiles, esto debido al volumen constante de xileno adicionado en la síntesis de las resinas alquídicas para la remoción de agua (CORREA and RESTREPO 2007) lo cual disminuye significativamente la cantidad de volátiles remanentes en las muestras finales de resina. El contenido de no volátiles también se asocia indirectamente a la viscosidad, ya que una resina con baja viscosidad indica que por lo general esta diluida en un material de alta volatilidad, lo cual

disminuye el contenido de sólidos presentes. La norma colombiana NTC 1651, pone como mínimo el contenido de no volátiles en rango de 35- 42,9% dependiendo del ambiente donde se utilice (interiores o exteriores). (Anexo L)

Gráfica 2 Contenido de no volátiles para cada resina



Fuente. Autor

4.2.3.3 Viscosidad

En la tabla 17, se observan los valores de viscosidad de cada una de las 3 resinas con resultados muy cercanos. La viscosidad Gardner, es una medida común a la hora del cálculo de este parámetro en aceites y materiales de recubrimiento, un valor en la escala de Z5 es un valor medio-alto, y como se mencionaba anteriormente el contenido de no volátiles se asocia a la viscosidad en resinas alquídicas.

Dado esto, los resultados de viscosidad y contenido de no volátiles concuerdan ya que ambos tienden a ser valores altos (Bailey, Padrón et al. 1961)

Tabla 17 Viscosidad dinámica, cinemática y Gardner para las resinas.

Muestra Resina	Viscosidad Dinámica (Poise)	Viscosidad Cinemática (Stokes)	Viscosidad Gardner
R1	104,404	99,17	Z5
R2	104,758	99,17	Z5
R3	104,542	99,04	Z5

4.2.3.4 Valor acido

El valor acido, determina el final de la reacción, ya que este relaciona la cantidad de anhídrido ftálico presente en la reacción, cuando se alcanza un valor menor a 8 se da por terminada la reacción. Se pueden observar en la tabla 18, que los resultados son consistentes para un tiempo de 15 minutos después de haber finalizado la reacción cuando la temperatura se tornó estable al ambiente, lo que garantizaba que aun si quedaba anhídrido ftálico en el recipiente este ya no reaccionaria.

Tabla 18 Valor Acido de las resinas obtenidas

Muestra Resina	Valor acido
R1	2,635
R2	2,753
R3	2,518

Fuente: Autor

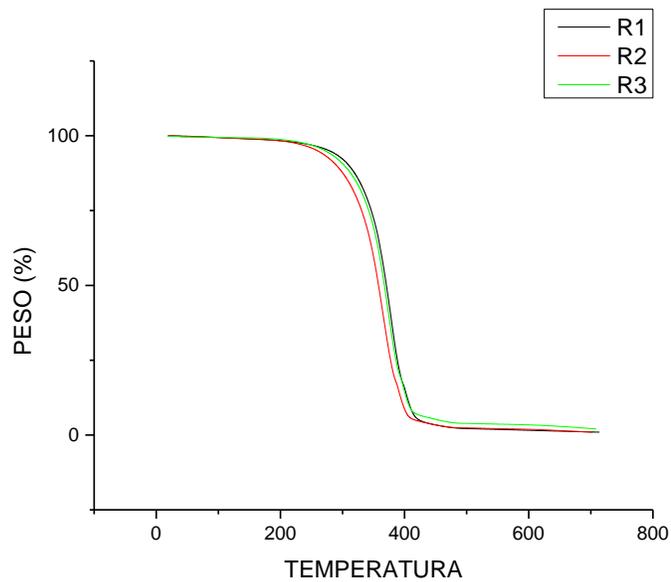
4.2.3.5 Análisis termogravimétrico (TGA)

En la gráfica 3 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 esteres 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 405°C se lleva a cabo la destrucción de enlaces de la cadena principal, y luego el rompimiento del anillo bencénico del anhídrido ftálico y se convierte completamente en cenizas a los 480°C, con un porcentaje



aproximadamente de 2,7% peso de la muestra inicial. La estabilidad térmica se debe a la densidad de reticulación proporcionada por el anhídrido ftálico, y al ser lo suficientemente alta puede ser utilizada en cualquier tipo de aplicación, comparado al trabajo realizado por Islam, aunque el uso de anhídrido maleico, genera más resistencia térmica, el comportamiento es el mismo, cabe resaltar que la resistencia térmica depende del articulador del enlace en este caso de polioli que se use. (Islam, Hosen Beg et al. 2014).

Gráfica 3 Análisis TGA para las muestras de resinas sintetizadas

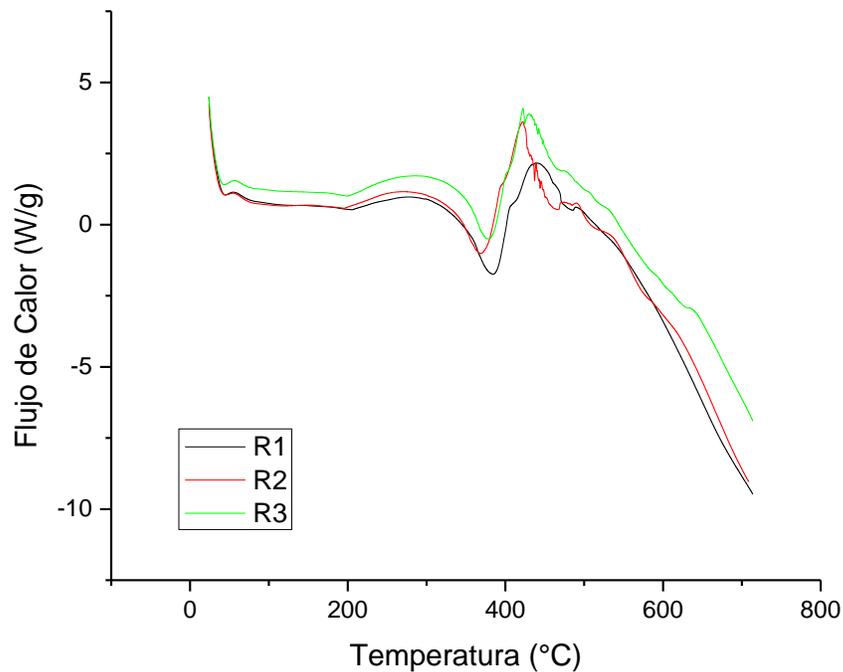


Fuente: Autor

4.2.3.6 Calorimetría Diferencial de Barrido

El comportamiento de las resinas representado por la gráfica 4 evidencia 3 características debido a su naturaleza como polímero termoestable. Primero, temperatura de transición vítrea; que se presenta cuando se aumenta la temperatura de un sólido amorfo y aparecen como una alteración (o pico) 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 vítrea en el rango entre 40 y 55°C. Comparado al trabajo realizado por Islam, aunque usaron anhídrido maléico, el comportamiento del termograma es similar, mostrando cambios igualmente en puntos críticos. (Islam, Hosen Beg et al. 2014)

