

**MEJORAMIENTO DEL PROCESO DE SECADO DE UNA RESINA ALQUÍDICA
OBTENIDA A PARTIR DEL ACEITE DE PALMA MEDIANTE EL USO DE
SULFATO DE HIERRO COMO AGENTE DE SECADO**

SERGIO SALGADO ROMERO



UNIVERSIDAD DE PAMPLONA

Facultad de Ingenierías y Arquitectura

Programa de Ingeniería Química

PAMPLONA, MAYO DE 2018



**MEJORAMIENTO DEL PROCESO DE SECADO DE UNA RESINA ALQUÍDICA
OBTENIDA A PARTIR DEL ACEITE DE PALMA MEDIANTE EL USO DE
SULFATO DE HIERRO COMO AGENTE DE SECADO**

SERGIO SALGADO ROMERO

**Proyecto de grado presentado como requisito parcial para optar por el título de:
INGENIERÍA QUÍMICA.**

Director

M.Sc. Alvaro Eulalio Villamizar Villamizar

UNIVERSIDAD DE PAMPLONA

Facultad de Ingenierías y Arquitectura

Programa de Ingeniería Química

PAMPLONA, MAYO DE 2018



Dedicatoria

Dedico esta tesis en primer lugar a Dios y a la Virgen Santísima por haber permitido alcanzar este sueño, y desde luego a mis padres y hermanas quienes con su ayuda incondicional me impulsaron y dieron la fortaleza necesaria para vencer los obstáculos que se presentaron a lo largo de la carrera.
Los amo.

Sergio Salgado Romero



Agradecimientos

Un agradecimiento especial a Dios por el don de la vida, a mi madre quien con su esfuerzo, ejemplo y dedicación me apoyó en todo momento sin desfallecer hasta verme como un gran profesional. A mi padre por sus consejos y preocupación en los momentos difíciles de mi existencia. Gracias por confiar y creer en mis capacidades.

Gracias a los profesores de la carrera, en especial al magister Álvaro Eulalio Villamizar por su acompañamiento en este proceso.

Gracias a la vida por este triunfo, gracias a las personas que me apoyaron hasta el final.



Tabla de Contenido

	Pág.
RESUMEN	xii
1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA Y JUSTIFICACIÓN	1
1.2. ANTECEDENTES.....	2
1.2.1. Estudios a nivel nacional	3
1.2.2. Estudios a nivel internacional.....	5
1.3. OBJETIVOS.....	9
1.3.1. Objetivo General.....	9
1.3.2. Objetivos Específicos.....	9
2. MARCO TEÓRICO.....	10
2.1. RESINAS ALQUÍDICAS.....	10
2.2.1. Tipo de Aceite.....	11
2.2.2. Tipo de secado	12
2.3. USOS DE LAS RESINAS ALQUÍDICAS.....	13
2.4. AGENTES SECANTES	14
2.4.1. Descripción de Agentes Secantes	15
2.4.2. Factores que afectan las características de los secantes.....	16
2.5. PROCESO DE SECADO.....	17
2.5.1. Defectos visibles o estéticos	18
2.5.2. Rendimiento.....	18
2.5.3. Distorsiones de tamaño	18
2.5.4. Técnica para el tiempo de secado	18



3. METODOLOGÍA Y MATERIALES.....	19
3.1. MATERIALES Y EQUIPOS.....	19
3.2. DESARROLLO METODOLÓGICO	20
3.2.1. Caracterización del aceite	22
3.2.2. Emulsión de la resina alquídica	29
3.2.3. Formulaciones de la emulsión alquídica.....	32
3.2.4. Propiedades Fisicoquímicas de Secado	33
4. RESULTADOS Y ANÁLISIS	36
4.1 CARACTERIZACIÓN DEL ACEITE DE PALMA (NEUTRALIZACIÓN Y DESHIDRATACIÓN)	36
4.2. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA DE LA RESINA ALQUÍDICA	
37	
4.2.2. Viscosidad.....	37
4.2.3. Contenido de no volátiles.....	37
4.2.4. Valor Ácido.....	38
4.2.5. Densidad	40
4.2.6. Índice de saponificación	41
4.2.7. Índice de yodo.....	42
4.2.8. Análisis Termogravimétrico (TGA).	43
4.2.9. Calorimetría diferencial de barrido (DSC).	45
4.2.10. Análisis de Resonancia Magnética Nuclear (RMN).	47
4.2.11. Análisis Reológico	48
4.2.12. Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR).....	52
4.2.13. Perfil de ácidos grasos	54



4.3.	CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE LA EMULSIÓN	55
4.3.1.	Cálculo de la Viscosidad.....	55
4.3.2.	Medición de pH.....	57
4.3.3.	Determinación de tamaño de gota.....	58
4.4.	APLICACIÓN DE TÉCNICA DE SECADO DE LA EMULSIÓN ALQUÍDICA	60
4.4.1.	Desarrollo de formulaciones.....	60
4.5.	EVALUACIÓN DEL PROCESO DE SECADO.....	65
4.5.1	Prueba de Resistencia química.....	65
4.5.1.	Prueba de Abrasión.....	67
4.5.2.	Prueba de Solubilidad.....	68
4.6.	ESTUDIO ADICIONAL - PROCESO DE SECADO U.V.....	69
5.	CONCLUSIONES	72
6.	RECOMENDACIONES	74
7.	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	75
ANEXOS.....		82



