

**EVALUACIÓN DEL HIERRO COMO AGENTE DE SECADO PARA USO EN UNA
EMULSIÓN ALQUÍDICA.**

DENY JOHANA POVEDA ZÁRATE

**PROGRAMA DE INGENIERÍA QUÍMICA
FACULTAD DE INGENIERÍAS Y ARQUITECTURA
UNIVERSIDAD DE PAMPLONA
PAMPLONA, NORTE DE SANTANDER
2017**



**EVALUACIÓN DEL HIERRO COMO AGENTE DE SECADO PARA USO EN UNA
EMULSIÓN ALQUÍDICA.**

DENY JOHANA POVEDA ZÁRATE

PROYECTO DE GRADO

Trabajo presentado para optar al título de Ingeniero Químico

Dirigido por:

ALVARO EULALIO VILLAMIZAR VILLAMIZAR
Ingeniero Químico, MSc. Ingeniería ambiental

**PROGRAMA DE INGENIERÍA QUÍMICA
FACULTAD DE INGENIERÍAS Y ARQUITECTURA
UNIVERSIDAD DE PAMPLONA
PAMPLONA, NORTE DE SANTANDER
2017**



DEDICATORIA

A Dios, mi guía y protector,

A mi madre Rebeca Zárate, por hacer que este sueño se hiciera realidad,

A mis tíos Reinaldo y Álvaro Zárate por el apoyo incondicional,

A mi hermana Laura Vargas y a mis sobrinos Jeison y Joseph; que son el motor de mi vida.



AGRADECIMIENTOS

A mi tutor Alvaro Villamizar por su acompañamiento y dedicación,
a Jhon Maldonado por ser el guía en parte de este proceso,
a Yolanda Capacho por su entrega y apoyo,
a Javier Acevedo por acompañar este proyecto con compromiso y dedicación,
a los docentes Edwin Fuentes y Yaneth Cardona, por brindar siempre lo mejor,
al personal de los laboratorios por siempre brindar el soporte necesario para la realización de este estudio.



TABLA DE CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 Planteamiento del problema y justificación	1
1.2 Antecedentes	2
1.3 Objetivos	6
1.3.1 Objetivo general.....	6
1.3.2 Objetivos específicos.....	6
2. MARCO TEÓRICO	7
2.1 Resinas alquídicas	7
2.1.1 Materias primas.....	7
2.1.2 Clasificación de las resinas alquídicas.....	8
2.1.2.1 Tipo de aceite.....	8
2.1.2.2 Contenido porcentual de aceite.....	9
2.1.3 Síntesis de resinas alquídicas.....	9
2.1.3.1 Alcohólisis.....	10
2.1.3.2 Acidólisis.....	10
2.1.3.3 Esterificación.....	11
2.2 Emulsiones alquídicas.....	12
2.2.1 Tipos de emulsiones alquídicas.....	12
2.2.1.1 Emulsiones según la naturaleza de la fase dispersa.....	12
2.2.1.2 Emulsiones según tamaño de gota.....	14
2.2.2 Formación de emulsiones alquídicas.....	15
2.2.2.1 Métodos de dispersión o de alta energía.....	15
2.2.2.2 Métodos de baja energía.....	16
2.3 Secantes.....	17
2.3.1 Clasificación de los secantes.....	18
2.3.1.1 Secantes primarios.....	18
2.3.1.2 Secantes secundarios.....	19
2.4 Agentes reductores.....	20
2.5 Química de curado.....	20
2.5.1 Reacciones.....	22
2.5.1.1 Formación de peróxidos.....	22
2.5.1.2 Descomposición del peróxido y regeneración del catalizador metálico.....	23
2.5.1.3 Reticulación cadena a cadena.....	23
3. METODOLOGÍA Y MATERIALES.....	24



3.1	Materiales y equipos	24
3.1.1	Reactivos.....	24
3.1.2	Equipos.	24
3.2	Metodología	24
3.2.1	Tratamiento de aceite de palma.	25
3.2.1.1	Neutralización de aceite de palma crudo.	25
3.2.1.2	Deshidratación de aceite neutralizado.	25
3.2.2	Caracterización de aceite tratado.	26
3.2.2.1	Densidad.	26
3.2.2.2	Índice de acidez.....	27
3.2.2.3	Índice de saponificación.	28
3.2.2.4	Índice de yodo.....	30
3.2.3	Formulación y síntesis de resina alquídica.	31
3.2.3.1	Reactor para síntesis de la resina.	32
3.2.3.2	Síntesis de resina alquídica.	33
3.2.4	Caracterización de la resina obtenida.	34
3.2.4.1	Densidad.	34
3.2.4.2	Viscosidad.....	35
3.2.4.3	Contenido de no volátiles.....	36
3.2.4.4	Valor ácido.....	37
3.2.4.5	Análisis Termogravimétrico (TGA).	38
3.2.4.6	Calorimetría diferencial de barrido (DSC).	39
3.2.5	Emulsificación de resina alquídica.	39
3.2.5.1	Reactor para la emulsificación.....	40
3.2.5.2	Método de inversión de fases (EIP).....	40
3.2.6	Caracterización de la emulsión alquídica.	41
3.2.6.1	Tamaño de gota.....	41
3.2.6.2	Estabilidad.....	42
3.2.7	Secado de emulsión alquídica.	42
3.2.7.1	Preparación de muestras.	42
3.2.7.2	Prueba de secado.....	43
4.	RESULTADOS Y ANÁLISIS.....	44
4.1	Tratamiento de aceite de palma.....	44
4.1.1	Neutralización de aceite de palma crudo.	44
4.1.2	Deshidratación de aceite neutralizado.	44
4.2	Caracterización de aceite tratado.....	45
4.3	Síntesis de resina alquídica	45
4.3.1	Alcoholisis.	46
4.3.2	Poliesterificación.....	46



4.4	Caracterización de la resina obtenida.....	48
4.4.1	Análisis Termogravimétrico (TGA).	49
4.4.2	Calorimetría diferencial de barrido (DSC).	51
4.5	Emulsificación de resina alquídica.....	53
4.6	Caracterización de la emulsión alquídica	54
4.7	Secado de emulsión alquídica	58
4.7.1	Preparación de muestras.	58
4.7.2	Prueba de secado.....	60
5.	CONCLUSIONES.....	63
6.	RECOMENDACIONES	64
7.	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	65



ÍNDICE DE FIGURAS

<i>Figura 1. Reacción de alcoholisis.</i>	10
<i>Figura 2. Reacción de acidólisis.</i>	11
<i>Figura 3. Reacción de esterificación.</i>	11
<i>Figura 4. Emulsiones simples.</i>	13
<i>Figura 5. Emulsiones múltiples.</i>	13
<i>Figura 6. Biemulsiones.</i>	14
<i>Figura 7. Formación de monómero A.</i>	47
<i>Figura 8. Formación de monómero B.</i>	47
<i>Figura 9. Formación de resina alquídica.</i>	47
<i>Figura 10. Análisis Termogravimétrico de la resina alquídica sintetizada.</i>	50
<i>Figura 11. Calorimetría diferencial de barrido de la resina alquídica sintetizada.</i>	52
<i>Figura 12. Emulsión alquídica obtenida.</i>	55
<i>Figura 13. Diámetros mínimos de gota en emulsión alquídica.</i>	56
<i>Figura 14. Diámetros medios de gota en emulsión alquídica.</i>	56
<i>Figura 15. Diámetros máximos de gota en emulsión alquídica.</i>	57



ÍNDICE DE TABLAS

<i>Tabla 1. Materias primas para la elaboración de resinas alquídicas.....</i>	<i>7</i>
<i>Tabla 2. Clasificación de resinas alquídicas según el contenido porcentual de aceite.</i>	<i>9</i>
<i>Tabla 3. Formulación para la síntesis de resinas alquídicas.....</i>	<i>32</i>
<i>Tabla 4. Caracterización de aceite de palma tratado.</i>	<i>45</i>
<i>Tabla 5. Condiciones de operación en la etapa de alcoholísis.</i>	<i>46</i>
<i>Tabla 6. Condiciones de operación en la etapa de poliesterificación.....</i>	<i>48</i>
<i>Tabla 7. Caracterización de resina alquídica obtenida.</i>	<i>48</i>
<i>Tabla 8. Condiciones de operación en el proceso de emulsificación.....</i>	<i>54</i>
<i>Tabla 9. Evaluación de estabilidad de emulsión alquídica.</i>	<i>57</i>
<i>Tabla 10. Formulaciones para secado de emulsión alquídica.....</i>	<i>59</i>
<i>Tabla 11. Muestras para evaluar el tiempo de secado.....</i>	<i>59</i>
<i>Tabla 12. Tiempos de secado de emulsiones alquídicas.....</i>	<i>61</i>



RESUMEN

En la industria de los recubrimientos, las resinas alquídicas están tomando gran importancia como aglutinantes gracias a su independencia de recursos petrolíferos. No obstante, el uso de estas resinas requiere emplear disolventes orgánicos, los cuales están siendo restringidos por regulaciones ambientales debido a las emisiones de compuestos orgánicos volátiles al medio ambiente, principalmente a la atmósfera. Por esta razón, se considera necesario reemplazarlas por emulsiones basadas en resinas alquídicas. En el presente estudio se sintetizaron emulsiones alquídicas bajo el método de inversión de fases (EIP), el cual consistió en adicionar agua a la resina y agitar hasta conseguir que la emulsión de agua en aceite invierta sus fases a una emulsión de aceite en agua. Resultados arrojaron diámetros de gota entre 2,5 y 152,5 μm , lo cual indica que se obtuvo una macroemulsión.

El cobalto y varios de sus compuestos se utilizan en la industria alquídica, lo cual provoca que los trabajadores de dichas industrias se encuentren expuestos principalmente a la inhalación de cobalto, reportes apuntan a que dicha exposición presenta manifestaciones tóxicas que afectan el sistema respiratorio además de ejercer una posible actividad carcinogénica (Bucher et al., 1999; Dominique Lison, 1996; D. Lison, De Boeck, Verougstraete, & Kirsch-Volders, 2001); con el fin de reducir estos riesgos de salud, se intensifica la búsqueda de alternativas para los secantes de Cobalto.

Este estudio realizó la evaluación del hierro como secante para la emulsión alquídica obtenida formulando la combinación de dicho metal con ácido ascórbico como agente reductor; encargado de inducir la oxidación, al reducir los iones de hierro, a fin de validar el proceso de



secado por medio de la norma ASTM D1640-03. Dentro de las formulaciones realizadas en esta investigación se alcanzó un tiempo de secado completo de 6 horas, el cual supero los resultados del secante comercial.



ABSTRACT

In the coatings industry, alkyd resins are becoming very important as binders thanks to their independence from petroleum resources. However, the use of these resins requires the use of organic solvents, which are being restricted by environmental regulations due to the emission of volatile organic compounds into the environment, mainly into the atmosphere. For this reason, it is considered necessary to replace them with emulsions based on alkyd resins. In the present study, alkyd emulsions were synthesized under the phase inversion method (EIP), which consisted in adding water to the resin and stirring until the water-in-oil emulsion reversed its phases to an oil-in-water emulsion. Results yielded droplet diameters between 2.5 and 152.5 μm , which indicates that a macroemulsion was obtained.

Cobalt and several of its compounds are used in the alkyd industry, which causes workers in these industries are exposed mainly to cobalt inhalation, reports suggest that this exposure has toxic manifestations that affect the respiratory system in addition to exercising a possible carcinogenic activity (Bucher et al., 1999, Dominique Lison, 1996, D. Lison, De Boeck, Verougstraete, & Kirsch-Volders, 2001); In order to reduce these health risks, the search for alternatives for Cobalt blotters is intensified.

This study evaluated the iron as a drying agent for the alkyd emulsion obtained by formulating the combination of said metal with ascorbic acid as a reducing agent; In charge of inducing oxidation, by reducing iron ions, in order to validate the drying process by means of ASTM D1640-03. Within the formulations made in this research, a total drying time of 6 hours was reached, which exceeded the commercial secant results.



1. INTRODUCCIÓN

1.1 Planteamiento del problema y justificación

El aceite de palma se clasifica como aceite no secante debido a su bajo valor de yodo; a causa de esto las resinas alquídicas de aceite de palma no son capaz de formar una película coherente por autooxidación. La insaturación limitada en las cadenas de ácidos grasos de este aceite es responsable de sus propiedades de curado inferiores en comparación con otras resinas a base de aceite secante. Por lo tanto, el agente de secado es necesario en el proceso de curado (Uzoh, Obodo, & Onukwuli, 2016).

Generalmente, estos agentes secadores son metales de transición que forman un complejo con ligandos orgánicos. Estos agentes a base de cobalto son los catalizadores de secado más utilizados, ya que conducen a películas altamente reticuladas y duras. Sin embargo, estudios ambientales han sugerido reemplazar los secadores alquídicos a base de cobalto debido a las afecciones que provocan en el sistema respiratorio por la frecuente inhalación (Bucher et al., 1999; D. Lison et al., 2001). Por consiguiente, los coadyuvantes basados en cobalto están siendo reemplazados por alternativas formuladas a base de otros metales primarios o sistemas que mezclan agentes oxidantes y de polimerización (Gezici-Koç et al., 2016; Hage, de Boer, & Maaijen, 2016; Liu, Kooijman, Spek, & Bouwman, 2007; Mora Falquez, 2005). Entre los metales de transición que han sido reportados con buenas propiedades de secado se encuentran hierro y manganeso; estudios desarrollados sobre las propiedades catalíticas del manganeso coinciden en el uso de ligandos o complejos para alcanzar tiempos razonables de secado en comparación con secantes comerciales (Bouwman & van Gorkum, 2007; Liu et al.,



2007; Oyman et al., 2004; Oyman, Ming, & van der Linde, 2007; Warzeska et al., 2002; Wu, Bouwman, & Reedijk, 2004), estos métodos generan procedimientos más costosos que los presentados en una investigación realizada sobre la combinación de sales de hierro con agentes reductores como alternativas ambientalmente amigables para secadores a base de cobalto; la cual generó buenos resultados en el secado de emulsiones alquídicas (Miccichè, Oostveen, Haveren, & Linde, 2005). Considerando que se cuenta con un procedimiento ya establecido para obtener la resina alquídica (Maldonado, 2015), este estudio buscará emulsionar dicha resina y posteriormente evaluar el hierro como agente de secado bajo norma estandarizada ASTM D 1640-03; con el fin de lograr un recubrimiento ambientalmente aceptable.