Gráfica 4 Análisis DSC para cada muestra de resina alquídica



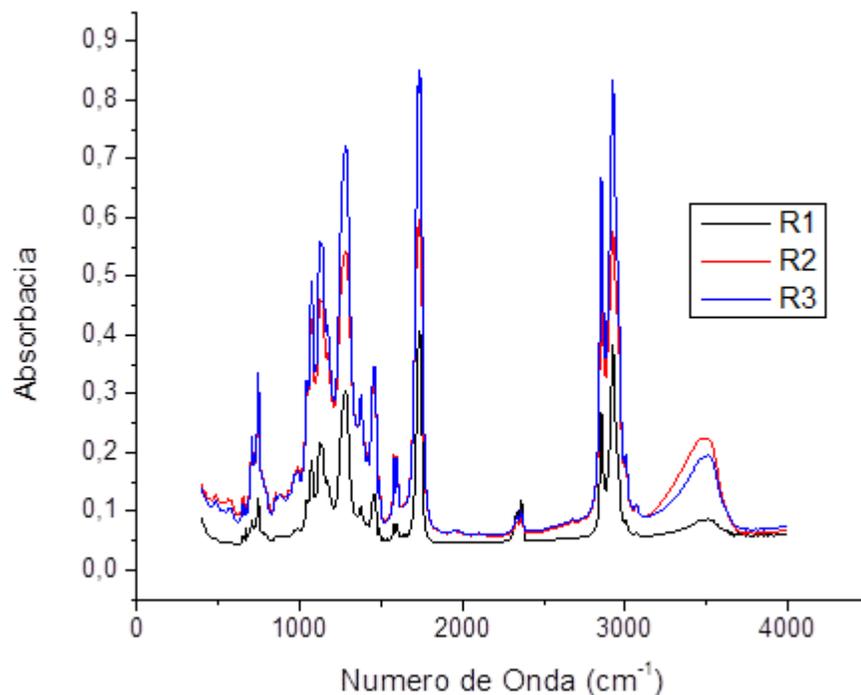
Fuente: Autor

A medida que aumenta la temperatura, la viscosidad tiende a disminuir, en cierto instante, la muestra alcanza eventualmente su temperatura de fusión (T_f) o temperatura de descomposición de las cadenas poliméricas, siendo esta la segunda característica, evidenciado por un pico endotérmico en la curva DSC; esta temperatura está en el rango de 370-375°C.

Con el aumento de la temperatura se presenta la pérdida de enlaces intermoleculares entre la cadena polimérica y el anillo bencénico del anhídrido ftálico; y con esto las moléculas pueden obtener suficiente libertad de movimiento para iniciar su descomposición. Esto es conocido como temperatura de descomposición final (T_f), La temperatura de descomposición para las resinas, en todos los casos, es de 425°C, estos corresponden a los picos exotérmicos mostrados en el termograma, en este caso los picos superiores que validan la formación de la resina (Islam, Hosen Beg et al. 2014).

4.2.3.7 Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier

Gráfica 5 Análisis FT-IR para las muestras de resinas Alquídicas



Fuente: Autor

Los datos espectrales de FT-IR en la gráfica 5 de las resinas indican la presencia de vínculos importantes; grupo éster, dobles enlaces olefinicos entre 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 de monoglicérido, puede presentar mayor impedimento estérico, esto lo hace menos reactivo frente al ácido polibásico, y se ve reflejado en la intensidad de la banda de los hidroxilos (Maldonado 2015) (Fernando Cardeño, Rios et al. 2013). Una fuerte absorción debida a la vibración asimétrica y simétrica para $-\text{CH}_2$ puede ser asegurada por el pico alrededor de 2850 cm^{-1} debido al tipo de cadena larga cristalina de los grupo alquilo presentes en la cadena polimérica, mientras que en 2910 cm^{-1} aproximadamente, se anticipa la vibración extendida por $-\text{CH}$ debido al grupo alquilo de cadena larga (Patel, Varaghuse et al. 2007).

Para todos los tipos de resinas, los picos alrededor de $1730-1720\text{ cm}^{-1}$ representan la vibración por estiramiento del grupo carbonilo ($\text{C}=\text{O}$) como consecuencia del grupo éster de tipo ftalato presente en la cadena polimérica; esto es producto de la polimerización de los monoglicéridos de ácidos grasos. La detección de picos entre las bandas de 1610 cm^{-1} y 1560 cm^{-1} , indican la

presencia de aromáticos C=C y las vibraciones de estiramiento C-O-C puede ser representada por los picos alrededor de 1,120 y 1350 cm^{-1} que representan compuestos alifáticos y aromáticos. El pico de absorbancia a alrededor de 730 cm^{-1} se debe a -CH aromático en vibración de flexión.

4.3 DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS CINÉTICOS

4.3.1 Toma de muestras

Se llevaron a cabo dos tipos de toma de 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.

Figura 8 Muestras para la determinación del Valor ácido



Fuente: Autor

4.3.2 Análisis de muestras

En la tabla 19 se observan 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 mostrado posteriormente.

Tabla 19 Concentraciones de los diferentes reactivos a partir de las muestras tomadas en función del tiempo de reacción

TIEMPO (min)	ANHÍDRIDO(mol)	AC. GRASOS(mol)	ETILENGLICOL(mol)	GLICEROL(mol)
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: Autor

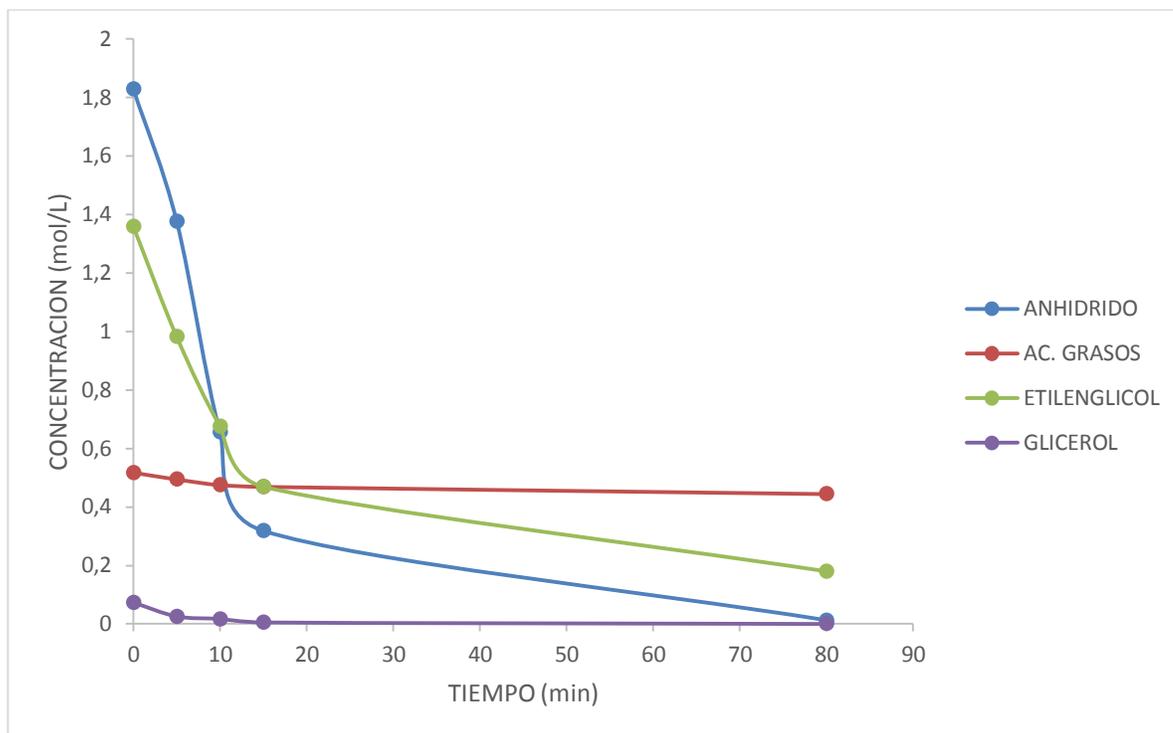
4.3.2.1 Determinación del avance de la reacción

La reacción de poliesterificación tiene un avance vertiginoso durante los primeros 15 minutos y tiende a disminuir su velocidad con el transcurso del tiempo hasta llegar a estabilizarse. 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 el anhídrido ftálico rompe sus enlaces monoéster y por encima de los 180 empieza a reaccionar con los alcoholes polibásicos, (Maldonado 2015) entonces, puede llamarse como un agente iniciador al anhídrido ftálico, el cual genera ácido ortoftálico que tiene los enlaces disponibles para iniciar la polimerización.

