

# “SÍNTESIS DE RESINAS ALQUÍDICAS A PARTIR DE ACEITE DE PALMA MEDIANTE REACCIÓN CON DIFERENTES POLIOLES”

JHON JAIRO MALDONADO VILLAMIZAR

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



PAMPLONA 2015



# **“SÍNTESIS DE RESINAS ALQUÍDICAS A PARTIR DE ACEITE DE PALMA MEDIANTE REACCIÓN CON DIFERENTES POLIOLES”**

**JHON JAIRO MALDONADO VILLAMIZAR**

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

**Dirigida por:**

**ALVARO 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 2015**



## DEDICATORIA

A mis padres, que me dieron la vida, el amor y el apoyo incondicional durante toda mi carrera y están siempre a mi lado.

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

A mi familia, por apoyarme en cada etapa de mi vida.

A Yulieth, por el apoyo incondicional, por estar a mi lado en las buenas y las malas.

A mis amigos y compañeros, por todas las experiencias y buenos momentos que compartimos juntos durante toda mi 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 laboratorios y equipos utilizados.

A mi tutor, Alvaro Eulalio Villamizar, por el tiempo y los recursos dedicados en la elaboración del proyecto.

Al profesor Jacipt Alexander Ramón Valencia por ser el codirector y por la colaboración durante la ejecución del proyecto.

Al profesor William Mora y los ingenieros en formación, por el tiempo dedicado a la construcción del reactor.

A mi compañero de trabajo, Haiver E. Rangel, Por la dedicación y el compromiso con el proyecto, por continuar con la investigación en una etapa posterior.

Al personal de los laboratorios de química, Yolanda, Beto, Patricia y Yaneth por brindarme el apoyo con el préstamo de materiales y reactivos.



## TABLA DE CONTENIDO

TABLA DE CONTENIDO .....	VIII
ÍNDICE DE FIGURAS.....	XII
INDICE DE GRAFICAS .....	XIII
INDICE DE TABLAS .....	XIV
INDICE DE ILUSTRACIONES.....	XV
RESUMEN.....	XVI
ABSTRACT .....	XVII
<b>1 INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA Y JUSTIFICACIÓN.....</b>	<b>1</b>
<b>1.2 ANTECEDENTES .....</b>	<b>2</b>
<b>1.3 OBJETIVOS .....</b>	<b>10</b>
<b>1.3.1 Objetivo Principal.....</b>	<b>10</b>
<b>1.3.2 Objetivo Específicos .....</b>	<b>10</b>
<b>2 MARCO TEÓRICO .....</b>	<b>11</b>
<b>2.1 ACEITE DE PALMA .....</b>	<b>11</b>
<b>2.2 PRODUCCIÓN MUNDIAL DE ACEITE DE PALMA .....</b>	<b>11</b>
<b>2.3 LA INDUSTRIA DE LA PALMA EN COLOMBIA.....</b>	<b>12</b>
<b>2.4 PALMA DE ACEITE EN NORTE DE SANTANDER .....</b>	<b>14</b>
<b>2.5 USOS DE LA PALMA DE ACEITE .....</b>	<b>14</b>
<b>2.5.1 Usos alimenticios del aceite de palma .....</b>	<b>16</b>
<b>2.5.2 Usos no alimenticios del aceite de palma.....</b>	<b>18</b>
<b>2.6 POLÍMEROS .....</b>	<b>19</b>
<b>2.6.1 Procesos de síntesis.....</b>	<b>20</b>
2.6.1.1 Polimerización por adición .....	20
2.6.1.2 Policondensación.....	21
<b>2.6.2 Clasificación de los polímeros.....</b>	<b>21</b>
2.6.2.1 Termoplásticos .....	22
2.6.2.2 Elastómeros.....	22



2.6.2.3	Termoestables.....	22
<b>2.7</b>	<b>RESINAS ALQUÍDICAS.....</b>	<b>23</b>
<b>2.7.1</b>	<b>Componentes base .....</b>	<b>24</b>
2.7.1.1	Ácidos dibásicos .....	24
2.7.1.2	Alcoholes polihídricos (polioles).....	24
2.7.1.3	Aceites (ácidos grasos) .....	25
<b>2.7.2</b>	<b>Síntesis de resinas.....</b>	<b>26</b>
2.7.2.1	Alcoholisis de aceite .....	27
2.7.2.2	Acidólisis de aceite .....	28
2.7.2.3	Proceso de ácidos grasos .....	28
2.7.2.4	Policondensación.....	28
<b>2.7.3</b>	<b>Clasificación de Resinas alquídicas.....</b>	<b>29</b>
2.7.3.1	Longitud de aceite .....	29
2.7.3.2	Tipo de aceite .....	30
<b>3</b>	<b>METODOLOGÍA Y MATERIALES.....</b>	<b>31</b>
<b>3.1</b>	<b>MATERIALES Y EQUIPOS.....</b>	<b>31</b>
<b>3.2</b>	<b>METODOLOGÍA.....</b>	<b>31</b>
<b>3.2.1</b>	<b>Caracterización del aceite crudo y tratado .....</b>	<b>31</b>
3.2.1.1	Índice de acidez.....	32
3.2.1.2	Densidad.....	34
3.2.1.3	Índice de saponificación .....	35
3.2.1.4	Índice de yodo .....	37
<b>3.2.2</b>	<b>Formulación resinas alquídicas.....</b>	<b>38</b>
<b>3.2.3</b>	<b>Reactor para síntesis de las resinas .....</b>	<b>39</b>
<b>3.2.4</b>	<b>Tratamiento del aceite .....</b>	<b>42</b>
3.2.4.1	Neutralización de aceite de palma crudo.....	42
3.2.4.2	Deshidratación del aceite neutralizado .....	42
<b>3.2.5</b>	<b>Condiciones de operación. ....</b>	<b>42</b>
3.2.5.1	Alcoholisis de aceite deshidratado.....	43
3.2.5.2	Poliesterificación de monoglicéridos.....	43
<b>3.2.6</b>	<b>Caracterización de las resinas obtenidas .....</b>	<b>44</b>



3.2.6.1	Viscosidad .....	44
3.2.6.2	Densidad .....	45
3.2.6.3	Valor ácido.....	46
3.2.6.4	Contenido de no volátiles .....	46
3.2.6.5	Análisis termogravimétrico (TGA) .....	47
3.2.6.6	Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR) .....	48
<b>4</b>	<b>RESULTADOS Y ANÁLISIS.....</b>	<b>50</b>
<b>4.1</b>	<b>CARACTERIZACIÓN DEL ACEITE CRUDO Y TRATADO .....</b>	<b>50</b>
4.1.1	Índice de acidez.....	50
4.1.2	Densidad.....	51
4.1.3	Índice de saponificación.....	52
4.1.4	Índice de yodo .....	53
<b>4.2</b>	<b>CONDICIONES DE OPERACIÓN .....</b>	<b>55</b>
4.2.1	Alcoholísis .....	55
4.2.2	Poliesterificación.....	55
<b>4.3</b>	<b>CARACTERIZACIÓN DE RESINAS OBTENIDAS .....</b>	<b>57</b>
4.3.1	Variación de acidez, grado de polimerización y extensión de reacción.....	57
4.3.2	Viscosidad .....	60
4.3.3	Densidad .....	62
4.3.4	Valor ácido.....	63
4.3.5	Contenido de no volátiles.....	64
4.3.6	Análisis Termogravimétrico (TG).....	65
4.3.7	Calorimetría Diferencial de Barrido .....	70
4.3.8	Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier .....	74
<b>5</b>	<b>CONCLUSIONES .....</b>	<b>80</b>
<b>6</b>	<b>RECOMENDACIONES Y TRABAJOS FUTUROS .....</b>	<b>82</b>
<b>7</b>	<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>83</b>
<b>8</b>	<b>ANEXOS .....</b>	<b>87</b>
8.1	Anexo A. Norma TP-TM-001C - Lubrizol, para determinación del índice de acidez. ....	87



8.2	Anexo B. Determinación del índice de acidez del aceite de palma crudo y tratado a 20°C. ....	88
8.3	Anexo C. Determinación del porcentaje de ácido graso libre (palmítico) en el aceite de palma crudo y tratado a 20°C. ....	90
8.4	Anexo D. Determinación de la densidad del aceite de palma crudo y tratado a 25°C. ....	92
8.5	Anexo E. Norma ASTM D1962-85 para determinación del índice de saponificación. ....	94
8.6	Anexo F. Determinación del índice de saponificación para el aceite de palma crudo y tratado a 20°C. ....	96
8.7	Anexo G. Determinación del valor de éster para aceite de palma crudo y tratado a 20°C. ....	98
8.8	Anexo H. Determinación del peso molecular del aceite de palma crudo y tratado. ....	100
8.9	Anexo I. Norma TP-TM-005C Lubrizol, para determinación del índice de yodo. ....	102
8.10	Anexo J. Determinación del índice de yodo para aceite de palma crudo y tratado a 20°C. ....	104
8.11	Anexo K. Norma ASTM D1639-90, para la determinación del valor ácido de la resina. ....	106
8.12	Anexo L. norma ASTM D1545-13, para la determinación de la viscosidad cinemática en segundos burbuja. ....	108
8.13	Anexo M. Determinación de la viscosidad para las resinas obtenidas a 25°C. ....	111
8.14	Anexo N. Norma ASTM D1475-13, para la determinación de la densidad de las resinas. ....	113
8.15	Anexo O. Determinación de la densidad de las resinas obtenidas. ....	116
8.16	Anexo P. Determinación del valor ácido final de las resinas obtenidas. ....	118
8.17	Anexo Q. Norma ASTM D1644-01, método A, para la determinación del contenido de no volátiles en las resinas. ....	120



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Usos alimenticios de la almendra y el aceite de palmiste. ....	16
Figura 2. Usos alimenticios del aceite de palma .....	17
Figura 3. Oleoquímicos obtenidos del aceite de palma y palmiste. ....	19



## INDICE DE GRAFICAS

Gráfica 1. Variación del índice de acidez con respecto al tiempo.....	57
Gráfica 2. Variación de la extensión de la reacción respecto al tiempo.....	58
Gráfica 3. Variación del grado de polimerización respecto al tiempo.....	59
Gráfica 4. Viscosidad para cada resina. ....	61
Gráfica 5. Densidad para cada tipo de resina.....	62
Gráfica 6. Valor ácido final para cada resina. ....	63
Gráfica 7. Contenido de no volátiles para cada resina.....	65
Gráfica 8. Variación de TG por cada tipo de aceite y Glicerol. ....	66
Gráfica 9. Variación de TG por cada tipo de aceite y etilenglicol. ....	67
Gráfica 10. Variación de TG por cada tipo de aceite y 1,2-propanodiol.....	67
Gráfica 11. Variación de TG por cada tipo de polioliol y aceite A. ....	68
Gráfica 12. Variación de TG por cada tipo de polioliol y aceite B. ....	69
Gráfica 13. Variación de TG por cada tipo de polioliol y aceite C.....	69
Gráfica 14. Análisis DSC por cada aceite y glicerol.....	70
Gráfica 15. Análisis DSC por cada aceite y etilenglicol.....	71
Gráfica 16. Análisis DSC por cada aceite y 1,2-propanodiol. ....	72
Gráfica 17. Análisis DSC por cada polioliol y aceite A.....	72
Gráfica 18. Análisis DSC por cada polioliol y aceite B.....	73
Gráfica 19. Análisis DSC por cada polioliol y aceite C. ....	73
Gráfica 20. Análisis FT-IR por cada aceite y glicerol. ....	74
Gráfica 21. Análisis FT-IR por cada aceite y etilenglicol. ....	75
Gráfica 22. Análisis FT-IR por cada aceite y 1,2-propanodiol.....	77
Gráfica 23. Análisis FT-IR por cada polioliol y aceite A. ....	77
Gráfica 24. Análisis FT-IR por cada polioliol y aceite B. ....	78
Gráfica 25. Análisis FT-IR por cada polioliol y aceite C.....	79



## INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Producción mundial de aceites vegetales por producto (en millones de toneladas) de octubre a septiembre.....	12
Tabla 2. Producción de aceite de palma en Colombia.....	13
Tabla 3. Composición del aceite de palma y palmiste. ....	15
Tabla 4. Estructuras químicas, pesos moleculares y valor ácido de algunos anhídridos.....	25
Tabla 5. Algunas propiedades físicas de los ácidos grasos.....	26
Tabla 6. Composición de ácidos grasos e índice de yodo para algunos aceites. ..	27
Tabla 7. Formulación para las distintas resinas.....	39
Tabla 8. Longitud de onda para distintos rangos de infrarrojo. ....	49
Tabla 9. Índice de acidez para el aceite de palma crudo y tratado a 20°C. ....	50
Tabla 10. Acidez según ácido palmítico en el aceite crudo y tratado a 20°C.....	51
Tabla 11. Densidad del aceite de palma crudo y tratado a 25°C. ....	51
Tabla 12. Índice de saponificación para el aceite de palma crudo y tratado a 20°C. ....	52
Tabla 13. Valor de enlaces éster para el aceite de palma crudo y tratado a 20°C.....	52
Tabla 14. Peso molecular para el aceite de palma crudo y tratado. ....	53
Tabla 15. Índice de yodo para el aceite de palma crudo y tratado a 20°C.....	54
Tabla 16. Condiciones de operación para la reacción de alcoholisis.....	55
Tabla 17. Condiciones de operación para la reacción de poliesterificación.....	56
Tabla 18. Viscosidad de las resinas alquídicas a 25°C.....	61
Tabla 19. Densidad de las resinas alquídicas a 25°C.....	62
Tabla 20. Valor ácido para las resinas alquídicas a 20°C.....	63
Tabla 21. Contenido de no volátiles para las resinas alquídicas.....	64
Tabla 22. Datos para cálculo de índice de acidez.....	88
Tabla 23. Datos para cálculo de porcentaje de ácido palmítico. ....	90
Tabla 24. Datos para cálculo de densidad.....	92
Tabla 25. Datos para cálculo de índice de saponificación. ....	96
Tabla 26. Datos para la determinación del valor de éster.....	98
Tabla 27. Datos para la determinación del peso molecular. ....	100
Tabla 28. Datos para la determinación del índice de yodo. ....	104
Tabla 29. Datos para la determinación de la viscosidad.....	111
Tabla 30. Valor de viscosidad cinemática para cada resina. ....	111
Tabla 31. Datos para calibración del picnómetro.....	116
Tabla 32. Datos para la determinación de densidad.....	116
Tabla 33. Datos para la determinación del valor ácido. ....	118
Tabla 34. Datos para la determinación del contenido de no volátiles. ....	121



## INDICE DE ILUSTRACIONES

Ilustración 1. Titulación de muestra para determinación de acidez de aceite. ....	33
Ilustración 2. Picnómetro para evaluación de densidad del aceite. ....	34
Ilustración 3. Tratamiento de la muestra con reflujo para posterior titulación. ....	35
Ilustración 4. Evolución del color durante la titulación.....	37
Ilustración 5. Reactor de pruebas, vista isométrica.....	40
Ilustración 6. Reactor de pruebas, vista frontal.....	40
Ilustración 7. Manta de calentamiento para el reactor. ....	41
Ilustración 8. Reactor de pruebas en vidrio borosilicato, con agitador.....	41



## RESUMEN

El aceite de palma se obtiene del mesocarpio del fruto de la palma (*Elais guineensis*), es muy utilizado en la industria alimenticia y no alimenticia en gran cantidad de productos; actualmente y en gran proporción se ha usado en la producción de biocombustibles. Naturalmente el progreso y evolución en la industria, permite la competencia en términos de producción y calidad, lo cual lleva a que los precios del aceite no sean estables y tiendan a decaer. Como respuesta a esta problemática y en búsqueda de nuevos materiales amigables con el ambiente, se realiza la investigación en el ámbito de la oleoquímica a través de la síntesis de resinas alquídicas a partir de aceite de palma.

Inicialmente se llevó a cabo la caracterización del aceite de palma crudo, a través de normas técnicas estándar, midiendo propiedades como acidez, índice de yodo, índice de saponificación, peso específico y viscosidad. En el caso de los aceites el valor de yodo y la acidez son las características más relevantes.

La formulación se realizó teniendo en cuenta tres polialcoholes y un ácido polibásico, además del aceite, las concentraciones dependen del grado de polimerización deseado; los polialcoholes se evaluaron según las propiedades finales de la resina sintetizada con cada uno, con el fin de conocer cual establece las mejores condiciones de reacción y cuál es el efecto del mismo en las características finales.

El proceso de síntesis se llevó a cabo en un reactor tipo batch con capacidad de 100ml, equipado con agitador de espas, manta de calentamiento y controlador de temperatura; dos etapas diferentes deben ocurrir durante el proceso de síntesis: primero la alcoholisis del aceite, la cual se realiza con glicerol y aceite tratado, a alta temperatura (230°C) en presencia de 0,3% peso de NaOH como catalizador, el progreso de la reacción se monitorea a través de la observación de la solubilidad de la mezcla reaccionante en metanol anhídrido en relación 1:3 respectivamente, cuando la mezcla es completamente soluble la reacción está completa; en segundo lugar se realiza la poliesterificación de los monoglicéridos de ácidos grasos obtenidos mediante la adición de un ácido polibásico y un poliol también a alta temperatura (230 °C), en este caso el avance de la reacción se mide a través de la medición del índice de acidez en intervalos de tiempo, la medida se toma bajo norma estándar ASTM D1639-90 cada 30 minutos con un máximo de 1 gramos por muestra, la reacción se lleva a cabo hasta que el índice de acidez este por debajo de 8 mg KOH/g de muestra.

Finalmente se realizó la evaluación de las características de cada una de las resinas obtenidas en cuanto a humedad, viscosidad, densidad y resistencia química mediante métodos estándar; además de técnicas de análisis instrumental como FT-IR y TGA. Se obtuvieron 9 resinas alquídicas, tres de las cuales fueron sintetizadas con etilenglicol, obteniendo las mejores propiedades físicas.



## ABSTRACT

Palm oil is obtained from the mesocarp of palm fruit (*Elais guineensis*), it is widely used in the food and non-food industry in many products; now and in large proportion it has been used in the production of biofuels. Naturally progress and developments in the industry, allows competition in terms of production and quality, which leads to oil prices are unstable and tend to decline. In response to this problem and in finding new environmentally friendly materials, research is done in the field of oleochemical through the synthesis of alkyd resins from palm oil.

Initially it carried out the characterization of crude palm oil, through technical standards in measuring properties such as acidity, iodine value, saponification value, specific gravity and viscosity. In the case of oil the iodine value and acidity are the most important characteristics.

The formulation was made taking into account three polyols and polybasic acid, in addition to oil, concentrations depend on the desired degree of polymerization; polyols were evaluated according to the final properties of the resin synthesized with each other, in order to know which establishes the best reaction conditions and what the effect of it in the final characteristics.

The synthesis process was carried out in a batch type reactor with a capacity of 100 ml, equipped with blade stirrer, heating mantle and temperature controller; two different stages must occur during synthesis: first oil alcoholysis, which is done with glycerol and treated oil at high temperature (230 ° C) in the presence of 0.3 wt% of NaOH as a catalyst, the progress The reaction is monitored by observing the solubility of the reaction mixture in methanol anhydride in ratio 1: 3 respectively when the mixture is completely soluble reaction is complete; secondly the polyesterification of monoglycerides of fatty acids obtained by adding a polybasic acid and a polyol is conducted also at a high temperature (230 ° C), in this case the progress of the reaction is measured by measuring the acid at time intervals, the measurement is taken under standard ASTM D1639-90 every 30 minutes with a maximum of 1 gram per sample, the reaction is carried out until the acid value is below 8 mg KOH / g sample.

Finally the evaluation of the characteristics of each of the resins obtained was performed for moisture, viscosity, density and chemical resistance using standard methods; plus instrumental analysis techniques such as FTIR and TGA. 9 alkyd resins were obtained, three of which were synthesized with ethylene glycol, to obtain the best physical properties.



# 1 INTRODUCCIÓN

## 1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA Y JUSTIFICACIÓN

La palma de aceite es un cultivo oleaginoso que se ha extendido en el mundo gracias a su alto potencial productivo, rendimiento por hectárea, bajos costes de producción y múltiples usos; convirtiéndose en la principal fuente de aceite vegetal [1]. Los aceites crudos obtenidos de la palma están compuestos principalmente por triglicéridos y ácidos grasos libres, con mono y diacilgliceroles; se extraen mecánicamente de los frutos por prensas hidráulicas o de tornillo [2]. Su producción mundial tuvo un enorme aumento en las últimas décadas debido a su gran aplicación industrial [3].

La producción de aceite de palma a nivel nacional y regional en los últimos años va en aumento; hoy la palma se produce de forma industrial, y las compañías productoras venden el aceite a un amplio rango de clientes: refinadoras, minoristas, industria agroalimentaria, y plantas de agrocombustibles [4].

Por lo anterior los palmicultores han observado que el mercado de aceite se mantiene estancado y están produciendo materia prima para que las demás industrias la procesen y vendan a un precio superior. Ante esta situación, se llevan a cabo procesos de investigación en diferentes áreas de desarrollo, donde el aceite de palma pueda jugar un papel importante como materia prima para la obtención de productos con alto porcentaje de aceite y mayor biodegradabilidad. Todo lo anterior plantea el siguiente interrogante: **¿QUÉ NUEVOS PRODUCTOS BIODEGRADABLES A PARTIR DEL ACEITE DE PALMA CRUDO SE PUEDEN SINTETIZAR?**

Para resolver esta pregunta, se toma la iniciativa de evaluar las características del aceite de palma extraído por la Empresa Cooperativa Palmas Risaralda Ltda. (COOPAR), en Norte de Santander. Dicha empresa se dedica a la extracción de aceite de palma tanto de cultivos propios como de empresas aliadas.

En búsqueda de elevar el interés de los consumidores del aceite, se incursiona en el campo de la oleoquímica, con el fin de obtener productos químicos derivados de grasas vegetales y animales, que sean análogos a los productos petroquímicos derivados del petróleo; por tal motivo y con el sentido de preservación del medio ambiente, se realiza el estudio para establecer las condiciones de síntesis de resinas alquídicas de aceite de palma y polioles que son subproductos de procesos como la producción de biodiesel a partir de aceites vegetales.

Las resinas alquídicas son poliésteres plastificados, obtenidos a partir de polioles, ácidos dibásicos, y ácidos grasos, a través de una reacción de policondensación en estado de equilibrio, modificando el producto, con monoácidos de cadena larga (C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub>); el aceite de palma posee gran cantidad de ácidos grasos poliinsaturados lo



cual lo hace un buen candidato para la producción de dicha resina, además del componente bio que la hace ambientalmente amigable.

## 1.2 ANTECEDENTES

Las resinas alquídicas son esencialmente la combinación de materias primas obtenidas de recursos renovables, como subproductos del procesamiento de grasas y aceites a través de la oleoquímica [5], estas materias primas pueden variar según las características finales que se desean obtener en el polímero y su aplicación.

Los polialcoholes que son una de las materias prima base para la obtención de resinas, se obtienen como subproducto de la reacción de transesterificación de aceites en la producción de biodiesel [6] como es el caso de la glicerina, esta puede ser usada directamente en la producción de resinas alquídicas [7], es por esto que la degradabilidad puede aumentar haciendo que este tipo de productos tengan gran viabilidad e interés desde el punto de vista ecológico.

Existe una gran variedad de estudios realizados sobre la síntesis de resinas alquídicas basados en diferentes tipos de aceites y materias primas, esto basado en la búsqueda de producción con bajo costo y disponibilidad de materia. Cualquier tipo de aceite puede usarse en la síntesis de resinas alquídicas, las características finales de la misma varían según el aceite y su composición, por ello es de gran importancia hacer la caracterización y tratamiento previo del aceite a utilizar.

La selección del aceite se hace por la disponibilidad del mismo en la región y la problemática económica que presenta el aceite de palma, el cual es obtenido de la planta extractora Cooperativa Palmas Risaralda Ltda. (COOPAR), es un aceite que consiste principalmente en triglicéridos y pequeñas cantidades de componentes no glicéridos, los cuales incluyen ácidos grasos libres, trazas de metales, humedad e impurezas y componentes de menor importancia [8], los triglicéridos son en este caso los componentes de gran importancia para el proceso de producción de resinas.

Las consideraciones ambientales y energéticas hacen de los aceites triglicéridos jugar un papel clave durante el siglo XXI permitiendo sintetizar polímeros a partir de fuentes renovables. Polímeros basados en aceites de triglicéridos pueden prepararse mediante el uso de diversas estrategias; la elección de la estrategia es importante para tener éxito en la polimerización y en relación con la estructura del aceite y el monómero. La presencia de la cadena de ácido de aceite / grasa en la estructura del polímero mejora algunas propiedades físicas en términos de flexibilidad, adherencia, resistencias de agua y productos químicos. Debido a su origen y la naturaleza estructural, los aceites de triglicéridos pueden utilizarse ampliamente [9].



En bio-aplicaciones, su bio-compatibilidad y/o biodegradabilidad desempeñan un papel importante e incluso, solamente estos factores hacen de los aceites de triglicéridos, materias primas esenciales para ser utilizados en diversas aplicaciones.

Ya desde los años 1920 se hablaba de resinas alquídicas. A mediados de la década fue sintetizada por Kienle, quien combinó la tecnología ya conocida de la producción de resinas de poliéster basado en glicerol y anhídrido ftálico (los llamados Glyptals) con el conocimiento empírico de la producción de pinturas oleo resinosas ya existentes desde hace varios siglos. Kienle también clasificó la resina alquídica en tres grupos: de cadena larga, mediana y corta, una clasificación en la actualidad todavía en uso.

A gran escala la producción comercial de resinas alquídicas se inició en 1933 en General Electric y fue seguido por otras compañías después en 1935. Poco después comenzó la comercialización, las resinas alquídicas disfrutaron de un crecimiento explosivo, con la sustitución de los aceites como aglutinantes en las anticuadas pinturas oleo resinosas que ofrecen mucho mejor recubrimiento y propiedades a un precio muy atractivo [10].

En los últimos 5 años se han desarrollado diferentes investigaciones para la producción de resinas alquídicas con diferentes aceites vegetales.

En 2009, Antonio Díaz Barrios et al. (Venezuela), evaluaron la influencia del tipo y concentración de materia prima en el tiempo de reacción y propiedades finales de resinas alquídicas medias. Para ello, se realizó un estudio comparativo entre la formulación a partir de aceite de soja y aquellos en los que el aceite de soja fue sustituido por aceite de cártamo, y/o pentaeritritol fue sustituido parcialmente por glicerina. Las resinas obtenidas mostraron viscosidades, índices de acidez, porcentajes de sólidos y tiempos de reacción similares con las especificaciones de trabajo de la referencia de la soja. Todas las resinas obtenidas se utilizaron para formular barnices brillantes y determinar sus propiedades, lo que resulta en propiedades equivalentes en todos los casos. [11].

En 2010, Sandra Cardona et al. (Colombia), llevaron a cabo el estudio de las principales variables de proceso en la obtención de monoglicéridos de ácidos grasos de aceite de ricino empleando glicerina refinada y cruda, En este estudio se reportó la producción de monoglicéridos de aceite de ricino por reacciones de glicerólisis usando glicerina refinada y cruda, subproducto del proceso de producción del biodiesel de palma. Además se emplearon catalizadores básicos como hidróxidos metálicos y óxido de plomo, y catalizadores ácidos como acetato de plomo. Los resultados señalan que los catalizadores basados en plomo proporcionaron mayores conversiones hacia los monoglicéridos que los basados en sodio, potasio y calcio. Se encontró que una alta relación molar de aceite/glicerina fue una variable determinante que favorece altas concentraciones de monoglicéridos. Finalmente,



se demostró que el uso de glicerina cruda para la producción de monoglicéridos es factible, aunque en este caso la concentración de monoglicéridos obtenidos se disminuye aproximadamente en un 20% debido, probablemente, al envenenamiento de los catalizadores [7], esta es una parte muy importante en la primera reacción de síntesis.

En 2012, Shaker et al. (Egipto) obtuvieron cuatro resinas alquídicas modificadas por diversas cantidades de aceite de semilla de jojoba; se prepararon mediante un procedimiento de alcoholisis y poliesterificación; en la reacción se usó aceite de jojoba, glicerol, carbonato de calcio, ácido benzoico y anhídrido ftálico. Se evaluó el efecto del contenido de aceite en propiedades tales como el rendimiento de secado, espesor de película, solubilidad, viscosidad y el color de las resinas alquídicas. La resina alquídica con el mínimo contenido de aceite tuvo la mayor viscosidad y un color más claro, así como la propiedad de secado más rápido. Se encontró que los alquidos de jojoba son comparables con muestras comerciales. Sus películas tenían buena resistencia al agua, compuestos alcalinos, ácidos y disolventes, así como buen brillo, adherencia, impacto, dureza, flexión y flexibilidad [12].

También en el 2012, Monalisha Boruah et al. (India) llevaron a cabo la obtención de tres diferentes resinas alquídicas a partir de aceite de *Jatropha*, mediante la variación de la cantidad de anhídrido ftálico y maléico. Mediante proceso de alcoholisis con glicerol y óxido de plomo como catalizador a 230°C y poliesterificación con los diferentes ácidos polibásicos, el proceso de curado de la resina se llevó a cabo con metil cetona como indicador y octoato de cobalto sobre placas de vidrio a 80°C. La caracterización se dio a través de análisis de infrarrojo (FTIR) y ensayos fisicoquímicos estandarizados. Se encontró que la cantidad de anhídrido maléico utilizado juega un papel importante en el ajuste de las propiedades de estas resinas. Las estructuras de las resinas son confirmadas por FT-IR y espectros <sup>1</sup>H NMR. Las resinas poseen brillo, dureza, adherencia y resistencia química, que los hacen adecuados para el recubrimiento de una superficie, aglutinante para compuestos, entre otros. Además, la termoestabilidad de las resinas es bastante alta y la descomposición inicial de estas resinas no ocurre hasta en casi 330°C. Este estudio revela que el aceite de *Jatropha* se puede usar potencialmente como una materia prima para la industria de los recubrimientos [13].

Al año siguiente en 2013, Okon D. Ekpa and Ibanga O. Isaac. (Nigeria) llevaron a cabo la producción de resinas alquídicas basadas en aceite de semillas de melón, como respuesta a la contaminación y degradabilidad de las resinas petroquímicas. Los polímeros obtenidos son biodegradables y más barato que los polímeros derivados del petróleo. El resultado GC-MS reveló que el aceite de semilla de melón contiene octadec-14,17-ácido dienoico (56,86%) como el ácido graso más abundante. Cuatro conjuntos de muestras de alquídico, fueron formulados mediante la variación del porcentaje de contenido de aceite de semilla de melón y se sintetizaron de acuerdo con el proceso de alcoholisis y poliesterificación. Se evaluó el efecto de la longitud del aceite y su concentración en las propiedades tales como;



secado, dureza, brillo, color y resistencia química de las resinas alquídicas. Estas propiedades son comparables a las de las pinturas alquídicas de soja [14].

En 2014, Montu Moni Bora et all. (India) estudiaron la posibilidad de utilizar aceites vegetales no comestibles, como una clase importante de bio-recursos para la producción de materiales poliméricos. El aceite de semilla de Karanja consta principalmente de triglicéridos y es una buena fuente de aceite vegetal no comestible para la síntesis de resina alquídica. Inicialmente los triglicéridos de aceite se transformaron a monoglicéridos por el proceso de glicerólisis. A continuación, el monoglicérido se hizo reaccionar con anhídrido ftálico y/o maléico para producir resinas alquídicas. Las resinas sintetizadas se caracterizaron por FT-IR y espectroscopia H NMR. La característica superficial de las resinas curadas se estudió por microscopía SEM. Se evaluaron las propiedades físico-químicas de las resinas, como el color, índice de acidez, el contenido de ácidos grasos libres y el valor de yodo (89). El rendimiento del revestimiento de las resinas curadas se ensayó mediante la medición de la resistencia química, estabilidad térmica, dureza de lápiz, brillo y adherencia. Se concluyó que el aceite de semilla de karanja posee las características de un aceite no secante, para los que la aplicación exitosa de sus resinas alquídicas como materiales de revestimiento requiere su mezcla con la resina epoxi y endurecedor epoxi para el curado. Las propiedades físicas de la resina epoxi mezclada y curada cumplen con el estándar requerido para la aplicación adecuada como material de revestimiento [15].

En 2014, Montu Moni Bora et all. (India). Desarrollaron resinas alquídicas a partir de aceite de las semillas del árbol ornamental delfa amarilla (*Thevetia peruviana*) que contenían cerca de 62% de aceite con un valor de yodo de 71,4; las resinas alquídicas se sintetizaron mediante reacción en dos etapas alcoholisis y poliesterificación de este aceite con anhídrido ftálico y maléico. Las resinas alquídicas sintetizadas se caracterizaron por técnicas de espectroscopia FT-IR y 1H RMN. Resinas se curaron mediante la mezcla con la resina epoxi. La característica superficial de las resinas curadas se estudió mediante análisis por SEM. Se evaluaron las propiedades físico-químicas de las resinas tales como índice de acidez, el contenido de ácidos grasos libres, índice de yodo, entre otras. El rendimiento del revestimiento de las resinas curadas se ensayó mediante la medición de la resistencia química, estabilidad térmica, dureza de lápiz, brillo y adherencia; dando buenos resultados y obteniendo una fuente de materia prima en la producción de resinas para recubrimientos [16].