1.2 Antecedentes

El desarrollo de recubrimientos a base de emulsión alquídica ha llegado debido al reconocimiento de los efectos nocivos causados al medio ambiente y a los usuarios de pinturas por los disolventes orgánicos utilizados en los recubrimientos. En el año 2000 se desarrolló y se optimizó un método para la emulsificación de una resina alquídica de aceite corto. El método se basó en la inversión de fases (EIP) en donde se añadió agua caliente a una resina alquídica fundida que contenía el emulsionante. Bajo mezcla lenta y adición de agua, se alcanzó un punto en el que la emulsión se invierte instantáneamente en fase de una emulsión de agua en aceite (W/O) a una emulsión de aceite en agua (O/W). Utilizando temperatura de 90°C, caudal de adición de agua de 4 mL por minuto y velocidad de agitación de 100 RPM, se



obtuvieron emulsiones con gotitas de diámetros menores de 0.8 μm (Weissenborn & Motiejauskaite, 2000).

En respuesta a la creciente demanda de secadores de cobalto para pinturas a base de resina alquídica, en el año 2005 se lleva a cabo un estudio el cual ensaya la combinación de hierro con agentes reductores como secantes para emulsiones alquídicas, resinas alquídicas y barnices; arrojando una posible alternativa para los agentes de secado a base de cobalto en cuanto a la dureza de la película formada y al tiempo total de secado (Micciché et al., 2005).

Como parte de un esfuerzo más amplio para obtener una nueva clase de compuestos a base de agua, en 2011 se sintetizó un nanocompuesto mediante polimerización en emulsión in situ. Se formuló un revestimiento alquídico a base de agua con varias proporciones de nano CaCO_3 , metacrilato de metilo y acrilato de n-butilo. La incorporación de nanopartículas a polímero híbrido y nanocompuesto a emulsión alquídica mostró una mejora significativa en propiedades mecánicas y térmicas (Gumfekar, Kunte, Ramjee, Kate, & Sonawane, 2011).

El recubrimiento curable por ultravioleta (UV) es una forma de tecnología verde que reduce o elimina completamente la emisión de compuestos orgánicos volátiles (VOC) y está en línea con la llamada global a preservar la naturaleza. A principios del año 2012 se produjeron resinas curables por UV a partir de alquidos de estearina de palma que no se secan por sí mismas mediante la incorporación de anhídrido maleico (MAH), que podría introducir más insaturaciones en las principales cadenas de alquidos. Los resultados mostraron que los recubrimientos de alquidos maleados exhibían buenas propiedades de película. Este nuevo enfoque logró convertir un alquido no secante en resinas curables por UV (Ang & Gan, 2012).

Por otra parte, en el mismo año los ferrocenos que llevan sustituyentes acilo en los anillos



ciclopentadienilo se examinaron como nuevos secadores para alquídicos. Se encontró que todos los ferrocenos estudiados eran catalizadores activos para la reacción de reticulación del alquido. Estos compuestos de hierro (II) dan películas poliméricas sólidas con dureza y tiempo de secado comparables a los comerciales (Erben, Veselý, Vinklárek, & Honzíček, 2012).

En el año 2014, Liang y colaboradores sintetizaron una resina alquídica modificada utilizando anhídrido maleico (MAH) para reemplazar parte del anhídrido ftálico (PA), con el fin de lograr una resina híbrida de alquídico injertado con acrilato. La resina se dispersó luego en agua para formar una emulsión. Las propiedades fueron examinadas, incluyendo el grado de neutralización de la emulsión final, relación de MAH / PA en resina alquídica, tamaño de partícula, tiempo de secado y propiedades mecánicas. Las condiciones óptimas de síntesis produjeron un tamaño final de partícula de 81,1 nm con buena estabilidad al almacenamiento, estabilidad hidrolítica y tiempo de secado más corto (Liang et al., 2014).

Los desarrollos más recientes incluyen la aplicación de complejos de hierro y manganeso con una diversidad de ligandos orgánicos usados como agentes de curado alquídico (Hage et al., 2016) y en lo que a emulsificación se refiere; se utilizó la adición de agua a una resina alquídica hidrófoba que contenía un tensioactivo no iónico hidrófilo para producir el cambio de morfología de la emulsión de W/O a O/W en un reactor termostato pequeño. La llamada inversión de fase catastrófica del sistema se detectó mediante la monitorización tanto de la viscosidad por medición de par y la conductividad eléctrica, hasta que se alcanzó una fracción igual de agua y resina. Los dos métodos proporcionan valores similares del punto de inversión de fase (PIP). En este estudio se pudo obtener mediante la reducción de la velocidad de



adición de agua, la producción de gotitas de 0,5 μm en un proceso más largo (Pierlot, Ontiveros, Royer, Catté, & Salager, 2017).



1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo general.

Determinar la capacidad del hierro como agente de secado para ser usado en una resina alquídica a base de aceite de palma.

1.3.2 Objetivos específicos.

- Obtener una resina alquídica a partir de aceite de palma por medio de policondensación.
- Emulsionar una resina alquídica bajo el método de inversión de fases.
- Evaluar en la resina alquídica el sulfato de hierro como agente secante.
- Comparar la capacidad secante del sulfato de hierro contra un secante comercial.



2. MARCO TEÓRICO

2.1 Resinas alquídicas

Las resinas alquídicas son poliésteres obtenidos a partir de policondensación de poliácidos (como anhídrido ftálico), polialcoholes (como glicerol) y ácidos grasos. Son sintetizadas y formuladas de diferentes maneras y generalmente clasificadas de acuerdo a la longitud del aceite vegetal (Pierlot et al., 2017).

Una característica importante de las resinas alquídicas es su compatibilidad con una serie de polímeros tales como nitrocelulosa, resinas (fenólicas, epoxi, amino, de silicona, hidrocarbonadas y acrílicas), caucho clorado y ciclizado. Esto las convierte en polímeros muy versátiles para producir una amplia gama de materiales de revestimiento tales como pinturas y barnices de bricolaje, pinturas de señalización vial, de nitrocelulosa, anticorrosivas para protección de metales, lacas, revestimientos metálicos y de curado ácido (Hofland, 2012).

2.1.1 Materias primas.

Las materias primas usuales para la elaboración de una resina alquídica son los polialcoholes, poliácidos y los ácidos grasos; algunos se muestran en la tabla 1.

Tabla 1. Materias primas para la elaboración de resinas alquídicas

POLIALCOHOLES	POLIÁCIDOS	ÁCIDOS GRASOS
<i>Polihidroxiados</i>	<i>Triácidos</i>	<i>Saturados</i>
Pentaeritritol y Dipentaeritritol	Ácido cítrico y Anhídrido trimelítico	Ácidos láurico (12C), Palmítico (16C) y



		Esteárico (18C).
<i>Trihidroxilados</i>		<i>Monoinsaturados</i>
Glicerina, Trimetilol Propano y Etano		Oleico (18C), Ricinoleico (18C).
<i>Dihidroxilados</i>	<i>Diácidos</i>	<i>Diinsaturados</i>
Etilenglicol, Propilenglicol y Dietilenglicol	Anhídrido ftálico, Anhídrido maleico y Ácido tereftálico	Linoleico (18 C).
		<i>Poliinsaturados</i>
		Linolénico (18C), Eleosteárico (18C).

Fuente: Adaptado de (Giudice & Pereyra, 2012)

2.1.2 Clasificación de las resinas alquídicas.

La clasificación de las resinas alquídicas se realizan principalmente por el tipo de aceite y el contenido porcentual del mismo.

2.1.2.1 Tipo de aceite.

Las resinas alquídicas pueden clasificarse de acuerdo al tipo de aceite como resinas alquídicas secantes y resinas alquídicas no secantes.

Las resinas alquídicas secantes emplean modificadores primarios con alto o medio nivel de insaturación; su propiedad fundamental es que reaccionan con el oxígeno atmosférico para generar películas duras en presencia de agentes secantes adecuados (Bat et al., 2006; Giudice & Pereyra, 2012; Mora Falquez, 2005).

Las resinas alquídicas no secantes incluyen ácidos grasos o aceites con mínimo o nulo grado de insaturación y en consecuencia su capacidad para formar película se logra en presencia de



coligantes que reaccionan con ellos a temperaturas elevadas (Bat et al., 2006; Giudice & Pereyra, 2012; Mora Falquez, 2005).

2.1.2.2 Contenido porcentual de aceite.

La química de la pintura generalmente clasifica a las resinas alquídicas sin modificadores específicos sobre la base de su contenido en aceite (ver tabla 2).

Tabla 2. Clasificación de resinas alquídicas según el contenido porcentual de aceite.

CLASIFICACIÓN	PORCENTAJE DE ACEITE
<i>Corta</i>	20-45
<i>Media</i>	45-55
<i>Larga</i>	55-80

Fuente: Adaptada de (Giudice & Pereyra, 2012)

Las resinas alquídicas con largo y medio nivel de aceite se emplean usualmente para un secado oxidativo a temperatura ambiente en presencia de agentes secantes mientras que las de bajo contenido curan con el oxígeno del aire forzado por el calor (horneado) (Giudice & Pereyra, 2012).

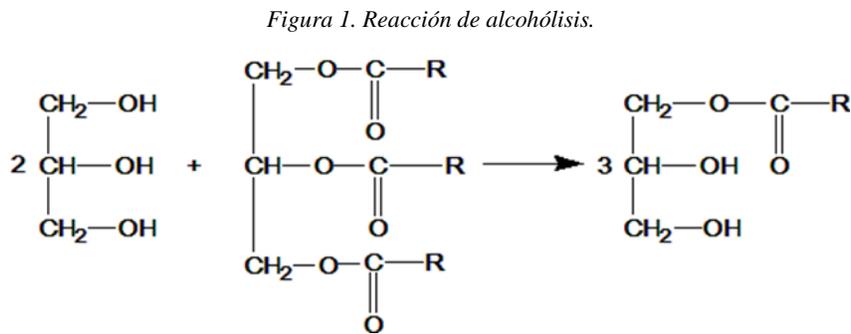
2.1.3 Síntesis de resinas alquídicas.

Los métodos más comunes para la producción de resinas alquídicas son alcoholísis, acidólisis y reacción de esterificación (Keskín, 2011).



2.1.3.1 Alcohólisis.

En esta técnica el aceite se hace reaccionar previamente con un poliol, para dar un producto capaz de tomar parte en la reacción de policondensación. Durante la alcohólisis, el intercambio de ésteres se produce entre el poliol y el aceite. El aceite de triglicérido se convierte en monoglicérido reactivo. La ecuación idealizada en la figura 1 muestra la reacción entre aceite y glicerol. La alcohólisis requiere temperaturas de 240°C - 260°C y el intercambio de ésteres se acelera enormemente mediante el uso de catalizadores básicos (Bat, Gündüz, Kısakürek, & Akhmedov, 2006; Giudice & Pereyra, 2012; Keskín, 2011).

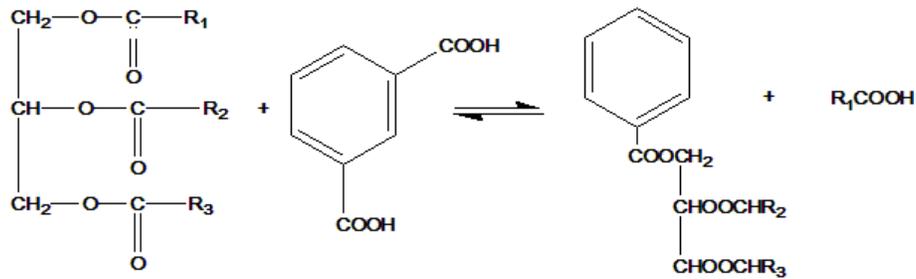


Fuente: Adaptado de (Bat et al., 2006)

2.1.3.2 Acidólisis.

En esta técnica se hace reaccionar previamente el ácido graso como muestra la figura 2. Para la acidólisis se requieren temperaturas por encima de 260°C y aunque se pueden usar catalizadores de estaño para acelerar la velocidad de reacción, el proceso tarda más que para la alcohólisis. Normalmente, se utiliza la acidólisis solo cuando existen problemas asociados con la solubilidad o reactividad del ácido dicarboxílico que pueden superarse mediante una reacción previa con el aceite (Bat et al., 2006; Giudice & Pereyra, 2012; Keskín, 2011).

Figura 2. Reacción de acidólisis.



Fuente: Adaptado de (Bat et al., 2006)

2.1.3.3 Esterificación.

Esta técnica emplea ácidos grasos derivados de aceites en lugar de los propios aceites. El grupo carboxílico sobre el ácido graso es capaz de reaccionar directamente con el poliol. De este modo, el ácido graso, el poliol y el diácido se pueden cargar al reactor y la policondensación se produce sin necesidad de alcoholólisis o acidólisis. La reacción de policondensación consiste en una serie de reacciones de esterificación sencillas. Un grupo hidroxilo reacciona con un grupo carboxilo para formar un enlace éster con la eliminación de una molécula de agua como se ilustra en la figura 3 (Bat et al., 2006; Giudice & Pereyra, 2012; Keskín, 2011; Mora Falquez, 2005).

Figura 3. Reacción de esterificación.