En la gráfica 6 se puede observar el comportamiento repetitivo en las 3 resinas, donde se presenta la drástica disminución del valor ácido en el periodo entre 0-20 minutos, y la estabilización hasta los 80 minutos. Con estos resultados, se evidencia una gran velocidad de reacción en la primera parte de la polimerización, la cual es característica de este tipo de reacciones.

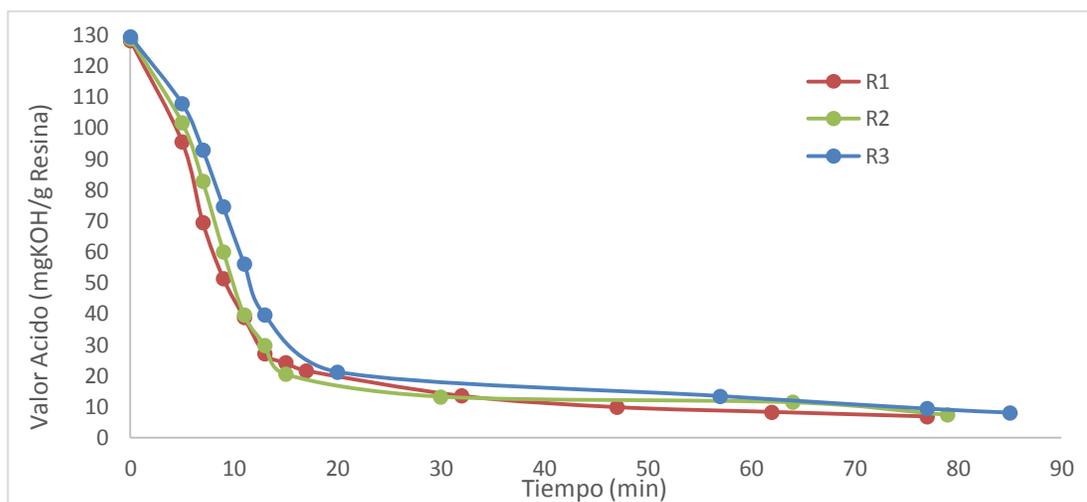


Gráfica 6 Resultados del análisis de las muestras



Fuente: Autor

Gráfica 7 Avance de la reacción



Fuente: Autor

En la gráfica 7, se observa claramente el comportamiento reiterado del anhídrido ftálico, se evidencia la tendencia en la disminución en los primeros 20 minutos, esto se debe a que el anhídrido ftálico se activa posteriormente se alcanzan y se

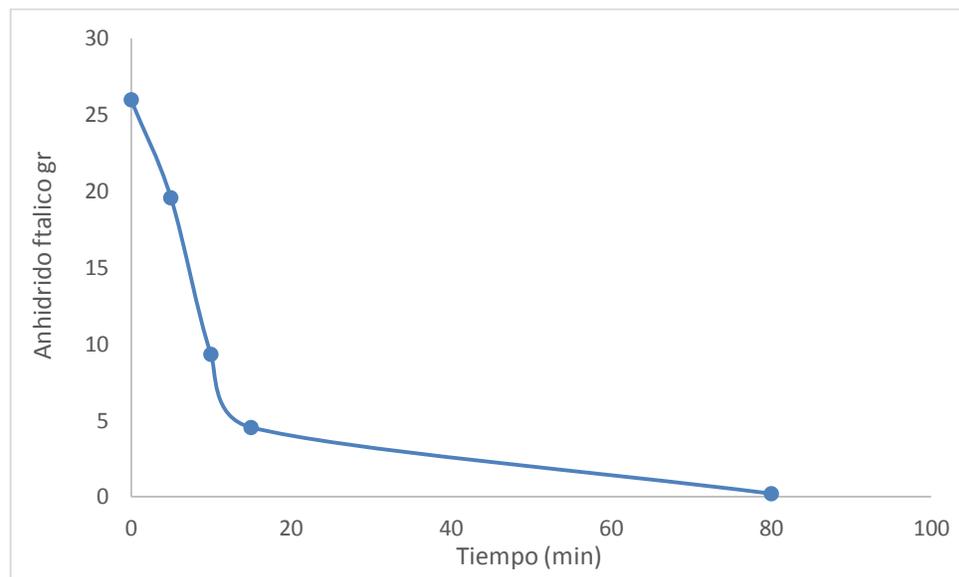


superan los 180°C en la reacción química, en estos 20 minutos el valor ácido es un indicador importante ya que se relaciona con el avance de la reacción, al ser el anhídrido el único aportador de grupos carboxilo en la reacción, la fácil determinación del valor ácido en cualquier punto de la reacción lo hace un parámetro importante en el seguimiento de la reacción.

4.3.2.2 Determinación de anhídrido ftálico

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 8.

Gráfica 8 Determinación de Anhídrido ftálico en función del tiempo



Fuente: Autor

4.3.2.3 Determinación de ácidos grasos

Los resultados obtenidos siguiendo la norma ASTM D 1398-93 para la detección de ácidos grasos, se muestran en la tabla 19. La variación de la concentración en la reacción de poliesterificación es mínima, debido a que el ácido graso reacciona en la alcoholisis para la formación de los monoglicéridos de ácidos grasos, pese a que la concentración observada en la etapa de poliesterificación es relativamente elevada, se observa en la gráfica 6 que esta varía muy poco en esta reacción. Viendo la poca diferencia en los resultados, estos valores no se toman en cuenta

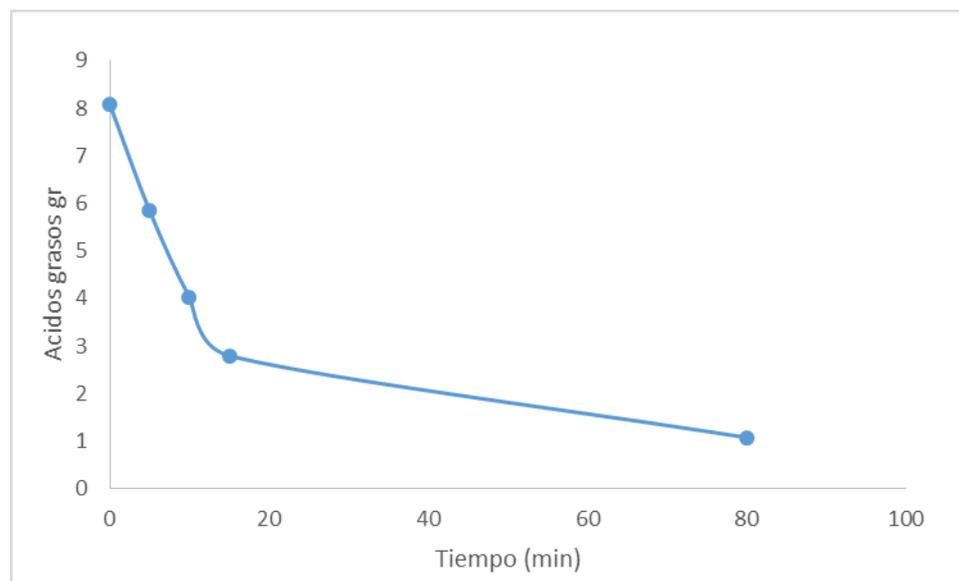


en el modelo matemático, solo son la base para el cálculo estequiométrico de los monoglicéridos formados en la etapa de alcoholísis. Estos resultados se muestran en la tabla 20.