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



FT-IR, 1H-RMN y 13C-RMN y cromatografía de permeación en gel (GPC). Las resinas alquídicas sintetizados se mezclan con la resina epoxi y peróxido de metil-etil-cetona-(MEKP) como iniciador, octoato de cobalto como acelerador y poliamina como endurecedor. Las mezclas se curaron a temperatura ambiente y también a 50°C. Las resinas curadas exhiben mejores características de rendimiento en términos de tiempo de secado, adhesión, dureza de lápiz, brillo y resistencia química; así como buena resistencia a la tracción, la mejora de alargamiento a la rotura y térmicamente estable hasta 400°C [17].

También en 2015, Hanna Nosal et all. (Polonia) llevaron a cabo el estudio de la síntesis y caracterización de resinas alquídicas basados aceite de *Camelina sativa* como una nueva materia prima renovable y poliglicerinas como polioles. La oligomerización de glicerol se llevó a cabo en presencia de LiOH 0,1% en peso a 245°C. El contenido total de diglicerol alcanzó su máximo después de 7 h. El producto de oligomerización sin un tratamiento adicional se sometió a la reacción de alcoholisis con aceite de camelina purificado. La resina alquídica se obtuvo después de policondensación de los productos de alcoholisis con anhídrido ftálico y maléico a 230 – 250°C. Se obtuvo un buen proceso para la síntesis de resinas alquídicas con algunas propiedades similares a productos equivalentes fabricados sobre la base de aceite semisecantes y pentaeritritol tales como flexibilidad y bajo tiempo de secado. Las películas de barniz formulados a partir de las resinas preparadas con pentaeritritol tenían niveles de dureza también ligeramente más altos que los obtenidos sobre la base de glicerol, diglicerol y poligliceroles. Todas las resinas sintetizadas a partir de aceite de linaza se caracterizaron por mejores propiedades de rendimiento. Este efecto fue esperado debido a un mayor grado de insaturación en el aceite de linaza que en el aceite de camelina [18].

De los estudios realizados con aceites diferentes al aceite de palma, se observa que existe gran variedad de trabajos, con diferentes posibilidades de materias primas en cuanto a aceites vegetales; la característica más importante que se tiene en cuenta es el grado de insaturación o índice de yodo, esto determina si el aceite es secante o no secante, es decir, si la resina obtenida debe mezclarse con un epóxido para que pueda curar.

A continuación se muestran trabajos adelantados con aceite de palma como materia prima en la formulación de resinas alquídicas en los últimos cinco años.

En 2009, Issam and Cheun. (Malaysia). Realizaron un estudio sobre el efecto de utilizar aceite de palma en una nueva resina alquídica; utilizaron 55 % de aceite de palma con glicerol y anhídrido ftálico en la síntesis; la reacción de alcoholisis fue catalizada con oxido de calcio a 235°C. Se sintetizó una resina alquídica a base de aceite de palma (Alkyd-P) y se caracterizó con éxito. Al comparar los espectros FT-IR de una resina comercial alkyd-S y la resina alkyd-P, se confirmó las estructuras químicas con los grupos éster funcionales presentes. Los estudios establecieron que la excelente adherencia de Alkyd-P. Las dos resinas mostraron



aproximadamente la misma solubilidad entre ocho tipos de disolventes. La dureza, resistencia al impacto y la viscosidad de la Alkyd-P fue menor comparada con alkyd-S, por lo que mostró su insuficiencia para producir una película dura, sin embargo, es adecuado para producir una película que requiere una alta capacidad de mojado como sellador. [19].

En 2011, Shahla Ataei et all. (Malasia) estudiaron el comportamiento cinético de la poliesterificación de las resinas alquídicas sintetizadas usando glicerol y anhídrido ftálico, modificadas con ácido oleico de aceite de palma a temperaturas entre 120 y 240 ° C. Tres resinas alquídicas que tienen contenidos de ácido oleico de 28, 40, y 65% se prepararon empleando el método del ácido graso. La extensión de la reacción de poliesterificación y el grado medio de polimerización se controlaron determinando el valor ácido de una alícuota de la mezcla de reacción a diversos intervalos de tiempo y midiendo el volumen de agua generado.

Los estudios cinéticos revelaron que las velocidades de reacción iniciales siguieron una cinética de segundo orden hasta cierto límite y, posteriormente, se observaron desviaciones. El avance de la reacción varió de 77.4 a 86.3% antes de decrecer para las tres muestras y exhibió un considerable grado de conversión. El peso molecular de las muestras alquídicas se determinó por GPC, el peso molecular promedio de las resinas alquídicas osciló 980 – 2070 [20].

En 2013, Alireza Azimi Nanvae et all. (Malasia). Este trabajo describe el uso de estearina de palma como sustituyente parcial de los aceites vegetales para polimerizar resinas alquídicas. Se empleó el proceso de fusión, ya que consume menos energía y produce menor contaminación química. Se formularon y sintetizaron a escala laboratorio, piloto e industrial cuatro tipos de resinas alquídicas basadas en la mezcla de aceites de linaza y castor. La etapa de alcoholisis se dio a través de reacción de mezcla de aceites con estearina y pentaeritritol, catalizados con hidróxido de litio a 240°C. el proceso de poliesterificación se dio con anhídrido ftálico y exceso de pentaeritritol, el seguimiento al avance y grado medio de polimerización se llevó a cabo mediante la medición del índice de acidez y la viscosidad de la mezcla de reacción a diversos intervalos de tiempo. El desempeño de las resinas sintetizadas para aplicaciones de recubrimiento se determinó utilizando la norma ASTM D 1640, 4366, 3559, 2794 y 1647. Los resultados indican que la resina alquídica sintetizada de la estearina de palma es una alternativa exitosa para sostener y proteger los recursos naturales, el medio ambiente y la energía. [21].

En 2013, Fernando Cardeño et all. (Colombia) evaluaron la posibilidad de sustituir parcial o totalmente el aceite de Soja, por con tres tipos de aceites, higuera, palma y fritura; después de su caracterización formularon las mezclas de aceites para reacción en la etapa de alcoholisis con glicerol, catalizados con NaOH; posteriormente efectúan la reacción de poliesterificación con una mezcla de anhídridos, polioles y un solvente. Todas las resinas obtenidas fueron evaluadas bajo normas estándar calculando contenido de no volátiles, viscosidad color e índice



de acidez y se apoyó con técnicas de análisis instrumental como FTIR y TGA para corroborar los datos y verificar su hipótesis, concluyendo que es posible sustituir parcial o totalmente el aceite de soja por cada uno de los aceites incluso el de frituras [22].

En el mismo año 2013, C.F. Uzoh et al. (Nigeria) llevaron a cabo el estudio de la utilización de aceite de palma en la síntesis de resinas alquídicas, el aceite de palma fue elegido para este estudio, dada su abundancia y renovabilidad. Se estudió la viabilidad de la síntesis de una resina alquídica de secado al aire a través de la polimerización de aceite de palma no secante. El aceite se analizó primero para determinar las propiedades fisicoquímicas y posteriormente fueron neutralizados y deshidratados. La síntesis de resina alquídica implica la reducción de los triglicéridos por alcoholisis, para obtener monoglicéridos de aceite de palma a 240°C, seguido por una modificación del grupo funcional con anhídrido ftálico a través de poliesterificación a 250°C. Se utilizó FT-IR para detectar la estructura química de enlaces éster presentes partir de la reacción de polimerización por condensación. Las propiedades fisicoquímicas del poliéster fueron estudiados en términos de velocidad de secado, la solubilidad, resistencia a productos químicos, adhesión y resistencia a la abrasión. El resultado obtenido mostró que el poliéster basado en el aceite de palma tienen una alta velocidad de secado en presencia de agente de secado, presentan una excelente adherencia que indica una mejor protección del sustrato, y prometedora en la formulación de pintura [23].

En 2013, C.F. Uzoh et al. (Nigeria), realizaron la optimización del proceso de producción de resinas alquídicas a partir de aceite de palma no secante. Se empleó la metodología de superficie de respuesta (RSM) basado en el diseño gitorio central compuesto (CCRD); se trabajaron 30 experimentos con cuatro variables de proceso, en cinco niveles, con el objetivo de obtener una respuesta óptima con menor cantidad de experimentos. La resina curada fue obtenida por modificación de la estructura saturada del aceite de palma con glicerol, obteniendo monoglicéridos de ácidos grasos mediante alcoholisis, seguido por poliesterificación del grupo funcional insaturado con anhídrido ftálico. Los parámetros del proceso estudiadas fueron temperatura de reacción, tiempo de reacción, concentración de catalizador y relación de anhídrido/monoglicéridos. El modelo predictivo que describe la conversión fraccional en términos de las variables del proceso se deriva del análisis de regresión múltiple. La conversión fraccional óptima de 97,28% se predijo en la temperatura de reacción de 240,61°C, tiempo de reacción de 150 min, concentración de catalizador de 0,03% y relación anhídrido/monoglicéridos de 0,38:1, para el proceso. El alcance de la reacción de policondensación de los monómeros en 120 min fue de más de 85%. El experimento de validación del modelo muestra una buena correspondencia entre el real (96,04%) y predicho (97,28%) [24].

En 2014, Muhammad Remanul Islam et al. (Malasia) sintetizaron resinas alquídicas basadas en aceite de palma mediante reacciones de esterificación y alcoholisis. Se



utilizó óxido de calcio como un catalizador para la reacción de alcoholisis entre el aceite de palma y la glicerina. El proceso de esterificación se llevó a cabo mediante el uso de anhídrido ftálico y anhídrido maléico. Las propiedades fisicoquímicas de las resinas tales como la densidad, viscosidad, índice de acidez, índice de yodo, índice de saponificación, peso específico y el contenido de humedad se midieron a través de las normas ASTM y métodos estándar. La confirmación estructural y la densidad de hidrógeno de las resinas preparadas se realizaron por espectroscopia de infrarrojos por transformada de Fourier y de resonancia magnética nuclear, respectivamente. El peso molecular de las resinas se determinó mediante el uso de cromatografía de permeación en gel. El proceso de curado involucro calentamiento a 140°C, sin utilizar ningún disolvente orgánico en presencia de peróxido de metil-etil-cetona y naftenato de cobalto. Mediante métodos ASTM se midió el brillo, dureza y resistencia química de las resinas. El comportamiento térmico fue observado por calorimetría diferencial de barrido y análisis termogravimétrico. Las resinas producidas se encontraron térmicamente estable hasta 300°C. Las variaciones en las propiedades que se observaron fueron debidas a los diferentes tipos de anhídridos en términos de peso molecular, la resistividad térmica y química de las resinas, aunque se encontraron que las demás propiedades son cercanas. En general, las propiedades reportadas son adecuadas para ser utilizados en aplicaciones de revestimiento de superficie [25].



## 1.3 OBJETIVOS

### 1.3.1 Objetivo Principal

Sintetizar y caracterizar resinas alquídicas a partir de aceite de palma usando diferentes polioles.

### 1.3.2 Objetivo Específicos

- Caracterizar el aceite de palma crudo de diferente acidez procedente de la planta de producción COOPAR, por medio de técnicas estandarizadas.
- Obtener resinas alquídicas a partir de diferentes polioles mediante síntesis a través de reacciones de alcoholisis y poliesterificación.
- Establecer las propiedades fisicoquímicas de las resinas mediante técnicas de análisis como FT-IR y TGA.



## 2 MARCO TEÓRICO

### 2.1 ACEITE DE PALMA

El aceite de palma se obtiene del fruto de la palma (*Elais guineensis*) originaria del golfo de Guinea, en África Occidental; consiste principalmente en glicéridos y pequeñas cantidades de componentes no glicéridos, los cuales incluyen ácidos grasos libres, trazas de metales, humedad e impurezas y componentes de menor importancia (carotenoides, tocoferoles, tocotrienoles, esteroides, fosfolípidos, escualeno e hidrocarburos alifáticos) [8].

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, los cuales son importantes en el comercio mundial, y están compuestos principalmente por triglicéridos y ácidos grasos libres, con mono y diacilglicerol. El proceso de extracción de los frutos se puede dar mecánicamente por prensas hidráulicas o de tornillo [2]. Su producción mundial tuvo un enorme aumento en las últimas décadas debido a su gran aplicación industrial [3].

### 2.2 PRODUCCIÓN MUNDIAL DE ACEITE DE PALMA

La palma de aceite es un cultivo oleaginoso que se ha extendido en el mundo gracias a su alto potencial productivo. Debido a su mejor rendimiento por hectárea, sus bajos costos de producción y sus múltiples usos, la palma se convirtió en la principal fuente de aceite vegetal del planeta con más de 67 millones de toneladas producidas al año. Cerca del 40% de producción mundial de aceite comestible proviene del aceite de palma, superando a las oleaginosas tradicionales como la soya, la canola, el girasol y el algodón [1].

El aceite de palma tiene un ácido graso único y un perfil triglicérido que lo hace adecuado para numerosas aplicaciones alimentarias. Es el único aceite vegetal con una relación de composición de casi 50-50 de ácidos grasos saturados e insaturados, su fraccionamiento produce principalmente palma oleína la fracción líquida y la palma estearina la fracción sólida [26].

El consumo de aceite de palma continúa creciendo en línea con el aumento de la producción y se prevé que representen casi el 60% del consumo total de petróleo [1]. El uso industrial de aceite vegetal presentará un alza como respuesta a la continua expansión de la industria oleoquímica y la demanda de biodiesel. La región de América Central ha registrado el mayor crecimiento de la producción de aceite



de palma, debido a su ubicación entre los paralelos 20° al norte y sur del Ecuador, zona reconocida como la óptima para el desarrollo de las plantaciones de palma de aceite, llegando a estar sólo por debajo de Malasia e Indonesia [27]. Para el cultivo de palma de aceite es necesario una temperatura lo más posible en el rango de 25 a 30 ° C, altitudes por debajo de 500 m, entre 5 y 6 horas de sol al día, precipitaciones óptima y anual entre 1500 y 3000 mm y el suelo debe ser profundo y bien drenado con un pH de 5,5 a 7,0 [2].

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

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

Fuente: Oil world 2014

### 2.3 LA INDUSTRIA DE LA PALMA EN COLOMBIA

La industria de la palma en Colombia reviste cada día mayor atención. Son múltiples los estímulos, incentivos y ventajas que se han otorgado en diferentes instrumentos de política y normas para promover la expansión a gran escala de los cultivos de palma con destino a la producción de aceite y de biocombustibles, los que se han adoptado en espacios cerrados en los que intervienen las elites políticas y económicas con intereses directos en la agroindustria.

Se estima que la palma llegó a Colombia en 1932, pero el cultivo extensivo con fines productivos data de 1945 en el departamento del Magdalena. En el año 2007 Colombia fue el quinto productor de aceite de palma en el mundo (2% de la



producción total mundial), justo detrás los países productores más grandes: Indonesia y Malasia (respectivamente 44% y 42% de la producción mundial). En América Latina, Colombia es el productor más grande de la región con cerca del 38% de la producción, con más de 2 millones de hectáreas de sembradíos este año [28].

Colombia es actualmente el primer productor de aceite de palma en América y el cuarto en el mundo, según las estadísticas otorgadas por FEDEPALMA en 2013.

**Tabla 2.** Producción de aceite de palma en Colombia.

<b>País</b>	<b>Participación %</b>
Colombia	30,9
Ecuador	17,2
Honduras	12,6
Guatemala	9,9
Brasil	9,9
Costa Rica	8,3
Perú	4,2
México	2,4
Venezuela	1,8
República Dominicana	1,4
Panamá	1,0
Nicaragua	0,4
<b>Total</b>	<b>100</b>

**Fuente:** Fedepalma 2013

Según FEDEPALMA, Colombia tiene cuatro regiones palmeras, en las que se concentran 58 núcleos productivos, en torno a las plantas extractoras:

Zona Norte: departamentos de Magdalena, norte del Cesar, Atlántico, La Guajira y Antioquia (Urabá) con 15 núcleos.

Zona Central: departamentos de Santander, Norte de Santander, Magdalena Medio, sur de Cesar y Bolívar con 13 núcleos.



Zona Oriental: departamentos de Meta, Cundinamarca, Casanare y Caquetá con 25 núcleos.

Zona Occidental: departamento de Nariño, Cauca y Chocó con 5 núcleos.

Según cifras de Proexport, las exportaciones de palma, aceites y grasas vegetales en el 2013 fueron de 240,34 millones de dólares, un 18,7 % menos que lo exportado en el 2012 cuando la cifra llegó a 259 millones de dólares.

Los precios internacionales del aceite de palma cayeron significativamente en las últimas semanas, llegando a 640 US\$/Ton, el nivel más bajo de los últimos cinco años. Estos precios no se observaban desde marzo de 2009.

En el pasado año 2014, los precios cayeron 26 por ciento, lo cual se ha visto reflejado en el país, al ser Colombia tomador de precios del mercado internacional, situación que ha afectado de una manera importante los ingresos de la agroindustria de aceite de palma en el país.

## **2.4 PALMA DE ACEITE EN NORTE DE SANTANDER**

El departamento es uno de los mayores productores de aceite de palma, con más de 130000 Ha de área sembrada neta para el año 2012 y en aumento para los últimos años, lo que representa cerca del 32 % de la producción nacional. Las principales zonas de cultivo de palma de aceite son Tibú y El Zulia, además de pequeñas plantaciones en otras locaciones. Para el año 2012 solo se contaba con una planta extractora, Coopar Ltda, la cual producía cerca de 250000 ton de aceite de palma crudo y 60000 ton de aceite de palmiste por año [29]. En los últimos años se llevó a cabo la construcción de la extractora Palnorte S.A.S, obteniendo un aumento en la producción.

## **2.5 USOS DE LA PALMA DE ACEITE**

De la palma se utilizan los frutos, tanto la pulpa como la almendra. Una vez transformados, los productos de la palma se utilizan en la industria agroalimentaria (más de 50%), la industria química, cosmética, alimentación animal y más recientemente para agrocombustibles [4].

Se conocen dos tipos de aceite derivados de la palma según el origen de su extracción, el aceite de palma rojo y el aceite de palmiste.



El aceite de palma rojo, o “aceite de palma” propiamente dicho, se obtiene de la pulpa. Representa entre el 18-26 % del peso fresco de un racimo. Antes de ser refinado o tratado, este aceite está considerado como el alimento natural más rico en pro vitamina A, con un contenido de  $\alpha$ -Caroteno y  $\beta$ -Caroteno de 70% y 30% respectivamente [30]. Sin embargo, durante el proceso de refinado pierde características como su valor nutritivo o calidad, estudios realizados representan la pérdida de un 45% a 56%, en el contenido total de los fenólicos y carotenoides en aceite de palma por refinación [31] .

Después de ser transformado, es un componente esencial de la industria agroalimentaria: se encuentra en aceites de fritura, margarinas, muchos platos pre cocidos, sopas, papas fritas, helados, bizcochos, galletas entre otros [32].

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

Ácidos grasos	Aceite de palma <sup>1</sup>	Aceite de palmiste <sup>2</sup>
C6:0	--	0.3
C8:0	--	4.2
C10:0	--	3.7
C12:0	0.2	48.7
C14:0	1.1	15.6
C16:0	44.0	7.5
C16:1	0.1	--
C18:0	4.5	1.8
C18:1	39.2	14.8
C18:2	10.1	2.6
C18:3	0.4	--
C20:0	0.4	--
Otros	--	0.1

**Fuente:** <sup>1</sup> Nagendran [8], <sup>2</sup> Pantzaris [33]

El aceite de palmiste; se extrae de la almendra de la semilla del fruto de la palma. Representa entre un 3-6 % del peso fresco del racimo. Como se ve en la tabla 3, su composición de ácidos grasos es completamente diferente a la del aceite de palma rojo. El aceite de palmiste es semisólido a temperatura ambiente. Tras su



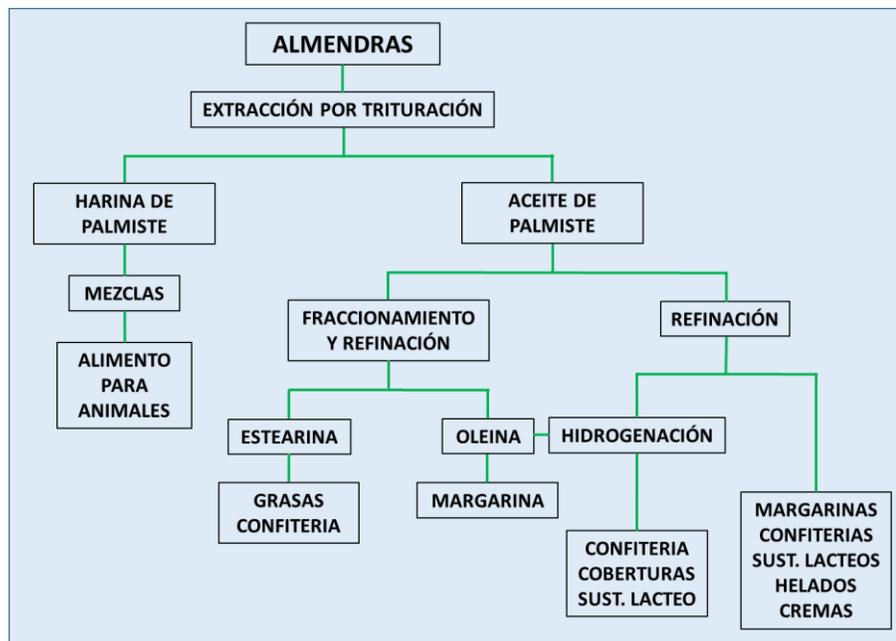
transformación es más utilizado por la industria cosmética (jabones y cremas), la industria química (barniz, pintura, resina), la fabricación de detergentes y también la industria agroalimentaria [33].

Los residuos sólidos de la cascarilla de la almendra llamados torta de palma o torta de palmiste son usados en alimentación animal, biogás y otros productos [34].

### 2.5.1 Usos alimenticios del aceite de palma

El fruto de la palma de aceite brinda dos tipos de aceite diferentes; los principales subproductos del aceite de palma son la estearina y la oleína de palma, los cuales tienen diversos usos en la industria alimentaria. La oleína es la fracción líquida y sus características físicas difieren significativamente de las del aceite de palma, y se mezcla perfectamente con cualquier aceite. La estearina es la fracción más sólida que se obtiene por el fraccionamiento del aceite de palma y es una fuente muy útil de componentes de grasas duras, enteramente naturales [32]. A continuación se presenta un resumen de los principales productos alimenticios derivados del aceite de palma y palmiste:

**Figura 1.** Usos alimenticios de la almendra y el aceite de palmiste.

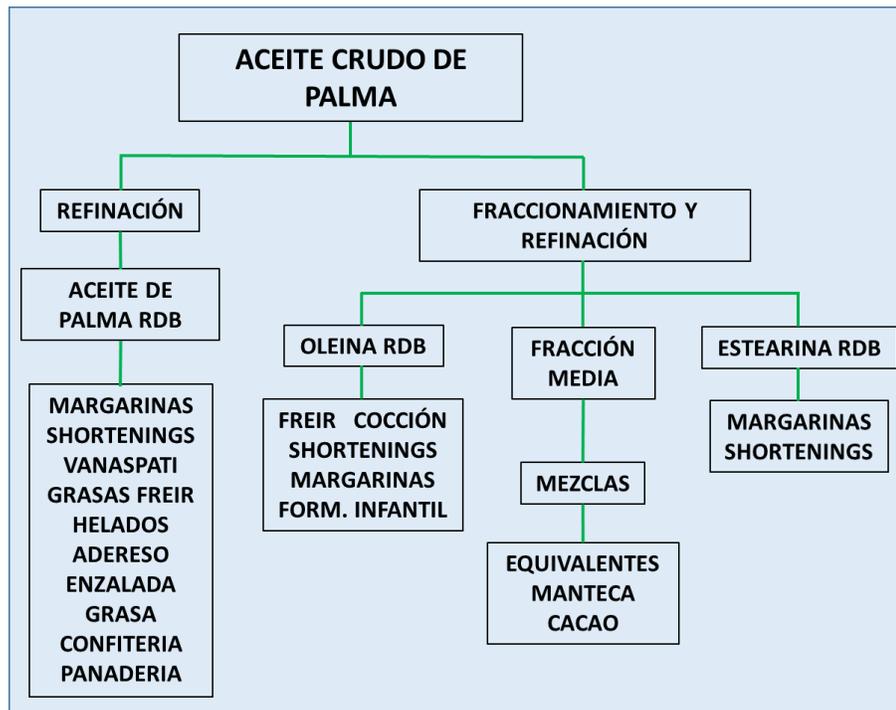


**Fuente:** Garcés [32].

Algunos productos para consumo humano en la industria alimenticia, como el aceite para freír y las margarinas poseen propiedades interesantes, las cuales dependen

del proceso de producción y pueden cambiar drásticamente con el efecto de la temperatura o la exposición al medio, es decir según el manejo post producción depende el tiempo de vida útil.

**Figura 2.** Usos alimenticios del aceite de palma



**Fuente:** Garcés [32].

Aceite líquido para freír: Las funciones de una grasa en la freidura son: transferir calor, adicionar características de aroma y sabor y modificar la textura final del alimento. Los parámetros usados para determinar la calidad de un aceite son principalmente: el contenido de ácidos grasos libres, la viscosidad, el color, el índice de refracción, el punto de humo, los componentes polares y los polímeros [32].

Los ácidos grasos libres se originan mediante la hidrólisis y oxidación; el color cambia durante la freidura debido a la oxidación; los polímeros se forman como resultado del deterioro de la grasa durante la freidura, se relacionan con cambios en la viscosidad de los aceites; el punto de humo puede disminuir cuando el aceite se descompone y forma sustancias de bajo peso molecular, principalmente ácidos grasos libres [35].

Margarinas: Las margarinas son productos plásticos, parcialmente solidificados o fluidos, de un tipo de emulsión de agua en aceite, elaborados principalmente de aceites y grasas comestibles que contienen no menos del 80% de grasa y no más del 16% de agua. [32].

Estudios han demostrado que triglicéridos de ácidos grasos saturados e insaturados afectan significativamente las propiedades fisicoquímicas y visco elásticas, micro y macroscópicas de margarinas preparadas con mezclas de aceite de palma, estearina de palma y agua. Sin embargo inducen el retraso de la transición de fase de cristales  $\beta'$  menos estables a cristales  $\beta$  más estables, después de 60 días de almacenamiento [36].

### 2.5.2 Usos no alimenticios del aceite de palma

Los oleoquímicos se derivan de las grasas y aceites naturales; constituyen los cimientos de la industria oleoquímica, la cual es una antigua rama de la química que se basa en la transformación de ácidos grasos, ésteres metílicos, alcoholes grasos y aminas grasas; estos poseen una amplia gama de aplicaciones finales[37].

Los productos oleoquímicos básicos se producen mediante la separación, transformación química y purificación de los aceites y grasas [5]. A medida que aumenta el grado de transformación de los aceites y grasas aumenta su valor.

Uno de los principales productos en la industria procesadora de aceite que en la actualidad ha tenido buena acogida y se han llevado a cabo grandes estudios en el biodiesel, junto con la creciente preocupación por las emisiones de gases de efecto invernadero han aumentado la adopción de una economía energética global basada en las energías renovables, por esto la producción de aceite de palma inspira el desarrollo de tecnologías de producción de energías renovables [38].

En 2007, la producción mundial de biodiesel fue de aproximadamente 8,4 millones de toneladas (7,2 millones de litros) y aumentó más de dos veces a 20 millones de toneladas (17,1 millones de litros) en 2010. La producción de biodiesel se prevé que crezca más de 150 millones de toneladas (128 400 000 000 litros) en 2020. En Colombia, la producción de biodiesel aumentó 169,4 a 503,3 mil toneladas (192,5 hasta 571,9 millones de litros) entre 2009 y 2013 (Federación Colombia de Biocombustibles) [39].

Sin embargo, el biodiesel producido usando metanol no es totalmente renovable porque metanol se deriva predominantemente a partir de fuentes fósiles, como el gas natural, petróleo y carbón; por ello actualmente se utiliza etanol obtenido de fuentes naturales [6].

Además del biodiesel, los polímeros de cadena corta, mediana y larga, son una buena opción de productos oleoquímicos derivados del aceite de palma, los cuales representan la base para la obtención de resinas y plásticos de baja densidad, mayormente utilizados en pinturas.



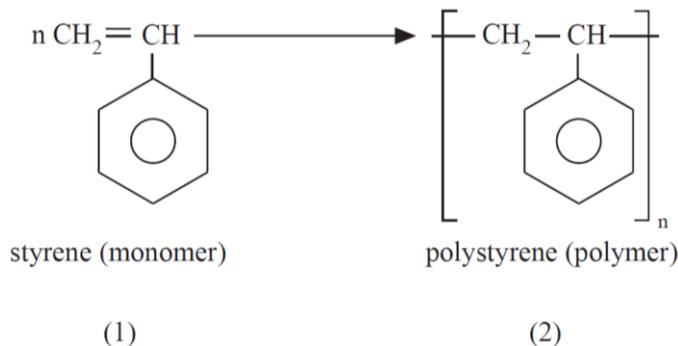
**Figura 3.** Oleoquímicos obtenidos del aceite de palma y palmiste.



Fuente: Choo [37].

## 2.6 POLÍMEROS

La palabra polímero se deriva del griego “poli” que significa “muchos” y “meres” que significa “partes”. Así, un polímero es una molécula grande (macromolécula) construido por la repetición de unidades químicas pequeñas [40]. Para ilustrar esto, la siguiente ecuación muestra la formación del polímero poliestireno.



Ecuación 2.1

La molécula de estireno (1) contiene un doble enlace. Los químicos han ideado métodos para abrir este enlace doble para que, literalmente, miles de moléculas de estireno convertido se unan entre sí. La estructura resultante, entre corchetes, es el polímero poliestireno (2). El propio estireno se conoce como un monómero, que se

define como cualquier molécula que se puede convertir a un polímero mediante la combinación con otras moléculas del mismo o diferente tipo. La unidad entre corchetes se llama la unidad de repetición. Observe que la estructura de la unidad de repetición no es exactamente la misma que la del monómero a pesar de que ambos poseen átomos idénticos que ocupan posiciones relativas similares, debido a que la conversión del monómero a polímero implica un reordenamiento de electrones.

El grado de polimerización representa una forma de cuantificar la longitud o el tamaño molecular de un polímero. Esto también se puede hacer mediante el uso de la expresión peso molecular (MW). Por definición:

$$MW(\text{polímero}) = DP * MW(\text{unidad de repetición}) \quad \text{Ecuación 2.2}$$

Los productos de polimerización de peso molecular bajo (dímeros, trímeros, tetrámeros, etc.) se conocen como oligómeros, que por lo general, poseen propiedades térmicas y mecánicas indeseables. Un alto grado de polimerización se requiere normalmente para desarrollar un material con propiedades útiles y antes de que se puede describir adecuadamente como un polímero.

## 2.6.1 Procesos de síntesis

Las reacciones transcurren desarrollando considerables cantidades de calor (exotérmicas) y en general se inician por acción de catalizadores. Para la fabricación de Polímeros sintéticos en escala industrial se emplean principalmente las siguientes reacciones:

### 2.6.1.1 Polimerización por adición

La polimerización por adición puede darse en monómeros que contengan al menos un doble enlace, y la cadena polimérica se forma por la apertura de este, adicionando un monómero seguido de otro; tiene tres pasos básicos: iniciación, propagación y terminación; empleando generalmente monómeros insaturados (por lo general con dobles enlaces carbono-carbono). Durante la fase de iniciación de la polimerización, los enlaces dobles en los monómeros se rompen y se empiezan a juntar entre ellos; un catalizador es necesario para empezar a acelerar la reacción. La segunda fase, la propagación, involucra la suma continua de monómeros pegados en las cadenas. Por último, durante la terminación todos los monómeros



pueden ser usados, causando la reacción al cese [41]. Una reacción de la polimerización puede cesar apagando la reacción. La polimerización por adición puede ser: Radicalar, Catiónica y Aniónica.

Los polímeros formados a través de polimerización por adición son frecuentemente termoplásticos al natural, que se pueden calentar y hacerse blandos y también ponerse duros cuando son sometidos a un cambio brusco de temperatura. Son de fácil procesamiento y pueden reelaborarse o reciclarse [40].

### 2.6.1.2 Policondensación

Es el procedimiento clásico para la fabricación de resinas solidificables, por ejemplo para resinas fenólicas. En la policondensación la reacción sucede entre monómeros que porten dos o más grupos funcionales, formando también casi siempre moléculas de bajo peso molecular como agua, amoníaco u otras sustancias volátiles; es un proceso de polimerización donde distintas sustancias reaccionan para crear uno o más monómeros, los cuales se unirán entre sí para formar un dímero, que por reacción con otros monómeros o dímeros (o trímeros, o tetrámeros) dará lugar el correspondiente polímero. El proceso inicial es muy distinto a la polimerización por adición, donde las sustancias iniciales sirven a su vez como monómeros [42]. Para que una policondensación se lleve a cabo satisfactoriamente, los monómeros formados han de tener un nivel de funcionalidad mínimo de 2, de lo contrario la cadena de monómeros en formación dejaría de crecer y no se formaría el polímero. En cada unión de dos monómeros se pierde una molécula pequeña, por ejemplo agua. Debido a esto, la masa molecular del polímero no es necesariamente un múltiplo exacto de la masa molecular del monómero [40].