Fuente: Adaptado de (Bat et al., 2006)

2.2 Emulsiones alquídicas

Una emulsión, es un sistema que contiene dos fases líquidas inmiscibles, una de las cuales está dispersa en la otra y cuya estructura es estabilizada por un agente surfactante llamado emulsionante. La fase que se encuentra en forma de gotas se denomina fase dispersa o interna, mientras que la otra fase se denomina continua o externa. Los mecanismos cinéticos involucrados en la ruptura de la emulsión pueden ser tan lentos que la emulsión correspondiente puede ser considerada como metaestable (Arteaga, 2006; Gómez, 2017; J.-L. Salager, 1999).

2.2.1 Tipos de emulsiones alquídicas.

Los tipos de emulsión alquídica se definen según la naturaleza de la fase dispersa y su respectivo tamaño de gota.

2.2.1.1 Emulsiones según la naturaleza de la fase dispersa.

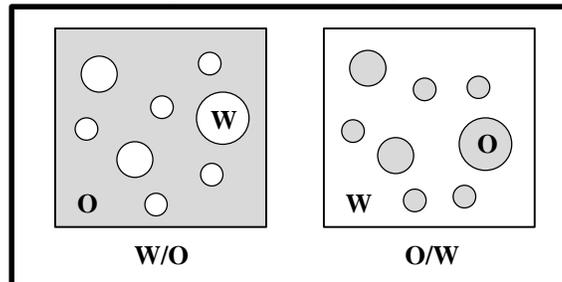
Probablemente la principal propiedad a ser determinada en una emulsión es el tipo, es decir; si se trata de una emulsión aceite en agua (O/W) o agua en aceite (W/O), y eventualmente la existencia de una emulsión múltiple. De acuerdo a cómo se encuentre localizada el agua y el aceite en el sistema disperso, existen diversos tipos de emulsiones; simples, múltiples y Biemulsiones.

Si la emulsión contiene gotas de aceite (O) dispersas en agua (W), se denomina emulsión de aceite en agua (O/W), si por el contrario la fase dispersada es el agua (W) se llama emulsión



de agua en aceite (W/O); en estos casos se consideran emulsiones simples (Ver figura 4) (Arteaga, 2006; Bat et al., 2006; Gómez, 2017; J.-L. Salager, 1999)

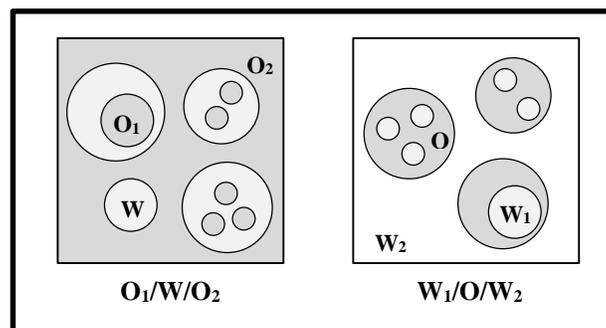
Figura 4. Emulsiones simples.



Fuente: Adaptada de (Gómez, 2017)

Las emulsiones múltiples están simbolizadas por $W_1/O/W_2$ o $O_1/W/O_2$. Si las gotas de aceite de una emulsión O/W contienen en su interior pequeñas gotas de agua, se trata de una emulsión múltiple de tipo $W_1/O/W_2$ (ver figura 5). Donde W_1 y W_2 , indican respectivamente las fases más internas y externas del sistema. Los subíndices 1 y 2 pueden referirse tanto a fases iguales como diferentes. Si no son iguales, es probable que una diferencia en el potencial químico conduzca a un proceso de transferencia de masa (Arteaga, 2006; Bat et al., 2006; Gómez, 2017; J.-L. Salager, 1999).

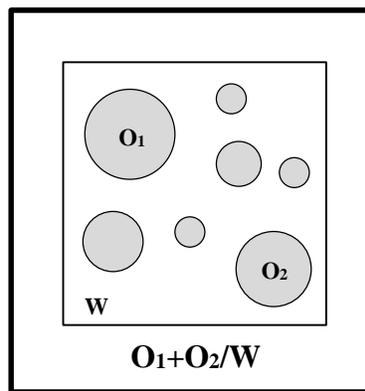
Figura 5. Emulsiones múltiples.



Fuente: Adaptada de (Gómez, 2017)

Las biemulsiones son emulsiones que contienen dos fases internas diferentes, bien sea de la misma naturaleza (pero diferente tamaño) o de naturaleza diferente (con cualquier tamaño) (Ver figura 4). El primer tipo de biemulsión se emplea para controlar algunas propiedades, como por ejemplo viscosidad; mientras que el segundo tipo se puede utilizar para producir una reacción química controlada o transferencia de masa entre dos fases internas (Arteaga, 2006; Bat et al., 2006; Gómez, 2017; J.-L. Salager, 1999).

Figura 6. Biemulsiones.



Fuente: Adaptada de(Gómez, 2017)

2.2.1.2 Emulsiones según tamaño de gota.

El tamaño de gota de una emulsión es usualmente expresada como el diámetro de gota de la fase interna (Gómez, 2017; J. Salager, 1999). Según el tamaño de gota las emulsiones se clasifican en macroemulsiones, microemulsiones y nanoemulsiones.

Las macroemulsiones están comprendidas entre (0.5 – 500) μm , en este rango de tamaño de gota son lo suficientemente grandes como para ser afectadas por la fuerza de gravedad

(Arteaga, 2006; Forgiarini, Esquena, González, & Solans, 2001; Gómez, 2017; J.-L. Salager, 1999).

Las microemulsiones, al igual que las macroemulsiones, son sistemas formados por un componente oleoso, agua y surfactante; con tamaños de gota entre (0.01 – 0.1) μm . Sin embargo, los dos sistemas difieren en que, mientras las macroemulsiones son sistemas fuera de equilibrio, las microemulsiones son sistemas termodinámicamente estables. La obtención y propiedades de una microemulsión, no dependen del orden de la adición de los componentes, ni de la intensidad de agitación aplicada para obtenerlas. Se producen de forma espontánea a concentraciones más altas de surfactante que las macroemulsiones (Arteaga, 2006; Forgiarini et al., 2001; Gómez, 2017; J.-L. Salager, 1999).

Las nanoemulsiones son aquellas emulsiones que poseen tamaño de gotas entre (20 – 500) nm, de apariencia translúcida y alta estabilidad cinética, sin requerir concentraciones de surfactante tan elevadas para su formación (Arteaga, 2006; Forgiarini et al., 2001; Gómez, 2017; J.-L. Salager, 1999).

2.2.2 Formación de emulsiones alquídicas.

La formación de las emulsiones alquídicas se da a través de métodos de alta energía o de baja energía.

2.2.2.1 Métodos de dispersión o de alta energía.

Estos métodos consisten en la división de gotas grandes en gotas más pequeñas por medio de un alto cizallamiento. Los métodos de dispersión son poco rentables ya que la energía



consumida por el cizallamiento para lograr nanoemulsiones es considerablemente alta, lo que se traduce en un proceso costoso. Algunos de los equipos que emplean métodos de alta energía son: molinos de coloides, homogeneizadores de alta presión y generadores de ultrasonido (Gómez, 2017; J.-L. Salager, 1999).

2.2.2.2 Métodos de baja energía.

Los métodos de baja energía se basan en la modificación del estado del sistema mediante la manipulación de alguna de las variables de formulación. Lo que se pretende al manipular las variables de formulación son cambios de fases que traigan como consecuencia emulsiones con tamaños de gotas diminutos. Algunos de estos métodos son: la PIT (Point Inversión Temperature), Los surfactantes no iónicos se ven afectados por la temperatura. En éstos la cadena poli-óxido de etileno se desolvata al aumentar la temperatura, esto provoca que el surfactante cambie su afinidad de agua por aceite o viceversa trayendo como resultado la inversión de una emulsión ya existente. Esta inversión de la emulsión trae como consecuencia la formación de gotas de diámetro muy pequeño a la vez que la distribución del tamaño es bastante fina. La temperatura de inversión se determina haciendo mediciones de conductividad. Al momento de la inversión de fases el sistema posee una baja tensión interfacial, por lo que las emulsiones obtenidas por este método deben ser enfriadas rápidamente a fin de aumentar su estabilidad (Arteaga, 2006; Gómez, 2017).

El EIP (Emulsión Inversión Point), este método consiste en variaciones de composición y no de temperatura. Produce una inversión de fases de W/O a O/W al diluir el sistema con agua, o viceversa según sea el caso. Inicialmente se tiene una mezcla surfactante-aceite por lo que al



agregar pequeñas cantidades de agua la emulsión formada es W/O, sin embargo, al aumentar el contenido de agua en el sistema el surfactante se desplaza a la fase acuosa provocando una inversión de la emulsión. Para llevar a cabo este proceso se requiere una leve agitación del sistema (Arteaga, 2006; Gómez, 2017; Miller, 1988; Oyman et al., 2004; Pierlot et al., 2017; J.-L. Salager, 1999; Weissenborn & Motiejauskaite, 2000).

El último método es el conocido como emulsión espontánea en el que si las dos fases líquidas no se encuentran en equilibrio en un comienzo, emplea la energía química presente en sus componentes para lograr el proceso de dispersión de un líquido en otro líquido inmiscible, por lo tanto, este proceso no requiere energía externa (térmica o mecánica). Normalmente, el tamaño de gota es mayor que $1\mu\text{m}$ lo que produce emulsiones de un color blanco-lechoso.. (Arteaga, 2006; Gómez, 2017; Miller, 1988; J.-L. Salager, 1999).

2.3 Secantes

Son productos que aceleran el secado, curado o endurecimiento de la película de resinas a base de aceites vegetales por reacción química con el oxígeno atmosférico, los más utilizados como secantes son soluciones de sales metálicas de ácidos monocarboxílicos o hidrocarburos con contenido metálico preestablecido. La mayoría de los metales empleados en la síntesis de secantes son elementos de transición como el cobalto, manganeso, plomo, hierro, zirconio y zinc (Mora Falquez, 2005; Trujillo, 2011). La correcta selección del tipo de secante permite un secado rápido y uniforme de la película, aumenta el tiempo de vida útil de la película y mejora la estabilidad durante el almacenamiento de los productos (Bravo Silva & Cardona Arango, 2009).



2.3.1 Clasificación de los secantes.

Los secantes son clasificados como secantes primarios o de oxidación y secundarios o de polimerización.

2.3.1.1 *Secantes primarios.*

Los secantes oxidantes también conocidos como secantes primarios (Co, Mn, Fe, Ce y V) promueven la absorción de oxígeno por la película, catalizando la formación y descomposición de peróxidos. Se forman radicales libres y se produce la formación de reticulación de ácidos grasos insaturados (Bravo Silva & Cardona Arango, 2009; Miccichè et al., 2005; Mora Falquez, 2005; Soucek, Khattab, & Wu, 2012).

El Cobalto es un catalizador de oxidación que actúa como secante de superficie, al utilizarlo sin combinarlo con otros secantes puede causar pérdida de adherencia de la película. Tiende a alterar el color en los sistemas alquídicos claros debido a su intensa coloración violeta (Bravo Silva & Cardona Arango, 2009; Mora Falquez, 2005; Soucek et al., 2012; Trujillo, 2011).

El Manganeseo es un catalizador oxidante y promotor de polimerización, por lo tanto, presenta una buena capacidad secante de superficie y profundidad. Cuando se usa solo tiende a producir películas demasiado duras (Bravo Silva & Cardona Arango, 2009; Mora Falquez, 2005; Soucek et al., 2012; Trujillo, 2011).

El Hierro es un secador de superficie que favorece la oxidación de los aceites vegetales. A pesar de que muestra un secado lento a temperatura ambiente, funciona bien en alquídicos



horneados proporcionando películas con alta dureza, flexibles, duraderas y con buen brillo. Debido a su color oscuro, se utiliza en sistemas de coloración similar (Mora Falquez, 2005; Soucek et al., 2012; Trujillo, 2011).

El Cerio es un catalizador de oxidación y polimerización, que no presenta la coloración del manganeso, hierro y vanadio. Se recomienda para recubrimientos blancos y barnices donde la retención de color sea vital (Mora Falquez, 2005; Soucek et al., 2012).

El Vanadio tiene propiedades de secado superficial y promueve el secado rápido por polimerización a altas temperaturas. Se emplean para formulaciones de alto contenido de sólidos y secado al aire a base de disolvente (Mora Falquez, 2005; Soucek et al., 2012).

2.3.1.2 Secantes secundarios.

Estos secantes también llamados de polimerización (Ca, Li y Zn), aunque no catalizan directamente, incrementan la acción de los secantes primarios, aumentando la solubilidad del secante activo en el medio de reacción o alterando el potencial redox del metal (Bravo Silva & Cardona Arango, 2009; Giudice & Pereyra, 2012; Micciché et al., 2005; Mora Falquez, 2005; Soucek et al., 2012).

El Calcio es un secante auxiliar con poco efecto en el secado, pero muy útil en combinación con otros secantes activos. Ayudan a mejorar la dureza, la estabilidad del color y el brillo de las películas curadas (Bravo Silva & Cardona Arango, 2009; Mora Falquez, 2005; Soucek et al., 2012; Trujillo, 2011).



El Litio es un secador auxiliar, se usa generalmente en combinación con cobalto para mejorar la dureza y reducir el arrugamiento en revestimientos alquídicos con alto contenido de sólidos (Soucek et al., 2012).

El Zinc es un catalizador auxiliar, actúa permitiendo la difusión del oxígeno al interior de la película, retardando el secado superficial. Es empleado para mejorar la dureza de la película, el brillo y la retención de color (Mora Falquez, 2005; Soucek et al., 2012; Trujillo, 2011).