4.3.2.4 Determinación de etilenglicol

Con la norma ASTM D1615, se cuantifico el contenido de etilenglicol mostrados en la gráfica 9, dando como resultado los valores mostrados en la tabla 19, se observa un comportamiento similar al seguido por el anhídrido ftálico mostrado en la gráfica 6. 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.

Gráfica 9 Gramos de etilenglicol obtenidos del análisis de las muestras tomadas en función del tiempo de reacción.



Fuente: Autor



Los datos mostrados en la tabla 22 fueron tratados bajo la suposición de orden n , a partir del análisis estequiométrico mostrado en la tabla 21, donde la desviación estándar de las velocidades de reacción dio resultados positivos a un orden de 1.8, estos resultados son mostrados en la tabla 24.

4.3.2.5 Determinación de glicerol

Con la misma norma para la detección de etilenglicol se obtuvieron 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, así, estos datos tampoco son tomados como relevantes en el modelamiento.

4.3.3 Modelamiento

El modelamiento se llevó a cabo siguiendo los pasos del “Kinetic Monte Carlo Method”, (Zhang and Jansen 2010). Teniendo en cuenta que las constantes de velocidad dependen del tiempo, se debió utilizar el método de la primera reacción. Adaptando el método a la resolución de nuestro problema se siguieron los siguientes pasos, el primero fue hacer una lista de todas las reacciones determinando qué reacción se produce en primer lugar, luego se determinó la dinámica general de la reacción actualizando la posición de todas las partículas que no reaccionan, y por último actualizar los valores para cada paso de la reacción.

4.3.3.1 Reacciones

El proceso de policondensación 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.

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.



4.3.3.2 Determinación de las velocidades de reacción

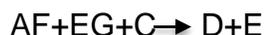
Basado en los resultados obtenidos en las concentraciones de anhídrido ftálico, etilenglicol, ácidos grasos y glicerol se realizó el balance de masa de las reacciones de poliesterificación y alcoholísis para determinar los moles iniciales reaccionantes de monoglicéridos y los producidos de monómero A y B.

Para la reacción de alcoholísis:



F= Glicerol, G= Aceite, D= Agua, C= Monoglicéridos

Y en la reacción de poliesterificación:



AF= Anhídrido ftálico, EG= Etilenglicol, C= Monoglicéridos, D= Agua, E= Resina Alquílica

Los cálculos estequiométricos por facilidad se realizaron utilizando la hoja de cálculo Microsoft Excel ® como programa base, los resultados se muestran en la tabla 19. En el proceso de alcoholísis se produjeron 0,15 moles de monoglicérido lo cual se traduce en 27,3gr de monoglicérido que ingresa a la etapa de poliesterificación, la producción de este reactivo tuvo un rendimiento del 85% en esta etapa de producción.

Tabla 20 Balance de masa para la determinación de los moles iniciales de monoglicéridos producidos en el proceso de Alcoholísis

	moles iniciales	moles reaccionantes	moles finales
Aceite	0,1952	0,1540	0,0412
Glicerol	0,1695	0,1540	0,0155
Monoglicéridos	0,0000	0,0000	0,1540
Agua	0,0000	0,0000	0,1540

Fuente: Autor



Teniendo la cantidad de monoglicérido que reacciona en la poliesterificación, con las cantidades de anhídrido ftálico y etilenglicol, se realizó el respectivo balance de materia en función de los valores obtenidos en el tiempo de reacción, los resultados se pueden observar en la tabla 20.

De ahí, las cantidades producidas del monómero A y B, fueron respectivamente, 0,1131 y 0,0612 moles, siendo la cantidad de monómero A mayor que la de monómero B, debido al impedimento estérico ocasionado por el tamaño molecular del monoglicérido, el cual 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 función, a la tabla 19, se puede determinar la cantidad de anhídrido ftálico que reacciona por cada reacción monomérica, para determinar la tendencia de consumo del mismo, lo cual genera las velocidades de reacción del anhídrido ftálico en cada tipo de síntesis monomérica.

Tabla 21 Balance de masa para la determinación de las cantidades de monómero A y monómero B

Anhídrido	Etilenglicol	Monoglicérido	Monómero A	Monómero 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: Autor

En la tabla 21, se observa el comportamiento del consumo de anhídrido ftálico. Para facilitar la visualización de los cambios la tabla expone los valores en moles y gramos consumidos, sabiendo que la cantidad inicial de anhídrido en moles era de 0,1755 y de 25,97 gr.

Tabla 22 Cantidades de Anhídrido ftálico reaccionantes en las obtenciones de monómero A Y monómero B

Moles monómero A	Moles monómero	Gramos	Gramos
------------------	----------------	--------	--------



	B	monómero A	monómero
0	0	0	0
0,0362	0,0073	5,3517	1,0761
0,0655	0,0471	9,6877	6,9743
0,0853	0,0596	12,6307	8,8243
0,1131	0,0612	16,7409	9,0531

Fuente: Autor

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, donde se escogió el orden con menor desviación estándar presentado, ya que entre menor sea este parámetro, mejor será la predicción del comportamiento reactivo.

Tabla 23 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: 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, Sajjadi et al. 1995). 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.

Tabla 24 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
Desv estándar	0,010035637	0,016523804	0,008815249	0,012267081
K neta	0,06372887		0,022506897	

Fuente: Autor

De la tabla 23, 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.

4.3.3.3 Programación en MatLab

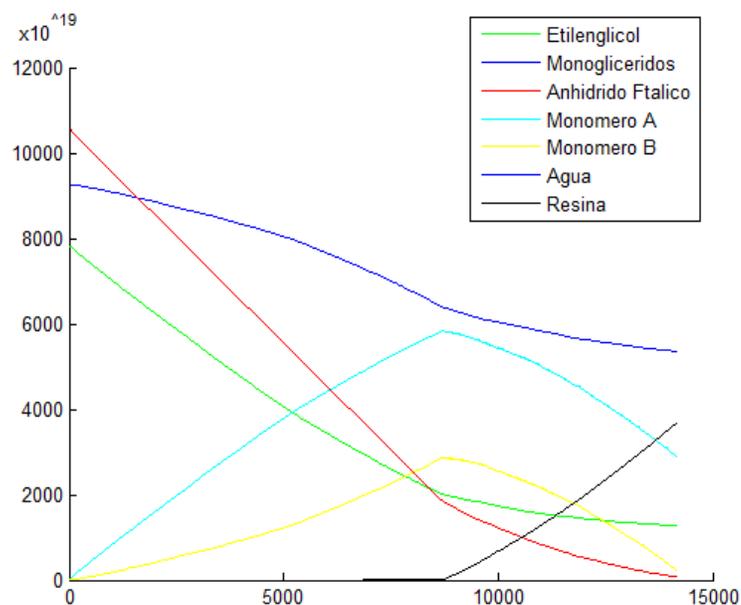
El modelo estocástico del método cinético de Monte Carlo desarrollado para este trabajo, mostro además de ser una herramienta poderosa, tener una fácil programación y una buena predictibilidad de los datos.