Los medios de polimerización afectarán la reacción de calor del polímero formado; igualmente, el arreglo de los monómeros dentro de la molécula afectará las características físicas del polímero. Los monómeros unidos en cadenas largas tienen una configuración lineal muy similar a una cadena del sujetapapeles, aunque en las ataduras tetraédricas de la realidad dan un arreglo de zigzag a la molécula.

### 2.6.2 Clasificación de los polímeros

Por sus propiedades fisicoquímicas los polímeros se pueden clasificar en tres grandes grupos como son los termoplásticos, elastómeros y termoestables:



### 2.6.2.1 Termoplásticos

Los polímeros termoplásticos presentan una estructura de macromoléculas lineales o ramificadas que no se encadenan transversalmente cuando son sometidas a calentamiento, por lo cual pueden fundir y solidificar aplicando calor de manera reversible y retienen su forma al enfriarse; esto representa una gran ventaja ya que permiten moldearse fácilmente al aplicarles temperatura y presión.

La temperatura máxima de trabajo para los productos moldeados está por debajo de la temperatura de ablandamiento o de fusión, usualmente alrededor de la mitad de la temperatura de fusión correspondiente.

Este tipo de material puede resistir las variaciones en los esfuerzos mecánicos, es decir fatiga, o condiciones ambientales, pero el tiempo de exposición pueden reducir los márgenes de resistencia del material, además tienden a absorber agua, ya sea del ambiente o por inmersión [42].

### 2.6.2.2 Elastómeros

Los elastómeros son compuestos químicos cuyas moléculas consisten en la combinación de miles de monómeros, que están unidos formando grandes cadenas en forma transversal, las cuales son altamente flexibles, desordenadas y entrelazadas; poseen la particularidad que se pueden deformar en gran medida sin que lleguen a la zona de deformación plástica.

Los elastómeros son polímeros capaces de sufrir grandes deformaciones elásticas cuando se les sujeta a esfuerzos relativamente bajos. Algunos elastómeros pueden soportar extensiones de hasta el 500% o más, pero retoman a su forma original. Podemos clasificarlos en dos categorías: 1) Natural, derivado de ciertas plantas y 2) Sintéticos producidos por procesos de polimerización, similares a los que se utilizan para los termoplásticos y los termoestables.

Cuando son estirados, las moléculas son llevadas a una alineación y con frecuencia toman el aspecto de una distribución cristalina, pero cuando se las deja de tensionar retornan espontáneamente a su desorden natural, un estado en que las moléculas están enredadas. Esta forma de volver a su estado natural de desorden distingue a los elastómeros de los polímeros termoestables, los cuales son duros y frágiles [42].

### 2.6.2.3 Termoestables

Las resinas termoestables son aquellas que cambian irreversiblemente bajo la influencia del calor, de la luz, de agentes fotoquímicos y de agentes químicos,



pasando de un material fusible y soluble a otro no fusible e insoluble, por la formación de un retículo tridimensional covalente.

En el proceso reactivo de entrecruzamiento o de curado, las cadenas poliméricas (reactivos termoplásticos o líquidos) reaccionan entre sí y, a la vez, con un agente entrecruzador, formándose macromoléculas orientadas en todas las direcciones y con numerosos enlaces covalentes entre ellas. El retículo tridimensional formado confiere al material curado unas propiedades mecánicas, térmicas y de resistencia química muy elevadas que los hacen aptos para múltiples aplicaciones [40].

La transformación, que ocurre rápidamente y de forma irreversible, en la que el material pasa desde un estado de líquido viscoso hasta un estado de gel elástico, que marca el inicio de la aparición del retículo, suele llamarse punto de gel.

La gelificación es característica de los termoestables y tiene una gran importancia en el procesado. El punto de gel es crítico en la manipulación de los materiales termoestables, ya que a partir de este estado el material deja de fluir y no puede ser procesado. El fenómeno de la gelificación ocurre en una etapa determinada del proceso reactivo y depende de la funcionalidad, reactividad y estequiometría de las especies reactivas. La gelificación no inhibe el proceso de curado, por lo que no puede ser detectada por técnicas sensibles solamente a la reacción química, como pueden ser la DSC y la TG. Después de la gelificación, la reacción continúa hasta la formación de un retículo infinito, con un aumento sustancial de la densidad de entrecruzamiento, de la temperatura de transición vítrea y de las propiedades físicas últimas alcanzadas [42].

## 2.7 RESINAS ALQUÍDICAS

Las resinas alquídicas son poliésteres plastificados, obtenidos a partir de polioles, ácidos dibásicos, y ácidos grasos por reacción de condensación (esterificación) en estado de equilibrio, modificando el producto en su secuencia con monoácidos de cadena larga (C8-C24); El término alquídica se deriva de alcohol y ácido, las dos primeras letras de alcohol y las tres últimas de *acid* sólo que *cid* paso a ser *kyd*, resultando *alkyd*, que en español se volvió alquído [43].

Estas resinas forman el grupo más grande de resinas sintéticas disponibles para las industrias de pintura y el consumo es mayor que la de la resina para cualquier otra amplia variedad de aplicaciones debido a su bajo coste y versatilidad. Los alquídicos se forman por policondensación de un ácido dibásico y un ácido graso, se puede definir como resina de poliéster modificado con aceite.



## 2.7.1 Componentes base

En el proceso de síntesis de resinas alquídicas a partir de aceites, intervienen tres componentes básicos como son los ácidos grasos, un polialcohol y un ácido dibásico, estos componentes proporcionan las características finales de la resina, además de intervenir en la selección de las condiciones de síntesis [43].

### 2.7.1.1 Ácidos dibásicos

Un ácido polibásico hace referencia a un ácido con más de un átomo de hidrógeno reemplazable, estos se denominan ácidos polifuncionales; principalmente son utilizados en la preparación de resinas alquídicas el anhídrido ftálico (PA), anhídrido glutárico, (GA), anhídrido maleico (MA), y anhídrido succínico (SAN), los efectos más relevantes en el uso de diferentes ácidos polibásicos se reflejan en la viscosidad y tiempo de secado, además de costos [44].

En la mayoría de los procesos de síntesis se prefieren PA a otros ácidos polibásicos; debido al punto de fusión relativamente bajo ( $131^{\circ}\text{C}$ ), ya que está por debajo de la temperatura de reacción ( $230 - 250^{\circ}\text{C}$ ) para la producción de resina alquídica. Esto implica que los cristales de PA se fundirán y fácilmente serán disueltos en la mezcla reaccionante a esta temperatura, reduciendo así el tiempo de reacción. También mejora la solubilidad de la resina, y aumenta la dureza y resistencia al agua [45].

### 2.7.1.2 Alcoholes polihídricos (polioles)

Muchos compuestos químicos se utilizan como alcoholes polihídricos (polioles) en la preparación de resinas alquídicas, los más comúnmente utilizados son glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol y glicoles, algunos datos para comprender la influencia que tienen en la propia resina se observan en Deligny et al [46].

Uno de los polioles más utilizado comúnmente es el glicerol, debido a su bajo costo y su fácil obtención, el cual resulta como subproducto de la reacción de transesterificación en la producción de biodiesel. Se han observado los efectos en la obtención de monoglicéridos a partir de alcoholisis con glicerina, los cuales dependen de relación másica utilizada ente el aceite y el alcohol; además del tipo de catalizador [7].

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



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

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

Fuente: Aydin [44].

No existe como tal un estudio comparativo de las propiedades fisicoquímicas finales de la resina alquídicas, según el tipo de polioliol utilizado en la síntesis, este es uno de los propósitos de este trabajo.

### 2.7.1.3 Aceites (ácidos grasos)

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

Los triglicéridos son moléculas altamente funcionalizados, y, por lo tanto, se han utilizado en la síntesis de polímeros reticulados a través de dos enfoques principales. La primera de ellas se aprovecha de los grupos funcionales de origen natural presentes en los triglicéridos, tales como alcoholes o epóxidos, que se pueden polimerizar usando diferentes métodos. La segunda estrategia depende de modificaciones químicas antes de la polimerización. Este enfoque resuelve el inconveniente de la baja reactividad de los triglicéridos naturales (que por lo general sólo contienen dobles enlaces) mediante la introducción de grupos funcionales fácilmente polimerizables, y por lo tanto amplía las posibilidades sintéticas [47].

Los ácidos grasos pueden ser saturados e insaturados; los ácidos grasos saturados no tienen dobles enlaces, por el contrario los ácidos grasos insaturados tienen uno o más de un doble enlace. Si los dobles enlaces en la cadena de carbono están separados por al menos 2 átomos de carbono, se les denominan aislado y si los enlaces simples y dobles se alternan entre ciertos átomos de carbono, se denominan conjugado [9]. Además, algunos ácidos grasos naturales tienen diferentes estructuras, con cadenas de ácidos que tienen hidroxilo, epoxi o grupos



oxo, o triples enlaces. Debido a sus diferencias estructurales, cada ácido graso tiene diversas propiedades físicas, como se muestran en la tabla 5

**Tabla 5.** Algunas propiedades físicas de los ácidos grasos

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

Fuente: Seniha Guner [9].

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

Uno de los parámetros más dominante que afecta las propiedades de petróleo es el grado medio de insaturación, este se mide por el valor de yodo, el cual se calcula a partir de la cantidad de yodo (mg) que reacciona con los dobles enlaces de 100 g de muestra, en condiciones especiales.

Los aceites de triglicéridos se dividen en tres grupos en función de sus valores de yodo; secado, semi-secado y aceites no secantes. El valor de yodo de un aceite de secado es mayor que 130, si esta entre 90 y 130 es un aceite semisecante y si el valor de yodo es menor que 90, el aceite se llama aceite no secante [46].

### 2.7.2 Síntesis de resinas

Los alquídicos son esencialmente cadenas de poliéster corto ramificados formados por la policondensación de ácido dibásico y un alcohol polihídrico en presencia de ácidos de glicéridos o derivados del petróleo [43].

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



**Tabla 6.** Composición de ácidos grasos e índice de yodo para algunos aceites.

Tipo de ácido graso y presente %	Coco	Palma	Aceite de castor	Oliva	Maní	Algodón	Soja	Girasol	Linaza
<b>Saturados</b>									
Caprílico	8	-	-	-	-	-	-	-	-
Cáprico	7	-	-	-	-	-	-	-	-
Láurico	49	-	-	-	-	-	-	-	-
Mirístico	17	2	-	-	-	-	-	-	-
Palmítico	9	39	1	14	7	20	7	6	6
Esteárico	2	5	1	1	3	2	3	4	5
Araquídico	-	-	-	-	4	1	1	-	-
Behémico	-	-	-	-	2	-	-	-	-
<b>Insaturados</b>									
Oleico	6	45	2	76	64	35	30	42	21
Ricinoleico	-	-	92	-	-	-	-	-	-
Erúcico	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Linolénico	2	9	4	9	20	42	54	47	17
Linoleico	-	-	-	-	-	-	5	1	51
Eleosteárico	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Licanico	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>Valor de yodo</b>	<b>9</b>	<b>54</b>	<b>84</b>	<b>88</b>	<b>92</b>	<b>107</b>	<b>127</b>	<b>130</b>	<b>178</b>

Fuente: Deligny [46].

### 2.7.2.1 Alcohólisis de aceite

El aceite se hace reaccionar con un poliol para convertir el triglicérido, en monoglicérido reactivo que puede fácilmente tomar parte en la reacción de



policondensación. Durante alcoholisis de intercambio de éster de aceite se lleva a cabo entre el aceite y el poliol.

La alcoholisis se lleva a cabo generalmente a temperaturas de 240 – 260°C en presencia de catalizadores básicos; la presencia del catalizador básico acelera en gran medida el intercambio de éster entre el aceite y el poliol; y bajo atmósfera inerte para evitar la entrada de aire que puede conducir a la decoloración de producto. El progreso de la reacción de alcoholisis se controla midiendo la tolerancia de la mezcla de reacción al alcohol, inicialmente es baja, pero con el producto de reacción y el intercambio de éster, entre el aceite y el poliol, la tolerancia de la mezcla aumenta [43].

### **2.7.2.2 Acidólisis de aceite**

El aceite se hace reaccionar primero con un ácido, se utiliza normalmente sólo cuando hay problemas de reactividad o solubilidad de los ácidos dibásicos; requiere de una temperatura por encima de los 260°C e incluso la presencia de un catalizador no afecta a la velocidad de reacción y el proceso toma mucho tiempo. Por lo tanto hay más riesgo de decoloración y polimerización de aceite asociado con acidólisis de aceite [48].

### **2.7.2.3 Proceso de ácidos grasos**

En este proceso se usan básicamente los ácidos grasos derivados de aceites, debido a que contienen un grupo carboxílico, que fácilmente reaccionan con poliol y por tanto no se lleva a cabo alcoholisis o acidólisis de aceite. Por lo tanto los ácidos grasos, poliol y ácido dibásico se mezclan y propagan directamente la policondensación para producir resina alquídica. Los ácidos grasos son costosos en comparación con los aceites, pero disminuyen el tiempo de reacción y mejora los productos. Para que sea rentable generalmente se utiliza una mezcla de ácidos grasos y aceite [48].

### **2.7.2.4 Policondensación**

Durante la reacción de policondensación en la fabricación de una resina alquídica, una serie de reacciones de esterificación simples tiene lugar en el que un grupo hidroxilo reacciona con un grupo carboxilo para formar un enlace éster con la eliminación de un molecular del agua como un subproducto. Existen dos técnicas para la fabricación de resina alquídica [48].



- **Proceso de Fusión**

En este proceso, los reactivos después de la alcoholisis se cargan en un reactor a una temperatura de entre 180°C y 260°C. Un gas inerte se purga en el reactor para evitar la entrada de aire y para facilitar la eliminación del agua de la reacción, que es esencial para el progreso de la reacción de policondensación. Dado que en este proceso se encuentra a una temperatura muy alta, hay una pérdida considerable de reactivos volátiles por lo cual es necesario un buen grado de control del proceso. Este proceso se utiliza generalmente para la formulación de resinas con gran longitud de aceite [48].

- **Proceso de disolvente**

Este proceso es ampliamente utilizado en la fabricación de resinas alquídicas, ya que tiene muchas ventajas sobre el proceso de fusión. En este proceso los reactivos se calientan juntos a una temperatura entre 200°C – 240°C con un disolvente (disolvente más utilizado es xileno) que ayuda en muchas formas durante el proceso. El disolvente y el agua de reacción forman una mezcla azeotrópica que se destila del reactor; es condensada y se pasa a un separador donde se elimina el agua como residuo y el disolvente se recicla al reactor. Esto también dará lugar a un tiempo de proceso corto sin alcanzar mayor temperatura. La manta de vapor de disolvente evita la entrada de aire permitiendo así la aparición de productos de bajo, color con el uso mínimo de un gas inerte [43].

Con el reciclo de disolvente al reactor, la mayoría de los reactivos volátiles perdidos desde el reactor son devueltos, proporcionando así un mayor control sobre los parámetros del proceso. Este proceso ofrece una composición de resina uniforme con una distribución de peso molecular estrecha y resinas de mayor peso molecular con una mejora correspondiente en el secado y buenas propiedades de película.

La policondensación se controla midiendo el ácido residual y valor de hidroxilo en el intervalo regular de tiempo, hasta que el peso molecular requerido en ácido residual y valor de hidroxilo especificados se ha logrado. Cuando se alcanza este punto, la resina alquídica se enfría a 180°C para evitar una reacción adicional y se diluye con disolvente para los sólidos requeridos o contenido no volátil [48].

### **2.7.3 Clasificación de Resinas alquídicas**

#### **2.7.3.1 Longitud de aceite**

Esta dado por la cantidad de ácido de aceite / grasa presente como porcentaje del contenido no volátil. A pesar de que no describe de alguna forma el sistema polimérico complejo, se utiliza universalmente en toda la industria de recubrimientos y es un método conveniente de clasificación para los alquídos [48].



Sobre la base de longitud de aceite, Alquídicos se pueden clasificar como:

- De cadena larga, con un contenido superior al 55% W / W.
- De cadena media, con un contenido de aceite entre 45 - 55% W / W.

De cadena cota, con un contenido de aceite inferior al 45% W / W.

### 2.7.3.2 Tipo de aceite

Dependiendo de la naturaleza de aceite es decir, saturado o insaturado, las resinas alquídicas pueden clasificarse como:

- Alquídicos comburentes: Contienen aceite secante o semi-secante (insaturado) o ácidos grasos y la formación de la película tiene lugar por oxidación. La longitud de aceite en tales resinas alquídicas es generalmente en exceso de 45% W / W.
- Alquídicos no oxidantes: contiene aceites no secantes (saturados) o ácidos grasos y no es capaz de formar una película por la oxidación. Ellos forman películas por reacción con otros polímeros y esto se conoce como curado. Los alquidos no oxidantes generalmente tienen longitudes de aceite por debajo de 45%.

No necesariamente todos los alquidos oxidantes se utilizan en los sistemas de secado al aire y todos los alquidos no oxidantes se curan; las características de una resina alquídica y sobre todo las propiedades de la película están relacionados con el tipo de aceite y su longitud. La longitud de aceite más larga, más el alquídica refleja propiedades del aceite y entre más corta es la longitud de aceite, más propiedades de cadenas de poliéster predominan. Al seleccionar un alquídica para una aplicación particular, es necesario especificar tanto la longitud de aceite y el tipo de aceite para lograr el equilibrio entre las propiedades derivadas de cadena de poliéster y los derivados de aceites [48].



### 3 METODOLOGÍA Y MATERIALES

La investigación se llevara a cabo en tres etapas prácticas; caracterización del aceite de palma crudo, formulación y síntesis de resinas alquídicas, y finalmente caracterización de las resinas obtenidas y su comparación frente a una resina comercial.

#### 3.1 MATERIALES Y EQUIPOS

Los reactivos utilizados en este trabajo son en su mayoría grado analítico, exceptuando el aceite de palma. Se utilizaron los siguientes reactivos: Aceite de palma neutralizado y deshidratado, Anhídrido ftálico ACS (Alfa USA), Etilenglicol (Panreac), Propilenglicol (Chemi), Glicerina 99,7% (Chemi) e Hidróxido de sodio (Chemi), para la síntesis de las resinas alquídicas.

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

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

#### 3.2 METODOLOGÍA

Todas las pruebas de caracterización relacionadas a continuación se realizaron por duplicado minimizándolas posibles fuentes de error para garantizar la reproducibilidad y a temperatura ambiente aproximada de 20°C; todas bajo normas estándar.

##### 3.2.1 Caracterización del aceite crudo y tratado

El proceso de caracterización 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, para tres tipos de aceite de palma crudo, definidos en función de su acidez como A, B, C y para los mismos aceites después del tratamiento definidos como 2A, 2B, 2C. A continuación se describe el procedimiento seguido para llevar a cabo la obtención de cada una de las propiedades antes mencionadas.

### 3.2.1.1 Índice de acidez.

Este es un ensayo que se utiliza para determinar la acidez de los ácidos grasos y por lo tanto es indicativo de la cantidad de ácidos grasos libres en una muestra, se define como la cantidad de KOH en miligramos necesaria para neutralizar un gramo de muestra, este fue determinado por ensayos bajo la norma TP-TM-001C - Lubrizol (Ver Anexo A).

Para la obtención del índice de acidez, se tomaron muestras de aceite según la tabla de la norma (Ver Anexo A). Las cuales fueron introducidas en un erlenmeyer de 250 ml, al cual se adicionaron 50 ml de etanol neutralizado caliente, con agitación constante otorgado por un agitador magnético, para garantizar la solubilidad de la muestra de aceite, se procedió a titular con KOH y 0,5 ml de fenolftaleína como indicador. La neutralización es completa cuando la solución de aceite en etanol se torna rosa pálido, el volumen de KOH se registró para calcular el índice de acidez (Ver anexo B) con ayuda de la ecuación 3.1; los datos se encuentran registrados en la tabla 9.

$$AV = \frac{V \times N \times 56,1}{Wt} \quad \text{Ecuación 3.1}$$

Donde:

AV = Valor ácido, mg KOH/g

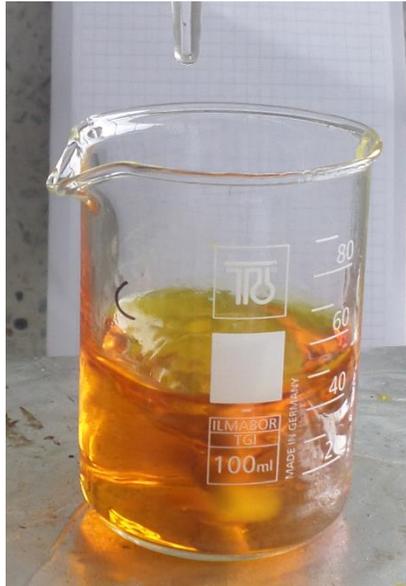
V = Volumen de KOH gastado en la titulación, ml

N = Normalidad de la solución de KOH, N

Wt = Peso de la muestra de aceite, g



**Ilustración 1.** Titulación de muestra para determinación de acidez de aceite.



**Fuente:** Autor

Así mismo fue posible calcular el porcentaje de ácido graso libre, a través de la ecuación 3.2, en este caso en porcentaje de ácido palmítico, los resultados se obtenidos (Ver Anexo C) se observan en la tabla 10.

$$FFA = \frac{V \times N \times MW}{10 \times Wt}$$

**Ecuación 3.2**

Donde:

FFA = Ácido graso libre, %

V = Volumen de KOH gastado en la titulación, ml

N = Normalidad de la solución de KOH, N

MW = Masa molar de ácido graso libre, (256,4241 g/mol)

Wt = Peso de la muestra de aceite, g

### 3.2.1.2 Densidad.

La determinación de la densidad de los aceites se llevó a cabo a través de ensayos de picnometría, basados en la relación directa que existe entre la masa y el volumen de una sustancia, es decir, evaluar la relación entre la masa y el volumen de la sustancia encapsulada en el picnómetro, que puede ser medida fácilmente a través del uso una balanza analítica, conociendo el aforo del picnómetro. Para realizar un buen ensayo se debe tener en cuenta el peso inicial del picnómetro vacío, el aforo de la sustancia introducida en él y finalmente el peso del sistema picnómetro sustancia; al dividir la diferencia de pesos (final – inicial), en el volumen de aforo del picnómetro se obtiene la densidad de la sustancia a la temperatura de trabajo.

Se tomaron 6 picnómetros de 10ml (PA1, PA2, PB1, PB2, PC1, PC2) previamente pesados y se llenaron hasta aforo con cada uno de los aceites de trabajo, utilizando baño térmico a 25°C se mantuvieron durante 20 min hasta alcanzar estabilidad térmica, se secaron bien los restos de agua y se pesaron para obtener el peso final del sistema. La densidad de los aceites se calculó (Ver anexo D) con la ecuación 3.3; el valor para cada aceite se muestra en la tabla 11.

**Ilustración 2.** Picnómetro para evaluación de densidad del aceite.



Fuente: Autor

$$\rho = \frac{(mf - mi)}{V}$$

**Ecuación 3.3**

Donde:

$\rho$  = Densidad, g/cm<sup>3</sup>



$m_f$  = Masa final del sistema ( picnómetro + aceite), g

$m_i$  = Masa inicial del picnómetro vacío, g

$V$  = Volumen de aforo del picnómetro,  $\text{cm}^3$

### 3.2.1.3 Índice de saponificación

El valor de saponificación de aceites y ácidos grasos es una medida del contenido de enlaces éster. Para un aceite, siempre que no se oxide de manera significativa, el número de enlaces éster por molécula (por ejemplo, tres en un triglicérido), Puede ser utilizado para calcular el peso molecular del aceite. Se define como el número de miligramos KOH necesarios para saponificar un gramo de muestra. El valor de saponificación fue obtenido para cada aceite a través de la aplicación de la norma ASTM D1962-85 (Ver Anexo E).

**Ilustración 3.** Tratamiento de la muestra con reflujo para posterior titulación.



Fuente: Autor

Para los ensayos se tomaron 3 gramos de muestra y se transfirieron a un balón de fondo plano de 50 ml, se adicionaron 25 ml de solución alcohólica de KOH (40g KOH por 1L etanol) y se acoplaron a un montaje de reflujo por 60 minutos. Luego de pasado el tiempo, se enfrió la solución y se tituló con HCl 0,5 N utilizando fenolftaleína como indicador, cuando el color rosa desapareció se obtuvo el volumen

de HCl gastado; se calculó el índice de saponificación (Ver Anexo F) con la ecuación 3.4, los datos se registran en la tabla 12.

$$P = \frac{(B - V) \times N \times 56,1}{S}$$

**Ecuación 3.4**

Donde:

P = Índice de saponificación, mg KOH/g

B = volumen de HCl necesarios para titular el blanco, ml

V = volumen de HCl necesario para titular la muestra, ml

N = normalidad del HCl, N

S = peso de la muestra, g

También es posible calcular el valor de éster (Ver Anexo G) con la ecuación 3.5 y el peso molecular del aceite (Ver Anexo H) con la ecuación 3.6, los datos de los resultados se presentan en la tabla 13 y tabla 14 respectivamente.

$$EV = P - AV$$

**Ecuación 3.5**

Donde:

EV = valor de ester, mg KOH/g

P = Índice de saponificación, mg KOH/g

AV = Índice de acidez, mg KOH/g

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

**Ecuación 3. 6**

Donde:

PM = peso molecular, g/mol

P = Índice de saponificación, mg KOH/g

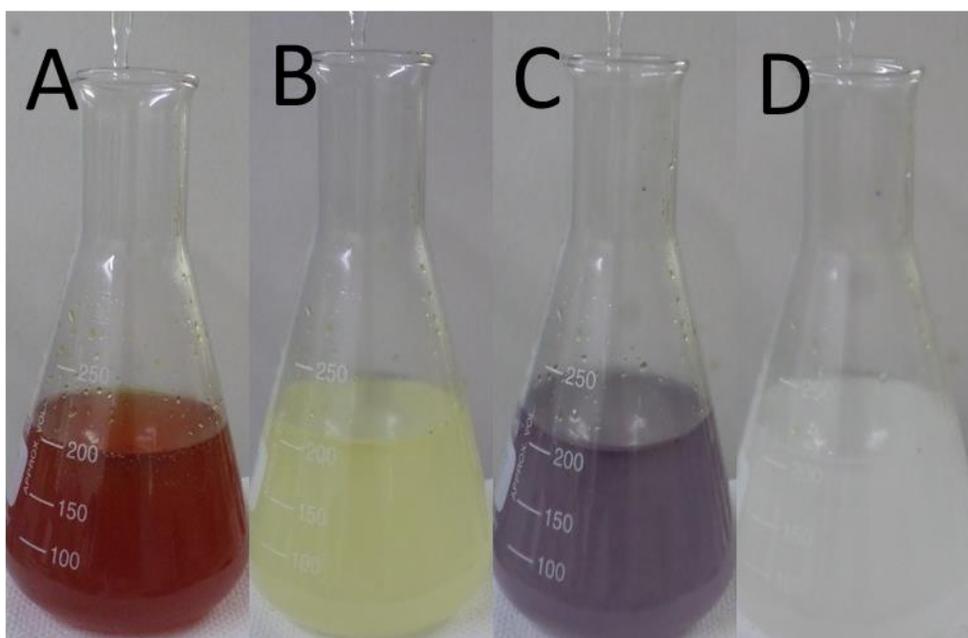


### 3.2.1.4 Índice de yodo

Este ensayo determina el valor de yodo de grasas y aceites que no contienen dobles enlaces conjugados. El índice de yodo es una medida de la insaturación de grasas y aceites y se expresa en términos del número de centigramos de yodo absorbido por gramo de muestra. El índice de yodo de los aceites de palma fue determinado a través de la norma TP-TM-005C Lubrizol (Ver Anexo I); el tamaño de la muestra de aceite se seleccionó de acuerdo a la tabla, enunciada en la norma, para garantizar la cantidad de reactivos que interactúan con la muestra, la selección se realiza por una estimación del índice de yodo, otorgada de la literatura.

Para realizar el ensayo, la muestra de aceite se pesó y adicionó a un erlenmeyer de 500ml, luego se adicionó cloroformo para disolver completamente la muestra y se pipeteó la cantidad de solución de Wijs suficiente para estar en exceso; se llevó a la oscuridad por un lapso de 30 – 60 min a temperatura ambiente. Luego de retirarlo de la oscuridad, se adicionaron 100ml de agua destilada y la cantidad de yoduro de potasio según la tabla 8, se tituló con tiosulfato de sodio 0,1 N hasta que el color amarillo casi desapareció, luego se adicionaron entre 1 y 2 ml de solución indicadora de almidón y se continuó titulando hasta que el color azul desapareció por completo. Se llevó a cabo el cálculo del índice de yodo (Ver Anexo J) aplicando la ecuación 3.7, los datos de los resultados se pueden observar en la tabla 15.

**Ilustración 4.** Evolución del color durante la titulación.



Fuente: Autor

$$IV = \frac{(B - V) \times N \times 12,69}{Wt}$$

**Ecuación 3.7**

Donde:

IV = Valor de yodo, g /100g

B = volumen de tiosulfato de sodio necesarios para titular el blanco, ml

V = volumen de tiosulfato de sodio necesario para titular la muestra, ml

N = normalidad del tiosulfato de sodio, N

Wt = peso de la muestra, g

### 3.2.2 Formulación resinas alquídicas

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

- Aceite de palma tratado.
- Polioles, en este caso se tienen en cuenta tres polioles con el fin de realizar la comparación de las propiedades finales de las resinas obtenidas con cada uno, Glicerol, Etilenglicol y Propilenglicol.
- 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 algunos estudios como; producción de resinas alquídicas basadas en aceite de palma [23] y optimización para el proceso de poliesterificación de aceite de palma [24]; donde se encontró que la relación másica de ácido polibásico respecto a monoglicéridos de aceite obtenidos por alcoholisis para una buena reacción de polimerización es de 0,38; Se estableció una base de cálculo para hallar el porcentaje de reactivos en cada etapa del proceso.

Se mantuvo una cantidad de aceite por encima de 50%, para obtener una resina alquídica media, los datos de la formulación se muestran en la tabla 7. Para cada tipo de resina la adición de un nuevo componente hizo que los porcentajes cambiaran; pero sin alterar el rango. Los datos se muestran en porcentaje peso de cada compuesto, además el tipo de aceite, acidez baja (A), acidez media (B) y acidez alta (C), determinó la cantidad de resinas a obtener.

Con cada tipo de aceite, en este caso en función de la acidez estando crudo, se sintetizaron 3 resinas, la alcoholisis se realizó de la misma manera para todas, la



variación se dio a nivel de la poliesterificación con la adición de un polialcohol para modificar la estructura del monómero obtenido y por ende las características finales.

La cantidad de catalizador para la alcoholisis (NaOH), según literatura, la más adecuada es 0,3% peso de las materias primas cargadas al reactor [23], para una adecuada reacción. El solvente seleccionado para la extracción de agua en la etapa de poliesterificación, en este caso xileno, se cargó al reactor en un 5% peso de la materia prima cargada y se recirculo al reactor luego de la condensación y separación del agua. El proceso fue manual y en intervalos de tiempo no mayores a 10 min.

**Tabla 7.** Formulación para las distintas resinas.

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

Fuente: Autor

### 3.2.3 Reactor para síntesis de las resinas

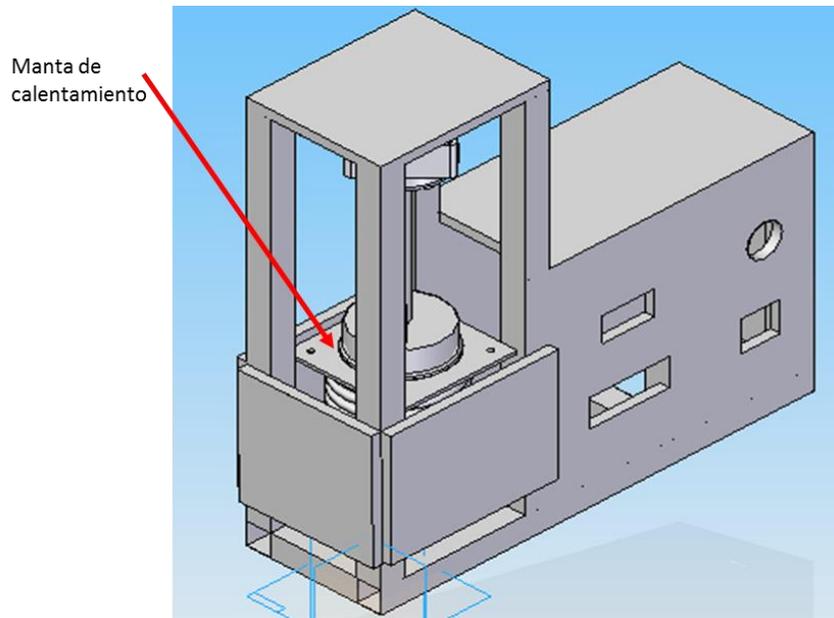
La síntesis se realiza en un reactor de vidrio tipo Batch con capacidad de 120 ml, equipado con un agitador de paletas de teflón, accionado por un motor de velocidad variable, el cual permite mantener los reactivos en constante agitación durante el tiempo de operación; calentado mediante un baño de aceite térmico, 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 permite el encendido de las resistencias eléctricas.