2.4 Agentes reductores

Es bien sabido que uno de los efectos más pronunciados de los agentes reductores en el proceso de oxidación de lípidos en los sistemas biológicos es la reducción de iones metálicos (hierro en particular), de lo que resulta un aumento en la velocidad de oxidación de lípidos por el llamado efecto prooxidante. El efecto prooxidante de agentes reductores, tales como el ácido ascórbico, en la mayoría de los casos es controlado por la concentración del propio agente reductor en el medio de reacción. De hecho, las altas concentraciones de ácido ascórbico en los medios de reacción pueden provocar la reducción o incluso inhibir el proceso de oxidación (efecto antioxidante) (Miccichè et al., 2005)

2.5 Química de curado

La autooxidación es un término general que describe la adición directa de oxígeno atmosférico a compuestos orgánicos insaturados; ha sido objeto de numerosos estudios debido a su implicación e importancia en el curado de revestimientos. El secado de los recubrimientos alquídicos es el resultado de la lenta evaporación de los componentes orgánicos volátiles



(secado físico) seguido de reacciones químicas oxidativas (secado químico). El secado químico comprende reticulación oxidativa y polimerización de aglutinantes que conducen a la formación de película. El mecanismo por el cual se oxidan las pinturas alquídicas tiene muchas similitudes con la forma en que los lípidos se oxidan en los sistemas biológicos. (Miccichè et al., 2005).

Un gran número de reacciones químicas diferentes intervienen en la polimerización oxidativa. Durante un cierto tiempo, después de que un aceite secante ha sido extendido en una película delgada y expuesto al aire, no hay cambio aparente, permanece húmeda y con poca viscosidad. A éste tiempo se le llama período de inducción, durante el cual la película húmeda comienza a absorber oxígeno, provocando la oxidación de ciertos compuestos antioxidantes existentes en pequeñas cantidades en la mayoría de los aceites (Bouwman & van Gorkum, 2007; Oyman et al., 2004).

Hay un período de absorción de oxígeno procedente del aire, el cual atraviesa la película húmeda debido a su atracción por los aceites no saturados, y forma peróxidos e hidroperóxidos en los dobles enlaces y en los grupos $-CH_2-$ adyacentes, que son bastante reactivos, tanto como los dobles enlaces mismos (Bouwman & van Gorkum, 2007; Oyman et al., 2004).

Durante el período de formación de peróxidos e hidroperóxidos también tiene lugar el desplazamiento de los dobles enlaces, al igual que la polimerización y poco incremento de la viscosidad. Después de un cierto tiempo que depende de las condiciones y de las proporciones del secante, el contenido de peróxido e hidroperóxido alcanza un máximo y comienza a decrecer aunque el contenido total de oxígeno de las películas continúa aumentando debido a



otras reacciones que absorben oxígeno. Al mismo tiempo comienza la polimerización y aumenta la viscosidad de los aceites hasta que se forman películas continuas relativamente secas (Bouwman & van Gorkum, 2007; Oyman et al., 2004).

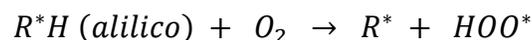
La polimerización de los aceites secantes se produce por la formación de radicales libres cuando los peróxidos y los hidroperóxidos se descomponen con agua, H_2O_2 , CO_2 , etc.

Las reacciones entre los radicales libres y las moléculas de aceite contiguas provocan enlaces cruzados que conducen a la polimerización. Puesto que la polimerización y el secado están relacionados con el contenido de oxígeno, el endurecimiento de la película comienza en la superficie y progresa hacia el interior a medida que el oxígeno penetra. Cuando las películas están secas y duras, la mayoría de los dobles enlaces han sido eliminados y la velocidad de absorción de oxígeno y de la polimerización oxidativa se hace lenta (Bouwman & van Gorkum, 2007; Oyman et al., 2004).

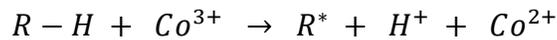
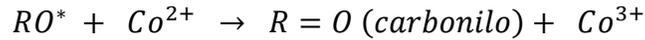
2.5.1 Reacciones.

El R de las fórmulas radicales libres representa el resto de las moléculas de aceite (Micciché et al., 2005; Mora Falquez, 2005).

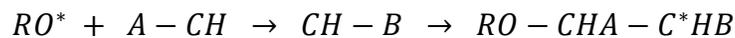
2.5.1.1 Formación de peróxidos.



2.5.1.2 Descomposición del peróxido y regeneración del catalizador metálico.



2.5.1.3 Reticulación cadena a cadena.



La primera reacción de reticulación que se muestra es la adición directa de un radical libre alcoxi a un enlace doble que da lugar a un puente de oxígeno o reticulación entre dos moléculas de resina. La segunda reacción es la condensación de un secador en profundidad con dos hidroxilos en cada una de las moléculas de resina que dan lugar a una reticulación oxígeno-metal-oxígeno (Miccichè et al., 2005; Mora Falquez, 2005).



3. METODOLOGÍA Y MATERIALES

3.1 Materiales y equipos

3.1.1 Reactivos.

Aceite de palma crudo (COOPAR), Hidróxido de sodio (Chemi), Cloruro de sodio (Chemi), Fenoltaleína (Chemi), Hidróxido de potasio (Chemi), Etanol 99.5% (Panreac), Ácido clorhídrico 36% (Panreac), Cloroformo (Merck), Solución de Wijs (Panreac), Yoduro de potasio (Panreac), Tiosulfato de sodio (Panreac), Anhídrido ftálico (Alfa USA), Etilenglicol (Panreac), Glicerina 99.7% (Chemi), Metanol 99.8% (Panreac), Xileno (Chemi), Ácido ascórbico (Panreac), Lauril sulfato de sodio 70% (Texapon), Octoato de cobalto 6% (Andercol).

3.1.2 Equipos.

Balanza analítica (Adventurer OHAUS AR2140), Plancha de calentamiento con agitación magnética (Boeco MSH-300N), Bomba de vacío (Microsart), viscosímetro (Brookfield DV-E), multiparámetro (HACH HQ40D), microscopio óptico (National DC 5-163), equipo de análisis termogravimétrico TGA SDT-Q600 de TA Instruments.

3.2 Metodología

Todos los experimentos se desarrollaron en el laboratorio de ingeniería química de la Universidad de Pamplona.



3.2.1 Tratamiento de aceite de palma.

El proceso de tratamiento para el aceite de palma se realizó en dos etapas, neutralización de aceite de palma crudo y deshidratación de aceite neutralizado; estos procedimientos se basaron en los planteados por Uzon & colaboradores (Uzoh, Onukwuli, Odera, & Okey-Onyesolu, 2013).

3.2.1.1 Neutralización de aceite de palma crudo.

El aceite de palma se calentó hasta 60°C, se adiciono suficiente solución de NaOH 2N para neutralizar el ácido graso libre, manteniendo agitación constante.

La neutralización finaliza cuando la mezcla con indicador de fenolftaleína se vuelve rosada; 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 enfriar durante tres horas, luego de este lapso de tiempo, la mezcla se separa en dos capas; 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 (Uzoh et al., 2013).

3.2.1.2 Deshidratación de aceite neutralizado.



El aceite neutralizado se calentó hasta 90°C con agitación constante durante 30 minutos bajo presión de vacío de 15 psi. Con estas condiciones la humedad se evapora y el aceite se vuelve seco (Uzoh et al., 2013).

3.2.2 Caracterización de aceite tratado.

La caracterización consiste en establecer las propiedades físico-químicas del aceite de palma tratado; entre estas propiedades se miden densidad, índice de acidez, índice de saponificación e índice de yodo.

3.2.2.1 Densidad.

La determinación de la densidad del aceite se llevó a cabo a través de ensayos de picnometría, basados en la relación directa que existe entre la masa y el volumen de la sustancia encapsulada en el picnómetro, según norma ASTM D 5355-95.

Se tomaron 3 picnómetros de 10 mL, se pesaron y se llenaron hasta aforo con aceite, se mantuvieron en baño térmico a 25°C durante 20 minutos hasta alcanzar estabilidad térmica, se secaron bien los restos de agua y se pesaron para obtener el peso final del sistema (ASTM, 2001; Maldonado, 2015). La densidad del aceite se calculó con la ecuación 3.1.

$$\rho_A = \frac{(m_f - m_i)}{V}$$

Ecuación 3.1

Dónde:



ρ_A : densidad del aceite, g/cm³.

m_f : masa del sistema (picnómetro+aceite) ,g.

m_i : masa del picnómetro vacío, g.

V : volumen de aforo del picnómetro, cm³.

3.2.2.2 Índice de acidez.

El índice de acidez indica 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 bajo la norma TP-TM-001C-Lubrizol.

Se pesaron 3 gramos de aceite y fueron introducidos en un Erlenmeyer de 250 mL, al cual se adicionaron 50 mL de etanol neutralizado caliente, para garantizar la solubilidad de la muestra se mantuvo agitación constante otorgada por un agitador magnético. Posteriormente se tituló con KOH (0,1N) y 0,5 mL de fenolftaleína como indicador. La neutralización se alcanzó cuando la solución de aceite en etanol se tornó rosa pálido, el volumen de KOH gastado se registró para calcular el índice de acidez mediante la ecuación 3.2 (Lubrizol, 2010a; Maldonado, 2015).

$$V_A = \frac{V * N * 56.1}{W}$$

Ecuación 3.2

Dónde:

V_A : valor ácido, mg KOH/g.



V: volumen de KOH gastado en la titulación, mL.

N: normalidad de la solución de KOH, N.

W: peso de la muestra de aceite, g.

Esta norma también permite calcular el porcentaje de ácido graso libre, en este caso el ácido palmítico; a través de la ecuación 3.3.

$$A_{GL} = \frac{V * N * 256.4241}{W} \quad \text{Ecuación 3.3}$$

Dónde:

A_{GL} : ácido graso libre, %.

V: volumen de KOH gastado en la titulación, mL.

N: normalidad de la solución de KOH, N.

W: peso de la muestra de aceite, g.

3.2.2.3 Índice de saponificación.

El índice de saponificación de aceites y ácidos grasos es una medida del contenido de enlaces éster. Este valor puede ser utilizado para calcular el peso molecular del aceite. Se define como el número de miligramos de KOH necesarios para saponificar un gramo de muestra. El valor de saponificación fue obtenido aplicando la norma ASTM D1962-85.



En el ensayo se tomaron 3 gramos de aceite y se transfirieron a un balón de fondo redondo de 100 mL, se adicionaron 25 mL de solución alcohólica de KOH (40 g de KOH por 1 L de etanol). El balón se acoplo a un montaje de reflujo por 60 minutos, pasado el tiempo se enfrió la solución y se tituló con HCl 0.5N utilizando fenolftaleína como indicador, cuando el color naranja desapareció se obtuvo el volumen de HCl gastado y se calculó el índice de saponificación con la ecuación 3.4 (ASTM, 1989; Maldonado, 2015).

$$P = \frac{(B - V) * N * 56.1}{W} \quad \text{Ecuación 3.4}$$

Dónde:

P: índice de saponificación, mg KOH/g.

B: volumen de HCl necesario para titular el blanco, mL.

V: volumen de HCl necesario para titular la muestra, mL.

N: normalidad del HCl, N.

W: peso de la muestra de aceite, g.

También es posible calcular el valor de éster con la ecuación 3.5 y el peso molecular del aceite con la ecuación 3.6.

$$V_E = P - V_A \quad \text{Ecuación 3.5}$$

Dónde:

V_E: valor de éster, mg KOH/g.



P : índice de saponificación, mg KOH/g.

V_A : valor ácido, mg KOH/g.

$$PM = \frac{168316.8 \text{ mg KOH/mol}}{P}$$

Ecuación 3.6

Dónde:

PM : peso molecular, g/mol.

P : índice de saponificación, mg KOH/g.

3.2.2.4 Índice de yodo.

El índice de yodo es una medida de la insaturación de grasas y aceites. Se expresa en términos del número de centigramos de yodo absorbido por gramo de muestra. El índice de yodo del aceite de palma fue determinado a través de la norma TP-TM-005C Lubrizol.

El ensayo consistió en pesar 0.3 g de aceite y adicionarlo a un erlenmeyer de 250 mL, luego añadir 20 mL de cloroformo para disolver completamente la muestra, posteriormente pipetear 25 mL de solución de Wijs; llevar la mezcla a la oscuridad por un lapso de 30 minutos a temperatura ambiente. Después de retirarlo de la oscuridad, agregar 100 mL de agua destilada y 20 mL de yoduro de potasio al 15%, inmediatamente titular con tiosulfato de sodio 0,1 N hasta que el color amarillo casi desapareció, finalmente adicionar 2 ml de solución indicadora de almidón y continuar titulado hasta que el color azul desapareció por completo. Se llevó a



cabo el cálculo del índice de yodo aplicando la ecuación 3.7 (Lubrizol, 2010b; Maldonado, 2015).

$$V_I = \frac{(B - V) * N * 12.69}{W}$$

Ecuación 3.7

Dónde:

V_I : valor de yodo, g/100g.

B : volumen de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ necesario para titular el blanco, mL.

V : volumen de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ necesario para titular la muestra, mL.

W : peso de la muestra de aceite, g.

3.2.3 Formulación y síntesis de resina alquídica.

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

- Aceite de palma tratado.
- Polioli, etilenglicol.
- Ácido polibásico, anhídrido ftálico.
- Catalizador, hidróxido de sodio.
- Solvente, Xileno.



Teniendo en cuenta los estudios realizados por Maldonado y Rangel, se utilizó la formulación establecida usando etilenglicol, debido a su tiempo de reacción y propiedades fisicoquímicas (Maldonado, 2015; Rangel, 2016). La formulación es mostrada en la tabla 3.

Tabla 3. Formulación para la síntesis de resinas alquídicas.

COMPONENTE	PORCENTAJE
<i>Aceite</i>	51.23
<i>Glicerol</i>	15.59
<i>Etilenglicol</i>	7.79
<i>Anhídrido ftálico</i>	25.39

Fuente: Adaptada de (Rangel, 2016)

3.2.3.1 Reactor para síntesis de la resina.

La síntesis se realiza en un reactor de vidrio tipo Batch con capacidad de 120 ml, equipado con un agitador de paletas de teflón, accionado por un motor de velocidad variable, el cual permite mantener los reactivos en constante agitación durante el tiempo de operación; además posee manta de calentamiento térmico del mismo aceite de palma, que extrae la energía de resistencias térmicas acopladas al exterior de la manta metálica, lo cual permite lograr un rango de temperatura acorde a los recomendados en la literatura para el proceso. El control de la temperatura se logra por un controlador On/Off que acciona un actuador el cual permite el encendido de las resistencias térmicas.