La grafica 10 muestra el número de moléculas de todos los compuestos involucrados en la reacción con el número de pasos suministrados al programa, en este punto al igual que en la identificación del anhídrido ftálico y etilenglicol.

Se observa la tendencia en la disminución de la velocidad de reacción después de un determinado tiempo o como se ve en la gráfica después de la reacción de cierto número de moléculas de anhídrido, esta reducción se origina por la disminución de choques efectivos debido al aumento de moléculas de monómero y resina, lo cual genera impedimento al disminuir la probabilidad de reacción.



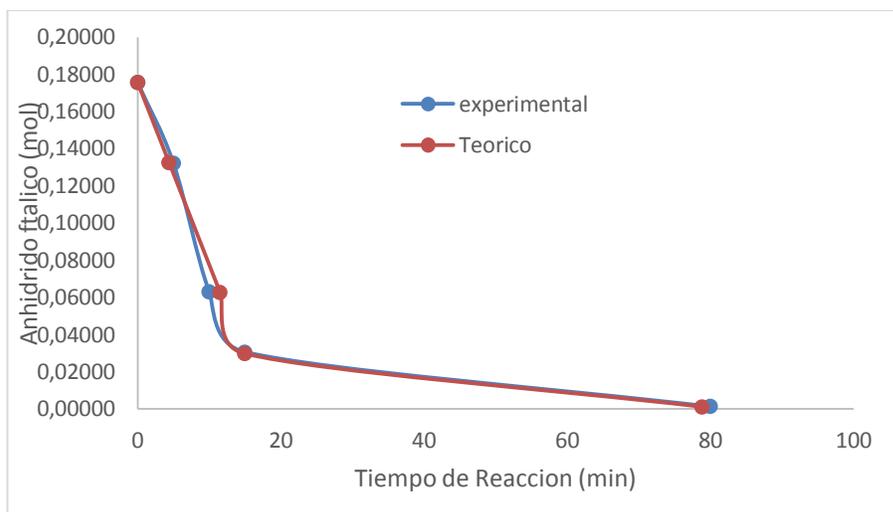
Gráfica 10 Numero de moléculas de reactivos y productos vs número de pasos



Fuente: Autor

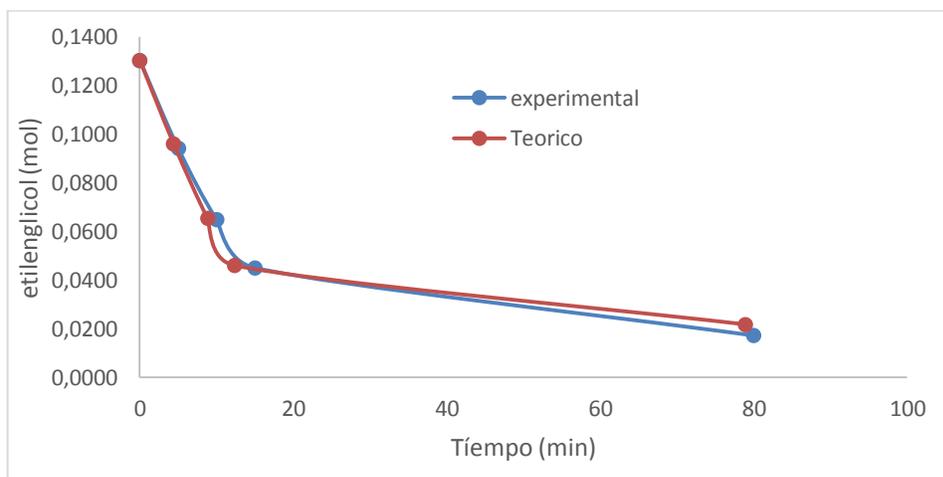
Dicho punto de inflexión, posee un número de moléculas de anhídrido ftálico de $1,794 \times 10^{22}$, que comparado al de los resultados experimentales de $1,84 \times 10^{22}$, que en términos molares son respectivamente 0,0298 moles de anhídrido teóricos y 0,03057 experimentales, el cual tiene una desviación del 2,5%. Es decir, este momento sirve como primer punto comparativo entre lo experimental y teórico. Los valores de la gráfica 10 se pueden traducir también 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.

Gráfica 11 Comparación entre valores molares de anhídrido ftálico experimentales y teóricos en función al tiempo de reacción



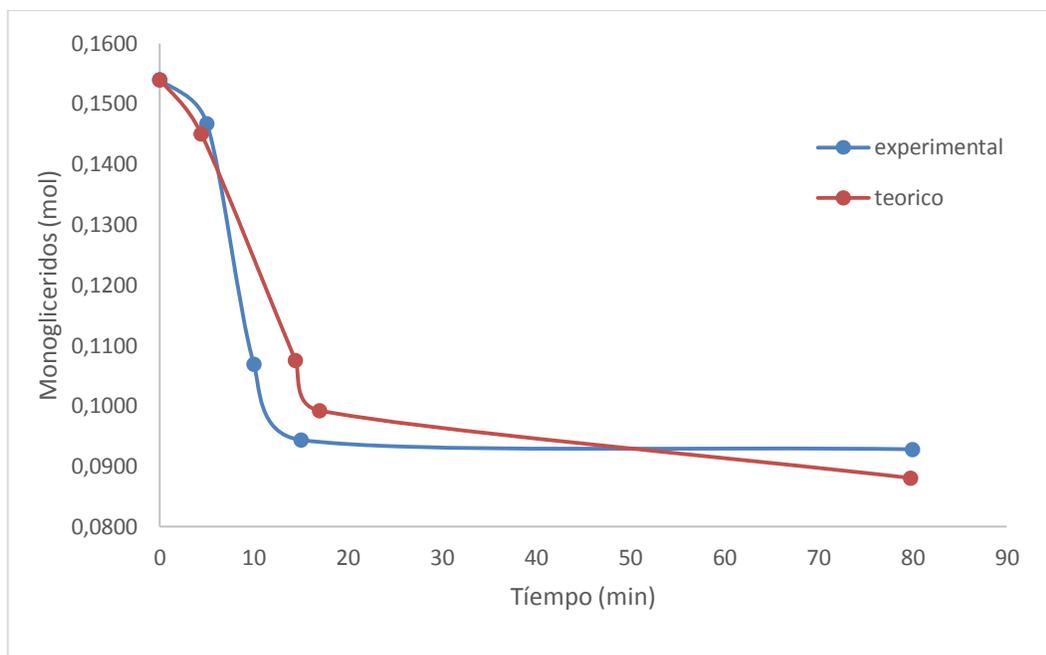
Fuente: Autor

Gráfica 12 Comparación entre valores molares de etilenglicol experimentales y teóricos en función al tiempo de reacción



Fuente: Autor

Gráfica 13 Comparación entre valores molares de monoglicéridos experimentales y teóricos en función al tiempo de reacción



Fuente: Autor

En las gráficas 11-13, se observan las tendencias experimentales y teóricas del anhídrido ftálico, etilenglicol y monoglicéridos, donde las discrepancias observadas entre los resultados obtenidos por el método cinético de Monte Carlo y los resultados experimentales siguiendo la guía establecida por el (Gardner and Sward 1972) en el uso de las normas ASTM para la identificación de diversos compuestos de interés, son mínimos, es decir, el 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.

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.