Durante la etapa de alcoholisis el reactor está equipado con un serpentín de reflujo de vidrio, trabajando a reflujo total, que utiliza agua como líquido refrigerante. En la



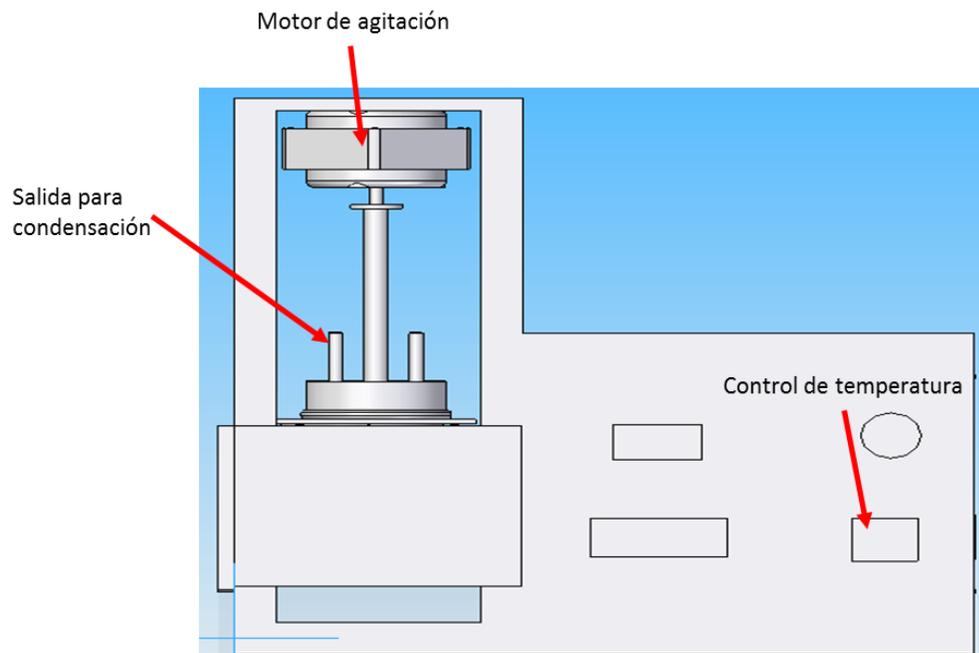
etapa de poliesterificación se acopla al reactor, un refrigerante recto, para condensar el agua y recircular el xileno al reactor.

**Ilustración 5.** Reactor de pruebas, vista isométrica.



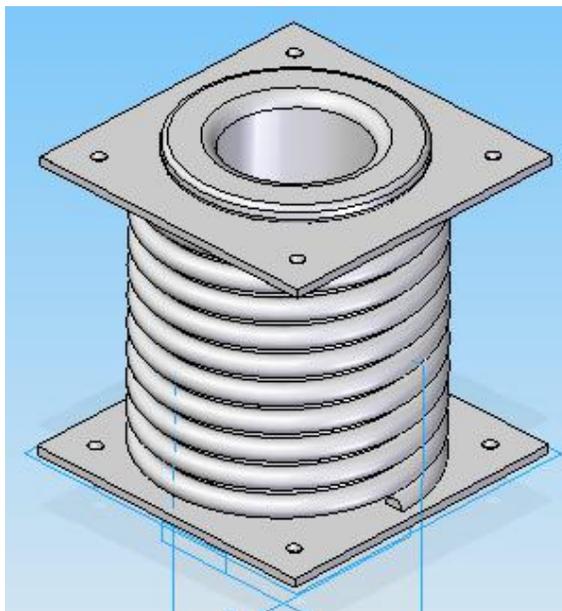
Fuente: Autor

**Ilustración 6.** Reactor de pruebas, vista frontal.



Fuente: Autor

**Ilustración 7.** Manta de calentamiento para el reactor.



**Fuente:** Autor

**Ilustración 8.** Reactor de pruebas en vidrio borosilicato, con agitador.



**Fuente:** Autor

### 3.2.4 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 [24].

#### 3.2.4.1 Neutralización de aceite de palma crudo.

El aceite de palma se calentó a 60°C, se adicionó la cantidad suficiente de (NaOH, 2N) para neutralizar el ácido graso libre, con agitación constante; la reacción en este proceso involucra la siguiente ecuación:



El progreso de neutralización se controló mediante indicador de fenolftaleína, al finalizar la reacción la mezcla con indicador se vuelca a rosado, es decir se completó la neutralización; después, se añadió una solución de cloruro de sodio a la mezcla para asegurar una adecuada salazón y granulación del jabón producido para facilitar la separación. Posteriormente, la mezcla se dejó reposar durante tres horas, luego de este lapso de tiempo, la mezcla se separa en dos capas distintas. La capa inferior que contiene los ricos en jabón se drenó, mientras que la capa superior que contiene el aceite neutralizado, se lavó con agua caliente para eliminar cualquier resto de jabón. El lavado se llevó a cabo hasta que el color del indicador de fenolftaleína no cambia de color rosa.

#### 3.2.4.2 Deshidratación del aceite neutralizado

El aceite neutralizado se llevó a 90°C bajo presión de vacío y agitación constante. La humedad del aceite se evapora y el aceite por se seca. La carga de aceite se deshidrata al vacío para evitar un deterioro debido al oxígeno. El aceite deshidratado se pesa para calcular la pérdida de aceite.

### 3.2.5 Condiciones de operación.

Se prepararon nueve resinas alquídicas en función de los polioles (glicerol, etilenglicol y propilenglicol), tres tipos de aceite deshidratado y anhídrido ftálico; usando NaOH como catalizador y xileno como solvente. 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 alcoholísis del aceite deshidratado y la esterificación de los monoglicéridos.

### 3.2.5.1 Alcoholísis de aceite deshidratado

En esta etapa, los monoglicéridos fueron sintetizados por reacción del aceite con el glicerol. La alcoholísis de aceite se inició cargando al aceite al reactor y calentando a 140°C, a esta temperatura, se introdujo el glicerol y el catalizador (NaOH, 0,3% peso) [23], se elevó la temperatura a  $235 \pm 5^\circ\text{C}$ , 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 en volumen respectivamente, ensayo netamente visual, muestreando cada 30 minutos. Después de finalizada la alcoholísis, la mezcla se enfrió a 140°C antes de comenzar la poliesterificación.

### 3.2.5.2 Poliesterificación de monoglicéridos

En esta etapa, manteniendo la temperatura en 140°C, se cargó el anhídrido ftálico y una cantidad menor de 7% de polioli a la mezcla de monoglicérido (según el caso). La temperatura de la mezcla se aumentó lentamente hasta alcanzar los  $235 \pm 5^\circ\text{C}$  [25], manteniendo agitación constante de 400 rpm. El progreso de la reacción se monitoreó mediante la determinación periódica del valor ácido de la mezcla reaccionante. En este estado el agua es liberada, la eliminación del agua de la mezcla, se facilitó por un método de extracción con disolvente (xileno), el vapor mixto generado se condensó y recogió. El xileno no se mezcla con el agua, entonces en fase líquida, la mezcla demarca dos capas, se descartó el agua y el xileno fue recirculado al reactor, la recirculación se llevó a cabo manualmente, por medio de pipetas de 1 ml, en lapsos de tiempo no mayores a 10 min. El xileno fue elegido para este proceso, ya que tiene el punto de ebullición adecuado y no es soluble en agua [24].

La determinación del valor ácido de la mezcla, se llevó a cabo siguiendo la norma ASTM D1639-90 (Ver Anexo K), tomando muestras de alrededor de 1 gr de mezcla, la cual se diluyó en una mezcla solvente 1:1 de alcohol isopropílico y tolueno, posteriormente se tituló con hidróxido de potasio 0,1N en solución alcohólica con metanol, utilizando fenolftaleína como indicador, las muestras se titulan hasta que el color rosa pálido persista por más de 30 segundos. Cuando el valor de ácido se redujo a un valor por debajo de 8 mg KOH/g, se detuvo la reacción, haciendo descender la temperatura rápidamente, sin detener la agitación. El valor ácido se determinó periódicamente en intervalos de 30 min, con el fin de observar la



extensión de la reacción (P) y el grado de polimerización ( $X_n$ ), mediante el uso de las ecuaciones 3.9 y 3.10 [20, 49].

$$P = \frac{AN_0 - AN_t}{AN_0} \quad \text{Ecuación 3.9}$$

$$X_n = (1 - P)^{-1} \quad \text{Ecuación 3.10}$$

Donde:

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

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

### 3.2.6 Caracterización de las resinas obtenidas

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

Además se llevaron a cabo análisis por técnicas instrumentales como Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR) y Análisis Termogravimétrico (TGA) para obtener espectros que permitan determinar la estructura química del compuesto, la estabilidad térmica y hacer comparaciones que demuestren que tipo de producto se obtiene. A continuación se relaciona detalladamente el proceso llevado a cabo en cada uno de los ensayos de caracterización.

#### 3.2.6.1 Viscosidad

Es la oposición de un fluido a las deformaciones tangenciales, debido a las fuerzas de cohesión moleculares. Todos los fluidos conocidos presentan algo de viscosidad; esta solo se manifiesta en líquidos en movimiento, se ha definido la viscosidad como la relación existente entre el esfuerzo cortante y el gradiente de velocidad. Esta viscosidad recibe el nombre de viscosidad absoluta o viscosidad dinámica ( $\mu$ ). Se conoce también otra viscosidad, denominada viscosidad cinemática, y se representa por  $\nu$ . Para calcular la viscosidad cinemática basta con dividir la viscosidad dinámica por la densidad del fluido, ecuación 3.11.



$$v = \frac{\mu}{\rho}$$

**Ecuación 3.11**

La determinación de la viscosidad cinemática en segundos burbuja, se realizó a través de la norma ASTM D1545-13 (Ver Anexo L), los segundos burbuja son aproximadamente iguales a Stokes para la mayoría de los líquidos.

El método de ensayo es aplicable a los líquidos transparentes que estén libres de partículas cristalinas o en gel; se realizó a través de la determinación del tiempo que tarda una burbuja de aire en traspasar una columna de resina de 10 cm de largo y 1 cm de diámetro. La estabilidad térmica se llevó a cabo en un baño termóstato adecuado a 25°C por 20 minutos. Los datos de viscosidad Gardner y cinemática se extraen según el tiempo, de la norma y la viscosidad dinámica se calcula (Ver Anexo M) con el despeje de la ecuación 3.11; los resultados se encuentran registrados en la tabla 18.

### 3.2.6.2 Densidad

La determinación de la densidad de las resinas se llevó a cabo a través de ensayos de picnometría, evaluando la relación entre la masa y el volumen de la sustancia encapsulada en el picnómetro, que puede ser medida fácilmente a través del uso una balanza analítica, conociendo el aforo del picnómetro. Para realizar un buen ensayo se tuvo en cuenta la norma ASTM D1475-13 (Ver Anexo N).

Se tomaron 3 picnómetros de 10ml para la determinación de la densidad de las resinas de cada tipo, es decir la sintetizadas con el mismo aceite (R1, R2, R3) previamente pesados y se llenaron hasta aforo con cada uno de los aceites de trabajo, utilizando baño térmico a 25°C se mantuvieron durante 20 min hasta alcanzar estabilidad térmica, se secaron bien los restos de agua y se pesaron para obtener el peso final del sistema. Los datos obtenidos se muestran en la tabla 19, la densidad de los aceites se calculó (Ver Anexo O) con la ecuación 3.12 y los datos de los pesos.

$$\rho = \frac{(mf - mi)}{V}$$

**Ecuación 3.12**

Donde:



$\rho$  = Densidad, g/cm<sup>3</sup>

mf = Masa final del sistema ( picnómetro + resina), g

mi = Masa inicial del picnómetro vacío, g

V = Volumen de aforo del picnómetro, cm<sup>3</sup>

### 3.2.6.3 Valor ácido

Este ensayo se utiliza para determinar la acidez libre presente en la porción no volátil de las resinas por la reacción con una solución alcalina estándar. Se realizó a través de la aplicación de la norma ASTM D1639-90 (Ver Anexo K), tomando una muestra de 1g de resina y disolviendo en una mezcla disolvente 1:1 de isopropanol-tolueno y se tituló con hidróxido de potasio 0,1 N en solución alcohólica con metanol utilizando fenolftaleína como indicador.

Se utiliza la ecuación 3.13, para calcular el valor ácido (Ver Anexo P) de las resinas alquídicas, los valores de los resultados se registran en la tabla 20.

$$A = \frac{V \times K}{S \times N} \quad \text{Ecuación 3. 13}$$

Donde:

A = valor ácido, mg KOH/g

V = volumen de solución de KOH requerida para titular la muestra, ml

K = peso de KOH por mililitro de solución de KOH, mg

S = peso de muestra, g

N = contenido de no volátiles, expresado como fracción decimal

### 3.2.6.4 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, (Ver Anexo Q).

Para realizar el ensayo, se tomó una muestra de  $1,2 \pm 0,1$  g y se llevó a un crisol con fondo plano previamente pesado; por inclinación suave, se extendió la muestra sobre el fondo del crisol y fue sometida al calor durante 3 horas en un horno mantenido a  $105 \pm 2^\circ\text{C}$ . En este proceso fue necesario poner un trozo de alambre grueso para romper las capas de piel formadas durante el periodo de calentamiento. Al final se enfrió en un desecador y se pesó el sistema. Los cálculos (Ver Anexo R) de materia no volátil se realizaron a través de la ecuación 3.14 y se pueden observar los resultados en la tabla 21.

$$NV = \frac{(C - A)}{S} \times 100 \quad \text{Ecuación 3.14}$$

Donde:

NV = materia no volátil, %

A = peso del crisol, g

S = peso de la muestra, g

C = peso del sistema después del calentamiento, g

### 3.2.6.5 Análisis termogravimétrico (TGA)

El TGA mide el peso de una muestra sometida a calentamiento progresivo según una rampa de temperatura programada, respecto al tiempo o temperatura; bajo una atmósfera inerte específica. 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.

La programación de la Temperatura puede ser de tres formas; a T constante (isoterma), en calentamiento a velocidad constante (más habitual) y enfriamiento o cualquier combinación entre ellos. Lo normal en un análisis TGA, es que exista pérdida de peso a través del tiempo de retención en el equipo, pero también es posible que haya una ganancia de peso. La atmósfera puede ser estática o dinámica con un caudal determinado (también se emplean condiciones de presión reducida)



y los gases más habituales son N<sub>2</sub>, aire, Ar, o CO<sub>2</sub>, pero también pueden ser usados H<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, o SO<sub>2</sub>.

La capacidad calorífica y la Entalpía son propiedades termodinámicas que miden el cambio energético de un material cuando se calienta o enfría y la conductividad térmica es una propiedad de los materiales poliméricos, que mide la habilidad de transportar el calor por el mecanismo de conducción; estas propiedades, pueden ser determinadas en función de la temperatura. De igual manera resulta importante conocer algunas transiciones térmicas importantes, tales como, la temperatura de transición vítrea, la temperatura de fusión de cristales y la temperatura de cristalización. La medición de las temperaturas de transición adicionalmente es útil para la caracterización de copolímeros, para la evaluación del efecto de plastificantes y compatibilidad de mezclas poliméricas.

La técnica utilizada para la medición de la capacidad calorífica y la Entalpía, es la calorimetría diferencial de barrido (DSC); la cual, es una técnica de análisis térmico, utilizada para determinar la cantidad de calor absorbido o generado por una sustancia que sufre un cambio físico o químico, el cual altera la energía interna de la sustancia. Esta técnica es útil también para medir efectos endotérmicos y exotérmicos que son debidos a un aumento o disminución en la entalpía del espécimen de prueba e incluso, para medir la estabilidad térmica y la estabilidad a la oxidación de una sustancia.

El análisis Termogravimétrico y calorimetría diferencia de barrido, para este trabajo, se llevó a cabo en atmosfera inerte de Nitrógeno (Flujo 100 mL/min), dentro de un rango de temperaturas de 30-600°C y con una rampa de calentamiento de 10°C/min.

### **3.2.6.6 Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR)**

La espectroscopia IR es el método por el cual se estudia la absorción o emisión de energía radiante originada por la interacción entre la radiación electromagnética y el material en estudio. La IR se basa en que las moléculas tienen la posibilidad de rotar y vibrar a distintas frecuencias (modos normales vibracionales).

Los componentes de los enlaces químicos tienen movimientos vibracionales con frecuencias naturales dentro del rango de frecuencias del infrarrojo (Ver Tabla 8).

Existen modos vibracionales que inducen oscilaciones que pueden entrar en resonancia con un haz de IR. Esto produce un intercambio de energía entre el haz y las moléculas constituyentes. Existe un comportamiento característico para un enlace con un tipo atómico, un entorno químico y una concentración de enlaces determinadas.



**Tabla 8.** Longitud de onda para distintos rangos de infrarrojo.

Infrarrojo	cm <sup>-1</sup>
Lejano	10 a 650
Medio (IR)	650 a 4000
Próximo	4000 a 12500

**Fuente:** [www.quimicaorganica.com](http://www.quimicaorganica.com)

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. Se sostiene entonces que el conjunto constituye la huella dactilar del compuesto, lo cual es en realidad, la finalidad de realizar este ensayo.



## 4 RESULTADOS Y ANÁLISIS

### 4.1 CARACTERIZACIÓN DEL ACEITE CRUDO Y TRATADO

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

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

#### 4.1.1 Índice de acidez

**Tabla 9.** Índice de acidez para el aceite de palma crudo y tratado a 20°C.

Muestra aceite	Índice de acidez (mg KOH/g)	
	Crudo	Tratado
A1	10,4084	0,4724
A2	10,2299	0,4687
B1	13,4145	0,5697
B2	13,5759	0,5665
C1	17,2099	0,6576
C2	17,5422	0,6593

Fuente: Autor

La acidez del aceite de palma objeto de este estudio es elevada, con respecto al aceite comercial. Esta mayor acidez hace que el aceite pierda valor en el mercado comercial y por lo tanto una materia prima para el estudio de bajo valor comercial. Se trabajaron tres muestras de aceite con diferente acidez (10, 13 y 17 mgKOH/g), revisando la variación antes y después de la neutralización. Para cada uno de los tres aceites se determinó la formulación, buscando determinar el efecto del contenido de ácidos grasos libres en la resina final.



**Tabla 10.** Acidez según ácido palmítico en el aceite crudo y tratado a 20°C.

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

Fuente: Autor

Se midió la acidez en términos de ácido palmítico, con el fin de conocer que tan alejados se encontraba del valor comercial teniendo en cuenta que para efectos de mercado la empresa COOPAR refiere el valor de acidez en porcentaje de ácido palmítico.

#### 4.1.2 Densidad.

**Tabla 11.** Densidad del aceite de palma crudo y tratado a 25°C.

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

Fuente: Autor

La densidad del aceite; en estado crudo es para los tres casos, cerca de 0,94 g/cm<sup>3</sup>, el tratamiento aumenta el valor a  $\pm 1$  g/cm<sup>3</sup> lo cual indica, que se eliminó materia



volátil y se llevó a cabo una concentración de triglicéridos de ácidos grasos más pesados.

#### 4.1.3 Índice de saponificación

**Tabla 12.** Índice de saponificación para el aceite de palma crudo y tratado a 20°C.

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

Fuente: Autor

**Tabla 13.** Valor de enlaces éster para el aceite de palma crudo y tratado a 20°C.

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

Fuente: Autor

El índice de saponificación y el valor de éster, miden el valor de enlaces éster presentes en el aceite, es decir, mide las sustancias grasas que permanecen



combinadas como glicéridos y otros ésteres. Como tal el índice de saponificación permite conocer el peso molecular promedio del aceite, el cual oscila en un rango entre 765 y 785 g/mol crudo y luego de la aplicación del tratamiento aumenta en un rango entre 772 y 798 g/mol, debido a la extracción de materia saponificable durante la neutralización. Se observa que el aceite de menor acidez posee el peso molecular más alto, esto se debe a la concentración de triglicéridos de mayor peso molecular, en ese caso mayor, lo cual se ve reflejado en el menor índice de saponificación, o enlaces éster poliinsaturados.

**Tabla 14.** Peso molecular para el aceite de palma crudo y tratado.

Muestra aceite	Peso molecular (g/mol)	
	Crudo	Tratado
A1	785,3415	798,1002
A2	783,1805	798,3918
B1	772,3639	775,7247
B2	774,7357	775,7959
C1	763,5034	772,2308
C2	763,0994	772,4763

Fuente: Autor

#### 4.1.4 Índice de yodo

El índice de yodo, permite conocer la cantidad de insaturaciones (enlaces dobles) presentes en el aceite. El aceite de palma, está compuesto principalmente por ácido palmítico ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$ ) en un 40%, ácido oleico ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ ) en un 45% y además de ácido linoleico ( $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$ ) en cerca del 10%, es decir, ácido saturado, mono insaturado y di insaturado respectivamente.

Los ácidos grasos poli insaturados están presentes en menor cantidad, y es por ello que el índice de yodo es tan bajo; a través del tratamiento, el valor aumenta por efecto de la concentración de triglicéridos más pesados, pero no significativamente, reportando índices de yodo en un rango entre 66 y 70 g/100g, lo que traduce que el aceite de palma y la resina alquídica que se pretende obtener serán de naturaleza



no secante y por consiguiente necesitara de un catalizador para llevar a cabo el proceso de curado y cristalización.

**Tabla 15.** Índice de yodo para el aceite de palma crudo y tratado a 20°C.

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

Fuente: Autor

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

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. Se llevó a cabo bajo vacío, para garantizar la mínima oxidación del aceite por efecto del oxígeno presente en el aire.

Como se pudo observar, el proceso de tratamiento tuvo un efecto positivo sobre el aceite, al eliminar la presencia de ácidos grasos fácilmente saponificables se garantiza que no se van a formar jabones dentro del reactor, ya que la primera parte de la reacción se lleva a cabo en presencia de NaOH como catalizador, además la eliminación de humedad proporciona seguridad durante la reacción, teniendo en cuenta que al aumentar la temperatura, la presencia de humedad en el reactor provoca una reacción violenta con el aceite.



## 4.2 CONDICIONES DE OPERACIÓN

Las condiciones de operación se mantuvieron a través de los controladores de velocidad y temperatura equipados en el reactor, según las obtenidas por Uzoh, 2013 [24], la única diferencia, respecto al artículo, es la velocidad de agitación que se mantuvo a 420 rpm durante todas las etapas del proceso; esta velocidad se fijó teniendo en cuenta que al trabajar con un agitador mecánico de paletas, si se empelan altas velocidades se presenta un vórtice más grande, que puede generar puntos fríos en el interior del reactor.

### 4.2.1 Alcohólisis

Durante la alcohólisis de los triglicéridos, para obtener monoglicéridos de ácidos grasos, por reacción con glicerol, se manejaron las siguientes condiciones:

**Tabla 16.** Condiciones de operación para la reacción de 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	Constante 420 rpm
Presión	Atmosférica 0,765 atm
Reflujo	Total

Fuente: autor

### 4.2.2 Poliesterificación

La obtención del polímero propiamente dicho, se dio a través de la reacción de los monoglicéridos de ácidos grasos con anhídrido ftálico y un poliol según el caso, manejando las siguientes condiciones:



**Tabla 17.** Condiciones de operación para la reacción de poliesterificación.

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

**Fuente:** autor

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



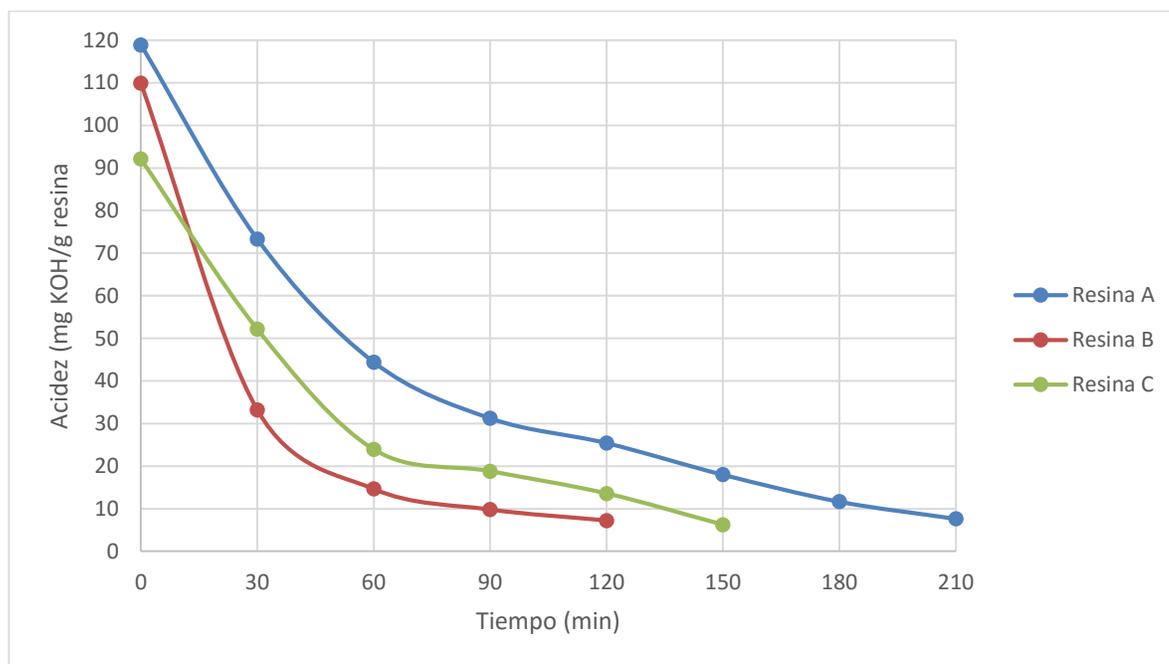
### 4.3 CARACTERIZACIÓN DE RESINAS OBTENIDAS

#### 4.3.1 Variación de acidez, grado de polimerización y extensión de reacción.

En el trabajo se evaluaron tres diferentes resinas, basados en el poliol utilizado en la etapa de poliesterificación de los monoglicéridos obtenidos en la alcoholisis del aceite con glicerol, es decir, solo anhídrido ftálico, anhídrido ftálico + etilenglicol y anhídrido ftálico + 1,2-propanodiol (reacción A, B y C, respectivamente).

Teniendo en cuenta este patrón se llevó a cabo el estudio de las variaciones en la acidez, extensión de la reacción y grado de polimerización, de manera única para cada poliol, tres en total, teniendo en cuenta que el glicerol está presente en cada reacción y es evaluado como un poliol como tal en la reacción A. A continuación se presentan las gráficas de cada uno de los aspectos a evaluar.

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

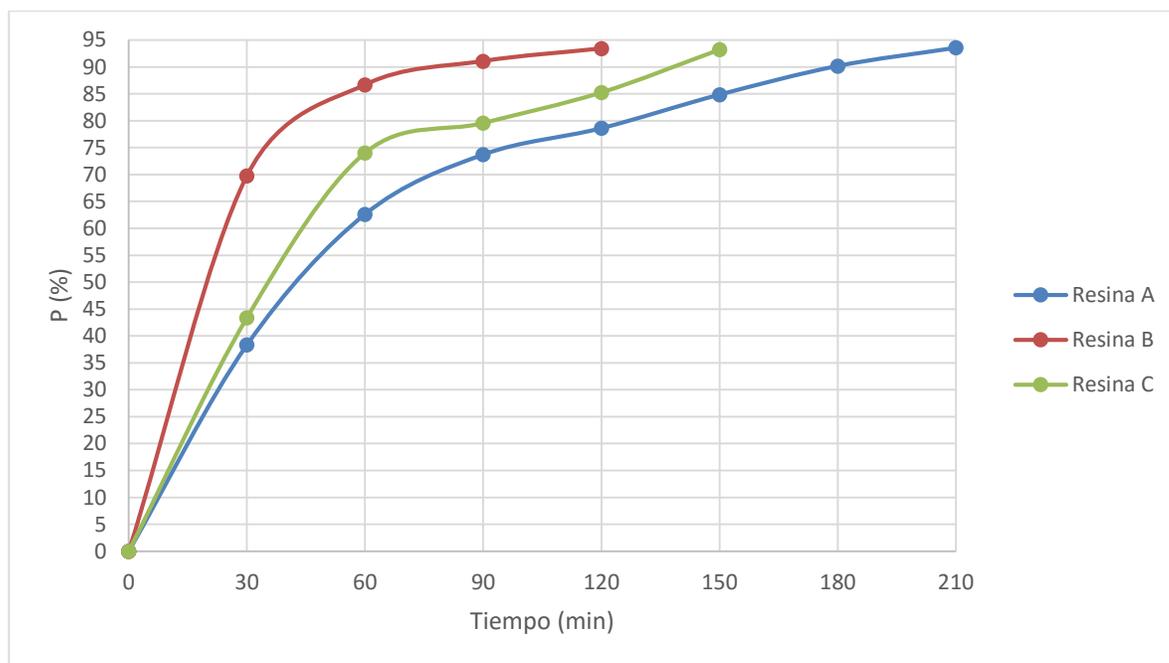


**Fuente:** Autor

Como se puede observar en la gráfica 1, la reacción de poliesterificación tiene un avance vertiginoso durante la primera hora y tiende a disminuir su velocidad con el transcurso del tiempo hasta llegar casi a estabilizarse en el último periodo de tiempo. El patrón observado puede ser explicado en términos de las reactividades de los

hidroxilos primarios y secundarios de monoglicérido con anhídrido ftálico. Por ejemplo, se ha sugerido que a una temperatura de aproximadamente 160 °C, los hidroxilos primarios reaccionan rápidamente con anhídrido ftálico, mientras que hidroxilos secundarios reaccionan a temperaturas superiores a 230 °C, lo tanto, la disminución inicial del valor ácido, puede ser debido al aumento en la tasa de esterificación que acompaña al rápido aumento de la temperatura a 230 °C [50, 51].

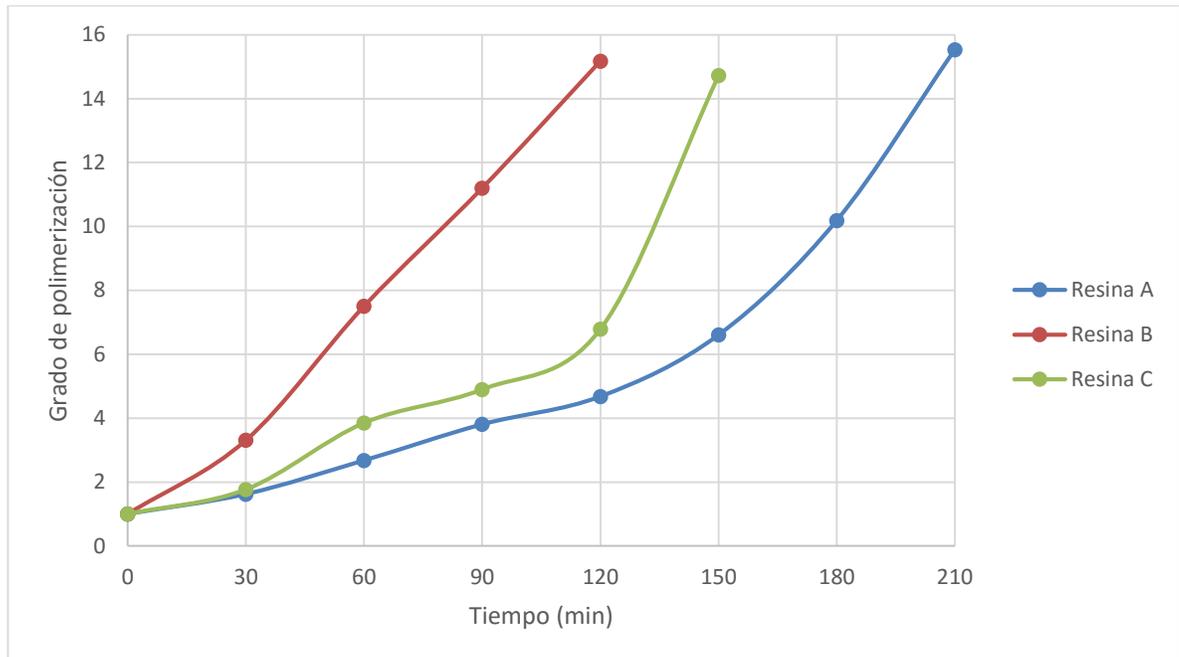
**Gráfica 2.** Variación de la conversión de la reacción respecto al tiempo.



**Fuente:** Autor

El proceso se detiene cuando la acidez llega por debajo de 8 mg KOH/g en todos los casos, rango en el cual se considera reacción completa; en este punto se pudo observar la extensión de la reacción (gráfica 2) en un rango de 93,2 a 94,5% en los tres casos; lógicamente estos datos son una aproximación al estado final de conversión, ya que al detener la reacción, existe un tiempo en el cual la temperatura desciende, razón por la cual, es erróneo decir que la reacción se detiene estrictamente al iniciar el descenso de la temperatura. Claro está, que la temperatura de reacción para la polimerización está por encima de los 200°C y por tanto la aproximación se puede tomar como válida.

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



**Fuente:** Autor

La variación en el grado de polimerización con el tiempo de reacción, se muestra en la gráfica 3. La primera región de estas parcelas muestra el período en que los hidroxilos primarios hacen reacción con grupos carboxilo del anhídrido ftálico, conduciendo a la formación de cadenas lineales. Inmediatamente, los grupos hidroxilo primarios están esterificados, por tal motivo hay una caída brusca de valor de ácido y la reacción se afloja hasta que se alcanza una temperatura cuando los grupos hidroxilo secundarios comienzan a reaccionar [50]. Por lo tanto, la creciente del grado de polimerización de las cadenas alquílicas da como resultado el aumento de la viscosidad del medio de reacción. La gráfica muestra las tres alquidas, durante la primera etapa son lineales hasta cierto límite por el cual se obtienen parcelas en línea recta y después de 120 minutos los gráficos se desvían de la linealidad, a excepción de la variación de la resina obtenida con etilenglicol.