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



poliesterificación se acopla al reactor, un refrigerante recto de tubos concéntricos, para condensar el agua y recircular el xileno al reactor (Rangel, 2016).

3.2.3.2 Síntesis de resina alquídica.

Las resinas alquídicas se prepararon en función de los polioles glicerol y etilenglicol, aceite deshidratado y anhídrido ftálico; usando NaOH como catalizador y xileno como reactivo de extracción. La preparación se realiza en un reactor tipo batch agitado, equipado con una termocupla, baño de aceite térmico y condensador. En la síntesis de la resina alquídica, se involucran dos etapas, la alcoholísis del aceite deshidratado y la poliesterificación de los monoglicéridos (Rangel, 2016).

En la alcoholísis del aceite deshidratado, los monoglicéridos fueron sintetizados por reacción del aceite con el glicerol. La alcoholísis se inició cargando el aceite al reactor y calentando hasta 140 °C, a esta temperatura, se introdujo el glicerol y el catalizador (NaOH 0,3% peso), y se continuo el calentamiento hasta 235 ± 5 °C, manteniendo agitación constante de 420 rpm. La reacción se llevó a cabo durante 90 minutos (Rangel, 2016). Después de finalizada la alcoholísis, la mezcla se enfrió a 140 °C antes de comenzar la poliesterificación (Uzoh et al., 2013).

En la etapa de poliesterificación manteniendo la temperatura en 140 °C, se procede a mezclar en el reactor; el monoglicérido, el anhídrido ftálico y una cantidad menor de 8% de polioli. La temperatura de la mezcla se aumentó lentamente hasta alcanzar los 235 ± 5 °C (Islam, Hosen Beg, & Jamari, 2014), manteniendo la agitación constante en 420 rpm. La reacción se realizó durante 80 minutos (Rangel, 2016). En el proceso, la eliminación del agua de la mezcla se



facilitó mediante la extracción con xileno (5% en peso). El vapor mixto generado se condensa y se separó aprovechando la diferencia de densidades, descartando el agua y recirculando el xileno al reactor en lapsos de tiempo no mayores a 10 minutos. El xileno fue elegido por su punto de ebullición e insolubilidad en agua (Uzoh et al., 2013).

3.2.4 Caracterización de la resina obtenida.

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

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

A continuación, se relaciona detalladamente el proceso llevado a cabo en cada uno de los ensayos de caracterización.

3.2.4.1 Densidad.

La determinación de la densidad de la resina 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. Para realizar un buen ensayo se tuvo en cuenta la norma ASTM D1475-13.



Se tomaron 3 picnómetros de 10ml, se pesaron y se llenaron hasta aforo con la resina, utilizando baño térmico a 25°C se mantuvieron durante 20 minutos para alcanzar estabilidad térmica, se secaron bien los restos de agua y se pesaron para obtener el peso final del sistema. La densidad de la resina se calculó con la ecuación 3.9 (ASTM, 2013a; Maldonado, 2015).

$$\rho_R = \frac{m_f - m_i}{V} \quad \text{Ecuación 3.9}$$

Dónde:

ρ_R : densidad de la resina, g/cm³.

m_f : masa del sistema (picnómetro + resina), g.

m_i : masa del picnómetro vacío, g.

V: volumen de aforo del picnómetro, cm³.

3.2.4.2 Viscosidad.

Se define 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 (μ). Se conoce también otra viscosidad, denominada viscosidad cinemática, y se representa por ν . Para calcular la viscosidad cinemática basta con dividir la viscosidad dinámica por la densidad del fluido. La determinación de la viscosidad cinemática en segundos burbuja, se realizó a través de la norma ASTM D1545-13, los segundos burbuja son aproximadamente iguales a Stokes para la mayoría de los líquidos.



El método 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 de la norma según el tiempo obtenido y la viscosidad dinámica se calculó con la ecuación 3.10 (ASTM, 2013b; Maldonado, 2015).

$$v * \rho_R = \mu$$

Ecuación 3.10

Dónde:

v : viscosidad cinemática, cm^2/s .

ρ_R : densidad de la resina, g/cm^3 .

μ : viscosidad dinámica, $\text{g}/\text{cm}\cdot\text{s}$.

3.2.4.3 Contenido de no volátiles.

A través de este 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. Basado en la norma ASTM D1644-01; método A, es posible encontrar el porcentaje de materia no volátil presente en la muestra.

Para realizar el ensayo, se tomó una muestra de 1,2 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 a temperatura de $105 \pm 2^\circ\text{C}$, durante 3 horas en un horno. Al final se enfrió en



un desecador y se pesó el sistema (ASTM, 2012; Maldonado, 2015). Los cálculos de materia no volátil se realizaron a través de la ecuación 3.11.

$$N_v = \frac{(C - A)}{W} * 100$$

Ecuación 3.11

Dónde:

N_v : materia no volátil, %.

A : peso del crisol, g.

W : peso de la muestra, g.

C : peso del sistema después del calentamiento, g.

3.2.4.4 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 norma ASTM D1639-90, tomando una muestra de 1g de resina y disolviendo en una mezcla 1:1 de isopropanol-tolueno. Se tituló con hidróxido de potasio 0,1 N en solución alcohólica con metanol, utilizando fenolftaleína como indicador (ASTM, 1996; Maldonado, 2015).

Se utilizó la ecuación 3.12, para calcular el valor ácido de la resina alquídica.

$$V_A = \frac{V * K}{W * N}$$

Ecuación 3.12



Dónde:

V_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.

W : peso de la muestra, g.

N : contenido de no volátiles, expresado como fracción decimal.

3.2.4.5 Análisis Termogravimétrico (TGA).

El TGA mide el peso de una muestra sometida a calentamiento progresivo según una rampa de temperatura programada, 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; temperatura constante, calentamiento a velocidad constante y enfriamiento. 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.(Cardeno, Rios, Cardona, & Ocampo, 2013)



El análisis Termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido, 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.

3.2.4.6 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).

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 (Ospina & Sierra, 2009).

3.2.5 Emulsificación de resina alquídica.

Para el desarrollo del método de emulsión por inversión de fase fue utilizada la resina alquídica de aceite de palma sintetizada. El valor ácido era de 7.892 mg de KOH/g de alquido. La densidad y la viscosidad de la resina a 25 °C eran de 1.1496 g/cm³ y 20000 mPa.s respectivamente. Como emulsionante en este proceso se utilizó lauril sulfato de sodio al 70%.



3.2.5.1 Reactor para la emulsificación.

La emulsificación se llevó a cabo utilizando un reactor de acero inoxidable tipo batch con capacidad de 250 mL, equipado con un agitador de ancla, accionado por un motor de velocidad variable, el cual permite mantener los reactivos en constante agitación durante el tiempo de operación; posee una resistencia térmica acoplada al exterior del recipiente de reacción que permite lograr un rango de temperatura acorde al recomendado en la literatura; cuenta además con un controlador de temperatura (proporcional, integral, derivado).

El agitador tipo ancla hecho de acero inoxidable con desplazamiento de 3 mm desde las paredes del recipiente de reacción y 5 mm desde el fondo.

La temperatura se detectó usando un termistor Ntc (10K). El reactor tenía orificios de entrada para la adición de agua, también fue equipado con una sonda extractora de muestras para medir la conductividad.

Se hace especial hincapié en el material del reactor, ya que este afecta el proceso de inversión de fase (Kumar, Kumar, & Gandhi, 1991).

3.2.5.2 Método de inversión de fases (EIP).

Para lograr una emulsión mediante el método de inversión de fases; se sigue el procedimiento realizado en el estudio “Emulsificación, secado y formación de película de emulsiones alquídicas”, el cual consistió en adicionar 80 g de resina líquida en el recipiente del reactor y mezclar con 5,7 g de emulsionante. El recipiente del reactor se selló y se calentó a la temperatura de funcionamiento (80°C). La resina se neutralizó con una solución al 50% (p / p)



de KOH y se agitó durante 10 minutos. La agitación se mantuvo entre 20 y 50 rpm. La solución acuosa 1 mM de NaCl se precalentó a la temperatura de funcionamiento y se añadió a la resina a una velocidad controlada (4 mL/min). La solución de NaCl se usó para ayudar a la detección de la conductividad. Durante la adición de agua, la velocidad de agitación aumentó hasta aproximadamente 100 rpm. A cierta concentración de agua, la emulsión se invirtió (el punto de inversión de la emulsión) y esto estaba marcado por un aumento instantáneo de la conductividad. En este punto se apagó el calentamiento y se añadió el resto de agua a temperatura ambiente hasta un total de 80 g. El reactor y la emulsión se dejaron enfriar, sin interrumpir la agitación (Weissenborn & Motiejauskaite, 2000).

3.2.6 Caracterización de la emulsión alquídica.

La emulsión obtenida se caracterizó en términos de tamaño de gota y se evaluó la estabilidad mediante pH y viscosidad.

3.2.6.1 Tamaño de gota.

El tamaño de gota se midió en términos de diámetro de gota, usando un microscopio óptico National modelo DC5-163 digital, con objetivo 40X. Las medidas se realizaron a través del ocular mediante un micrómetro.



3.2.6.2 Estabilidad.

La estabilidad de la emulsión obtenida se evaluó realizando la medición del pH y la viscosidad después de 12 horas del procedimiento y posteriormente después de 7 días de almacenamiento.

3.2.7 Secado de emulsión alquídica.

La selección de los materiales para este procedimiento se basó en el estudio “La combinación de agentes reductores / hierro como alternativas más amigables con el medio ambiente para los secadores a base de Cobalto en el secado de pinturas alquídicas”(Miccichè et al., 2005), además se consideraron los recursos existentes en la universidad.

- Emulsión alquídica, (contenido de material sólido aproximadamente 50% en peso; tipo de ácido graso: palmítico).
- Agente reductor, ácido ascórbico.
- Secador, Octoato de cobalto; como referencia para evaluar la eficiencia de la mezcla de agente reductor / hierro.
- Fuente de hierro, sulfato ferroso.

3.2.7.1 Preparación de muestras.

Los experimentos se llevaron a cabo basados en el trabajo realizado por Micciche, Oostveen, Haveren & Linde; mezclando sulfato ferroso y una solución de ácido ascórbico en agua, con



la emulsión alquídica. La relación molar ácido ascórbico/ hierro utilizada fue 4:1. Las relaciones metal/ contenido de sólidos en la emulsión alquídica fueron: 0.04%, 0.07% y 1 % en peso respectivamente.

La muestra de referencia consistió en mezclar Octoato de cobalto con la emulsión alquídica al 0.07% en peso del contenido de sólidos de la emulsión.

Las pruebas de secado se llevaron a cabo después de 24 horas de almacenamiento (Miccichè et al., 2005).

3.2.7.2 Prueba de secado.

Esta prueba es usada para determinar el tiempo de curado en recubrimientos orgánicos. El procedimiento se estableció de acuerdo a la norma ASTM D1640-03.

Después de 24 horas de almacenamiento las muestras fueron aplicadas a placas de vidrio mediante el uso de brochas, el grosor del recubrimiento se midió con un calibrador, con el fin de garantizar 1 mm de espesor. Para determinar el tiempo de secado completo solo basto con presionar el dedo índice sobre el recubrimiento de prueba. Posteriormente con un paño suave se limpió la superficie en donde se colocó el índice, de manera que cualquier marca dejada se pudiera eliminar mediante la limpieza. En ese momento se consideró que el recubrimiento alcanzo el tiempo de secado completo.

Los intervalos de prueba se establecieron en periodos de 30 minutos con el fin de obtener mayor precisión en los resultados (ASTM, 2003).



4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

4.1 Tratamiento de aceite de palma

El proceso de tratamiento tuvo un efecto positivo sobre el aceite, ya que eliminar la presencia de ácidos grasos fácilmente saponificables garantiza que no se van a formar jabones dentro del reactor en el proceso de alcoholólisis, 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 (Maldonado, 2015).

4.1.1 Neutralización de aceite de palma crudo.

Durante el proceso de neutralización del aceite con NaOH y NaCl; se observó la formación de jabones, lo cual garantiza que no ingresaran impurezas en la alcoholólisis. El rendimiento de esta reacción fue aproximadamente del 50% en masa de aceite puro (Rangel, 2016).

4.1.2 Deshidratación de aceite neutralizado.

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 translucido, este proceso garantiza que no entrara agua a reaccionar en el proceso de alcoholólisis, ya que esta ocasionaría la reversibilidad de la reacción (Maldonado, 2015; Rangel, 2016).



4.2 Caracterización de aceite tratado

La caracterización del aceite tratado se desarrolló evaluando parámetros importantes como la densidad, índice de acidez, índice de saponificación e índice de yodo, los resultados se muestran en la tabla 4.

Tabla 4. Caracterización de aceite de palma tratado.

PARÁMETROS	MUESTRA 1	MUESTRA 2	MUESTRA 3
<i>Densidad (25°C)</i> [g/cm ³]	0.9538	0.9535	0.9580
<i>Índice de acidez</i> [mg KOH/g]	0.4671	0.4672	0.4656
<i>% ácido palmítico</i> [mg KOH/g]	0.2135	0.2136	0.2128
<i>Índice de saponificación</i> [mg KOH/g]	210.8110	210.7760	210.7830
<i>Valor de éster</i> [mg KOH/g]	210.3439	210.3087	210.3174
<i>Peso molecular</i> [g/mol]	798.4248	798.5576	798.5310
<i>Índice de yodo</i> [g/100g]	50.6250	50.5914	50.6755

Fuente: Autor

4.3 Síntesis de resina alquídica

Las condiciones de operación durante la síntesis de resina alquídica se conservaron según los estudios realizados por Maldonado y Rangel, éstas se mantuvieron a través de controladores de velocidad y temperatura equipados en el reactor (Maldonado, 2015; Rangel, 2016).