En la tabla 25 se presentan la comparación entre los resultados experimentales y teóricos de la concentración y los tiempos de reacción. Se puede observar que los valores dados por el modelo matemático para el anhídrido ftálico, etilenglicol y monoglicérido se ajustan satisfactoriamente a los resultados experimentales.

Tabla 25 Datos experimentales y teóricos de tiempo y cantidad de reactivos.

Experimental		Teórico	
Anhídrido Ftálico			
Tiempo	Moles	Tiempo	moles
0	0,17553	0,00	0,1755
5	0,13210	4,41	0,1323
10	0,06295	11,53	0,0626
15	0,03057	14,92	0,0298
80	0,00125	78,89	0,0011
0	0,17553	0,00	0,1755
Etilenglicol			
tiempo	moles	tiempo	moles
0	0,1304	0,00	0,1304
5	0,0942	4,41	0,0961
10	0,0649	8,81	0,0655
15	0,0451	12,37	0,0460
80	0,0173	78,89	0,0219
Monoglicéridos			
tiempo	moles	tiempo	moles
0	0,1540	0,00	0,1540
5	0,1467	4,41	0,1450
10	0,1069	14,41	0,1075
15	0,0944	16,95	0,0992
80	0,0928	79,78	0,0881

Fuente: Autor



5 CONCLUSIONES

La síntesis de resinas alquídicas a partir de materia prima renovable, está en auge, y actualmente se llevan a cabo diversas investigaciones con objetivo de mejorar la biodegradabilidad, optimizar las propiedades fisicoquímicas y mejorar el rendimiento de las reacciones involucradas.

El aceite de palma como materia prima para la obtención de monoglicéridos utilizados en la industria de las resinas alquídicas, es una fuente renovable y nueva en este campo.

La producción de aceite refinado a partir de aceites crudos de acidez intermedia tuvo un rendimiento aproximado del 50%. El aceite refinado junto con el glicerol es la fuente de monoglicéridos, con un rendimiento del 95% en función al glicerol en el proceso de alcoholisis.

La síntesis de la resina alquídica a partir de monoglicéridos de aceite de palma, etilenglicol y anhídrido ftálico, fue un proceso repetitivo en donde en cada serie de montajes se observaron resultados similares a partir de la comparación de las curvas de acidez de cada lote productivo.

El uso de xileno como agente de extracción propuesto por (Patton 1962) permite eliminar el agua producida sin alterar la velocidad de reacción y aumentando la conversión de la resina.

Las curvas de acidez de las resinas obtenidas fueron el primer parámetro donde se observa el comportamiento de la reacción, permitiendo la primera estimación de orden de reacción, y pautaron al anhídrido ftálico como el compuesto clave en el proceso de doble esterificación de Fisher.

La síntesis de la resina alquídica se clasifica como una reacción de esterificación "one pot", donde, se subclasifica como una reacción de doble esterificación de Fisher para la obtención de monómero A y B, que dan origen a la resina final.

Las normas ASTM y Lubrizol usadas en la caracterización y determinación de componentes de interés garantizan la verificación de los resultados obtenidos

La adquisición de conocimiento sobre parámetros cinéticos de reacciones de esterificación en síntesis de resinas alquídicas, ofrecen un mejor entendimiento del proceso productivo y abren un campo de investigación asociado al aumento de rendimientos y calidades de las resinas obtenidas.

Los modelos de reacciones poliméricas originan ecuaciones que explican en función de expresiones matemáticas, sistemas reaccionantes complejos.



Los algoritmos estocásticos como métodos de modelamiento de procesos, son herramientas importantes con un fácil entendimiento, ya que los pasos a seguir, son detallados y sencillos.

El modelo cinético de Monte Carlo el cual fue el producto de los modelos “dynamic Monte Carlo Method” y “Gillespie algorithm”, utilizado en este trabajo, presentó un buen comportamiento en la predicción de datos.

El análisis comparativo para la determinación de las constantes de velocidad a partir de la ecuación general de orden n , dio como resultado órdenes y constantes de velocidad que explican junto con sus ecuaciones de manera muy detallada el comportamiento de las reacciones de obtención del monómero A y B, además de las cantidades de agua y resinas producidas.

En la obtención del monómero A el orden de reacción del anhídrido ftálico fue de 2 y del etilenglicol de 1.8 durante los primeros 20 minutos de reacción, luego se propuso un orden de 1.5 para el anhídrido y de 1 para el etilenglicol para el resto de la reacción.

En la obtención del monómero B el orden de reacción del anhídrido ftálico fue de 2 y del monoglicérido de 1.7 durante los primeros 20 minutos de reacción, luego se propuso un orden de 1.5 para el anhídrido y de 1 para el monoglicérido para el resto de la reacción.

Los órdenes y velocidades de reacción obtenidos, ingresados en el modelo estocástico, generaron datos que, comparados con las concentraciones de etilenglicol experimentales, ofrecían un modelo predictivo cercano a este comportamiento en el proceso de síntesis.

La formulación, síntesis, caracterización se llevó a cabo satisfactoriamente, encontrando resultados predichos por la teoría. Asimismo, se determinaron los parámetros cinéticos para el sistema reaccionante propuesto que permiten profundizar en un campo de la investigación del cual no se tenía información.



6 RECOMENDACIONES PARA TRABAJOS FUTUROS

La formulación de la resina alquídica juega un papel importante en las propiedades finales, ya que el exceso de alguno de sus reactivos se traduciría directamente en un cambio en la funcionalidad por ende en la gelación de la resina. Aunque en este proyecto se tuvieron en cuenta estos parámetros se recomienda el análisis continuo del aceite tratado ya que las variaciones en las concentraciones de los ácidos grasos podrían generar una mala formulación, haciendo que, no se añada el suficiente glicerol para que reaccione con todos los ácidos grasos, o por lo contrario el glicerol se suministre en exceso, lo que generaría interferencia en la reacción de poliesterificación.

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.



7 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Al-Harhi, M. A. (2011). MATLAB Programming of Polymerization Processes Using Monte Carlo Techniques, INTECH Open Access Publisher.
- 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.
- Bailey, A. E., A. G. Padrón and L. M. Cartaya (1961). Aceites y grasas industriales, Reverté.
- Baryeh, E. A. (2000). "Effects of palm oil processing parameters on yield."
- 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.
- Boaventura, M. (2005). High Solids Alkyd Resins. High solids Alkyd Resins. Resiquimica and C. i. d. n. CIN, K. Holmberg. **1**: 18-55.
- Bonomie, M. and M. Reyes (2012). "Estrategia ambiental en el manejo de efluentes en la extracción de aceite de palma." TELOS Revista de Estudios Interdisciplinarios en Ciencias Sociales **14**(3): 323-332.
- Carraher, C. E. (2003). Giant Molecules: Essential Materials for Everyday Living and Problem Solving, Wiley.
- CORREA, J. D. and E. RESTREPO (2007). ANÁLISIS DE ALTERNATIVAS EN LAS CONDICIONES DE PROCESO Y SU EFECTO EN EL TIEMPO DE ESTERIFICACIÓN Y EL CONSUMO ENERGÉTICO EN LA PRODUCCIÓN DE UNA RESINA ALQUÍDICA. Ingeniero de procesos, UNIVERSIDAD EAFIT.
- Chen, S.-A. and K.-C. Wu (1982). "Kinetics of Polyesterification. II. Foreign Acid-Catalyzed Dibasic Acid and Glycol System" Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition **20**: 1819-1831.
- Elliott, W. T. (1993). Alkyd Resins. Surface Coatings. Netherlands, Springer **Volume 1**: 76-109.
- Enns, R. H. and G. C. McGuire (2001). Nonlinear Physics with Mathematica for Scientists and Engineers. Boston, Birkhäuser.
- Esmiol, S. (2008). "Aceite de Palma: Usos, Origenes e Impactos."
- Fang, Y.-R., C.-G. Lai and J.-L. Lu (1975). "The Kinetics and Mechanism of Polyesterification of Binary Acid and Binary Alcohol." Scientia Sinica **18**(1): 74-87.
- Fedepalma (2015). Documento Informativo Un panorama sobre el sector Palma africana: Por países y por compañías. fedepalma. Bogotá D.C., Conferencia Mundial del sector palma africana.
- Fernando Cardeño, 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." Informacion Tecnologica **24**(4): 33-42.
- 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." Research Laboratory, The Goodyear Tire and Rubber Company, Akron, Ohio.
- Fumero, A. and T. García (2005). "Evaluación de los factores que inciden en el secado de un barniz de base alquídica." Revista INGENIERÍA UC **12**(1): 17-28.
- 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.