La primera parte consistente a la linealidad, se considera que representa el tiempo de formación de moléculas lineales, debido a la existencia de un mayor contenido de glicerol como trazas, etilenglicol o 1,2-Propanodiol según el caso y anhídrido ftálico en la formulación de las muestras alquílicas en la parte inicial, mientras que la segunda parte (parte no lineal) representa período de formación de un complejo sistema de ramificaciones o reticulación en las cadenas alquílicas [20]. La presencia de grupos Hidroxilo en medio de la reacción de poliesterificación favorece

la formación de cadenas lineales de monómeros, se observa que la resina obtenida solo con las trazas de glicerol entran directamente a la segunda etapa, mientras que con etilenglicol, presenta una mayor linealidad y por tanto mejor estructura; esto debido a la reactividad de los grupos hidroxilos de la molécula de poliol en reacción. El caso del propilenglicol se presenta conflicto de reactividad, ya que posee grupos hidroxilos primarios y secundarios dentro de la molécula, viéndose reflejado en la variación de la gráfica.

Durante la reacción se puede observar que en los primeros minutos de la reacción de poliesterificación, el volumen de agua que se extrajo fue alta, y luego disminuyó en períodos de reacción más largos. Esto puede ser resultado de la reacción de esterificación inicial alta, que podría conducir al agotamiento en los grupos funcionales disponibles reaccionantes. La limitación en el contacto entre los grupos funcionales que reaccionan debido al aumento de la viscosidad (del medio de reacción) como la reacción progresó también podría ser responsable de esta variación.

A continuación se muestran las características fisicoquímicas de cada resina individual, en total nueve resinas sintetizadas; en decir, tres resinas por cada tipo de aceite, dependiendo de la acidez del mismo; evaluando el tipo de poliol en cada reacción distribuidas de la siguiente forma:

RA1: Aceite A + Glicerol

RA2: Aceite A + Glicerol + Etilenglicol

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

RB1: Aceite B + Glicerol

RB2: Aceite B + Glicerol + Etilenglicol

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

RC1: Aceite C + Glicerol

RC2: Aceite C + Glicerol + Etilenglicol

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

#### 4.3.2 Viscosidad

En la tabla 18 y la gráfica 4, se observa la diferencia entre las viscosidades obtenidas para cada resina, la viscosidad de las resinas obtenidas con trazas de glicerol y anhídrido ftálico es mucho mayor que las de las demás, debido a la



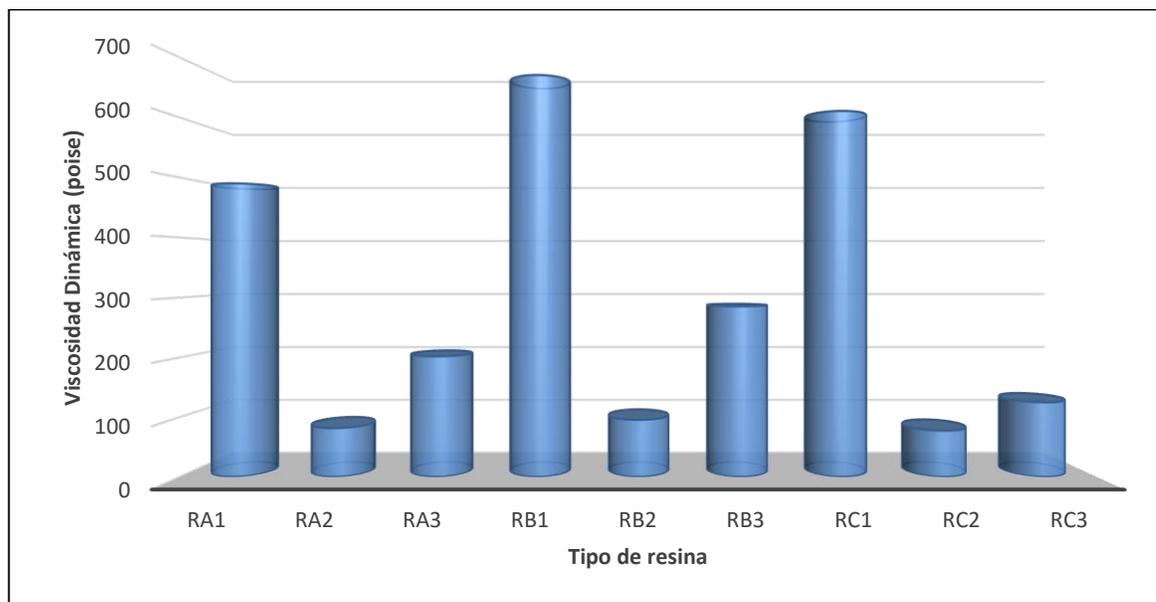
cantidad de aceite presente en las formulaciones, además de la formación de cadenas ramificadas durante la reacción, por falta de grupos hidroxilo para mejorar la estructura.

**Tabla 18.** Viscosidad de las resinas alquídicas a 25°C.

Muestra Resina	Viscosidad Dinámica (Poise)	Viscosidad Cinemática (Stokes)	Viscosidad Gardner
RA1	490,1992474	468,889606	Z7 - Z8
RA2	81,6223887	77,365090	Z4 - Z5
RA3	201,8344305	193,242404	Z6 - Z7
RB1	670,6504192	636,115565	Z7 - Z8
RB2	95,3827480	90,365564	Z4 - Z5
RB3	285,2809643	271,541517	Z6 - Z7
RC1	610,8169671	580,306603	Z7 - Z8
RC2	77,1905483	73,653842	Z4 - Z5
RC3	124,7752637	119,848589	Z6 - Z7

Fuente: Autor

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



Fuente: Autor



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

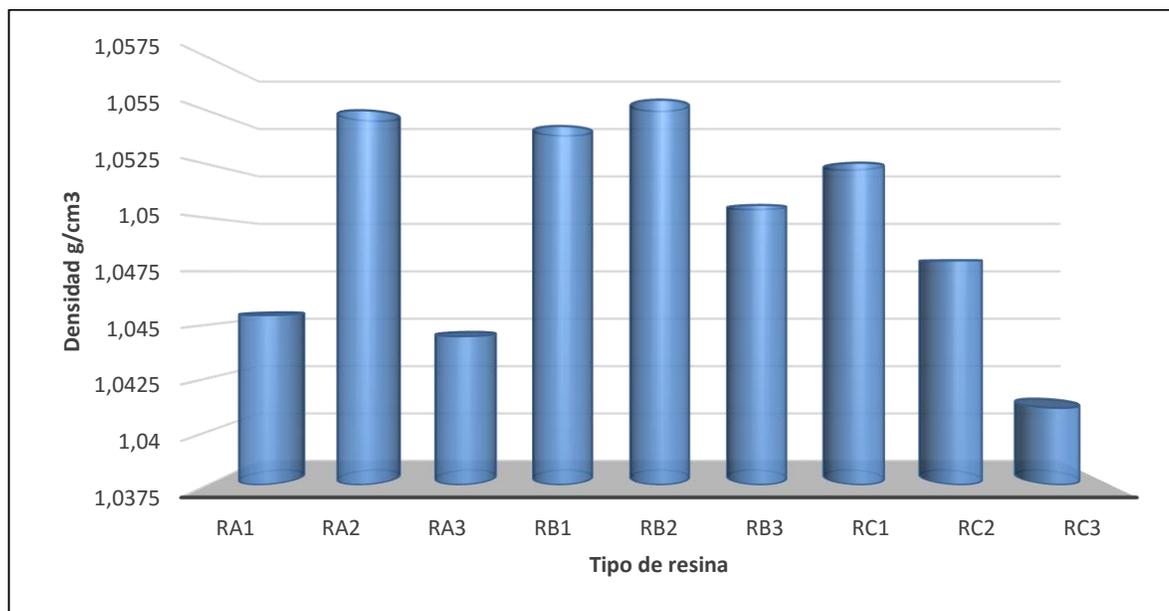
### 4.3.3 Densidad

**Tabla 19.** Densidad de las resinas alquídicas a 25°C.

Muestra Resina	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )		
	RA	RB	RC
1	1,04544703	1,05429022	1,05257628
2	1,05502867	1,05552097	1,04801794
3	1,04446243	1,05059796	1,04110749

Fuente: Autor

**Gráfica 5.** Densidad para cada tipo de resina.



Fuente: Autor

La densidad de las resinas se mantiene dentro de un rango bastante estrecho, cerca de 1,040 a 1,0575 g/cm<sup>3</sup> lo cual nos muestra que la cantidad de aceite formulado para la reacción no modifica de gran manera la densidad de la resina final. Como se puede observar en la gráfica 5, todas las resinas en este caso tiene buena

densidad, levemente superior a la del agua a 25 °C lo cual es bueno en términos de materiales.

Las pequeñas variaciones dependen de la cantidad de materia volátil, la densidad de la materia prima y los tiempos de residencia durante la reacción; es decir directamente ligados a la estructura final de las cadenas de polímero formadas.

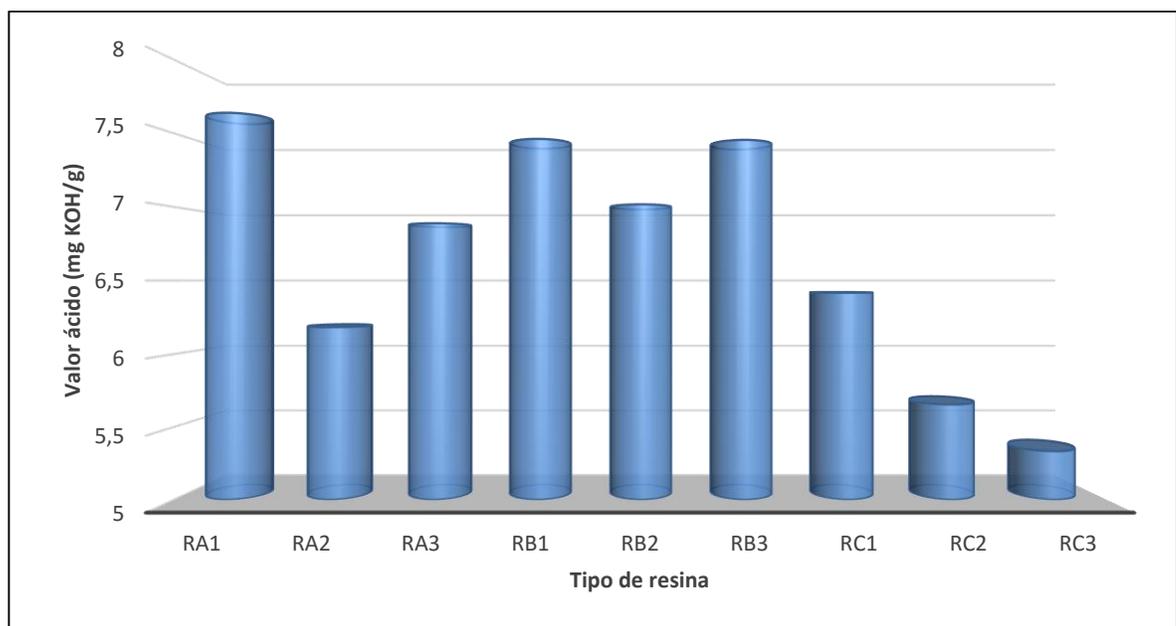
#### 4.3.4 Valor ácido

**Tabla 20.** Valor ácido para las resinas alquídicas a 20°C.

Muestra Resina	Valor ácido (mg KOH/g resina)		
	RA	RB	RC
1	7,63868786	7,46108370	6,41643180
2	6,18265582	7,01694988	4,32403457
3	6,88889370	7,45431681	5,33350979

Fuente: Autor

**Gráfica 6.** Valor ácido final para cada resina.



Fuente: Autor

La acidez final de las resinas obtenidas está directamente ligado al tiempo de residencia en el reactor, la observación periódica de la acidez permite conocer el momento justo para detener la reacción, pero como se mencionó anteriormente, el tiempo que gasta en disminuir la temperatura afecta el valor final leído.

La gráfica 6 muestra los valores finales obtenidos para cada resina, un valor por debajo de 8 mgKOH/g, muestra que la reacción está completa y el grado de polimerización es alto, aunque puede influir en la formación de residuos si se disminuye drásticamente la acidez, por efecto de combinaciones de macromoléculas.

Para el caso, las resinas RC2 Y RC3, tienen un valor ácido por debajo de 6, pero no tiene una gran influencia en las propiedades físicas.

#### 4.3.5 Contenido de no volátiles

**Tabla 21.** Contenido de no volátiles para las resinas alquídicas.

Muestra Resina	Contenido de no volátiles (%)		
	RA	RB	RC
1	98,4104046	98,12234	97,4329997
2	96,6315961	97,3690783	97,9488049
3	98,198649	97,7455321	98,445336

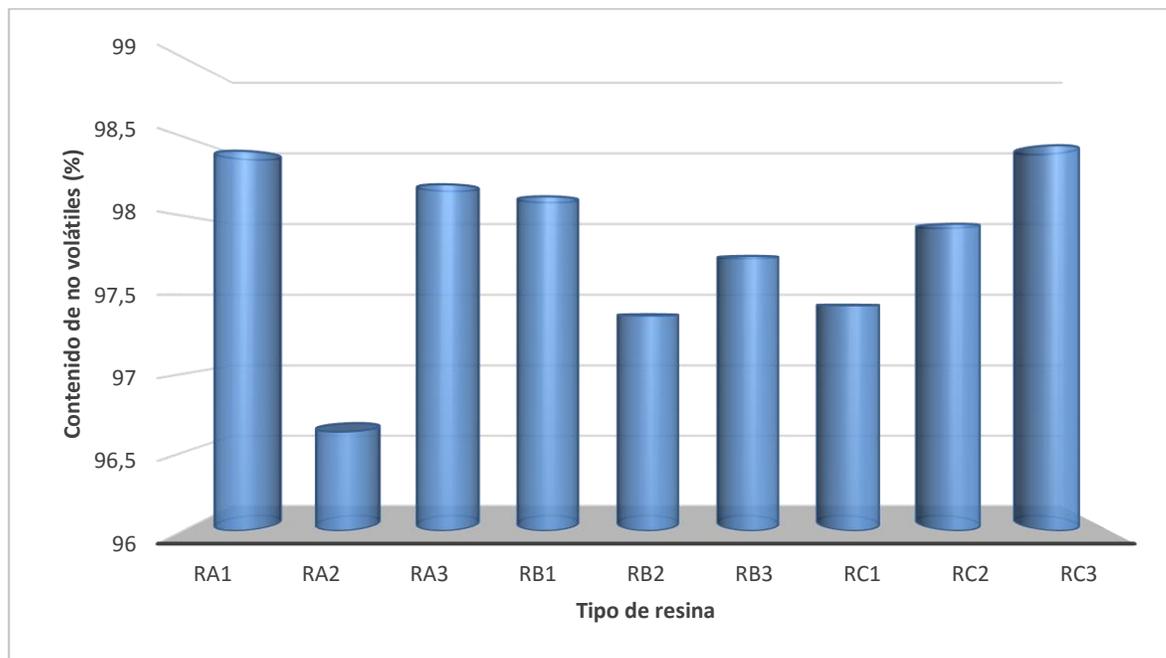
Fuente: Autor

La presencia de materia volátil dentro de los polímeros representa la pérdida de masa durante la exposición a aumentos súbitos de temperatura, lo que proporciona una desventaja en el uso como recubrimientos, ya que la capa tendera a perder espesor y por tanto flaquear. El contenido de materiales no volátiles es mayor para las resinas RA1, RA3, RB1 y RC3 en comparación con las resinas RA2, RB2 y RC1. El contenido de no volátiles tiende a aumentar cuando se aumenta la cantidad de aceite vegetal utilizado en la formulación [14]. El alto contenido de materiales no volátiles representa una gran ventaja debido a la reducción de las emisiones de los orgánicos volátiles, las cuales son reguladas en este tipo de aplicaciones. Por lo tanto las resinas obtenidas son de altos sólidos y se garantiza así, que siguen la tendencia medioambiental.



La gráfica 7, muestra el contenido de no volátiles para cada tipo de resinas, en este caso, la resina RA2 muestra una cantidad baja de no volátiles, aunque no es realmente preocupante, ya que no está por debajo del 96% considerando la afirmación anterior.

**Gráfica 7.** Contenido de no volátiles para cada resina.



Fuente: Autor

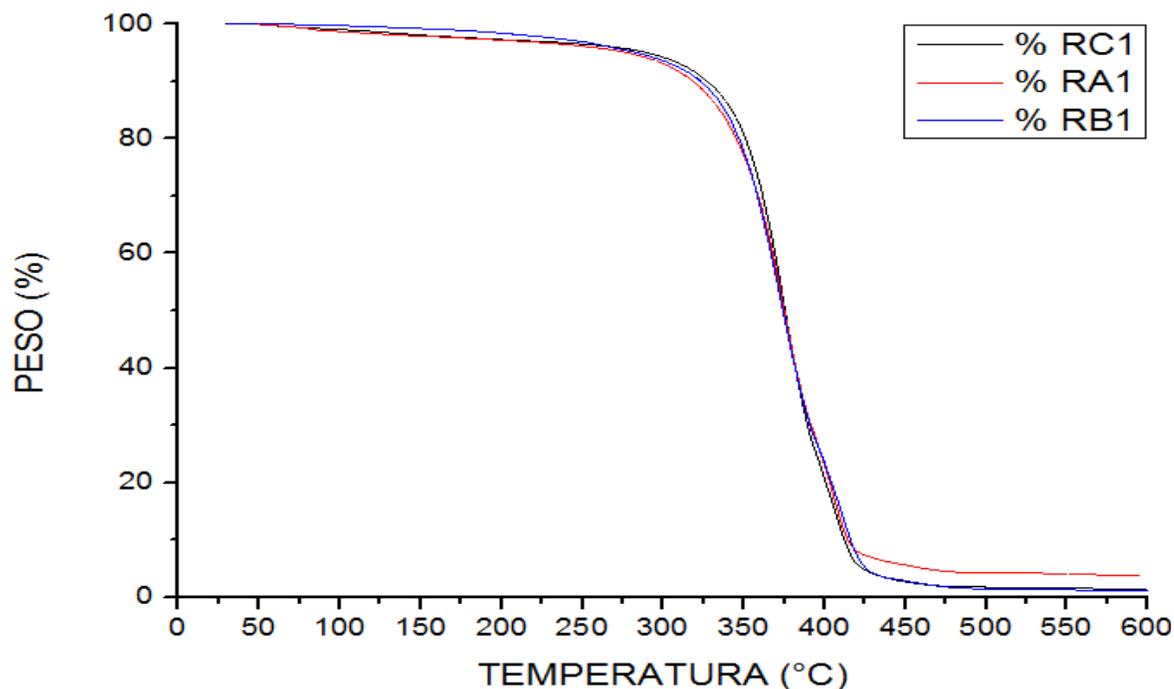
#### 4.3.6 Análisis Termogravimétrico (TG)

Se llevaron a cabo los análisis TG para cada una de las resinas y las comparaciones de estabilidad térmica se representan en forma tal que se observa la variación para cada tipo de aceite y cada tipo de poliol.

A continuación se presentan las gráficas de la variación de la estabilidad térmica; representados en dos grupos de tres, según la relación, aceite-poliol o poliol-aceites, de tal manera que es de fácil observación, las diferencias entre cada uno y la verificación de la mejor resina.

Las gráficas 8, 9 y 10, muestran la variación entre los diferentes tipos de aceite según las formulaciones por cada poliol, se observa que para cada poliol utilizado existe una relación muy estrecha, lo cual indica que la acidez del aceite utilizado no tiene gran impacto dentro de la reacción

**Gráfica 8.** Variación de TG por cada tipo de aceite y Glicerol.

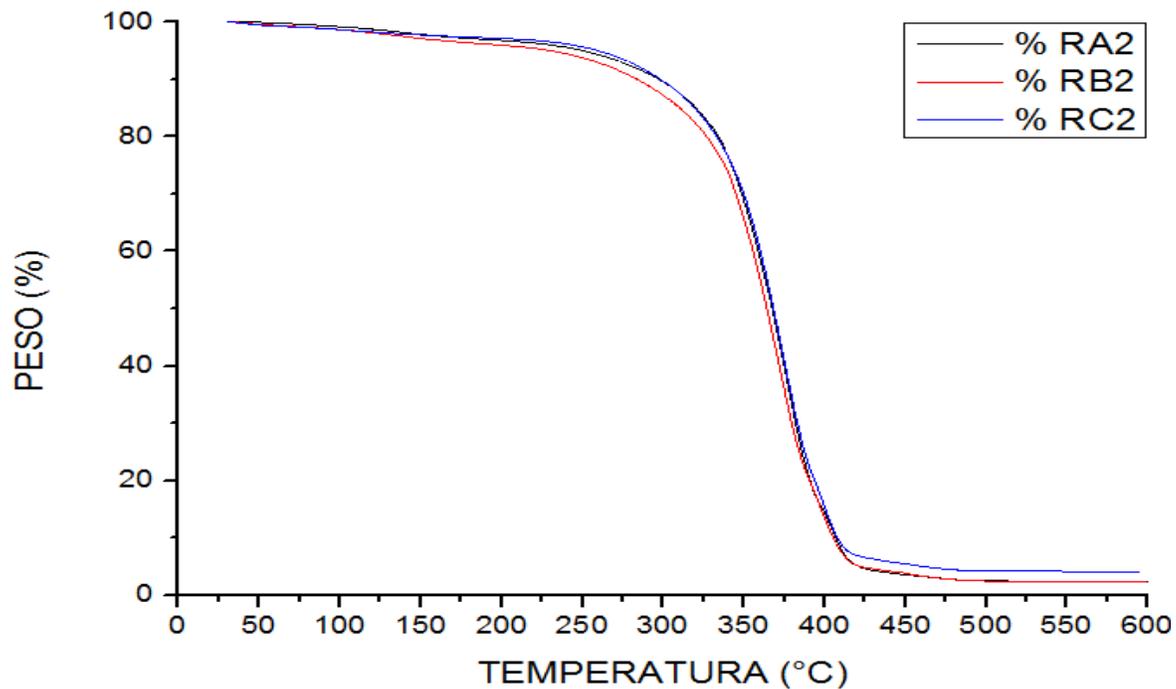


**Fuente:** Autor

En el caso de las resinas con glicerol (gráfica 4), se aprecia que la descomposición térmica de las tres resinas inicia a los 250°C. En el rango entre los 250 y 375°C, se pierde entre el 50 y 52% peso, lo cual indica el deterioro de los enlaces ésteres de cadenas ramificadas, la volatilización de ácidos grasos y glicerol unidos a la cadena principal; además de la destrucción de algunos enlaces saturados de los grupos carboxílicos presentes. Después de los 375°C y hasta los 415°C se lleva a cabo la destrucción de enlaces de la cadena principal, y luego el rompimiento del anillo bencénico del anhídrido ftálico y la formación de cenizas, lo cual se da hasta los 475°C donde se observa un porcentaje de cenizas cerca del 1,7% peso de la muestra inicial.

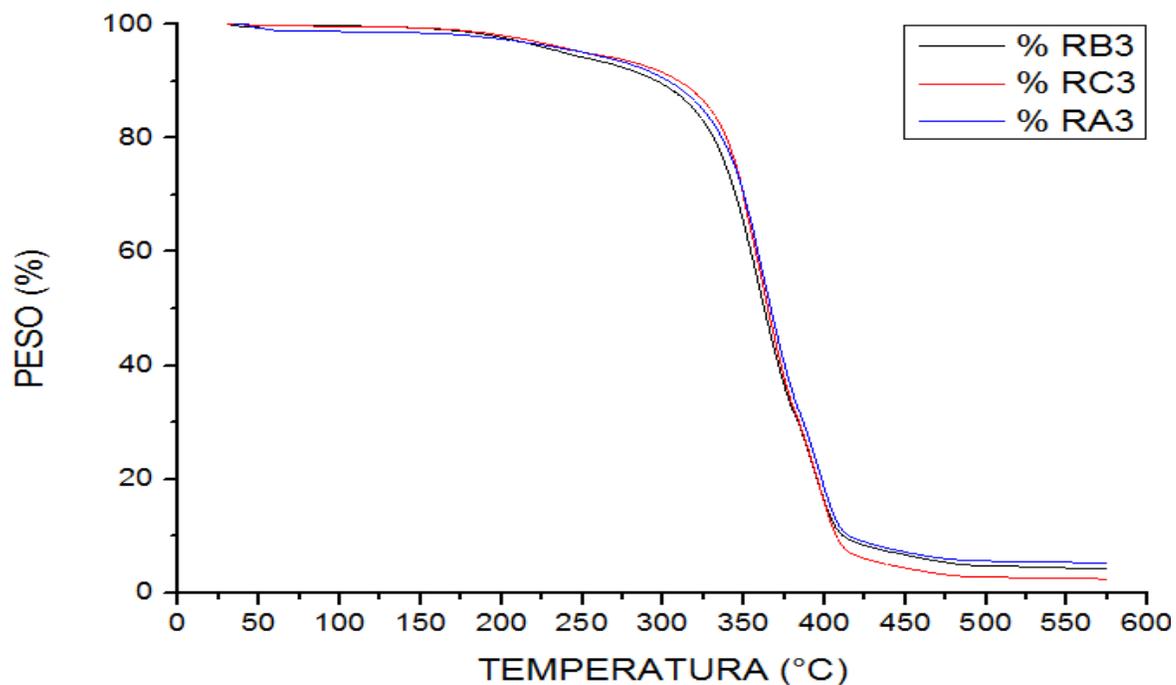
En el caso de las resinas con etilenglicol (gráfica 5), la descomposición empieza a los 118°C, con una pérdida progresiva de 2% peso hasta alcanzar los 250°C donde la degradación se vuelca con mayor rapidez, hasta alcanzar la pérdida del 50 a 52% peso a los 374°C, la segunda parte de la degradación se da hasta los 405°C y se convierte completamente en cenizas a los 480°C, con un porcentaje aproximadamente de 2,7% peso de la muestra inicial.

**Gráfica 9.** Variación de TG por cada tipo de aceite y etilenglicol.



Fuente: Autor

**Gráfica 10.** Variación de TG por cada tipo de aceite y 1,2-propanodiol.



Fuente: Autor

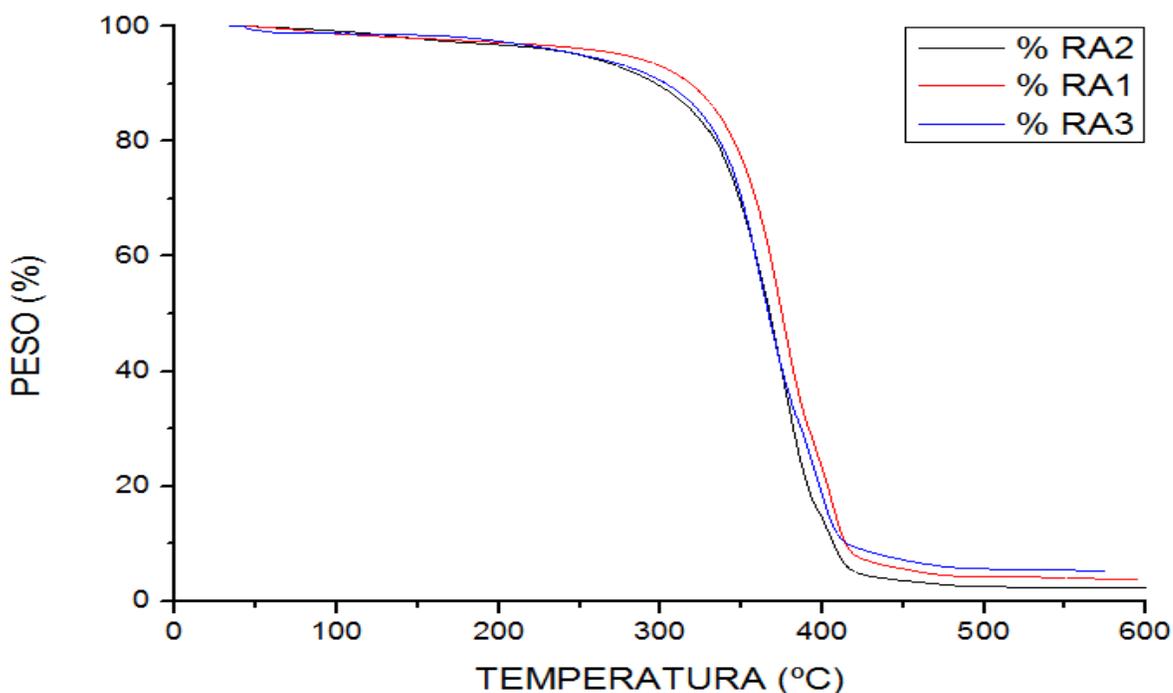


En el caso de las resinas con 1,2-propanodiol (gráfica 6), la descomposición inicia los 153°C con una pérdida de 3,4% peso hasta llegar a los 250°C, donde aumenta la velocidad de degradación, hasta alcanzar una pérdida del 45 a 47% peso a los 362°C, seguido de la segunda parte de la descomposición hasta los 395°C y se degrada completamente hasta convertirse en cenizas a los 490°C, con un porcentaje depositado de 5,5% peso de la muestra final

Para todos los casos, durante los primeros 100°C se pierde cerca del 2% peso debido a la humedad, trazas de reactivos que no formaron parte del polímero principal y el contenido de materia volátil [25].

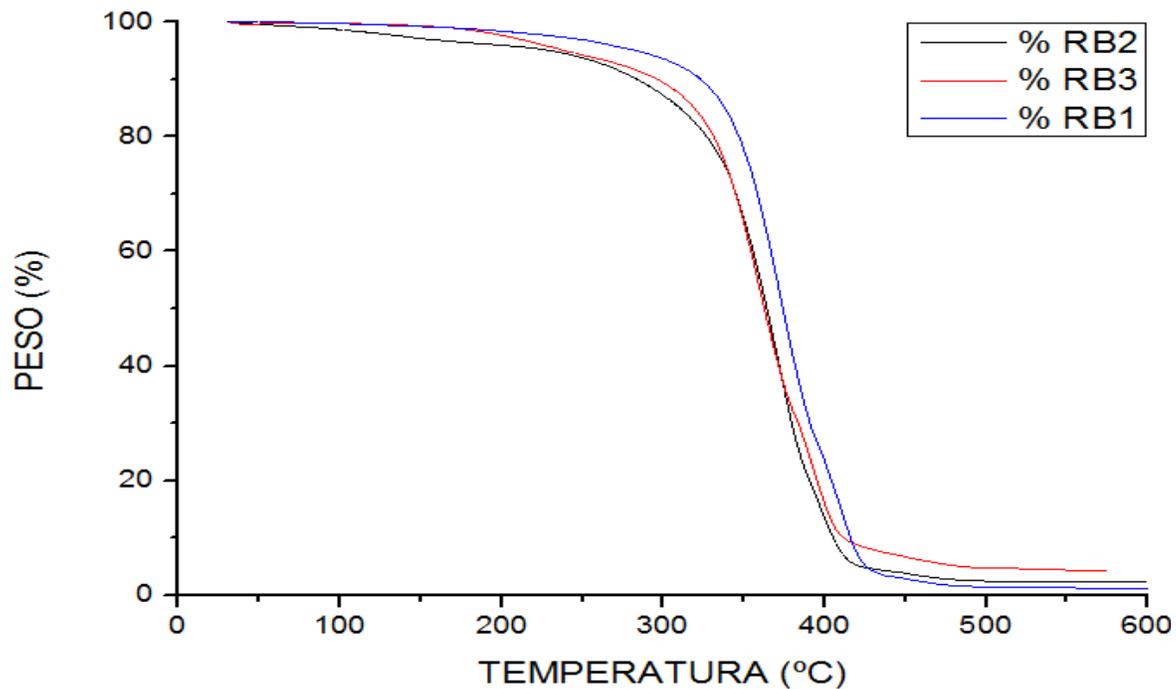
Las gráficas 11,12 y 13, muestran el comportamiento térmico entre los diferentes poliols y cada tipo de aceite, se observa la superioridad en términos de estabilidad térmica, en todos los casos, para la resina obtenida con glicerol, y una relación cercana entre los otros dos tipos de resina, pero se debe tener en cuenta, que no difiere mayormente el comportamiento térmico de todas las resinas y que son estables hasta los 250°C.