4.3.1 Alcohólisis.

Las condiciones de operación para la reacción de alcohólisis, donde las moléculas de ácidos grasos formaron monoglicéridos de ácido palmítico con las moléculas de glicerol, usando NaOH como catalizador se muestran en la tabla 5.

Tabla 5. Condiciones de operación en la etapa de alcohólisis.

VARIABLE	VALOR
<i>Temperatura de carga</i>	140 °C
<i>Contenido de catalizador</i>	0.3% peso
<i>Temperatura de reacción</i>	240 °C
<i>Tiempo de residencia</i>	90 minutos
<i>Agitación</i>	400 rpm
<i>Presión</i>	Atmosférica
<i>Reflujo</i>	Total

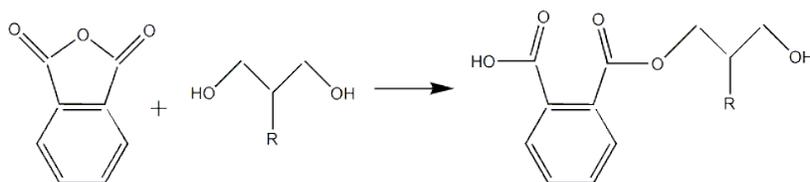
Fuente: Adaptado de (Maldonado, 2015).

4.3.2 Poliesterificación.

En el proceso de poliesterificación los monoglicéridos formados en la etapa de alcohólisis reaccionaron con el ácido ortoftálico formado a partir del anhídrido ftálico, para producir un monómero A.



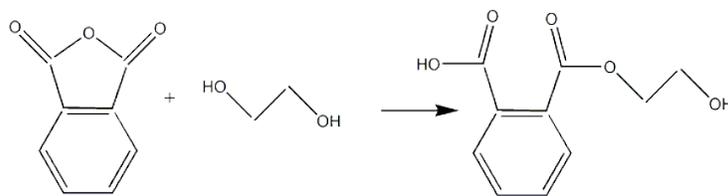
Figura 7. Formación de monómero A.



Fuente: Adaptado de (Rangel, 2016)

Así mismo, el etilenglicol adicionado reacciona con otra molécula de ácido ortoftálico para formar un monómero B.

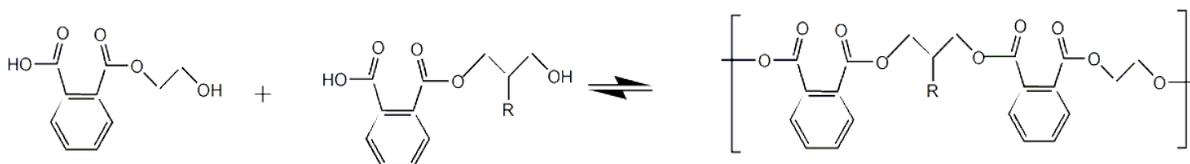
Figura 8. Formación de monómero B.



Fuente: Adaptado de (Rangel, 2016)

Finalmente el monómero funcional de la resina alquídica se produce por la reacción de adición de los monómeros obtenidos anteriormente (Rangel, 2016).

Figura 9. Formación de resina alquídica.



Fuente: Adaptado de (Rangel, 2016)

Las condiciones de operación de la poliesterificación se presentan en la tabla 6.

Tabla 6. Condiciones de operación en la etapa de poliesterificación.

VARIABLE	VALOR
<i>Temperatura de carga</i>	140 °C
<i>Temperatura de reacción</i>	240 °C
<i>Tiempo de residencia</i>	80 minutos
<i>Agitación</i>	400 rpm
<i>Presión</i>	Atmosférica
<i>Extracción de agua</i>	Solvente (xileno)

Fuente: Adaptada de (Maldonado, 2015)

4.4 Caracterización de la resina obtenida

La caracterización de la resina obtenida se llevó a cabo evaluando parámetros como densidad, viscosidad, contenido de no volátiles y valor ácido; los resultados adquiridos en estos ensayos se muestran en la tabla 7.

Tabla 7. Caracterización de resina alquídica obtenida.

PARÁMETROS	MUESTRA 1	MUESTRA 2	MUESTRA 3
<i>Densidad (25 °C)</i> [g/cm ³]	1.14735	1.14509	1.15643
<i>Viscosidad cinemática</i> [Stokes]	200.0310	200.0331	200.0341
<i>Viscosidad dinámica</i> [Poise]	229.9602	229.9626	229.9638
<i>Viscosidad Gardner</i>	Z6-Z7	Z6-Z7	Z6-Z7
<i>Contenido de no volátiles</i> [%]	99.4105	99.3023	99.3882
<i>Valor ácido</i> [mg KOH/g]	7.9236	7.8950	7.7433

Fuente: Autor



La resina obtenida muestra una densidad superior a la del agua a 25 °C, este parámetro va enlazado a la cantidad de materia volátil, la densidad de la materia prima y los tiempos de residencia durante la reacción; es decir directamente ligado a la estructura final de las cadenas de polímero formadas (Maldonado, 2015).

La viscosidad que presenta la resina obtenida es alta al igual que el contenido de no volátiles, lo cual confirma que la tendencia que comparten dichos parámetros es directamente proporcional (Bailey, Mora Cartaya, & García Padrón, 1961). El aumento que presenta la viscosidad de este estudio frente a la obtenida en los trabajos de Maldonado y Rangel, viene ligado al aumento de la longitud de la cadena del ácido graso; el cual se ve reflejado en el peso molecular (Gutiérrez, 1984).

El alto contenido de materiales no volátiles representa una gran ventaja en el producto obtenido, ya que la emisión de compuestos orgánicos volátiles es baja. Este aspecto ambiental favorece su uso y aumenta las aplicaciones finales de la resina producida (Rangel, 2016).

El valor ácido obtenido determinó el final de la reacción, ya que adquiere valores menores a 8 mg KOH/g (Uzoh et al., 2013).

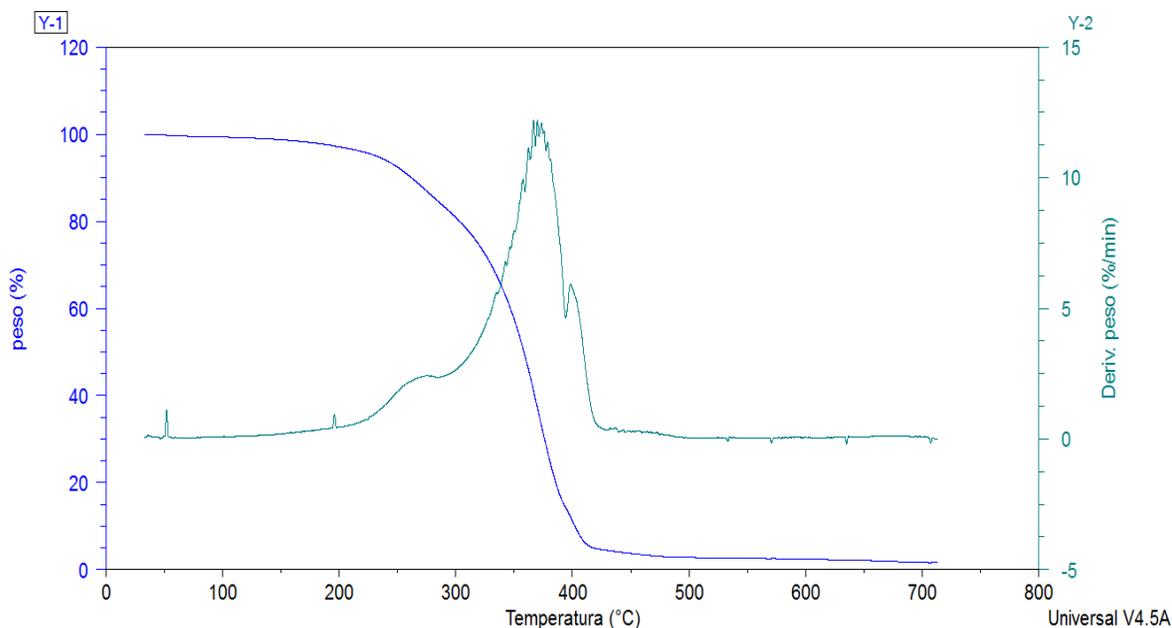
4.4.1 Análisis Termogravimétrico (TGA).

En la figura 10 se aprecia que la descomposición térmica de la resina inicia a los 225 °C. En 360 °C, se pierde aproximadamente el 50% peso, lo cual indica el deterioro de los enlaces esteres de cadenas ramificadas, la volatilización de glicerol y ácidos grasos unidos a la cadena principal; además de la destrucción de algunos enlaces saturados de los grupos carboxílicos presentes. En el rango de 290 y 420 °C se lleva a cabo la destrucción de enlaces de la cadena



principal, seguido del rompimiento del anillo bencénico del anhídrido ftálico y en 480 °C se convierte completamente en cenizas, con un porcentaje aproximadamente de 2,7% peso de la muestra inicial (Islam et al., 2014; Rangel, 2016).

Figura 10. Análisis Termogravimétrico de la resina alquídica sintetizada.



Fuente: Autor.

Para verificar los resultados obtenidos en la degradación se realizó la gráfica de la primera derivada del porcentaje en peso en función del tiempo (DTGA); donde se pueden observar una curvatura y dos picos bien definidos, los cuales en la señal de la pérdida de peso no se logran diferenciar claramente. En la curvatura mostrada entre 250 y 300 °C se presume la descomposición de los remanentes de los polioles usados en las etapas de alcoholísis y poliesterificación (Ayala Valencia, Agudelo, & Zapata, 2012; Flaker, Ayala Valencia, Agudelo, & Zapata, 2010).



Los picos evidentes entre 290 y 420 °C son debido a la descomposición secuencial que presenta el material; el primer pico representa la descomposición de la cadena alifática del monoglicérido y el segundo pico la descomposición de la estructura aromática de la resina (Islam et al., 2014; Panda, 2010).

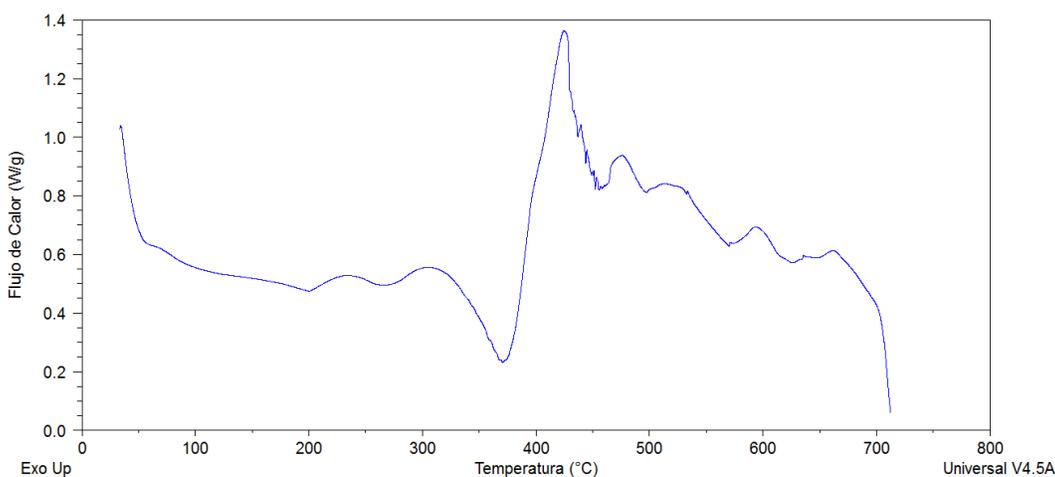
La estabilidad térmica se debe a la densidad de reticulación proporcionada por el anhídrido ftálico, y al ser lo suficientemente alta puede ser utilizada en cualquier tipo de aplicación, comparado al trabajo realizado por Islam, aunque el uso de anhídrido maleico, genera más resistencia térmica, el comportamiento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

4.4.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).

El comportamiento de la resina representado en la figura 11, evidencia 3 características debido a su naturaleza como polímero termoestable. Primero, temperatura de transición vítrea; que se presenta cuando se aumenta la temperatura de un sólido amorfo, sin que tenga lugar un cambio de fase. En este caso la resina muestra un comportamiento muy parecido, registrando la temperatura de transición vítrea entre 40 y 55 °C. El comportamiento del termograma es similar al del trabajo realizado por Islam, aunque usaron anhídrido maleico también muestra cambios en puntos críticos (Islam et al., 2014; Rangel, 2016).



Figura 11. Calorimetría diferencial de barrido de la resina alquídica sintetizada.



Fuente: Autor

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

Con el aumento de la temperatura se presenta la pérdida de enlaces intermoleculares entre la cadena polimérica y el anillo bencénico del anhídrido ftálico; con esto las moléculas pueden obtener suficiente libertad de movimiento para iniciar su descomposición. Esto es conocido como temperatura de descomposición final (T_d), corresponde a la tercera característica y se ubica en los 425 °C. Los picos exotérmicos mostrados en el termograma, validan la formación de la resina (Islam et al., 2014; Rangel, 2016).

4.5 Emulsificación de resina alquídica.

En la etapa inicial de la emulsificación se cargó al reactor una mezcla de aceite-surfactante, de acuerdo a lo indicado en la metodología, la cual se sometió a agitación y a una temperatura constante; durante la neutralización.

La neutralización se considera un parámetro muy importante ya que produce emulsiones estables (Pierlot et al., 2017; Weissenborn & Motiejauskaite, 2000).

Posteriormente se inició la adición de agua a temperatura de funcionamiento y a una velocidad controlada, además se realizó la medición de conductividad cada minuto con el fin de encontrar la fracción de agua que marca el punto de inversión de la emulsión.

En esta etapa se encontró un cambio severo de la conductividad en la quinta muestra que correspondió a los 4 minutos de iniciar la adición de solución acuosa de 1 mM NaCl.