- 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." Journal of Physical Chemistry **81**(25): 2340-2361.
- Gómez, M. F., R. V. Pérez and A. B. Sarmiento (2014). "El aceite de palma africana elae guineensis: Alternativa de recurso energético para la producción de biodiesel en Colombia y su impacto ambiental." Prospect **12**(1): 90-98.
- Gooch, J. W. (2006). Lead-Based Paint Handbook, Springer US.
- 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.
- Hempstead, C. and W. Worthington (2005). Encyclopedia of 20th-Century Technology, Taylor & Francis.
- Hofland, A. (2012). "Alkyd resins: From down and out to alive and kicking." Progress in Organic Coatings **73**(4): 274-282.
- Islam, M. R., M. D. Hosen Beg and S. S. Jamari (2014). "Alkyd Based Resin from Non-drying Oil." Procedia Engineering **90**: 78-88.
- Jansaku, B., M. Mahidon and M. M. K. Witthayāsāt (1985). Sensitivity Analysis of Oscillations System with Application to Oregonator Model.
- Jansen, A. P. J. (2012). An Introduction to Kinetic Monte Carlo Simulations of Surface Reactions, Springer Berlin Heidelberg.
- Jansen, A. P. J. (2012). A Stochastic Model for the Description of Surface Reaction Systems. An Introduction to Kinetic Monte Carlo Simulations of Surface Reactions, Springer Berlin Heidelberg.
- Kienle, R. H. and A. G. Hovey (1929). "THE POLYHYDRIC ALCOHOL-POLYBASIC ACID REACTION. I. GLYCEROL-PHTHALIC ANHYDRIDE." Journal of the American Chemical Society **51**(2): 509-519.
- Lanson, H. J. (1985). "Chemistry and Technology of Alkyd and Saturated Reactive Polyester Resins." LanChem Corporation **285**: 1181-1204.
- Learner, T. and Getty (2007). Modern Paints Uncovered: Proceedings from the Modern Paints Uncovered Symposium, Getty Conservation Institute.
- 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. (2005). Alkyd Resins. Van Nostrand's Encyclopedia of Chemistry, John Wiley & Sons, Inc.: 1-11.
- 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**: 3985-4012.
- M., I. A. and C. C.Y. (2009). "A Study of the Effect of Palm Oil on the Properties of a New Alkyd Resin." Malaysian Polymer Journal **4**(1): 42-49.
- Maldonado, J. J. (2015). SÍNTESIS DE RESINAS ALQUÍDICAS A PARTIR DE ACEITE DE PALMA MEDIANTE REACCIÓN CON DIFERENTES POLIOLES. Ingeniero Químico, Universidad de Pamplona.
- 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. (2003). Historical Overview. Modern Polyesters: Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters. J. Scheirs and T. E. Long.
- McQUARRIE D, A. (1967). "Stochastic Approach to Chemical Kinetics." Journal of Applied Probability **4**(3): 413-478.



Nanvae, A. A., R. Yahya and S. N. Gan (2009). "ALKYD RESINS ARE STILL OF MAJOR IMPORTANT BINDERS IN ORGANIC COATINGS." Malaysia Polymer International Conference **23**(2): 65-69.

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).

Patel, V. C., J. Varaghuse, P. A. Krishnamoorthy, R. C. Jain, A. K. Singh and M. Ramanoorty (2007). "Synthesis of Alkyd Resin from *Jatropha* and Rapeseed Oils and Their Applications in Electrical Insulation." Journal of Applied Polymer Science, **107**: 1724–1729.

Patton, T. C. (1962). Alkyd Resin Technology,. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. J. ZENO W. WICKS, John Wiley & Sons,. **2**.

Raychaudhuri, S. (2008). "INTRODUCTION TO MONTE CARLO SIMULATION." Oracle Crystal Ball Global Business Unit Proceedings of the 2008 Winter Simulation Conference: 91-100.

Raychaudhuri, S. (2008). INTRODUCTION TO MONTE CARLO SIMULATION. Proceedings of the 2008 Winter Simulation Conference. S. J. Mason, R. R. Hill, L. Mönch et al. Broomfield, C.O. 80021, U.S.A., Oracle Crystal Ball Global Business Unit.

Rethy, E. S. (1971). "COMMENTS ON THE CALCULATION METHODS OF KINETICS OF POLYESTERIFICATION REACTIONS." European Polymer Journal **7**: 1485-1499.

Rincón, S. M. and D. M. Martínez (2009). "An Analysis of the Properties of Oil Palm in the Development of the its Industry." PALMAS **30**(2): 11-24.

Rubinstein, R. Y. and D. P. Kroese (2011). Simulation and the Monte Carlo Method, Wiley.

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. E. S. Guerra and E. V. Lima, JOHN WILEY & SONS, INC.

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.

Scheirs, J. and T. E. Long (2004). The Historical Development of polyesters. Modern Polyesters: Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters. J. Scheirs.

Scheirs, J. and T. E. Long (2005). Modern Polyesters: Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters, Wiley.

Seiboldt, S. and Y. S. Abdala (2010). Responsabilidad y sostenibilidad de la industria de la palma. I. d. e. p. e. d. y. l. p. INDEPAZ. Bogotá D.C Oxfam Novid.

Soucek, M. D. and R. R. Salata (2014). "Alkyd Resin Synthesis." 1-6.

Tang, A.-C. and K.-S. Yao (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 Part B: Polymer Physics **35**(128): 219-233.

USDA, F. A. S. (2015). Oilseeds: World Markets and Trade.

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.

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.



8 ANEXOS

8.1 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 Fats¹

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 (ϵ) 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°C with 0.1 or 0.2 subdivisions.

¹ 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).



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

Lubrizol

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.



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



Designation: D 1962 - 85 (Reapproved 1989)^{e1}

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 Acids¹

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 (ϵ) 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.

^{e1} 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 Pigments²
 - D 1193 Specification for Reagent Water³

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.⁴ 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

¹ This test method is under the jurisdiction of ASTM Committee D-1 on Paint and Related Coatings and Materials and is the direct responsibility of Subcommittee D01.32 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).

² *Annual Book of ASTM Standards*, Vol 06.02.

³ *Annual Book of ASTM Standards*, Vol 06.03.

⁴ “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.”



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 (H₂SO₄, 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 H₂SO₄ 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 = H₂SO₄ or HCl required for titration of the specimen, mL,

B = H₂SO₄ or HCl required for titration of the blank, mL,

N = normality of the H₂SO₄ 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.