**Gráfica 11.** Variación de TG por cada tipo de polioliol y aceite A.



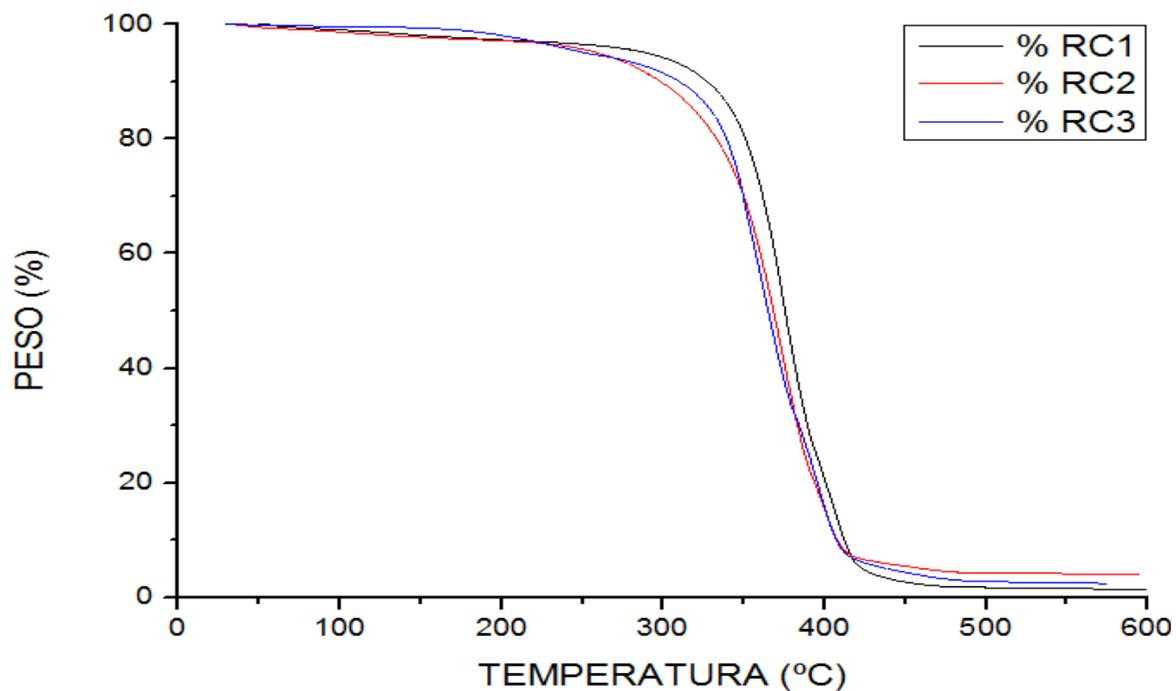
Fuente: Autor

**Gráfica 12.** Variación de TG por cada tipo de polioli y aceite B.



Fuente: Autor

**Gráfica 13.** Variación de TG por cada tipo de polioli y aceite C.



Fuente: Autor

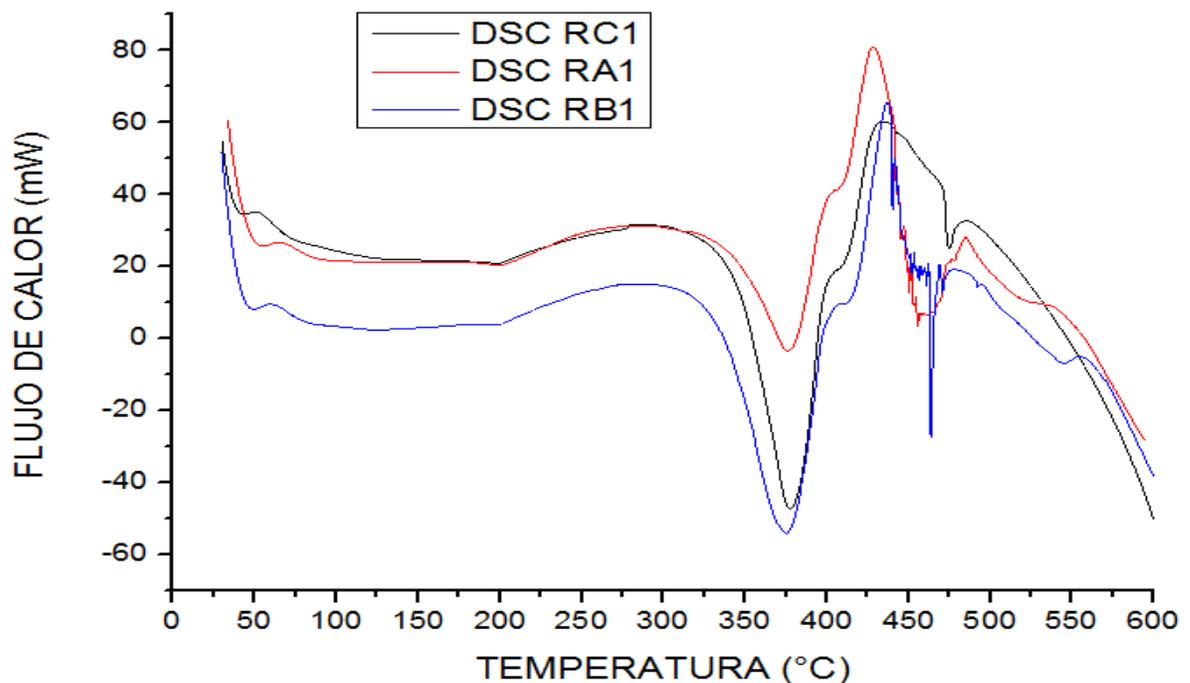


### 4.3.7 Calorimetría Diferencial de Barrido

Se llevaron a cabo análisis DSC para cada una de las resinas teniendo en cuenta las variaciones en las formulaciones de cada una, se representan en forma tal que se observa cada tipo de aceite y cada tipo de poliol.

A continuación se presentan las gráficas DSC; representados en dos grupos de tres, según la relación, aceite-poliol o poliol-aceites, de tal manera que se puede observar fácilmente, las diferencias entre cada uno y la verificación de la mejor resina.

**Gráfica 14.** Análisis DSC por cada aceite y glicerol.

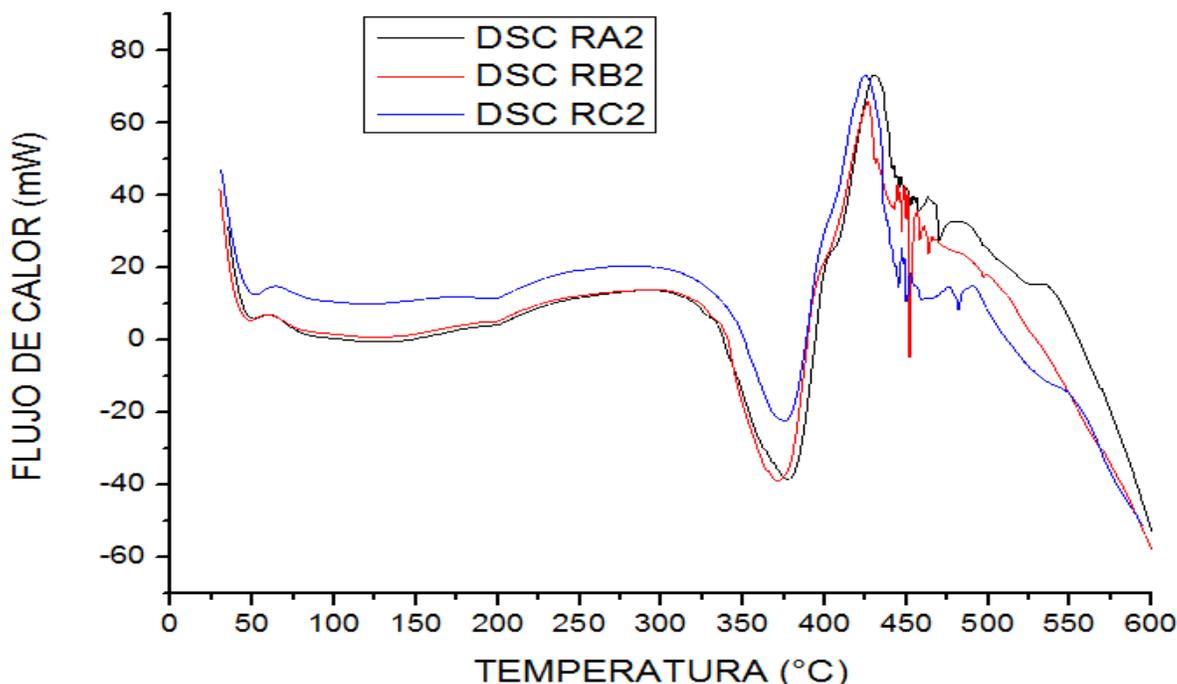


**Fuente:** Autor

El comportamiento de las resinas representado por las gráficas 14 a 19, presenta dos zonas perfectamente marcadas, ya que es un polímero termoestable; se busca detectar tres características principales a través de la aplicación del DSC. Primero, temperatura de transición vítrea; que se presenta cuando se aumenta la temperatura de un sólido amorfo y aparecen como una alteración (o peldaño) en la línea base de la señal registrada. Esto es, debido a que la muestra experimenta un cambio en la capacidad calorífica sin que tenga lugar un cambio de fase formal; en este caso las resinas muestran un comportamiento muy parecido, registrando la

temperatura de transición vítrea en el rango entre 65 y 75°C, siendo para el caso de las resinas obtenidas con etilenglicol, más estable, con un valor de 74°C.

**Gráfica 15.** Análisis DSC por cada aceite y etilenglicol.



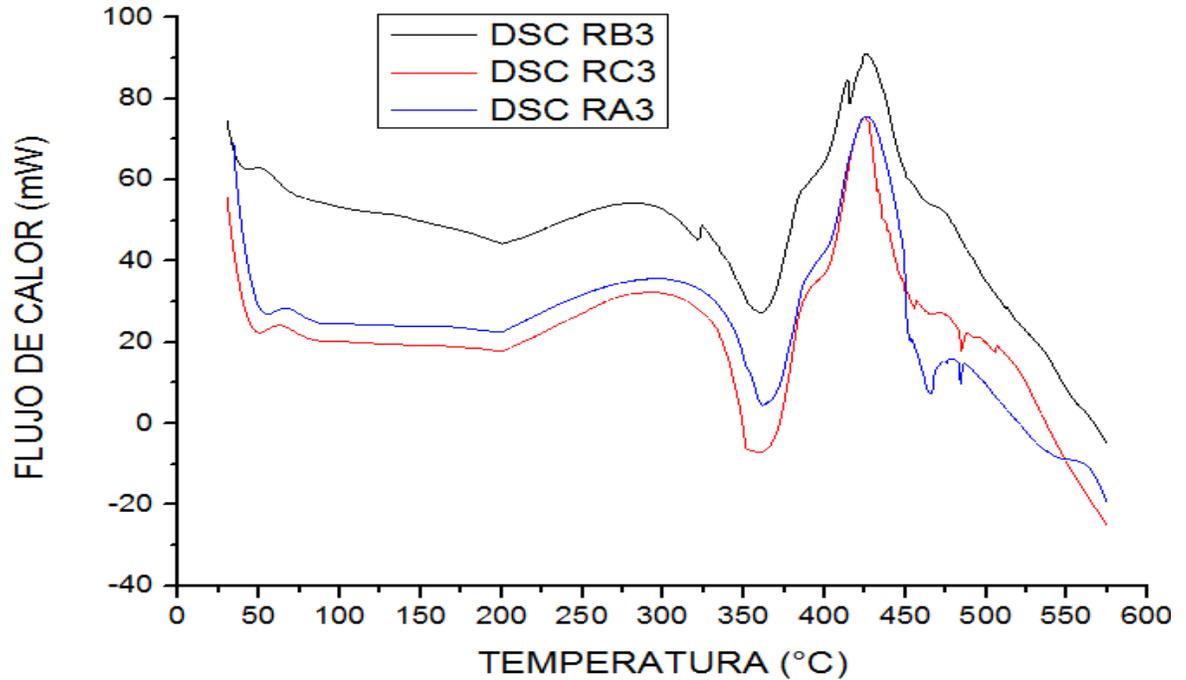
**Fuente:** Autor

A medida que aumenta la temperatura, la viscosidad tiende a disminuir, en cierto instante, la muestra alcanza eventualmente su temperatura de fusión ( $T_m$ ) o, para el caso, temperatura de descomposición de las cadenas poliméricas, segunda cualidad, evidenciado por un pico endotérmico en la curva DSC; esta temperatura para las resinas sintetizadas con glicerol y etilenglicol, en todos los casos, es de 375°C y para las resinas con 1,2-propanodiol de 362°C y corresponden a los picos endotérmicos mostrados en el termograma, en este caso los picos inferiores.

Con el aumento de la temperatura, la pérdida de enlaces intermoleculares ente la cadena polimérica y la presencia del anillo bencénico del anhídrido ftálico, las moléculas pueden obtener suficiente libertad de movimiento para disponerse por sí mismas en una forma cristalina. Esto es conocido como temperatura de cristalización ( $T_c$ ), esta transición de sólido amorfo a sólido cristalino es un proceso exotérmico y da lugar a un pico en la curva DSC. La temperatura de cristalización

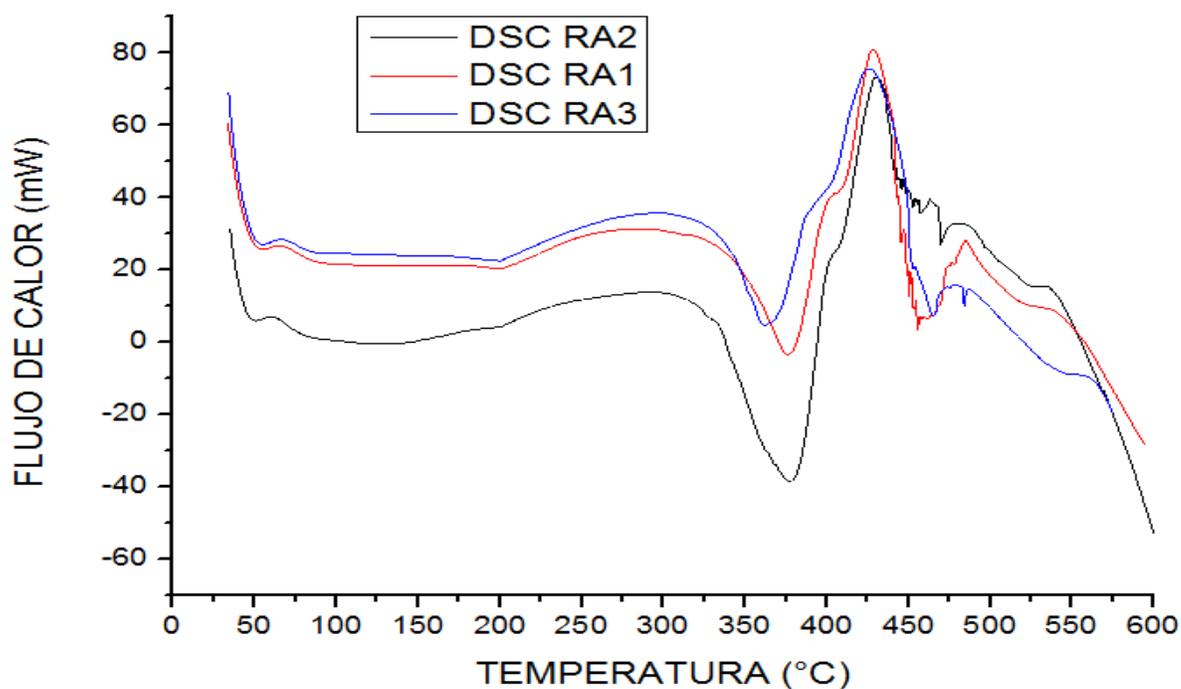
para las resinas, en todos los casos, es de 425°C, estos corresponden a los picos exotérmicos mostrados en el termograma, en este caso los picos superiores.

**Gráfica 16.** Análisis DSC por cada aceite y 1,2-propanodiol.



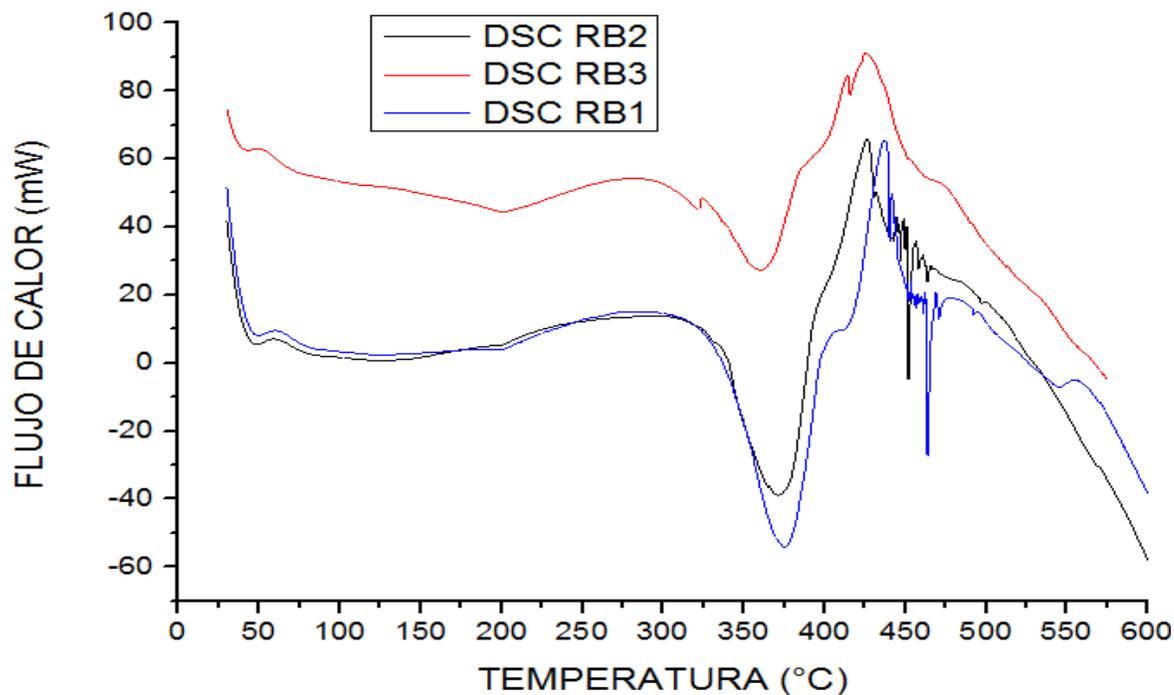
**Fuente:** Autor

**Gráfica 17.** Análisis DSC por cada polioliol y aceite A.



Fuente: Autor

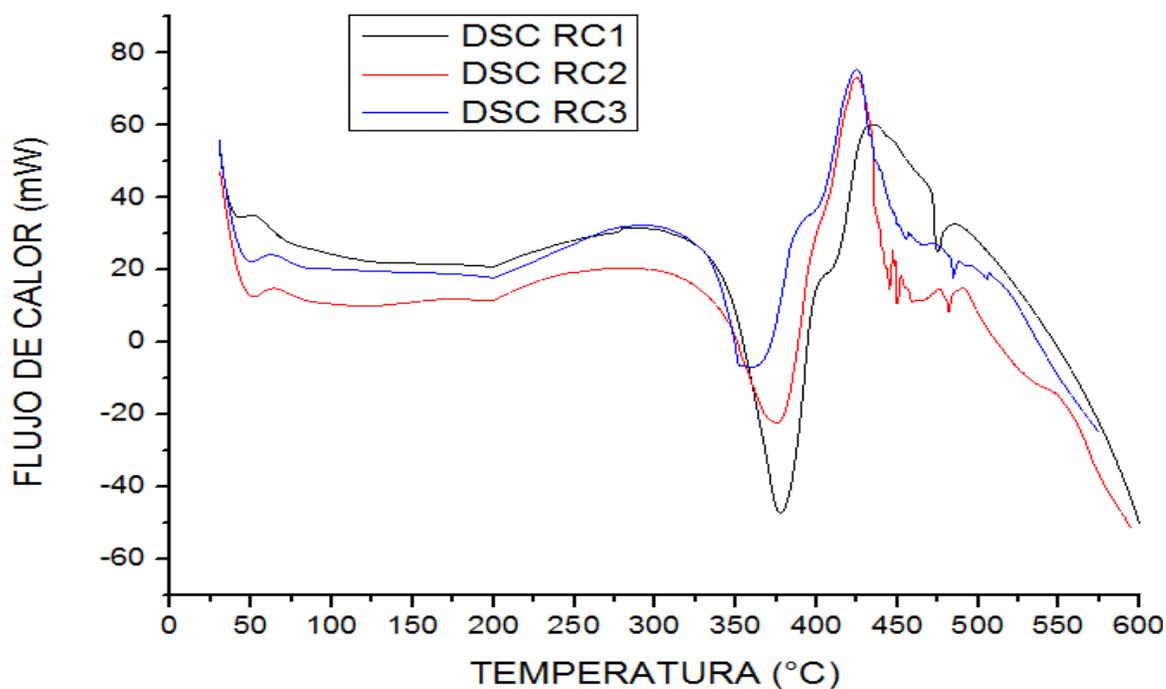
**Gráfica 18.** Análisis DSC por cada poliol y aceite B.



Fuente: Autor

**Gráfica 19.** Análisis DSC por cada poliol y aceite C.





**Fuente:** Autor

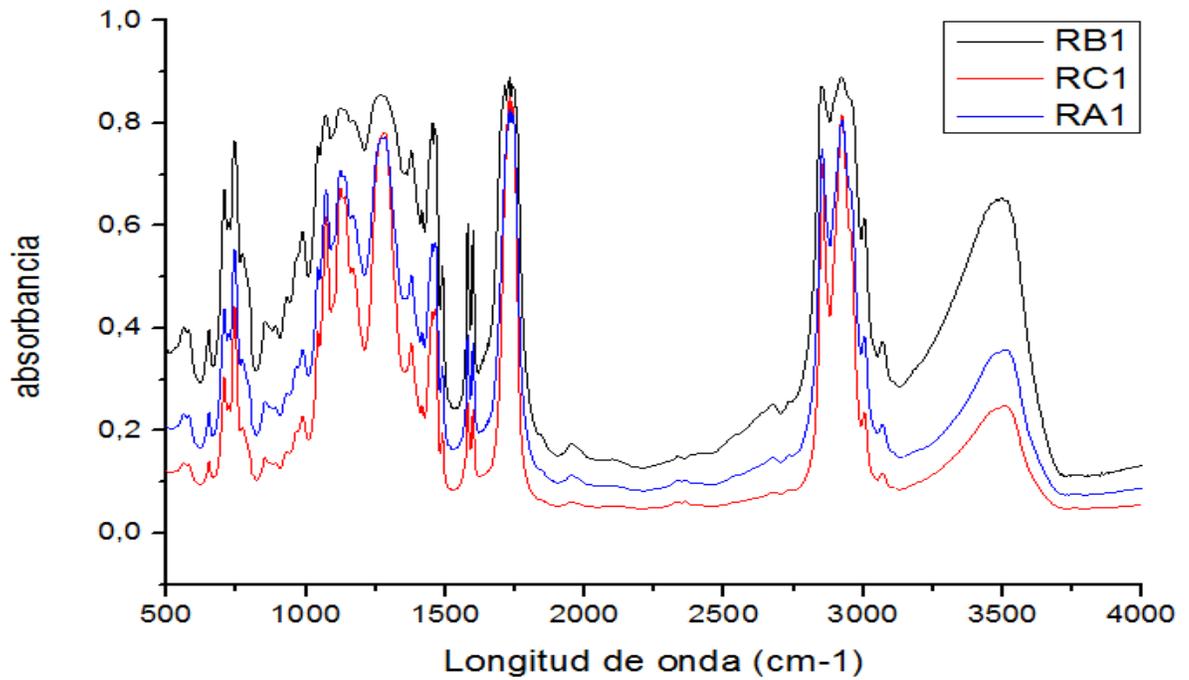
La comparación entre resinas muestra mayor estabilidad en los valores obtenidos con el termograma DSC, para las resinas obtenidas con etilenglicol, sin tener influencia el tipo de aceite.

#### 4.3.8 Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier

Se llevaron a cabo los estudios referentes a la espectroscopia IR, obteniendo los espectros para cada una de las resinas; a continuación se presentan las gráficas FT-IR; representados en dos grupos de tres, según la relación, aceite-polioles o polioliol-aceites, de tal manera que se puede observar fácilmente, las diferencias entre cada uno y la verificación de la mejor resina.

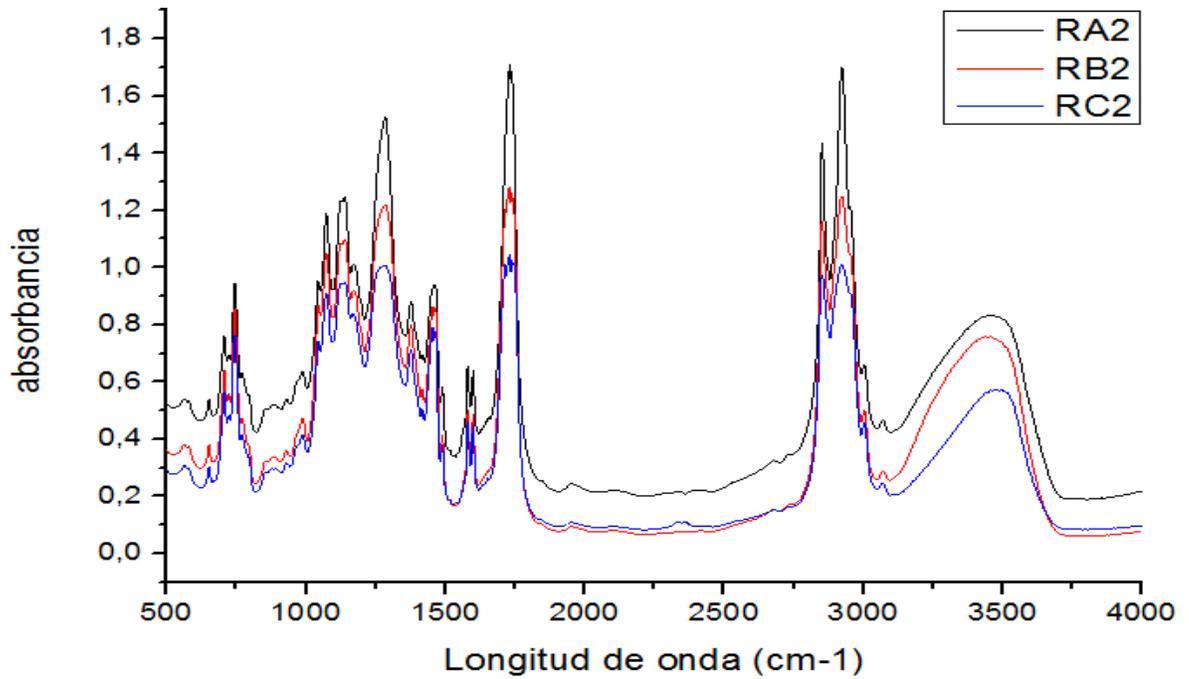
Los datos espectrales de FT-IR (gráficas 20 a 25) de las resinas indican la presencia de vínculos importantes; grupo éster, dobles enlaces olefínicos y otros picos característicos. Los datos se observan en dos grupos de tres variaciones, según tipo de aceite-polioles o polioliol-aceites.

**Gráfica 20.** Análisis FT-IR por cada aceite y glicerol.



Fuente: Autor

**Gráfica 21.** Análisis FT-IR por cada aceite y etilenglicol.



Fuente: Autor



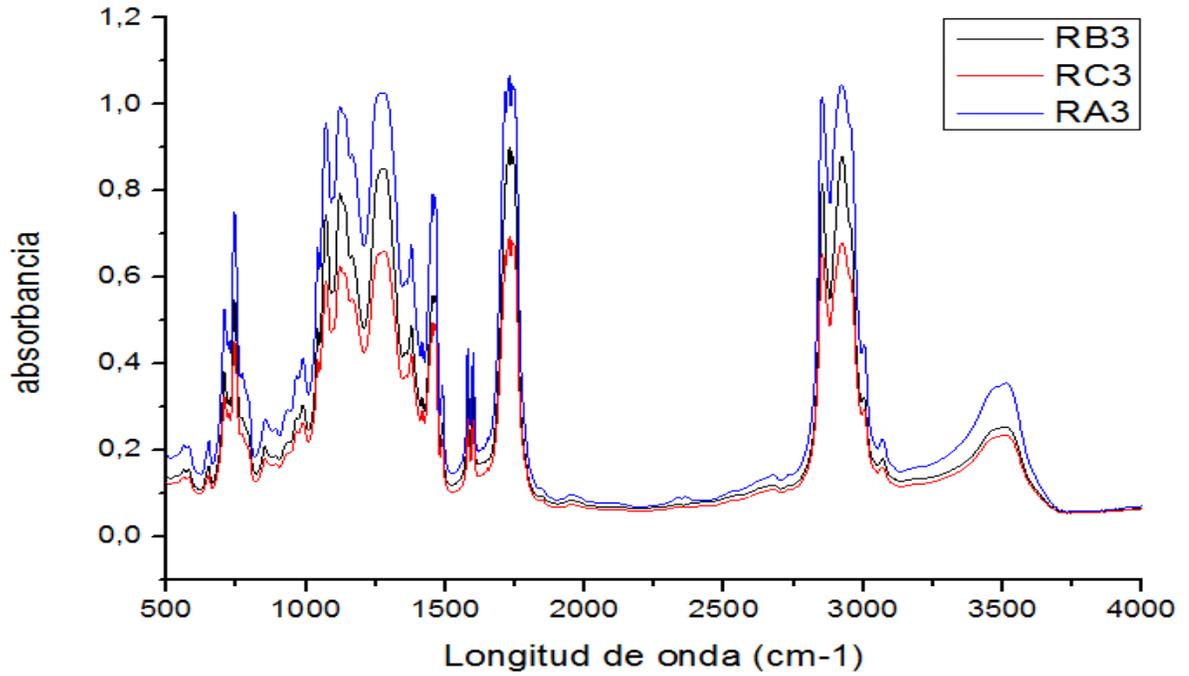
Una banda ancha en  $3550-3200\text{ cm}^{-1}$  indica la presencia de grupos OH, el grupo OH secundario de las moléculas en la cadena carbonada, pueden presentar mayor impedimento estérico, que lo hace menos reactivo frente al ácido polibásico, esto se refleja en una intensidad de la banda de los hidroxilos. De la misma forma los hidroxilos secundarios de los monoglicéridos y diglicéridos pueden tener el mismo comportamiento [22].

Una fuerte absorción debida a la vibración asimétrica y simétrica para  $-\text{CH}_2$  puede ser asegurada por el pico a alrededor de  $2850\text{ cm}^{-1}$  debido al tipo de cadena larga cristalina de los grupo alquilo presentes en la cadena polimérica, mientras que en  $2910\text{ cm}^{-1}$  aproximadamente, se anticipa la vibración extendida por  $-\text{CH}$  debido al grupo alquilo de cadena larga [52].