La fracción de agua en el punto de inversión se calculó mediante la ecuación 4.1; de la cual se obtuvo que la inversión de fase en el proceso de emulsificación se da aproximadamente a una fracción de agua de 0.2; correspondientes a 16 mL de agua adicionada.

$$F_W = \frac{V_{inv}}{V_T}$$

Ecuación 4.1

Donde,

F_W : fracción de agua en el punto de inversión.

V_{inv} : volumen de agua que alcanza el punto de inversión, mL.

V_T : volumen total de agua en la emulsión, mL.



Finalmente se apagó la resistencia y se añadió el agua complementaria a temperatura ambiente, sin interrumpir la agitación.

En la tabla 8 se muestran las condiciones de operación que se utilizaron en el proceso de emulsificación de la resina alquídica.

Tabla 8. Condiciones de operación en el proceso de emulsificación.

VARIABLE	ETAPA 1	ETAPA 2	ETAPA 3
<i>% surfactante/ g de solidos</i>	5	-	-
<i>Velocidad de agitación [rpm]</i>	20-50	100	100
<i>Tiempo de residencia [minutos]</i>	10	4	16
<i>Temperatura de operación [°C]</i>	80	80	-
<i>Neutralizante [50%P/P]</i>	KOH	-	-
<i>Velocidad de adición de agua [mL/min]</i>	-	4	4

Fuente: Autor

4.6 Caracterización de la emulsión alquídica

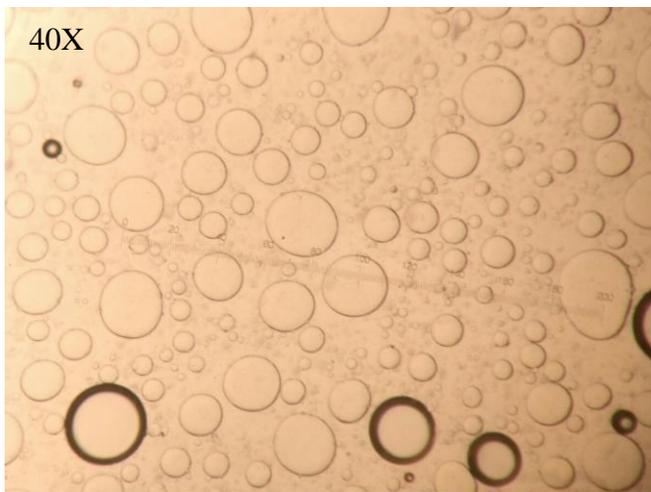
Mediante el proceso de emulsificación realizado se obtuvo una emulsión alquídica de aceite en agua (O/W) con un porcentaje de solidos del 50 %; la cual se caracterizó midiendo el diámetro de gota a través de microscopia óptica.

Las fotografías mostradas se efectuaron en un microscopio óptico National DC 5-163 digital, a través del ocular con un objetivo de 40X y las mediciones se realizaron por medio de micrómetro en el cual cada medida corresponde a 1,25 μm .



La figura 12 muestra que la emulsión alquídica obtenida presenta en su mayoría gotas de tamaños medianos y grandes, también permite corroborar que la emulsión alcanzada cuenta con aceite como fase interna; a la cual se le efectuó la medición del diámetro de gota.

Figura 12. Emulsión alquídica obtenida.

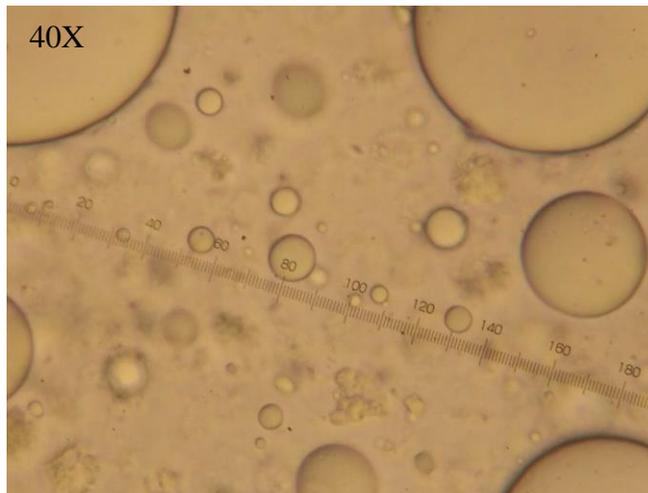


Fuente: Autor.

La viscosidad de la resina alquídica sintetizada y utilizada en el método de inversión de fases, es un reflejo del tamaño de gota obtenido en la emulsión. (Kosegarten & Jiménez, 2012)

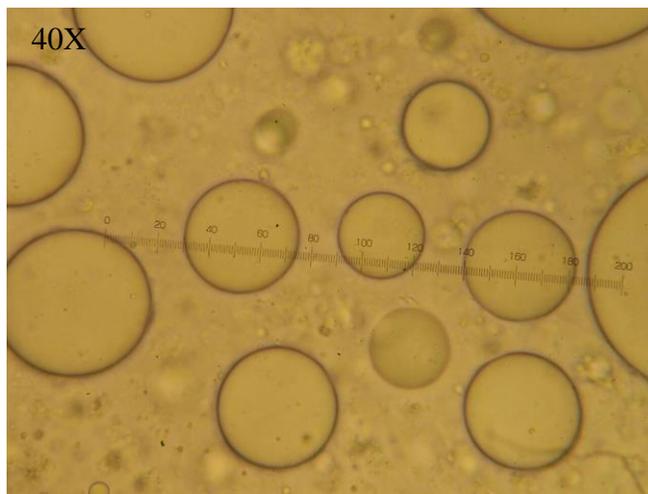
Las figuras 13, 14 y 15 muestran los diámetros de gota aproximados presentes en la emulsión alquídica obtenida; estos valores oscilan entre 2.5 y 152.5 μm , lo que indica que se trata de una macroemulsión; ya que esta clasificación comprende diámetros entre 0,5 y 500 μm .

Figura 13. Diámetros mínimos de gota en emulsión alquídica.



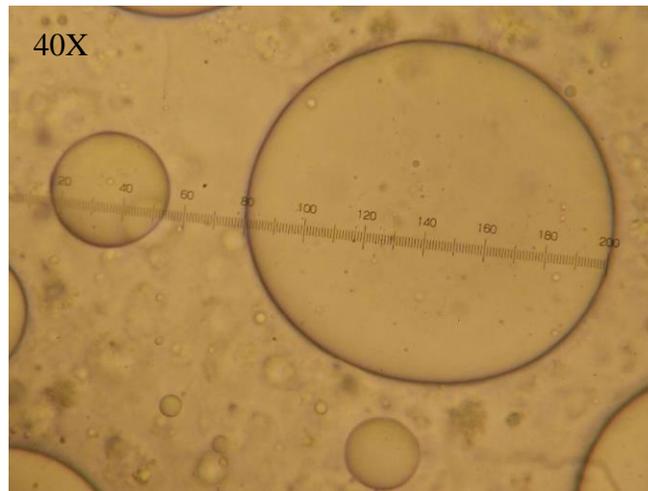
Fuente: Autor.

Figura 14. Diámetros medios de gota en emulsión alquídica.



Fuente: Autor.

Figura 15. Diámetros máximos de gota en emulsión alquídica.



Fuente: Autor.

Un análisis adicional muy importante es la evaluación de la estabilidad de la emulsión después del almacenamiento, esta incluyó medir el pH y la viscosidad después de 12 y 168 horas de la emulsificación.

El pH se evaluó a través de un multiparámetro marca HACH modelo HQ40D y la viscosidad se midió usando un viscosímetro Brookfield LVT a una velocidad de 30 rpm, los datos obtenidos se presentan en la tabla 9.

Tabla 9. Evaluación de estabilidad de emulsión alquídica.

PARÁMETRO	Después de 12 horas	Después de 168 horas
<i>pH</i>	6.94	7.06
<i>Viscosidad [Poise]</i>	349.4	309.4

Fuente: Autor.

La emulsión demostró buena estabilización después de 7 días de almacenamiento, ya que la variación del pH solo fue de 0.12, sin embargo, la viscosidad varía 11% durante el

almacenamiento; esto se debe a un posible aumento en la solubilidad de la fase dispersa (Kosegarten & Jiménez, 2012). Estudios en los cuales el pH varía una unidad, consideran estabilidad en la emulsión obtenida.(Pierlot et al., 2017)

4.7 Secado de emulsión alquídica

El proceso de secado realizado a la emulsión alquídica obtenida, se dividió en dos apartados; la formulación de muestras y el posterior secado de las mismas.

4.7.1 Preparación de muestras.

Para la preparación de muestras inicialmente se tomó como referencia la mejor formulación presentada en el trabajo realizado por Micciché & colaboradores, la cual consistió en adicionar 0.07% en peso del metal (Co y Fe) por contenido de sólidos en la emulsión y mantener una relación molar ácido ascórbico/ hierro (4:1).

Teniendo en cuenta estos datos se propuso evaluar la emulsión obtenida con dos formulaciones más, ya que el tipo de ácido graso no era el mismo que el presentado en la literatura, por tanto, no se conocía el comportamiento de secado.

Una vez evaluadas las tres primeras formulaciones no se alcanza un secado completo, debido a esto se proponen dos formulaciones adicionales a fin de conseguir el curado.

Las formulaciones planteadas se muestran en la tabla 10.



Tabla 10. Formulaciones para secado de emulsión alquídica.

FORMULACIÓN	% Fe/g SOLIDOS DE LA EMULSIÓN	RELACIÓN MOLAR (ÁCIDO ASCÓRBICO:HIERRO)
1	0.04	4:1
2	0.07	4:1
3	0.1	4:1
4	0.15	4:1
5	0.20	4:1

Fuente: Autor.

Las muestras desarrolladas se presentan en la tabla 11, incluyendo las realizadas con Octoato de Cobalto a fin de validar el tiempo de curado con un secante comercial. Donde la letra (F) hace referencia a formulación, el primer número al metal utilizado (1: Cobalto, 2: Hierro) y el segundo número se refiere al porcentaje de metal usado (según la tabla 10).

Tabla 11. Muestras para evaluar el tiempo de secado.

MUESTRA	mL DE EMULSIÓN	g DE OCTOATO DE COBALTO	g DE SULFATO DE HIERRO	g DE ÁCIDO ASCÓRBICO
F1-2	10	5.8410	-	-
F1-3	5	4.1704	-	-
F1-4	5	6.2550	-	-
F1-5	5	8.3265	-	-
F2-1	10	-	1.0004	2.5273
F2-2	10	-	1.7495	4.4128
F2-3	10	-	2.5001	6.3074
F2-4	5	-	1.8751	4.7332
F2-5	5	-	2.4999	6.3052

Fuente: Autor.



Transcurridas 24 horas a partir de la preparación de las muestras, la emulsión presenta separación de fases, este fenómeno se atribuye al tipo de emulsión obtenido ya que la estabilidad de una emulsión disminuye cuando se tienen grandes tamaños de partícula en la fase dispersa (Arteaga, 2006; McClements, 2005). Estudios indican que los diversos tamaños de gota se obtienen variando la cantidad de emulsionante, por lo tanto, la buena selección de emulsionante conduce a una eficaz estabilidad. (Östberg, Huldén, Bergenståhl, & Holmberg, 1994; Pierlot et al., 2017)

Antes de medir el tiempo de secado, las muestras se agitaron durante 2 minutos, para conseguir la mejor dispersión posible.

4.7.2 Prueba de secado.

Con el fin de medir el tiempo de secado de la emulsión alquídica se evaluaron inicialmente las muestras F1-2, F1-3, F2-1, F2-2 y F2-3 mostradas en la tabla 11, siguiendo la metodología planteada por la norma ASTM D1640. Sobre las placas de vidrio previamente rotuladas se aplicaron cada una de las muestras con un espesor de 1 mm aproximadamente. Las mediciones se realizaron a 23 ± 2 °C y $50\pm 5\%$ de humedad relativa. Pasadas 12 horas de seguimiento las muestras F1-2, F1-3, F2-1 y F2-2 no presentan secado, dado que se quedan adheridos restos de la emulsión al dedo índice cuando se realiza la prueba. Sin embargo, la muestra F2-3 presenta baja pegajosidad después de 8 horas, aunque no logra un secado completo. Al evaluar el tiempo de secado en las formulaciones se observó que a medida que aumento la concentración de hierro, mejoraron las características de curado en la película, por



lo tanto, se plantearon formulaciones adicionales que contaran con mayor porcentaje de hierro a fin de alcanzar el secado completo; estas se presentan en la tabla 11 como F2-4 y F2-5.

Estas formulaciones se evaluaron bajo las condiciones ya mencionadas, encontrando que el Octoato de Cobalto en las concentraciones indicadas no alcanza un secado total, mientras que la combinación de sulfato de hierro con ácido ascórbico presentan tiempos de secado razonables; esto indica que el uso del hierro como agente de secado también se puede considerar a temperatura ambiente, arrojando mejores resultados que el secante comercial. Los tiempos obtenidos se muestran en la tabla 12.

Tabla 12. Tiempos de secado de emulsiones alquídicas.

MUESTRA	TIEMPO DE SECADO (h)
F1-4	>12
F1-5	>12
F2-4	8
F2-5	6

Fuente: Autor.

Según los resultados, es posible considerar que la relación ácido ascórbico/ hierro (4:1) generó buena oxidación en la emulsión alquídica evaluada, ya que la adición del hierro se hace con el fin de que este se una a los enlaces dobles de los ácidos grasos generando mayor saturación, mientras que el ácido ascórbico se adiciona para que se encargue de reducir el hierro a fin de inducir la oxidación en la película

También se logró generar formulaciones validas en cuanto a secado se refiere, ya que el porcentaje máximo de metal usado no condujo a una ralentización del proceso, que se asigna



a un secado demasiado rápido en la superficie del recubrimiento, evitando así la difusión de oxígeno que se necesita en la capa interna para obtener polimerización (Micciché et al., 2005).