8.4 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^{1,2}

Apparatus and Reagents:

1. 3 Iodine flasks, 500 mL, with glass stoppers
2. Chloroform, ACS Reagent grade³
3. Wijs solution⁴ (Iodine monochloride)
4. Potassium Iodide solution⁵, 15% in D.I. water
5. 0.1 N Sodium thiosulfate⁶, Standardized
6. Starch indicator⁷ (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.

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 Size⁸:

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

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



8.5 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 Method¹

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 (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.

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*,² of clear glass and with flat bottoms, 10.65 ± 0.025 mm in inside diameter; 114 ± 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.

¹ 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)¹.

² 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° to within 1° 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°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°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°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^a

Bubble Seconds ^d	Tube ^c Number	Stokes	Gardner-Holdt Letter	Bubble Seconds ^d and Tube ^c 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 ^f	2.65 ^f		-I	320	320	-Z12
3.20	3.20	3.20	-J	400	400	-Z13
			-K	500	500	-Z14
			-L	630	630	-Z15
			-M	800	800	-Z16
			-N	1000	1000	-Z17
4.00	4.00	4.00	-O			-Z18
			-P			-Z19
			-Q			-Z20
			-R			-Z21
			-S			-Z22
			-T			-Z23
6.30	6.30	6.30	-U	630	630	-Z24
8.00	8.00	8.00	-V	800	800	-Z25
			-W	1000	1000	-Z26

^aArranged to show relationship between stokes, bubble seconds, and Gardner-Holdt letters. Stokes are shown in logarithmic progression.
^bThe bubble time, in seconds, of the numerical tubes under 4 s was determined by a technique employing a movie camera.
^cFor reference purposes only. Numbered tubes are no longer commercially available.
^dAbove 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.
^eEditorially 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 3.2.9.³

6. Precision and Bias

6.1 Precision—On the basis of an interlaboratory study⁴ 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

³ Paint Testing Manual, ASTM STP 500, ASTM, 1972.

⁴ 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.



8.6 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 Products¹

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 (ϵ) 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*:²

[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)³

[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 \(Withdrawn 2009\)](#)³

[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

¹ 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.

² For referenced ASTM standards, visit the ASTM website, www.astm.org, or contact ASTM Customer Service at service@astm.org. For *Annual Book of ASTM Standards* volume information, refer to the standard's Document Summary page on the ASTM website.

³ The last approved version of this historical standard is referenced on 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
- ρ = 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:

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

^A (2.54)³ is the conversion factor for millilitres to cubic inches.

^B 231.00 is the conversion factor for cubic inches to gallons.

^C 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 interlaboratory 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/).



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



Designation: D 1639 – 90 (Reapproved 1996)^{ε1}

Standard Test Method for Acid Value of Organic Coating Materials¹

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.

^{ε1} 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 Toluene²

D 770 Specification for Isopropyl Alcohol³

D 1259 Test Methods for Nonvolatile Content of Resin Solutions⁴

D 1644 Test Methods for Nonvolatile Content of Varnishes⁴

D 1960 Test Method for Loss on Heating of Drying Oils⁵

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.⁶ Other grades may be used, provided it is first ascertained that the reagent is of sufficiently high purity to permit its use without lessening the accuracy of the determination.

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.

¹ 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.

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

³ Annual Book of ASTM Standards, Vol 06.04.

⁴ Annual Book of ASTM Standards, Vol 06.01.

⁵ Annual Book of ASTM Standards, Vol 06.03.

⁶ *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.



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.



8.8 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 Varnishes¹

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 (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.

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 ± 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°C or higher; then store in a desiccator.

¹These 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.



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



Designation: D 563 – 88 (Reapproved 1996)¹

An American National Standard

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 Phthalic Anhydride Content of Alkyd Resins and Resin Solutions¹

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 (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.

¹ *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 Water²

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 H₂SO₄ (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.³ 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.

¹ 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.

² *Annual Book of ASTM Standards*, Vol 11.01.

³ *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. Pharmacopoeial Convention, Inc. (USPC), Rockville, MD.



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 ($C_6H_4(COOH)_2 \cdot (C_2H_5OH)_2$), 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 Carbonate*—Cociprecipitation 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 19380.

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



8.10 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 Solutions¹

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 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.

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 Solutions²
- D 1193 Specification for Reagent Water³
- D 1615 Test Methods for Glycerol, Ethylene Glycol, and Pentaerythritol in Alkyd Resins²
- D 2245 Test Method for Identification of Oils and Oil Acids in Solvent-Reducible Paints⁴

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.⁵ Other grades may be used, provided it is first ascertained that the reagent is of sufficiently high purity to permit its use without lessening the accuracy of the determination.

5.2 *Purity of Water*—Unless otherwise indicated, references to water shall be understood to mean reagent water conforming to 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* (Na_2SO_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

¹ 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.

² *Annual Book of ASTM Standards*, Vol 06.03.

³ *Annual Book of ASTM Standards*, Vol 11.01.

⁴ *Annual Book of ASTM Standards*, Vol 06.01.

⁵ *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 Na₂SO₄.

Note 2—The free water has been removed when, by the addition of a small quantity of Na₂SO₄ and gentle swirling, the excess Na₂SO₄ 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 Na₂SO₄ to absorb all the water. If needed, add more Na₂SO₄ 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 Na₂SO₄ 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 Na₂SO₄ 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 alkyd resin exists.

9. Keywords

9.1 alkyd 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



8.11 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)¹

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 Resins¹

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 (ϵ) indicates an editorial change since the last revision or reapproval.

¹ 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 Solutions²
- D 1193 Specification for Reagent Water³
- D 1398 Test Method for Fatty Acid Content of Alkyd Resins and Alkyd Resin Solutions²
- D 2456 Test Method for Identification of Polyhydric Alcohols in Alkyd Resins²
- D 2998 Test Method for Polyhydric Alcohols in Alkyd Resins²

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.⁴ 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 1193.³

NOTE 1—The reagents and samples used in these methods may, under some conditions, be hazardous. Refer to the manufacturer's Material Safety Data Sheet 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:

¹ 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.

² Annual Book of ASTM Standards, Vol 06.03.

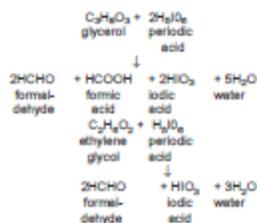
³ Annual Book of ASTM Standards, Vol 11.01.

⁴ 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. Pharmaceutical Convention, Inc. (USPC), Rockville, MD.

astmstandards.com

1





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*.⁵
- 6.2 *Periodic Acid* (11 g/L)—Dissolve 11 g of periodic acid (HIO₄) 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 (Na₂S₂O₃) 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 (H₂SO₄, 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 glass⁶ 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 HIO₄ 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 H₂SO₄ (1+5). Titrate with 0.2 N Na₂S₂O₃ 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 Na₂S₂O₃ solution required for titration of the sample,

⁵ 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.

⁶ 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	
A	32,001	A	32,05	A	32,15	A	32,2	A	32,9
B	32	B	32	B	32	B	32	B	32
N	0,1	N	0,1	N	0,1	N	0,1	N	0,1
W	5,7833	W	4,8863	W	4,5074	W	4,0327	W	6,4083
F	0,2	F	0,2	F	0,2	F	0,2	F	0,2
G	0,000795912	G	0,047101079	G	0,153181435	G	0,22828378	G	0,646458499



8.12 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 amollamiento 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 dm² 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: 1997, 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