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

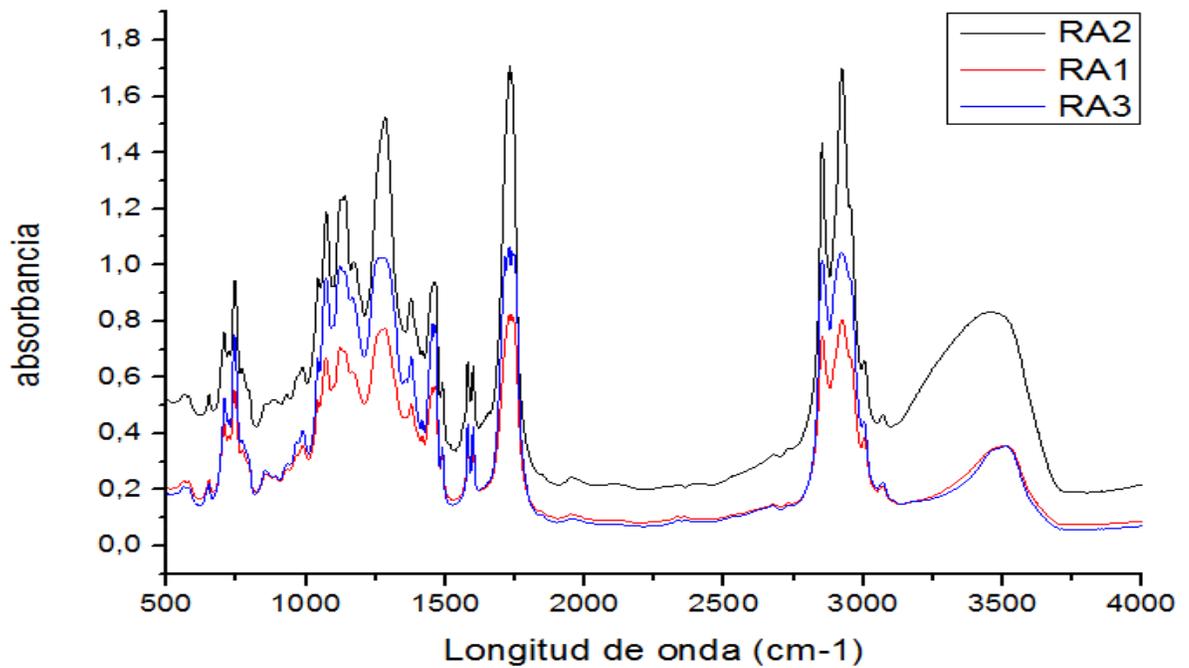


**Gráfica 22.** Análisis FT-IR por cada aceite y 1,2-propanodiol.



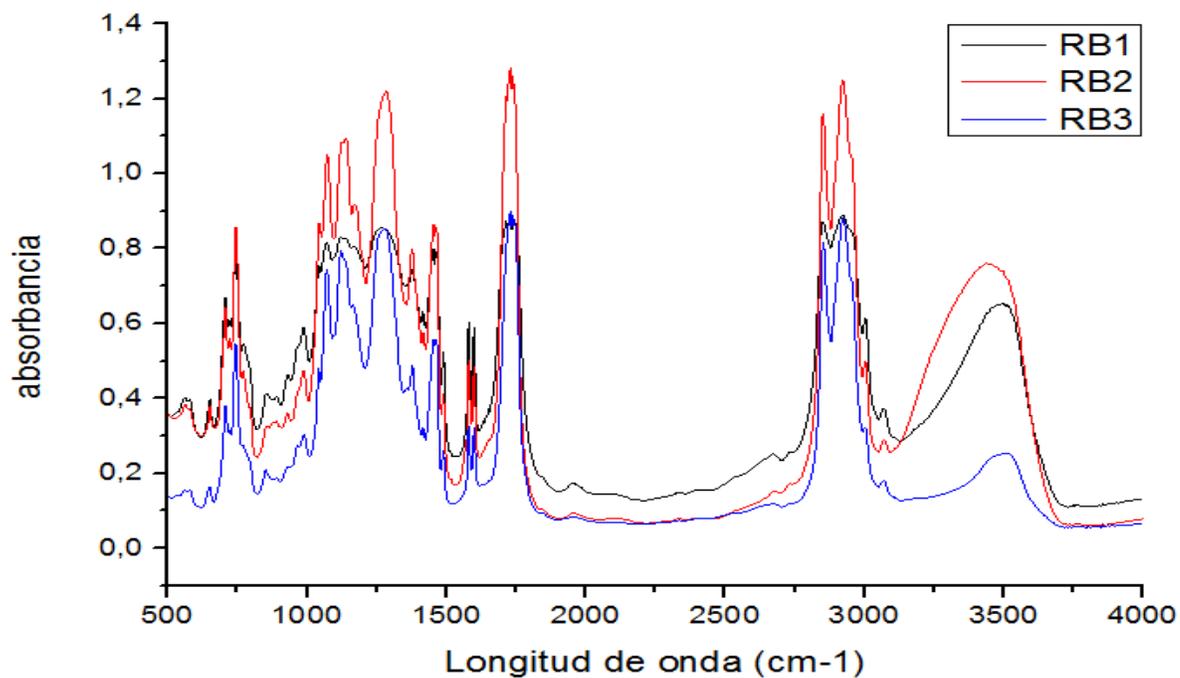
Fuente: Autor

**Gráfica 23.** Análisis FT-IR por cada poliol y aceite A.



Fuente: Autor

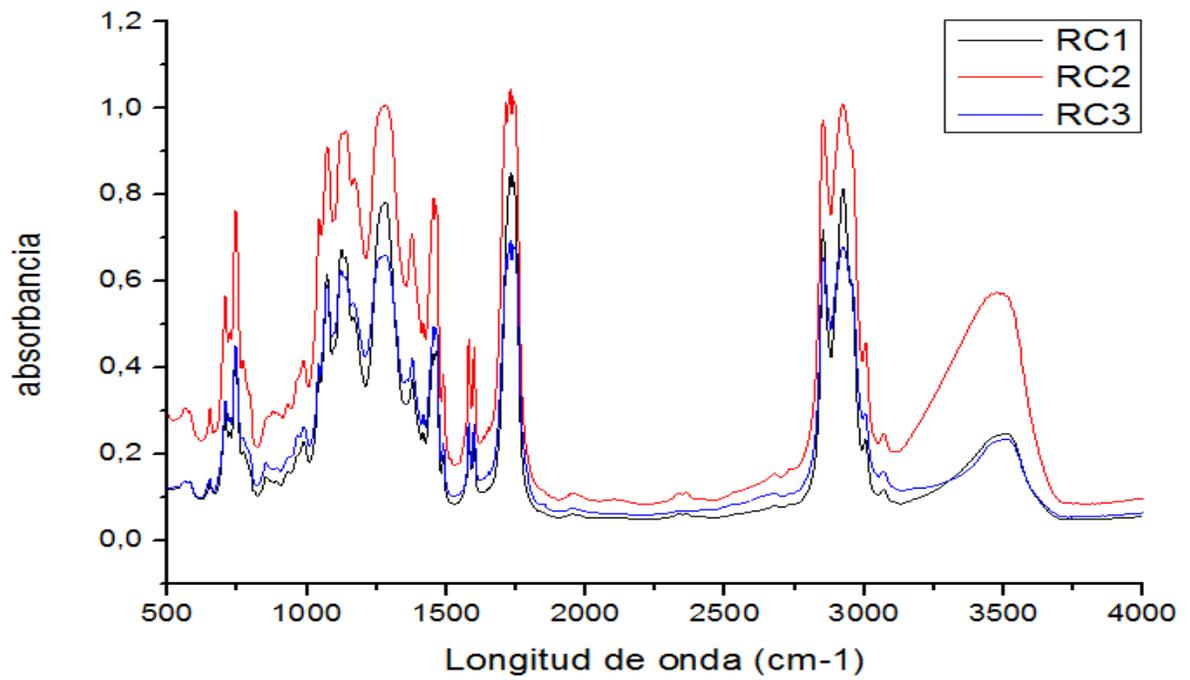
**Gráfica 24.** Análisis FT-IR por cada poliol y aceite B.



**Fuente:** Autor

La detecció de pics entre les bandes de  $1610\text{ cm}^{-1}$  i  $1560\text{ cm}^{-1}$ , indiquen la presència de aromàtics  $\text{C}=\text{C}$  i les vibracions de estirament  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  pot ser representada per los pics en alreduor de  $1,120$  i  $1350\text{ cm}^{-1}$  que representan compostos alifàtics i aromàtics. El pico de absorbància a alreduor de  $730\text{ cm}^{-1}$  se debe a  $-\text{CH}$  aromàtic en vibració de flexió.

**Gráfica 25.** Análisis FT-IR por cada poliol y aceite C.



**Fuente:** Autor

## 5 CONCLUSIONES

- La síntesis de resinas alquídicas a partir de aceite de palma representa una oportunidad de obtener un material con alto contenido de materia biodegradable (cerca del 65%) lo que aporta alternativa ecológica para sustituir polímeros comerciales de origen petroquímico, manteniendo buenas propiedades físicas.
- La alta acidez del aceite de palma residual de la planta COOPAR, que tiene un menor costo en el mercado y no comercializable, lo hace una importante materia prima biodegradable para usos en procesos de oleoquímica.
- El bajo índice de yodo del aceite de palma, indica que las resinas obtenidas son de naturaleza no secante y por tanto necesitarán de un catalizador para el proceso de curado y cristalización.
- El proceso de tratamiento del aceite garantiza las condiciones de operación, y evita la contaminación de las mezclas reaccionantes durante el tiempo de residencia en el reactor.
- La adición de un polioliol a parte del glicerol en la etapa de poliesterificación, aumenta la velocidad de reacción y determina la linealidad de la cadena de polímero formado, en este caso, la mejor resina obtenida es la formulación con etilenglicol por la presencia de hidroxilos primarios.
- La viscosidad de las resinas a 25°C depende directamente de la linealidad de las cadenas poliméricas y el contenido de aceite; en este caso las resinas obtenidas con glicerol muestran una elevada viscosidad, debido a la falta de hidroxilos primarios en la poliesterificación, por el contrario, las resinas obtenidas con etilenglicol poseen menor viscosidad.
- El contenido de materia no volátil luego de someterse a calentamiento a 105°C por un tiempo prolongado, muestra que las resinas son estables térmicamente y pueden ser utilizadas como recubrimientos, ya que la pérdida de masa no es superior a 3 % peso.
- La densidad es una propiedad, que aporta información sobre el peso del material, en la industria de materiales, es una ventaja poseer baja densidad, ya que abre una gran gama de posibilidades para aplicaciones; en este caso todas las resinas poseen densidad baja, casi idéntica a la del agua.
- El análisis termogravimétrico muestra que las resinas poseen gran estabilidad térmica, cerca de los 250°C donde inicia la descomposición y pierden el 50% de la masa total en los siguientes 100°C, además el comportamiento de las curvas indica la síntesis de una molécula compleja, de alta pureza, las formulaciones con glicerol, son las más estables térmicamente; pero la comparación con las demás formulaciones, muestra una reacción estrecha en las temperaturas de degradación térmica,



indicando que la modificación con los polioles no afecta en gran medida la estabilidad del polímero.

- La utilización de etilenglicol y 1,2-propanodiol, en la síntesis de las resinas alquídicas aporta buenas características físicas y térmicas; sin lugar a dudas la mejor opción es la síntesis con etilenglicol, esto se ve reflejado en la disminución del tiempo de reacción, la linealidad del polímero, viscosidad, estabilidad térmica, temperatura de transición vítrea y los picos en la composición de los análisis FT-IR.



## 6 RECOMENDACIONES Y TRABAJOS FUTUROS

La utilización de aceite de palma para la síntesis de resinas alquídicas es una alternativa viable, se debe buscar el catalizador óptimo para el secado según la aplicación, ya que este tendrá efectos directos en el tiempo y forma de curado, además de la compatibilidad con los compuestos que forman la molécula alquídica.

Se recomienda la determinación de los parámetros cinéticos envueltos en las reacciones de poliesterificación de los monoglicéridos obtenidos a partir de aceite de palma con anhídrido ftálico y etilenglicol, para conocer realmente el efecto del etilenglicol en la reacción. Las concentraciones de los reactantes con el tiempo, pueden ser obtenidas a través de análisis de cromatografía y espectrometría de masa.

La aplicación para la resina obtenida, puede ser como recubrimientos, barnices o pinturas, además puede ser usada como aglomerante para materiales compuestos, esto debe estudiarse desde el punto de vista del catalizador a utilizar para el proceso de curado.

Se recomienda realizar mezclas de aceites con un alto índice de yodo que facilite la producción de resinas secantes y evaluar las posibles aplicaciones en la producción de nuevos materiales.



## 7 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Agriculture, U.S.D.o., *Oilseeds: World Markets and Trade*, in *USDA FAS* 2015.
2. Baryeh, E.A., *Effects of palm oil processing parameters on yield*. *Journal of Food Engineering*, 2001. **48**: p. 1-6.
3. Gonçalves, C.B., P.A. Pessôa Filho, and A.J.A. Meirelles, *Partition of nutraceutical compounds in deacidification of palm oil by solvent extraction*. *Journal of Food Engineering*, 2007. **81**(1): p. 21-26.
4. Esmiol, S., *ACEITE DE PALMA: USOS, ORIGENES E IMPACTOS* Amigos de la tierra, 2008.
5. Narváez, P.C., D.I. Jaimes, and C.A. Romero, *Main Technologies for Production of Oleochemicals From Palm Oil and Palm Kernel Oil*. *palmas*, 2004. **25**(1): p. 47-66.
6. Narváez, P.C., M.A. Noriega, and J.G. Cadavid, *Kinetics of palm oil ethanolysis*. *Energy*, 2015. **83**: p. 337-342.
7. Cardona, S.M., et al., *OBTENCIÓN DE MONOGLICÉRIDOS DE ACEITE DE RICINO EMPLEANDO GLICERINA REFINADA Y CRUDA*. *REVISTA DE LA FACULTAD DE QUÍMICA FARMACÉUTICA*, 2010. **17**(2): p. 128-134.
8. Nagendran, B., et al., *Characteristics of red palm oil, a carotene- and vitamin E-rich refined oil for food uses*. *Food and Nutrition Bulletin*, 2000. **21**(2): p. 189-194.
9. Seniha Güner, F., Y. Yağcı, and A. Tuncer Erciyes, *Polymers from triglyceride oils*. *Progress in Polymer Science*, 2006. **31**(7): p. 633-670.
10. Hofland, A., *Alkyd resins: From down and out to alive and kicking*. *Progress in Organic Coatings*, 2012. **73**(4): p. 274-282.
11. Díaz, A., et al., *INFLUENCIA DEL TIPO Y CONCENTRACIÓN DE MATERIA PRIMA EN EL TIEMPO DE REACCIÓN Y PROPIEDADES FINALES DE RESINAS ALQUÍDICAS MEDIAS*. *Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 2009. **2**(1): p. 41-42.
12. Shaker, N.O., N.A. Alian, and M.M. El-sawy, *Preparation, characterization and evaluation of jojoba seed oil modified alkyd resins*. *Der Chemica Sinica*, 2012. **3**(5): p. 1157-1162.
13. Boruah, M., et al., *Preparation and characterization of Jatropha Curcas oil based alkyd resin suitable for surface coating*. *Progress in Organic Coatings*, 2012. **74**(3): p. 596-602.



14. Ekpa, O.D. and I.O. Isaac, *Fatty acid composition of melon (*Colocynthis vulgaris* Shrad) seed oil and its application in synthesis and evaluation of alkyd resins*. IOSR Journal of Applied Chemistry, 2013. **4**(4): p. 30-41.
15. Bora, M.M., et al., *Karanja (*Millettia pinnata* (L.) Panigrahi) seed oil as a renewable raw material for the synthesis of alkyd resin*. Industrial Crops and Products, 2014. **61**: p. 106-114.
16. Bora, M.M., et al., *Synthesis and characterization of yellow oleander (*Thevetia peruviana*) seed oil-based alkyd resin*. Industrial Crops and Products, 2014. **52**: p. 721-728.
17. Assanvo, E.F., et al., *Synthesis, characterization, and performance characteristics of alkyd resins based on *Ricinodendron heudelotii* oil and their blending with epoxy resins*. Industrial Crops and Products, 2015. **65**: p. 293-302.
18. Nosal, H., et al., *Synthesis and characterization of alkyd resins based on *Camelina sativa* oil and polyglycerol*. Progress in Organic Coatings, 2015. **86**: p. 59-70.
19. Issam, A.M. and C.Y. Cheun, *A Study of the Effect of Palm Oil on the Properties of a New Alkyd Resin*. Malaysian Polymer Journal, 2009. **4**(1): p. 42-49.
20. Ataei, S., R. Yahya, and S.N. Gan, *Palm Oleic Acid Based Alkyds: Effect of the Fatty Acid Content on the Polyesterification Kinetics*. Journal of Polymers and the Environment, 2011. **19**(2): p. 540-545.
21. Nanvae, A.A., R. Yahya, and S.-N. Gan, *Cleaner production through using by-product palm stearin to synthesis alkyd resin for coating applications*. Journal of Cleaner Production, 2013. **54**: p. 307-314.
22. Cardeño, F., et al., *Síntesis de Resinas Alquídicas a partir de Aceites de Higuera, de Palma y de Fritura, Mezclados con Aceite de Soja*. Información tecnológica, 2013. **24**(4): p. 7-8.
23. Uzoh, C.F., et al., *SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF PALM OIL BASED AIR DRYING ALKYD RESIN FOR SURFACE COATING*. Research Journal in Engineering and Applied Sciences, 2013. **2**(3): p. 187-191.
24. Uzoh, C.F., et al., *Optimization of polyesterification process for production of palm oil modified alkyd resin using response surface methodology*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2013. **1**(4): p. 777-785.
25. Islam, M.R., M.D. Hosen Beg, and S.S. Jamari, *Alkyd Based Resin from Non-drying Oil*. Procedia Engineering, 2014. **90**: p. 78-88.



26. Mba, O.I., M.-J.e. Dumontn, and M. Ngadi, *Palm oil Processing, characterization and utilization in the food industry - A review*. Food Bioscience, 2015. **10**: p. 26-41.
27. Aniamé, p., *La importancia de la palma en el mundo*, in *Oil world*. 2004.
28. Seeboldt, S. and Y. Salinas Abdala, *Responsabilidad y sostenibilidad de la industria de la palma*. 2010.
29. Torres Carrasco, R.A., et al., *Principales cifras de la agroindustria de la palma de aceite en Colombia*. 2013, Fedepalma.
30. Ahmad, A.L., et al., *Recovery of oil and carotenes from palm oil mill effluent (POME)*. Chemical Engineering Journal, 2008. **141**(1-3): p. 383-386.
31. Szydłowska-Czerniak, A., et al., *Effect of refining processes on antioxidant capacity, total contents of phenolics and carotenoids in palm oils*. Food Chem, 2011. **129**(3): p. 1187-92.
32. Garcés, I.C. and M. Sánchez Cuéllar, *Products derived from the palm oil industry. Uses*. Palmas, 1997. **18**(1): p. 33-48.
33. Pantzaris, T.P. and M. Jaaffar Ahmad, *Properties and Utilization of Palm Kernel Oil*. Palmas, 2002. **23**(3): p. 46-58.
34. Del Hierro Santa Cruz, E., *Aprovechamiento de los sub-productos de palma de aceite*. Palmas, 1993. **14**: p. 149-153.
35. Kalogianni, E.P., T.D. Karapantsios, and R. Miller, *Effect of repeated frying on the viscosity, density and dynamic interfacial tension of palm and olive oil*. Journal of Food Engineering, 2011. **105**(1): p. 169-179.
36. Saadi, S., et al., *Crystallisation regime of w/o emulsion [e.g. multipurpose margarine] models during storage*. Food Chemistry, 2012. **133**(4): p. 1485-1493.
37. Choo, Y.-M., A.S.H. Ong, and C. Kien-Yoo, *Oleoquímicos derivados de los aceites de palma y palmiste*. Palmas, 1990. **11**(2): p. 37-54.
38. Johari, A., et al., *The challenges and prospects of palm oil based biodiesel in Malaysia*. Energy, 2015. **81**: p. 255-261.
39. Acevedo, J.C., et al., *Analysis of operating costs for producing biodiesel from palm oil at pilot-scale in Colombia*. Bioresour Technol, 2015. **188**: p. 117-23.
40. Ebewe, R.O., *Polymer science and technology*. 1 ed. Vol. 1. 2000. 540.
41. Smith, W.F. and J. Hashemi, *Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales*. 4 ed. Vol. 4. 2006.



42. Askeland, D.R. and P.P. Phulé, *Ciencia e Ingeniería de los Materiales*. 4 ed. 2004. 806.
43. Othmer, K.-. *ALKYD RESINS*, in *Encyclopedia of Chemical Technology*, J.W. Sons, Editor. 1993.
44. Aydin, S., et al., *The effects of anhydride type and amount on viscosity and film properties of alkyd resin*. *Progress in Organic Coatings*, 2004. **51**(4): p. 273-279.
45. Ibanga, O.I. and W.N. Edet, *Influence of Polybasic Acid Type on the Physicochemical and Viscosity Properties of Cottonseed Oil Alkyd Resins*. *The International Journal Of Engineering And Science*, 2013. **2**(5): p. 01-14.
46. Deligny, P. and N. Tuck, *RESINS FOR SURFACE COATING*. 2 ed. Vol. 2. 1989.
47. Montero de Espinosa, L. and M.A.R. Meier, *Plant oils: The perfect renewable resource for polymer science?!* *European Polymer Journal*, 2011. **47**(5): p. 837-852.
48. Panda, H., *Alkyd Resins Technology Handbook*. 2010: Asia Pacific Business Press Inc. 424.
49. Oladipo, G.O., I.C. Eromosele, and O.M. Folarin, *Formation and Characterization of Paint Based on Alkyd Resin Derivative of Ximenia americana (Wild Olive) Seed Oil*. *Environment and Natural Resources Research*, 2013. **3**(3).
50. Aigbodion, A.I. and F.E. Okieimen, *Kinetics of the preparation of rubber seed oil alkyds*. *Europa polymer journal*, 1996. **32**(9): p. 1105 - 1108.
51. Aigbodion, A.I. and F.E. Okieimen, *An investigation of the utilisation of African locust bean seed oil in the preparation of alkyd resins*. *Industrial Crops and Products* 2001. **13**: p. 29 - 34.
52. Patel, V.C., et al., *Synthesis of alkyd resin from jatropha and rapeseed oils and their applications in electrical insulation*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2008. **107**(3): p. 1724-1729.



## 8 ANEXOS

### 8.1 Anexo A. 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:

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

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

### 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.



**8.2 Anexo B.** Determinación del índice de acidez del aceite de palma crudo y tratado a 20°C.

**Tabla 22.** Datos para cálculo de índice de acidez.

Muestra	Aceite crudo		Aceite Tratado		Normalidad del KOH gastado
	Peso (g)	Volumen KOH (ml)	Peso (g)	Volumen KOH (ml)	
A1	3,0399	5,6	2,9898	0,25	0,100714963
A2	3,0377	5,5	3,0134	0,25	
B1	3,0326	7,2	2,9751	0,3	
B2	3,0377	7,3	2,9921	0,3	
C1	3,0204	9,2	3,0072	0,35	
C2	3,0276	9,3	2,9994	0,35	

Fuente: Autor

- Índice de acidez aceite A.

**Crudo**

$$AV_{(A1)} = \frac{5,6 \text{ ml} \times 0,1007 \text{ mg/ml} \times 56,1}{3,0399 \text{ g}}$$

$$AV_{(A1)} = 10,4084 \text{ mgKOH/g}$$

$$AV_{(A2)} = \frac{5,5 \text{ ml} \times 0,1007 \text{ mg/ml} \times 56,1}{3,0377 \text{ g}}$$

$$AV_{(A2)} = 10,2299 \text{ mgKOH/g}$$

**Tratado**

$$AV_{(A1)} = \frac{0,25 \text{ ml} \times 0,1007 \text{ mg/ml} \times 56,1}{2,9898 \text{ g}}$$

$$AV_{(A1)} = 0,4724 \text{ mgKOH/g}$$

$$AV_{(A2)} = \frac{0,25 \text{ ml} \times 0,1007 \text{ mg/ml} \times 56,1}{3,0134 \text{ g}}$$

$$AV_{(A2)} = 0,4687 \text{ mgKOH/g}$$



- Índice de acidez aceite B.

**Crudo**

$$AV_{(B1)} = \frac{7,2 \text{ ml} \times 0,1007 \text{ mg/ml} \times 56,1}{3,0326 \text{ g}}$$

$$AV_{(B1)} = 3,4145 \text{ mgKOH/g}$$

$$AV_{(B2)} = \frac{7,3 \text{ ml} \times 0,1007 \text{ mg/ml} \times 56,1}{3,0377 \text{ g}}$$

$$AV_{(B2)} = 13,5779 \text{ mgKOH/g}$$

**Tratado**

$$AV_{(B1)} = \frac{0,3 \text{ ml} \times 0,1007 \text{ mg/ml} \times 56,1}{2,9751 \text{ g}}$$

$$AV_{(B1)} = 0,5697 \text{ mgKOH/g}$$

$$AV_{(B2)} = \frac{0,3 \text{ ml} \times 0,1007 \text{ mg/ml} \times 56,1}{2,9921 \text{ g}}$$

$$AV_{(B2)} = 0,5665 \text{ mgKOH/g}$$

- Índice de acidez aceite C.

**Crudo**

$$AV_{(C1)} = \frac{9,2 \text{ ml} \times 0,1007 \text{ mg/ml} \times 56,1}{3,0204 \text{ g}}$$

$$AV_{(C1)} = 17,2099 \text{ mgKOH/g}$$

$$AV_{(C2)} = \frac{9,3 \text{ ml} \times 0,1007 \text{ mg/ml} \times 56,1}{3,0276 \text{ g}}$$

$$AV_{(C2)} = 17,3556 \text{ mgKOH/g}$$

**Tratado**

$$AV_{(C1)} = \frac{0,35 \text{ ml} \times 0,1007 \text{ mg/ml} \times 56,1}{3,0072 \text{ g}}$$

$$AV_{(C1)} = 0,6576 \text{ mgKOH/g}$$

$$AV_{(C2)} = \frac{0,35 \text{ ml} \times 0,1007 \text{ mg/ml} \times 56,1}{2,9994 \text{ g}}$$

$$AV_{(C2)} = 0,6593 \text{ mgKOH/g}$$



**8.3 Anexo C.** Determinación del porcentaje de ácido graso libre (palmítico) en el aceite de palma crudo y tratado a 20°C.

**Tabla 23.** Datos para cálculo de porcentaje de ácido palmítico.

Muestra	Aceite crudo		Aceite Tratado		Normalidad del KOH gastado	Peso molecular ácido palmítico
	Peso (g)	Volumen KOH (ml)	Peso (g)	Volumen KOH (ml)		
A1	3,0399	5,6	2,9898	0,25	0,1007149	256,4241
A2	3,0377	5,5	3,0134	0,25		
B1	3,0326	7,2	2,9751	0,3		
B2	3,0377	7,3	2,9921	0,3		
C1	3,0204	9,2	3,0072	0,35		
C2	3,0276	9,3	2,9994	0,35		

Fuente: Autor

- Índice de acidez aceite A.

**Crudo**

$$AV_{(A1)} = \frac{5,6 \text{ ml} \times 0,1007 \text{ g/ml} \times 256,4241}{10 \times 3,0399 \text{ g}}$$

$$AV_{(A1)} = 4,7575 \%$$

$$AV_{(A2)} = \frac{5,5 \text{ ml} \times 0,1007 \text{ g/ml} \times 256,4241}{10 \times 3,0377 \text{ g}}$$

$$AV_{(A2)} = 4,6769 \%$$

**Tratado**

$$AV_{(A1)} = \frac{0,25 \text{ ml} \times 0,1007 \text{ g/ml} \times 256,4241}{10 \times 2,9898 \text{ g}}$$

$$AV_{(A1)} = 0,2159 \%$$

$$AV_{(A2)} = \frac{0,25 \text{ ml} \times 0,1007 \text{ g/ml} \times 256,4241}{10 \times 3,0134 \text{ g}}$$

$$AV_{(A2)} = 0,2142 \%$$

- Índice de acidez aceite B.

**Crudo**

$$AV_{(B1)} = \frac{7,2 \text{ ml} \times 0,1007 \text{ g/ml} \times 256,4241}{10 \times 3,0326 \text{ g}}$$

**Tratado**

$$AV_{(B1)} = \frac{0,3 \text{ ml} \times 0,1007 \text{ g/ml} \times 256,4241}{10 \times 2,9751 \text{ g}}$$



$$AV_{(B1)} = 6,1315 \%$$

$$AV_{(B1)} = 0,2641 \%$$

$$AV_{(B2)} = \frac{7,3 \text{ ml} \times 0,1007 \text{ g/ml} \times 256,4241}{10 \times 3,0377 \text{ g}}$$

$$AV_{(B2)} = \frac{0,3 \text{ ml} \times 0,1007 \text{ g/ml} \times 256,4241}{10 \times 2,9921 \text{ g}}$$

$$AV_{(B2)} = 6,2062 \%$$

$$AV_{(B2)} = 0,2589 \%$$

- Índice de acidez aceite C.

#### **Crudo**

$$AV_{(C1)} = \frac{9,2 \text{ ml} \times 0,1007 \text{ g/ml} \times 256,4241}{10 \times 3,0204 \text{ g}}$$

$$AV_{(C1)} = 7,8664 \%$$

$$AV_{(C2)} = \frac{9,3 \text{ ml} \times 0,1007 \text{ g/ml} \times 256,4241}{10 \times 3,0276 \text{ g}}$$

$$AV_{(C2)} = 7,9329 \%$$

#### **Tratado**

$$AV_{(C1)} = \frac{0,35 \text{ ml} \times 0,1007 \text{ g/ml} \times 256,4241}{10 \times 3,0072 \text{ g}}$$

$$AV_{(C1)} = 0,3005 \%$$

$$AV_{(C2)} = \frac{0,35 \text{ ml} \times 0,1007 \text{ g/ml} \times 256,4241}{10 \times 2,9994 \text{ g}}$$

$$AV_{(C2)} = 0,3013 \%$$



**8.4 Anexo D.** Determinación de la densidad del aceite de palma crudo y tratado a 25°C.

**Tabla 24.** Datos para cálculo de densidad.

Muestra	Peso picnómetro (g)		Peso picnómetro (g)	
	Vacío	Con Aceite Crudo	Vacío	Con Aceite Tratado
A1	13,1744	22,6358	14,0741	23,5905
A2	14,5933	24,0349	14,5933	24,1149
B1	13,1744	22,5757	10,7217	20,1765
B2	14,5933	23,9895	14,2146	23,6695
C1	13,1744	22,5502	12,6243	22,0472
C2	14,5933	23,9547	14,0743	23,4997

Fuente: Autor

- Densidad para el aceite A.

**Crudo**

$$\rho_{(A1)} = \frac{(22,6358 - 13,1744)g}{10 \text{ cm}^3}$$

$$\rho_{(A1)} = 0,94614 \text{ g/cm}^3$$

$$\rho_{(A2)} = \frac{(24,0349 - 14,5933)g}{10 \text{ cm}^3}$$

$$\rho_{(A2)} = 0,94415 \text{ g/cm}^3$$

**Tratado**

$$\rho_{(A1)} = \frac{(23,5905 - 14,0741)g}{10 \text{ cm}^3}$$

$$\rho_{(A1)} = 0,95164 \text{ g/cm}^3$$

$$\rho_{(A2)} = \frac{(24,1149 - 14,5933)g}{10 \text{ cm}^3}$$

$$\rho_{(A2)} = 0,95214 \text{ g/cm}^3$$

- Densidad para el aceite B.

**Crudo**

$$\rho_{(B1)} = \frac{(22,5757 - 13,1744)g}{10 \text{ cm}^3}$$

**Tratado**

$$\rho_{(B1)} = \frac{(20,1765 - 10,7217)g}{10 \text{ cm}^3}$$



$$\rho_{(B1)} = 0,94012 \text{ g/cm}^3$$

$$\rho_{(B2)} = \frac{(23,9895 - 14,5933)g}{10 \text{ cm}^3}$$

$$\rho_{(B2)} = 0,93964 \text{ g/cm}^3$$

- Densidad para el aceite C.

### Crudo

$$\rho_{(C1)} = \frac{(22,5502 - 13,1744)g}{10 \text{ cm}^3}$$

$$\rho_{(C1)} = 0,93753 \text{ g/cm}^3$$

$$\rho_{(C2)} = \frac{(23,9547 - 14,5933)g}{10 \text{ cm}^3}$$

$$\rho_{(C2)} = 0,93612 \text{ g/cm}^3$$

$$\rho_{(B1)} = 0,94541 \text{ g/cm}^3$$

$$\rho_{(B2)} = \frac{(23,6695 - 14,2146)g}{10 \text{ cm}^3}$$

$$\rho_{(B2)} = 0,94547 \text{ g/cm}^3$$

### Tratado

$$\rho_{(C1)} = \frac{(22,0472 - 12,6243)g}{10 \text{ cm}^3}$$

$$\rho_{(C1)} = 0,94235 \text{ g/cm}^3$$

$$\rho_{(C2)} = \frac{(23,4997 - 14,0743)g}{10 \text{ cm}^3}$$

$$\rho_{(C2)} = 0,94255 \text{ g/cm}^3$$



## 8.5 Anexo E. Norma ASTM D1962-85 para determinación del índice de saponificación.



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

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

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

This standard is issued under the fixed designation D 1962; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reapproval. A superscript epsilon ( $\epsilon$ ) indicates an editorial change since the last revision or reapproval.

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

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

#### 1. Scope

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

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

#### 2. Referenced Documents

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

#### 3. Terminology

##### 3.1 Definition:

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

#### 4. Significance and Use

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

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

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

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

#### 5. Apparatus

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

5.2 *Condenser Loop*.

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

5.3 *Steam Bath*.

#### 6. Reagents

6.1 *Purity of Reagents*—Reagent grade chemicals shall be used in all tests. Unless otherwise indicated, it is intended that all reagents shall conform to the Specifications of the Committee on Analytical Reagents of the American Chemical Society, where such specifications are available.<sup>4</sup> Other grades may be used, provided it is first ascertained that the reagent is of sufficiently high purity to permit its use without lessening the accuracy of the determination.

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

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

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

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

<sup>1</sup> This test method is under the jurisdiction of ASTM Committee D-1 on Paint and Related Coatings and Materials and is the direct responsibility of Subcommittee D01.32 on Drying Oils.

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

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

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

<sup>4</sup> “Reagent Chemicals, American Chemical Society Specifications,” Am. Chemical Soc., Washington, DC. For suggestions on the testing of reagents not listed by the American Chemical Society, see “Reagent Chemicals and Standards,” by Joseph Rosin, D. Van Nostrand Co., Inc., New York, NY, and the “United States Pharmacopoeia.”



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

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

### 7. Hazards

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

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

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

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

### 8. Procedure

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

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

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

### 9. Calculation

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

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

where:

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

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

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

*S* = specimen weight, g.

### 10. Precision and Bias

10.1 Precision and Bias have not been determined.

### 11. Keywords

11.1 drying oils; fatty acids; saponification value

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

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



**8.6 Anexo F.** Determinación del índice de saponificación para el aceite de palma crudo y tratado a 20°C.

**Tabla 25.** Datos para cálculo de índice de saponificación.

Muestra	Aceite crudo		Aceite Tratado		Normalidad del HCl gastado
	Peso (g)	Volumen HCl (ml)	Peso (g)	Volumen HCl (ml)	
A1	3,0079	9,5	3,0108	8,3	0,432003999
A2	3,0109	9,4	3,0119	8,3	
B1	3,0138	9	3,1051	6,7	
B2	3,0119	9,1	3,0998	6,75	
C1	3,0232	8,6	3,0244	7,3	
C2	3,0216	8,6	3,0198	7,35	
Blanco	0,0	36,1	0,0	34,5	

Fuente: Autor

- Índice de saponificación aceite A.

**Crudo**

$$P_{(A1)} = \frac{(36,1-9,5)ml \times 0,432mg/ml \times 56,1}{3,0079 g}$$

$$P_{(A1)} = 214,3230 \text{ mgKOH/g}$$

**Tratado**

$$P_{(A1)} = \frac{(34,5-8,3)ml \times 0,432mg/ml \times 56,1}{3,0108 g}$$

$$P_{(A1)} = 210,8968 \text{ mgKOH/g}$$

$$P_{(A2)} = \frac{(36,1-9,4)ml \times 0,432mg/ml \times 56,1}{3,0109 g}$$

$$P_{(A2)} = 214,9144 \text{ mgKOH/g}$$

$$P_{(A2)} = \frac{(34,5-8,3)ml \times 0,432mg/ml \times 56,1}{3,0119 g}$$

$$P_{(A2)} = 210,8197 \text{ mgKOH/g}$$

- Índice de saponificación aceite B.