5. CONCLUSIONES

- El bajo índice de yodo que presentó el aceite de palma tratado en este estudio, condujo a una resina no secante que requirió de un agente de secado para lograr el curado.
- El método de inversión de fases usado en la emulsificación de la resina alquídica permitió obtener una emulsión de aceite en agua (O/W).
- La concentración de surfactante usada en el proceso de emulsificación consiguió diámetros de gota que ubican a la emulsión en la clasificación de macroemulsión.
- Se logró generar formulaciones en las que el porcentaje máximo de sulfato de hierro usado provoco una reducción en el tiempo de secado completo, pasando de tiempos mayores a doce (12) horas a condiciones ambientales a un tiempo de seis (6) horas en la mejor de las formulaciones.
- Se demostró que el sistema ácido ascórbico/hierro tiene propiedades de secado superiores a las presentadas por el catalizador comercial usado para la validación del agente secante.



6. RECOMENDACIONES

- En la síntesis de resina alquídica se propone evaluar el anhídrido maleico con el objetivo de introducir más insaturaciones en las principales cadenas de alquidos.
- Con el fin de obtener una mejor estabilidad en el sistema que se da al realizar las formulaciones; se plantea modificar las variables de proceso, como la velocidad de agitación, la concentración del surfactante y el caudal de agua adicionado, ya que son las generadoras del tamaño de gota.
- Se recomienda evaluar formulaciones adicionales de ácido ascórbico/hierro, con el objeto de optimizar las relaciones obtenidas en este trabajo para el curado de la resina.
- Se propone en trabajos posteriores estudiar la cinética de curado de la resina, bajo las condiciones obtenidas en este trabajo, con el fin de establecer las aplicaciones finales de la resina.



7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Ang, D. T. C., & Gan, S. N. (2012). Novel approach to convert non-self drying palm stearin alkyds into environmental friendly UV curable resins. *Progress in Organic Coatings*, 73(4), 409-414. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2011.11.013>
- Arteaga, A. (2006). *Preparación, caracterización y estabilidad de emulsiones y microemulsiones O/W*.
- ASTM. (1989). Standard Test Method for Saponification Value of Drying Oils, Fatty Acids, and Polymerized Fatty Acids (Vol. D 1962-85). United States.
- ASTM. (1996). Standard Test Method for Acid Value of Organic Coating Materials (Vol. D 1639-90). United States.
- ASTM. (2001). Standard Test Method for Specific Gravity of Oils and Liquid Fats (Vol. D 5355-95). United States.
- ASTM. (2003). Standard Test Methods for Drying, Curing, or Film Formation of Organic Coatings at Room Temperature (Vol. D 1640-03). United States.
- ASTM. (2012). Standard Test Methods for Nonvolatile Content of Varnishes (Vol. D 1644-01). United States.
- ASTM. (2013a). Standard Test Method For Density of Liquid Coatings, Inks, and Related Products (Vol. D 1475-13). United States.
- ASTM. (2013b). Standard Test Method for Viscosity of Transparent Liquids by Bubble Time Method (Vol. D 1545-13). United States.
- Ayala Valencia, G., Agudelo, A., & Zapata, R. (2012). *Effect of glycerol on the electrical properties and phase behavior of cassava starch biopolymers* (Vol. 79).
- Bailey, A. E., Mora Cartaya, L., & García Padrón, A. (1961). *Aceites y grasas industriales*. Barcelona: Reverté.
- Bat, E., Gündüz, G., Kısakürek, D., & Akhmedov, İ. M. (2006). Synthesis and characterization of hyperbranched and air drying fatty acid based resins. *Progress in Organic Coatings*, 55(4), 330-336. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2006.01.005>
- Bouwman, E., & van Gorkum, R. (2007). A study of new manganese complexes as potential driers for alkyd paints. *Journal of Coatings Technology and Research*, 4(4), 491-503. doi: 10.1007/s11998-007-9041-0



- Bravo Silva, A. M., & Cardona Arango, R. (2009). *Obtención de una formulación de barniz con base en aceite de soya a escala de laboratorio*. (pregrado), UNIVERSIDAD EAFIT, Medellín.
- Bucher, J., R Hailey, J., R Roycroft, J., Haseman, J., C Sills, R., L Grumbein, S., . . . J Chou, B. (1999). *Inhalation toxicity and carcinogenicity studies of cobalt sulfate* (Vol. 49).
- Cardeño, F., Rios, L. A., Cardona, J. F., & Ocampo, D. (2013). Síntesis de Resinas Alquílicas a partir de Aceites de Higuera, de Palma y de Fritura, Mezclados con Aceite de Soja. *Información tecnológica*, 24, 33-42.
- Erben, M., Veselý, D., Vinklársek, J., & Honzík, J. (2012). Acyl-substituted ferrocenes as driers for solvent-borne alkyd paints. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 353, 13-21. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.molcata.2011.10.024>
- Flaker, C., Ayala Valencia, G., Agudelo, A., & Zapata, R. (2010). *Efecto Del Glicerol En Las Propiedades Eléctricas, Comportamiento De Fase Y Permeabilidad Al Vapor De Agua En Películas Basadas En Almidón De Papa* (Vol. 42).
- Forgiarini, A., Esquena, J., González, C., & Solans, C. (2001). Formation and stability of nano-emulsions in mixed nonionic surfactant systems. In P. G. Koutsoukos (Ed.), *Trends in Colloid and Interface Science XV* (pp. 184-189). Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
- Gezici-Koç, Ö., Thomas, C. A. A. M., Michel, M.-E. B., Erich, S. J. F., Huinink, H. P., Flapper, J., . . . Adan, O. C. G. (2016). In-depth study of drying solvent-borne alkyd coatings in presence of Mn- and Fe- based catalysts as cobalt alternatives. *Materials Today Communications*, 7, 22-31. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.mtcomm.2016.03.001>
- Giudice, C., A., & Pereyra, A., M. (2012). *Protección de materiales.*, Universidad Tecnológica Nacional.
- Gómez, M. (2017). *Síntesis de nanopartículas de sílice a través de emulsiones agua en aceite W/O*. (Maestría), Carabobo, Bárbula.
- Gumfekar, S. P., Kunte, K. J., Ramjee, L., Kate, K. H., & Sonawane, S. H. (2011). Synthesis of CaCO₃-P(MMA-BA) nanocomposite and its application in water based alkyd emulsion coating. *Progress in Organic Coatings*, 72(4), 632-637. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2011.07.005>
- Gutiérrez, E. (1984). *Química* (Reverté Ed. 1 ed.): Editorial Reverté; 1 edición (September 1, 1984).
- Hage, R., de Boer, J., & Maaijen, K. (2016). Manganese and Iron Catalysts in Alkyd Paints and Coatings. *Inorganics*, 4(2), 11.



- Hofland, A. (2012). Alkyd resins: From down and out to alive and kicking. *Progress in Organic Coatings*, 73(4), 274-282. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2011.01.014>
- Islam, M. R., Hosen Beg, M. D., & Jamari, S. S. (2014). Alkyd Based Resin from Non-drying Oil. *Procedia Engineering*, 90(Supplement C), 78-88. doi: <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2014.11.818>
- Keskín, N. (2011). *Synthesis and characterization of solvent free alkyd resin with hyperbranched melamine core*. universidad tecnica del medio oriente.
- Kosegarten, C. E., & Jiménez, M. T. (2012). Factores principales que intervienen en la estabilidad de una emulsion doble.
- Kumar, S., Kumar, R., & Gandhi, K. S. (1991). Influence of the wetting characteristics of the impeller on phase inversion. *Chemical Engineering Science*, 46(9), 2365-2367. doi: [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(91\)85136-L](https://doi.org/10.1016/0009-2509(91)85136-L)
- Liang, L., Liu, C., Xiao, X., Chen, S., Hu, A., & Feng, J. (2014). Optimized synthesis and properties of surfactant-free water-reducible acrylate-alkyd resin emulsion. *Progress in Organic Coatings*, 77(11), 1715-1723. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2014.05.015>
- Lison, D. (1996). Human Toxicity of Cobalt-Containing Dust and Experimental Studies on the Mechanism of Interstitial Lung Disease (Hard Metal Disease). *Critical Reviews in Toxicology*, 26(6), 585-616. doi: 10.3109/10408449609037478
- Lison, D., De Boeck, M., Verougstraete, V., & Kirsch-Volders, M. (2001). Update on the genotoxicity and carcinogenicity of cobalt compounds. *Occup Environ Med*, 58(10), 619-625.
- Liu, Z., Kooijman, H., Spek, A. L., & Bouwman, E. (2007). New manganese-based catalyst systems for alkyd paint drying. *Progress in Organic Coatings*, 60(4), 343-349. doi: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2007.08.003>
- Lubrizol. (2010a). Determination of acid Value and Free Fatty Acid (Vol. TP-TM-005C).
- Lubrizol. (2010b). Determination of Iodine Value (Vol. TP-TM-005C).
- Maldonado, J. (2015). *Síntesis de resinas alquídicas a partir de aceite de palma mediante reacción con diferentes polioles*. (Pregrado), Universidad de Pamplona, Pamplona, Norte de Santander, Colombia.
- McClements, D. J. (2005). *Food Emulsions: Principles, Practices, and Techniques*. (2nd ed. ed.). Boca Ratón.



- Miccichè, F., Oostveen, E., Haveren, J. v., & Linde, R. v. d. (2005). The combination of reducing agents/iron as environmentally friendlier alternatives for Co-based driers in the drying of alkyd paints. *Progress in Organic Coatings*, 53(2), 99-105. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2004.12.008>
- Miller, C. A. (1988). Spontaneous Emulsification Produced by Diffusion — A Review. *Colloids and Surfaces*, 29(1), 89-102. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/0166-6622\(88\)80173-2](http://dx.doi.org/10.1016/0166-6622(88)80173-2)
- Mora Falquez, M. F. (2005). *Comportamiento del secado de la resina (pav-50) variando las concentraciones del sistema de secantes*. Universidad de Guayaquil Facultad de Ciencias Químicas. Retrieved from <http://repositorio.ug.edu.ec/handle/redug/3311>
- Ospina, S., & Sierra, J. D. (2009). Adelantos en la caracterización térmica de polímeros. *Tecnología Del Plastico*.
- Östberg, G., Huldén, M., Bergenståhl, B., & Holmberg, K. (1994). Alkyd emulsions. *Progress in Organic Coatings*, 24(1), 281-297. doi: [https://doi.org/10.1016/0033-0655\(94\)85020-8](https://doi.org/10.1016/0033-0655(94)85020-8)
- Oyman, Z. O., Ming, W., Micciché, F., Oostveen, E., van Haveren, J., & van der Linde, R. (2004). A promising environmentally-friendly manganese-based catalyst for alkyd emulsion coatings. *Polymer*, 45(22), 7431-7436. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2004.08.052>
- Oyman, Z. O., Ming, W., & van der Linde, R. (2007). Catalytic activity of a dinuclear manganese complex (MnMeTACN) on the oxidation of ethyl linoleate. *Applied Catalysis A: General*, 316(2), 191-196. doi: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.09.023>
- Panda, H. (2010). *Alkyd resins technology handbook*: Asia Pacific Business Press Inc.
- Pierlot, C., Ontiveros, J. F., Royer, M., Catté, M., & Salager, J.-L. (2017). Emulsification of viscous alkyd resin by catastrophic phase inversion with nonionic surfactant. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.07.030>
- Rangel, C. H. E. (2016). *Determinación de los parámetros cinéticos en la síntesis de resina alquídica a partir de policondensación con anhídrido ftálico y etilenglicol*. (Pregrado), Universidad de Pamplona, Pamplona, Norte de Santander.
- Salager, J.-L. (1999). Propiedades de las Emulsiones y su Medición. In I. FIRP (Ed.), *Formulación, Composición y Fabricación de Emulsiones para obtener las Propiedades deseadas*. Merida, Venezuela: Escuela de ingeniería química, Universidad de los andes.
- Salager, J. (1999). *Formulación, composición y fabricación de emulsiones para obtener las propiedades deseadas*. (Cuaderno FIRP 747B), universidad de los Andes.



- Soucek, M. D., Khattab, T., & Wu, J. (2012). Review of autoxidation and driers. *Progress in Organic Coatings*, 73(4), 435-454. doi: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2011.08.021>
- Trujillo, M. (2011). *Formulación de un sistema con resinas alquídicas de secado al aire siguiendo la metodología seis sigma*. (pregrado), Universidad de Carabobo, Valencia, Venezuela.
- Uzoh, C. F., Obodo, N. J., & Onukwuli, O. D. (2016). Exploring the effect of styrene and anhydride ratio on the coating properties of non-drying vegetable oil based alkyd resin. *Journal of King Saud University - Engineering Sciences*. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jksues.2015.12.004>
- Uzoh, C. F., Onukwuli, O. D., Odera, R. S., & Okey-Onyesolu, C. F. (2013). synthesis and characterization of palm oil based air drying alkyd resin for surface coating. *Engineering and Applied Sciences*.
- Warzeska, S. T., Zonneveld, M., van Gorkum, R., Muizebelt, W. J., Bouwman, E., & Reedijk, J. (2002). The influence of bipyridine on the drying of alkyd paints: a model study. *Progress in Organic Coatings*, 44(3), 243-248. doi: [https://doi.org/10.1016/S0300-9440\(02\)00057-7](https://doi.org/10.1016/S0300-9440(02)00057-7)
- Weissenborn, P. K., & Motiejauskaite, A. (2000). Emulsification, drying and film formation of alkyd emulsions. *Progress in Organic Coatings*, 40(1), 253-266. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0300-9440\(00\)00120-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0300-9440(00)00120-X)
- Wu, J.-Z., Bouwman, E., & Reedijk, J. (2004). Chelating ligands as powerful additives to manganese driers for solvent-borne and water-borne alkyd paints. *Progress in Organic Coatings*, 49(2), 103-108. doi: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2003.08.019>