**Crudo**

**Tratado**



$$P_{(B1)} = \frac{(36,1-9,0)ml \times 0,432mg/ml \times 56,1}{3,0138 g}$$

$$P_{(B1)} = 217,9242 \text{ mgKOH/g}$$

$$P_{(B1)} = \frac{(34,5-6,7)ml \times 0,432mg/ml \times 56,1}{3,1051 g}$$

$$P_{(B1)} = 216,9803 \text{ mgKOH/g}$$

$$P_{(B2)} = \frac{(36,1-9,1)ml \times 0,432mg/ml \times 56,1}{3,0119 g}$$

$$P_{(B2)} = 217,2570 \text{ mgKOH/g}$$

$$P_{(B2)} = \frac{(34,5-6,7)ml \times 0,432mg/ml \times 56,1}{3,0998 g}$$

$$P_{(B2)} = 216,9601 \text{ mgKOH/g}$$

- Índice de saponificación aceite C.

#### Crudo

$$P_{(C1)} = \frac{(36,1-8,6)ml \times 0,432mg/ml \times 56,1}{3,0232 g}$$

$$P_{(C1)} = 220,4532 \text{ mgKOH/g}$$

$$P_{(C2)} = \frac{(36,1-8,6)ml \times 0,432mg/ml \times 56,1}{3,0236 g}$$

$$P_{(C2)} = 210,5699 \text{ mgKOH/g}$$

#### Tratado

$$P_{(C1)} = \frac{(34,5-7,3)ml \times 0,432mg/ml \times 56,1}{3,0244 g}$$

$$P_{(C1)} = 217,9617 \text{ mgKOH/g}$$

$$P_{(C2)} = \frac{(34,5-7,3)ml \times 0,432mg/ml \times 56,1}{3,0198 g}$$

$$P_{(C2)} = 217,8925 \text{ mgKOH/g}$$



**8.7 Anexo G.** Determinación del valor de éster para aceite de palma crudo y tratado a 20°C.

**Tabla 26.** Datos para la determinación del valor de éster.

Muestra	Aceite crudo		Aceite Tratado	
	Índice acidez	Índice saponificación	Índice acidez	Índice saponificación
A1	10,40843869	214,323045	0,47244878	210,896811
A2	10,22997723	214,9144208	0,46874871	210,819787
B1	13,41449181	217,924215	0,56973978	216,980064
B2	13,57796978	217,2570327	0,56650273	216,960135
C1	17,20997441	220,4532181	0,65760119	217,961758
C2	17,35566708	220,5699527	0,6593113	217,8925

Fuente: Autor

- Valor de éster aceite A.

**Crudo**

$$EV_{(A1)} = 214,3230 - 10,4084$$

$$EV_{(A1)} = 203,9146 \text{ mgKOH/g}$$

$$EV_{(A2)} = 214,9144 - 10,2299$$

$$EV_{(A2)} = 204,6844 \text{ mgKOH/g}$$

**Tratado**

$$EV_{(A1)} = 210,8968 - 0,4724$$

$$EV_{(A1)} = 210,4243 \text{ mgKOH/g}$$

$$EV_{(A2)} = 210,8197 - 0,4687$$

$$EV_{(A2)} = 210,3511 \text{ mgKOH/g}$$

- Valor de éster aceite B.

**Crudo**

$$EV_{(B1)} = 217,9242 - 13,4144$$

**Tratado**

$$EV_{(B1)} = 216,9800 - 0,5697$$



$$EV_{(B1)} = 204,5097 \text{ mgKOH/g}$$

$$EV_{(B1)} = 216,4103 \text{ mgKOH/g}$$

$$EV_{(B2)} = 217,2570 - 13,5779$$

$$EV_{(B2)} = 216,9601 - 0,5665$$

$$EV_{(B2)} = 203,6790 \text{ mgKOH/g}$$

$$EV_{(B2)} = 216,3936 \text{ mgKOH/g}$$

- Valor de éster aceite C.

#### **Crudo**

$$EV_{(C1)} = 220,4532 - 17,2099$$

$$EV_{(C1)} = 203,2432 \text{ mgKOH/g}$$

$$EV_{(C2)} = 220,5699 - 17,3556$$

$$EV_{(C2)} = 203,2142 \text{ mgKOH/g}$$

#### **Tratado**

$$EV_{(C1)} = 217,9617 - 0,6576$$

$$EV_{(C1)} = 217,3041 \text{ mgKOH/g}$$

$$EV_{(C2)} = 217,8925 - 0,6593$$

$$EV_{(C2)} = 217,2331 \text{ mgKOH/g}$$



**8.8 Anexo H.** Determinación del peso molecular del aceite de palma crudo y tratado.

**Tabla 27.** Datos para la determinación del peso molecular.

Muestra	Aceite crudo	Aceite Tratado
	Índice saponificación (mg KOH/g)	Índice saponificación (mg KOH/g)
A1	214,323045	210,896811
A2	214,9144208	210,819787
B1	217,924215	216,980064
B2	217,2570327	216,960135
C1	220,4532181	217,961758
C2	220,5699527	217,89250

Fuente: Autor

- Peso molecular del aceite A.

**Crudo**

$$PM_{(A1)} = \frac{168316,8 \text{ mg KOH/g}}{214,3230 \text{ mg KOH/g}}$$

$$PM_{(A1)} = 785,3415 \text{ g/mol}$$

$$PM_{(A2)} = \frac{168316,8 \text{ mg KOH/g}}{214,9144 \text{ mg KOH/g}}$$

$$PM_{(A2)} = 783,1805 \text{ g/mol}$$

**Tratado**

$$PM_{(A1)} = \frac{168316,8 \text{ mg KOH/g}}{210,8968 \text{ mg KOH/g}}$$

$$PM_{(A1)} = 798,1002 \text{ g/mol}$$

$$PM_{(A2)} = \frac{168316,8 \text{ mg KOH/g}}{210,8197 \text{ mg KOH/g}}$$

$$PM_{(A2)} = 798,3918 \text{ g/mol}$$

- Peso molecular del aceite B.

**Crudo**

**Tratado**



$$PM_{(B1)} = \frac{168316,8 \text{ mg KOH/g}}{217,9242 \text{ mg KOH/g}}$$

$$PM_{(B1)} = 772,3639 \text{ g/mol}$$

$$PM_{(B2)} = \frac{168316,8 \text{ mg KOH/g}}{217,2570 \text{ mg KOH/g}}$$

$$PM_{(B2)} = 774,7358 \text{ g/mol}$$

$$PM_{(B1)} = \frac{168316,8 \text{ mg KOH/g}}{216,9800 \text{ mg KOH/g}}$$

$$PM_{(B1)} = 775,7247 \text{ g/mol}$$

$$PM_{(B2)} = \frac{168316,8 \text{ mg KOH/g}}{216,9601 \text{ mg KOH/g}}$$

$$PM_{(B2)} = 775,7959 \text{ g/mol}$$

- Peso molecular del aceite C.

#### Crudo

$$PM_{(C1)} = \frac{168316,8 \text{ mg KOH/g}}{220,4532 \text{ mg KOH/g}}$$

$$PM_{(C1)} = 763,5034 \text{ g/mol}$$

$$PM_{(C2)} = \frac{168316,8 \text{ mg KOH/g}}{220,5699 \text{ mg KOH/g}}$$

$$PM_{(C2)} = 763,0994 \text{ g/mol}$$

#### Tratado

$$PM_{(C1)} = \frac{168316,8 \text{ mg KOH/g}}{217,9617 \text{ mg KOH/g}}$$

$$PM_{(C1)} = 772,2308 \text{ g/mol}$$

$$PM_{(C2)} = \frac{168316,8 \text{ mg KOH/g}}{217,8925 \text{ mg KOH/g}}$$

$$PM_{(C2)} = 772,4763 \text{ g/mol}$$



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

# Lubrizol

## LUBRIZOL TEST PROCEDURE

TP-TM-005C

Edition: August 12, 2010

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

Original Date: May 13, 2004

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

### Apparatus and Reagents:

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

### Procedure:

1. Into two 500 mL glass-stoppered iodine flasks, weigh sample (see Sample Size) in duplicate to an accuracy of 0.1 mg. The third flask is served as the blank.
2. Add 20 mL chloroform to each flask and swirl to dissolve the sample.

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

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

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

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

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

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

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

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

### Calculations:

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

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

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

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



## References:

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

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

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

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

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

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

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



**8.10 Anexo J.** Determinación del índice de yodo para aceite de palma crudo y tratado a 20°C.

**Tabla 28.** Datos para la determinación del índice de yodo.

Muestra	Aceite crudo		Aceite Tratado		Normalidad del Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> gastado
	Peso (g)	Volumen Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ml)	Peso (g)	Volumen Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ml)	
A1	0,3174	35	0,3191	34	Crudo 0,12195122
A2	0,3212	34,9	0,3196	34,1	
B1	0,291	36,3	0,3344	33,25	
B2	0,2993	36	0,3319	33,3	Tratado 0,123762376
C1	0,3858	32,6	0,2904	34,75	
C2	0,3884	32,4	0,2896	34,8	
Blanco	0,0	48,2	0,0	47,7	

Fuente: Autor

- Índice de yodo aceite A.

**Crudo**

$$IV_{(A1)} = \frac{(48,2-35)ml \times 0,1219mg/ml \times 12,69}{0,3174 g} \quad IV_{(A1)} = 64,3598 \text{ g}/100g$$

$$IV_{(A2)} = \frac{(48,2-34,9)ml \times 0,1219mg/ml \times 12,69}{0,3212g} \quad IV_{(A2)} = 64,0802 \text{ g}/100g$$

**Tratado**

$$IV_{(A1)} = \frac{(47,7-34)ml \times 0,1237mg/ml \times 12,69}{0,3191g} \quad IV_{(A1)} = 67,4285 \text{ g}/100g$$

$$IV_{(A2)} = \frac{(47,7-34,1)ml \times 0,1237mg/ml \times 12,69}{0,3196g} \quad IV_{(A2)} = 66,8316 \text{ g}/100g$$



- Índice de yodo aceite B.

#### Crudo

$$IV_{(B1)} = \frac{(48,2-36,3)ml \times 0,1219mg/ml \times 12,69}{0,2910g} \quad IV_{(B1)} = 63,2851 \text{ g}/100g$$

$$IV_{(B2)} = \frac{(48,2-36)ml \times 0,1219mg/ml \times 12,69}{0,2993g} \quad IV_{(B2)} = 63,0813 \text{ g}/100g$$

#### Tratado

$$IV_{(B1)} = \frac{(47,7-33,25)ml \times 0,1237mg/ml \times 12,69}{0,3344g} \quad IV_{(B1)} = 67,8659 \text{ g}/100g$$

$$IV_{(B2)} = \frac{(47,7-33,3)ml \times 0,1237mg/ml \times 12,69}{0,3319g} \quad IV_{(B2)} = 68,1405 \text{ g}/100g$$

- Índice de yodo aceite C.

#### Crudo

$$IV_{(C1)} = \frac{(48,2-32,6)ml \times 0,1219mg/ml \times 12,69}{0,3858g} \quad IV_{(C1)} = 62,5763 \text{ g}/100g$$

$$IV_{(C2)} = \frac{(48,2-32,4)ml \times 0,1219mg/ml \times 12,69}{0,3884g} \quad IV_{(C2)} = 62,9543 \text{ g}/100g$$

#### Tratado

$$IV_{(C1)} = \frac{(47,7-34,75)ml \times 0,1237mg/ml \times 12,69}{0,2904g} \quad IV_{(C1)} = 70,0341 \text{ g}/100g$$

$$IV_{(C2)} = \frac{(47,7-34,8)ml \times 0,1237mg/ml \times 12,69}{0,2896g} \quad IV_{(C2)} = 69,9586 \text{ g}/100g$$



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



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

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

This standard is issued under the fixed designation D 1639; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reapproval. A superscript epsilon (ε) indicates an editorial change since the last revision or reapproval.

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

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

#### 1. Scope

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

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

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

#### 2. Referenced Documents

##### 2.1 ASTM Standards:

- D 362 Specification for Industrial Grade Toluene<sup>2</sup>
- D 770 Specification for Isopropyl Alcohol<sup>3</sup>
- D 1259 Test Methods for Nonvolatile Content of Resin Solutions<sup>4</sup>
- D 1644 Test Methods for Nonvolatile Content of Varnishes<sup>4</sup>
- D 1960 Test Method for Loss on Heating of Drying Oils<sup>5</sup>

#### 3. Terminology

##### 3.1 Definitions:

3.1.1 *acid value*—the number of milligrams of potassium hydroxide (KOH) required to neutralize the alkali-reactive groups in 1 g of material under the conditions of test (see 6.4).

#### 4. Significance and Use

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

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

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

#### 5. Reagents and Solvents

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

<sup>6</sup> Reagent Chemicals, American Chemical Society Specifications, American Chemical Society, Washington, DC. For suggestions on the testing of reagents not listed by the American Chemical Society, see *Analar Standards for Laboratory Chemicals*, BDH Ltd., Poole, Dorset, U.K., and the *United States Pharmacopeia and National Formulary*, U.S. Pharmacopeial Convention, Inc. (USPC), Rockville, MD.



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

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

*This standard is subject to revision at any time by the responsible technical committee and must be reviewed every five years and if not revised, either reapproved or withdrawn. Your comments are invited either for revision of this standard or for additional standards and should be addressed to ASTM Headquarters. Your comments will receive careful consideration at a meeting of the responsible technical committee, which you may attend. If you feel that your comments have not received a fair hearing you should make your views known to the ASTM Committee on Standards, 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken, PA 19428.*

## 7. 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 milliliter 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

## 8.12 Anexo L. norma ASTM D1545-13, para la determinación de la viscosidad cinemática en segundos burbuja.



Designation: D1545 – 13

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

This standard is issued under the fixed designation D1545; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reapproval. A superscript epsilon ( $\epsilon$ ) indicates an editorial change since the last revision or reapproval.

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

#### 1. Scope

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

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

1.3 The values stated in SI units are to be regarded as standard. No other units of measurement are included in this standard.

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

#### 2. Terminology

##### 2.1 Definitions:

2.1.1 *viscosity,  $n$* —the resistance experienced by one portion of a liquid moving over another portion of the liquid. The absolute unit of viscosity in the cgs, centimeter-gram-second, system is the poise which is expressed as dyne-seconds per square centimetre. Stokes are equal to poises divided by density. The absolute SI, International System of Units (metric system), 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* of clear glass and with flat bottoms,  $10.65 \pm 0.025$  mm in inside diameter;  $114 \pm 1$  mm in outside length. Plainly legible lines shall be located as follows (Note 1):

$27 \pm 0.5$  mm

$100 \pm 0.5$  mm

$108 \pm 0.5$  mm

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

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

3.3 *Reference Standards*—A series of standard viscosity tubes (3.2) filled with transparent liquids having predetermined viscosities in centistokes and bubble seconds as listed in Table 1. The standards are listed alphabetically from the lowest viscosity to the highest viscosity standard.

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

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

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

#### 4. Procedure

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

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

NOTE 2—Adequate control of the temperature bath is essential. A variation of  $0.1^\circ\text{C}$  in the temperature of the bath will cause a 1 % variation in the timed bubble travel.

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

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

NOTE 3—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.

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

Current edition approved Feb. 1, 2013. Published March 2013. Originally approved in 1958. Last previous edition approved in 2012 as D1545 – 07 (2012). DOI: 10.1520/D1545-13.



**TABLE 1 Recommended numerical Standards for Comparator Viscosity Tubes<sup>A</sup>**

Gardner-Hoddt Letter	Minimum (Sec)	Target (Sec)	Maximum (Sec)	Kinematic Viscosity (cST)
A5	0.641	0.650	0.654	5.1
A4	0.659	0.663	0.682	7.1
A3	0.701	0.720	0.736	14.0
A2	0.751	0.767	0.785	21.3
A1	0.802	0.820	0.845	31.0
A	0.908	0.936	0.961	53.6
B	0.987	1.012	1.042	68.8
C	1.175	1.211	1.247	92.7
D	1.272	1.303	1.342	102.9
E	1.453	1.498	1.543	122.7
F	1.620	1.670	1.720	151.9
G	1.795	1.850	1.906	160.0
H	2.086	2.150	2.207	210.8
I	2.263	2.320	2.390	224.2
J	2.668	2.750	2.833	268.2
K	2.927	3.015	3.072	287.9
L	3.128	3.185	3.272	302.3
M	3.358	3.445	3.527	335.4
N	3.608	3.690	3.785	345.2
O	3.880	3.975	4.062	377.9
P	4.148	4.235	4.337	408.8
Q	4.438	4.540	4.642	441.8
R	4.743	4.845	4.990	467.4
S	5.142	5.290	5.449	517.7
T	5.820	6.000	6.180	547.2
U	6.581	6.785	6.989	665.9
V	8.701	8.970	9.239	889.2
W	10.85	11.19	11.52	1073.0
X	14.36	14.80	15.24	1200.0
Y	17.85	18.40	18.96	1737.0
Z	22.96	23.67	24.38	2289.0
Z1	29.77	30.69	31.61	2909.0
Z2	38.95	40.15	41.36	4056.0
Z3	46.56	48.00	49.44	4840.0
Z4	70.06	72.23	74.39	7241.0
Z5	102.01	105.16	108.32	9917.0
Z6	153.09	157.82	162.56	15080.0
Z7	409.02	421.67	434.32	40650.0
Z8	741.25	764.17	787.10	73280.0
Z9	925.96	954.60	983.24	91500.0
Z10	1202.97	1240.17	1277.38	119000.0

<sup>A</sup> 1 Stoke = 100 centistokes (cST).

Note—Bubble times based on 25°C temperature. A digital camera with image software is used to determine the bubble times.

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 4—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 5—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

dispersions of gums or similar materials. Viscosity results by this test method are influenced by non-Newtonian behavior and by surface tension. Other variations on bubble-tube viscometers are described in ASTM STP 500, Section 3.2.9.<sup>2</sup>

## 6. Precision and Bias

6.1 *Precision*—On the basis of an interlaboratory study<sup>3</sup> of this test method in which ten laboratories tested liquids ranging in viscosity from 4.5 to 440 St, the following criteria should be used for judging the acceptability of results at the 95 % confidence level:

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

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

<sup>2</sup> *Paint Testing Manual, ASTM STP 500*, ASTM, 1972.

<sup>3</sup> See Holt, K. E., *Proceedings, ASTM*, Vol 57, 1957, pp. 297–300, and *Official Digest*, Federation of Societies for Paint Technology, Vol 30, May 1958, pp.

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

*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](mailto:service@astm.org) (e-mail); or through the ASTM website ([www.astm.org](http://www.astm.org)). Permission rights to photocopy the standard may also be secured from the ASTM website ([www.astm.org/COPYRIGHT/](http://www.astm.org/COPYRIGHT/)).*



### 8.13 Anexo M. Determinación de la viscosidad para las resinas obtenidas a 25°C.

**Tabla 29.** Datos para la determinación de la viscosidad.

Muestra	Tiempo (seg)	Viscosidad Gardner	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )
RA1	493,006	Z7 - Z8	1,04544703
RA2	79,521	Z4 - Z5	1,05502867
RA3	203,427	Z6 - Z7	1,04446243
RB1	650,305	Z7 - Z8	1,05429022
RB2	92,983	Z4 - Z5	1,05552097
RB3	278,912	Z6 - Z7	1,05059796
RC1	597,809	Z7 - Z8	1,05257628
RC2	75,678	Z4 - Z5	1,04801794
RC3	132,671	Z6 - Z7	1,04110749

Fuente: Autor

Por interpolación de la tabla presente en la norma, se obtienen los valores de la viscosidad cinemática, para cada resina.

**Tabla 30.** Valor de viscosidad cinemática para cada resina.

Muestra	Viscosidad cinemática (Stokes)
RA1	468,889606
RA2	77,3650906
RA3	193,242404
RB1	636,115565
RB2	90,3655641
RB3	271,541517
RC1	580,306603
RC2	73,6538427



RC3	119,848589
-----	------------

Fuente: Autor

- Viscosidad dinámica para cada resina a 25°C.

$$\mu_{(RA1)} = 1,0454 \text{ g/cm}^3 \times 468,8896 \text{ cm}^2/\text{s} \quad \mu_{(RA1)} = 490,1929 \text{ poise}$$

$$\mu_{(RA2)} = 1,0550 \text{ g/cm}^3 \times 77,3650 \text{ cm}^2/\text{s} \quad \mu_{(RA2)} = 81,6223 \text{ poise}$$

$$\mu_{(RA3)} = 1,0444 \text{ g/cm}^3 \times 193,2424 \text{ cm}^2/\text{s} \quad \mu_{(RA3)} = 201,8344 \text{ poise}$$

$$\mu_{(RB1)} = 1,0542 \text{ g/cm}^3 \times 636,1155 \text{ cm}^2/\text{s} \quad \mu_{(RB1)} = 670,6504 \text{ poise}$$

$$\mu_{(RB2)} = 1,0555 \text{ g/cm}^3 \times 90,3655 \text{ cm}^2/\text{s} \quad \mu_{(RB2)} = 95,3827 \text{ poise}$$

$$\mu_{(RB3)} = 1,0506 \text{ g/cm}^3 \times 271,5415 \text{ cm}^2/\text{s} \quad \mu_{(RB3)} = 285,2809 \text{ poise}$$

$$\mu_{(RC1)} = 1,0525 \text{ g/cm}^3 \times 580,3066 \text{ cm}^2/\text{s} \quad \mu_{(RC1)} = 610,8169 \text{ poise}$$

$$\mu_{(RC2)} = 1,0480 \text{ g/cm}^3 \times 73,65386 \text{ cm}^2/\text{s} \quad \mu_{(RC2)} = 77,1905 \text{ poise}$$

$$\mu_{(RC3)} = 1,0411 \text{ g/cm}^3 \times 119,8485 \text{ cm}^2/\text{s} \quad \mu_{(RC3)} = 124,7752 \text{ poise}$$



## 8.14 Anexo N. Norma ASTM D1475-13, para la determinación de la densidad de las resinas.



Designation: D1475 – 13

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

This standard is issued under the fixed designation D1475; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reapproval. A superscript epsilon ( $\epsilon$ ) indicates an editorial change since the last revision or reapproval.

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

#### 1. Scope

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

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

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

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

1.4 *This standard does not purport to address all of the safety concerns, if any, associated with its use. It is the responsibility of the user of this standard to establish appropriate safety and health practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use.* A specific precaution statement is given in 8.1.1.1.

#### 2. Referenced Documents

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

D1193 Specification for Reagent Water

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

D4052 Test Method for Density, Relative Density, and API Gravity of Liquids by Digital Density Meter

E180 Practice for Determining the Precision of ASTM Methods for Analysis and Testing of Industrial and Spe-

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

E691 Practice for Conducting an Interlaboratory Study to Determine the Precision of a Test Method

#### 3. Terminology

3.1 *Definitions*:

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

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

#### 4. Summary of Test Method

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

#### 5. Significance and Use

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

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

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

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

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

<sup>2</sup> For referenced ASTM standards, visit the ASTM website, www.astm.org, 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.

<sup>3</sup> 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  $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$  is desirable.

7.4 *Laboratory Analytical Balance*.

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

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

## 8. Calibration of Cup or Pycnometer

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

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

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

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

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

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

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

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

8.1.5 Calculate the container volume as follows:

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

where:

$V$  = volume of container, mL,

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

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

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

8.1.6 Obtain the mean of at least three determinations.



## 9. Procedure

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

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

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

9.2 Calculate the density in grams per millilitre as follows:

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

where:

$D_m$  = density, g/mL.

9.3 Calculate the density in pounds per gallon as follows:

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

where:

$D$  = density, lb/gal,

$K$  = 8.3454 (Note 7), and

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

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

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

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

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

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

## 10. Report

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

## 11. Precision and Bias

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

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

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

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

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

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

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

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

## 12. Keywords

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

*ASTM International takes no position respecting the validity of any patent rights asserted in connection with any item mentioned in this standard. Users of this standard are expressly advised that determination of the validity of any such patent rights, and the risk of infringement of such rights, are entirely their own responsibility.*

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

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



### 8.15 Anexo O. Determinación de la densidad de las resinas obtenidas.

**Tabla 31.** Datos para calibración del picnómetro

Calibración del picnómetro a 18,5°C			
Peso vacío (g)	Peso lleno (g)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Volumen (cm <sup>3</sup> )
14,1083	25,0611	0,998528	10,9689463
14,1145	25,0672	0,998528	10,9688461
Valor promedio			10,9688962

Fuente: Autor

**Tabla 32.** Datos para la determinación de densidad.

Muestra	Peso picnómetro vacío (g)	Peso picnómetro lleno (g)	Volumen del picnómetro (cm <sup>3</sup> )
RA1	14,1145	1,04544703	10,9688
RA2	14,1145	1,05502867	10,9688
RA3	14,1145	1,04446243	10,9688
RB1	14,1145	1,05429022	10,9688
RB2	14,1145	1,05552097	10,9688
RB3	14,1145	1,05059796	10,9688
RC1	14,1145	1,05257628	10,9688
RC2	14,1145	1,04801794	10,9688
RC3	14,1145	1,04110749	10,9688

Fuente: Autor

- Valor de densidad para las resinas

$$\rho_{(RA1)} = \frac{(25,5819 - 14,1145)g}{10,9688 \text{ cm}^3}$$

$$\rho_{(RA1)} = 1,0454 \text{ g/cm}^3$$

$$\rho_{(RA2)} = \frac{(25,6870 - 14,1145)g}{10,9688 \text{ cm}^3}$$

$$\rho_{(RA2)} = 1,0550 \text{ g/cm}^3$$

$$\rho_{(RA3)} = \frac{(25,5711 - 14,1145)g}{10,9688 \text{ cm}^3}$$

$$\rho_{(RA3)} = 1,0444 \text{ g/cm}^3$$



$$\rho_{(RB1)} = \frac{(25,6789-14,1145)g}{10,9688 \text{ cm}^3}$$

$$\rho_{(RB2)} = \frac{(25,6824-14,1145)g}{10,9688 \text{ cm}^3}$$

$$\rho_{(RB3)} = \frac{(25,6384-14,1145)g}{10,9688 \text{ cm}^3}$$

$$\rho_{(RC1)} = \frac{(25,6601-14,1145)g}{10,9688 \text{ cm}^3}$$

$$\rho_{(RC2)} = \frac{(25,6101-14,1145)g}{10,9688 \text{ cm}^3}$$

$$\rho_{(RC3)} = \frac{(25,5343-14,1145)g}{10,9688 \text{ cm}^3}$$

$$\rho_{(RB1)} = 1,0543 \text{ g/cm}^3$$

$$\rho_{(RB2)} = 1,0555 \text{ g/cm}^3$$

$$\rho_{(RB3)} = 1,0506 \text{ g/cm}^3$$

$$\rho_{(RC1)} = 1,0525 \text{ g/cm}^3$$

$$\rho_{(RC2)} = 1,0480 \text{ g/cm}^3$$

$$\rho_{(RC3)} = 1,0411 \text{ g/cm}^3$$



## 8.16 Anexo P. Determinación del valor ácido final de las resinas obtenidas.

**Tabla 33.** Datos para la determinación del valor ácido.

Muestra	Volumen de KOH (ml)	Peso KOH por ml de sln (ml)	Peso de muestra (g)	Contenido no volátiles (frac)
RA1	1,05	6,656	0,9297	0,9841
RA2	1,15	6,656	1,2812	0,9636
RA3	1,20	6,656	1,1807	0,9819
RB1	1,20	6,656	1,0910	0,9812
RB2	1,05	6,656	1,0229	0,9736
RB3	1,20	6,656	1,0962	0,9774
RC1	1,05	6,656	1,1179	0,9743
RC2	0,85	6,656	1,0215	0,9794
RC3	0,90	6,656	1,1409	0,9844

Fuente: Autor

- Valor ácido final para las resinas.

$$A_{(RA1)} = \frac{1,05 \text{ ml} \times 6,656 \text{ mg/ml}}{0,9297 \text{ g} \times 0,9841}$$

$$A_{(RA1)} = 7,6386 \text{ mg KOH/g}$$

$$A_{(RA2)} = \frac{1,15 \text{ ml} \times 6,656 \text{ mg/ml}}{1,2812 \text{ g} \times 0,9636}$$

$$A_{(RA2)} = 6,1826 \text{ mg KOH/g}$$

$$A_{(RA3)} = \frac{1,2 \text{ ml} \times 6,656 \text{ mg/ml}}{1,1807 \text{ g} \times 0,9819}$$

$$A_{(RA3)} = 6,8888 \text{ mg KOH/g}$$

$$A_{(RB1)} = \frac{1,20 \text{ ml} \times 6,656 \text{ mg/ml}}{1,0910 \text{ g} \times 0,9812}$$

$$A_{(RB1)} = 7,4610 \text{ mg KOH/g}$$

$$A_{(RB2)} = \frac{1,05 \text{ ml} \times 6,656 \text{ mg/ml}}{1,0229 \text{ g} \times 0,9736}$$

$$A_{(RB2)} = 7,0169 \text{ mg KOH/g}$$

$$A_{(RB3)} = \frac{1,2 \text{ ml} \times 6,656 \text{ mg/ml}}{1,0962 \text{ g} \times 0,9774}$$

$$A_{(RB3)} = 7,4543 \text{ mg KOH/g}$$

$$A_{(RC1)} = \frac{1,05 \text{ ml} \times 6,656 \text{ mg/ml}}{1,1179 \text{ g} \times 0,9743}$$

$$A_{(RC1)} = 6,4164 \text{ mg KOH/g}$$



$$A_{(RC2)} = \frac{0,85 \text{ ml} \times 6,656 \text{ mg/ml}}{1,0215 \text{ g} \times 0,9794}$$

$$A_{(RC3)} = \frac{0,90 \text{ ml} \times 6,656 \text{ mg/ml}}{1,1409 \text{ g} \times 0,9844}$$

$$A_{(RC2)} = 5,6545 \text{ mg KOH/g}$$

$$A_{(RC3)} = 5,3335 \text{ mg KOH/g}$$



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



Designation: D1644 – 01 (Reapproved 2012)

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

This standard is issued under the fixed designation D1644; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reapproval. A superscript epsilon ( $\epsilon$ ) indicates an editorial change since the last revision or reapproval.

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

#### 1. Scope

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

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

1.3 *This standard does not purport to address all of the safety concerns, if any, associated with its use. It is the responsibility of the user of this standard to establish appropriate safety and health practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use. For a specific statement, see Section 3.*

#### 2. Significance and Use

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

#### 3. Hazards

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

#### TEST METHOD A—3 h AT 105°C

#### 4. Procedure

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

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

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

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

#### 5. Calculation

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

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

where:

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

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

#### 6. Report

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

#### TEST METHOD B—10 min at 150°C

#### 7. Apparatus

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

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

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

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



**Anexo R.** Determinación del contenido de no volátiles para las resinas obtenidas.

**Tabla 34.** Datos para la determinación del contenido de no volátiles.

Muestra	Peso crisol vacío (g)	Peso muestra (g)	Peso del sistema post calentamiento(g)
RA1	16,2321	1,1764	17,3898
RA2	19,8161	1,2261	21,0009
RA3	16,7617	1,1991	17,9392
RB1	31,7244	1,1983	32,9002
RB2	15,2629	1,2011	16,4324
RB3	16,3435	1,2198	17,5379
RC1	16,3433	1,2388	17,5503
RC2	16,7617	1,1798	17,9173
RC3	16,2321	1,1964	17,4099

Fuente: Autor

- Contenido de no volátiles para las resinas.

$$NV_{(RA1)} = \frac{(17,3898 - 16,2321) \text{ g}}{1,1764 \text{ g}} \times 100$$

$$NV_{(RA1)} = 98,4104 \%$$

$$NV_{(RA2)} = \frac{(21,0009 - 19,8161) \text{ g}}{1,2261 \text{ g}} \times 100$$

$$NV_{(RA2)} = 96,6316 \%$$

$$NV_{(RA3)} = \frac{(17,9392 - 16,7617) \text{ g}}{1,1991 \text{ g}} \times 100$$

$$NV_{(RA3)} = 98,1986 \%$$

$$NV_{(RB1)} = \frac{(32,90002 - 31,7244) \text{ g}}{1,1983 \text{ g}} \times 100$$

$$NV_{(RB1)} = 98,1223 \%$$

$$NV_{(RB2)} = \frac{(16,4324 - 15,2629) \text{ g}}{1,2011 \text{ g}} \times 100$$

$$NV_{(RB2)} = 97,3690 \%$$

$$NV_{(RB3)} = \frac{(17,5379 - 16,3456) \text{ g}}{1,2198 \text{ g}} \times 100$$

$$NV_{(RB3)} = 97,7455 \%$$

$$NV_{(RC1)} = \frac{(17,5503 - 16,3433) \text{ g}}{1,2388 \text{ g}} \times 100$$

$$NV_{(RC1)} = 97,4329 \%$$



$$NV_{(RC2)} = \frac{(17,9173 - 16,7617) \text{ g}}{1,1798 \text{ g}} \times 100$$

$$NV_{(RC2)} = 97,9488 \%$$

$$NV_{(RC3)} = \frac{(17,4099 - 16,2321) \text{ g}}{1,1964 \text{ g}} \times 100$$

$$NV_{(RC3)} = 98,4453 \%$$