Lista de Tablas

	Pág.
Tabla 1. Listado de Insumos químicos, materiales y equipos.....	19
Tabla 2. Pruebas Metodológicas (Caracterización fisicoquímica – ASTM)	21
Tabla 3. Composición en peso de reactivos usados en la síntesis de la resina alquídica.....	24
Tabla 4. Formulaciones de diferentes agentes secantes.....	32
Tabla 5. Viscosidad versus Temperatura	37
Tabla 6. Resultados obtenidos del contenido de no volátiles	38
Tabla 7. Resultados obtenidos de la densidad	40
Tabla 8. Resultados obtenidos del Índice de Saponificación.....	42
Tabla 9. Resultados obtenidos del Índice de Yodo.....	43
Tabla 10. Cantidad relativa del ácido graso medida en forma de metiléster.	54
Tabla 11. Cantidad relativa porcentual de ácidos grasos saturados, insaturados y trans, en forma de metilésteres.....	55
Tabla 12. Determinación de viscosidad.....	57
Tabla 13. Resultados de la medición másica de las formulaciones.	60
Tabla 14. Resultados del tiempo de secado	61
Tabla 15. Resultados del tiempo de secado adicionales	63
Tabla 13. Resultados de las formulaciones adicionales.....	64
Tabla 17. Resultados de prueba de resistencia química, relación molar 3:1	66
Tabla 18. Resultados de prueba de resistencia química, relación molar 4:1	66
Tabla 19. Resultados de prueba de resistencia química, relación molar 5:1	66
Tabla 20. Resultados de prueba de Solubilidad.....	68
Tabla 21. Resultados de la medición másica y tiempo de secado de las formulaciones con U.V.69	



Lista de Figuras

	Pág.
Figura 1. Metodología de Investigación Aplicada.....	20
Figura 2. Metodología para la Caracterización del Aceite de Palma.....	22
Figura 3. Metodología para la Síntesis de la Resina.....	23
Figura 4. Obtención de Emulsión Alquídica.....	30
Figura 5. Obtención de Emulsión y Microemulsión Alquídica	31
Figura 6. Preparación de Formulaciones	32
Figura 7. Medición de Resistencia Química.....	34
Figura 8. Medición de Solubilidad.....	35
Figura 9. Neutralización y deshidratación del Aceite de Palma.	36
Figura 10. Índice de acidez versus el tiempo de reacción.....	39
Figura 11. Medición de la densidad.....	40
Figura 12. Medición del Índice de Saponificación	41
Figura 13. Medición del Índice de Yodo	43
Figura 14. Resultados análisis de Termogravimetría de la Resina Alquídica	44
Figura 15. Resultados análisis de Calorimetría diferencial de barrido de la Resina Alquídica....	46
Figura 16. Espectro ¹³ C-RMN de resina alquídica.	47
Figura 17. Viscosidad versus velocidad de Deformación.....	49
Figura 18. Esfuerzo cortante versus velocidad de deformación	51
Figura 19. Análisis de Espectroscopia Infrarroja (FT-IR).....	52
Figura 20. Determinación de la viscosidad para la emulsión alquídica.....	56
Figura 21. Tamaño de gota, Emulsión 1.	58
Figura 22. Tamaño de gota, Emulsión 2.	59
Figura 23. Análisis del Tiempo de Secado versus concentración del secante.	62
Figura 24. Análisis del Tiempo de Secado con Hierro	64
Figura 23. Análisis del Tiempo de Secado versus relación molar.	65
Figura 25. Medición de la prueba de Abrasión.....	67
Figura 27. Resultados técnica de secado U.V.....	69



Figura 28. Medición de tiempo de secado vs concentración Fe, técnica UV. 70

Figura 29. Medición de la prueba de Abrasión..... 71



Lista de Anexos

	Pág.
Anexo A. Transmitancia vs Longitud de onda de la resina alquídica.	82
Anexo B. Norma TP-TM-001C – Lubrizol. Determinación del índice de acidez.....	83
Anexo C. Norma ASTM D1962-85. Determinación del índice de saponificación	84
Anexo D. Norma TM-005C Lubrizol. Determinación del índice de yodo.....	86
Anexo E. Norma ASTM D 1475-13. Determinación de la densidad de líquidos de recubrimiento.	88
Anexo F. Norma ASTM D1639-90. Determinación del valor acido de la resina.	90
Anexo G. Norma ASTM D1644-01, método A. Determinación del contenido de no volátiles en las resinas	92
Anexo H. Norma ASTM D 1398- 93. Determinación del contenido de ácidos grasos en resinas alquídicas.	93



RESUMEN

Considerando que se cuenta con un procedimiento ya establecido para obtener la resina alquídica a partir de aceite de palma, según (Maldonado, 2015), este estudio buscó emulsionar dicha resina y mejorar las relaciones obtenidas en el trabajo de (Poveda Zárate, 2017) respecto a la técnica de secado de la emulsión. Al caracterizar la resina se obtuvo un 99,78% de materia no volátil, un índice de acidez de 9,9923 - 2,8736 mg KOH/g resina entre 21 y 97 minutos, una densidad de 1,0944 g/mL, un índice de saponificación de 217,6446 mg KOH/g y un índice de yodo de 65,4968 g/100g. La resina alquídica fue emulsionada, obteniendo dos emulsiones: la primera fue una macro emulsión de pH 5,15 unidades, tamaño de gota entre un rango 17,5 y 65 μm , y viscosidad de 5670 cP, versus una segunda emulsión con viscosidad de 129,8cP, pH 6,29 unidades y un tamaño de gota de 0,05 μm , considerando la misma como una microemulsión. Seguidamente se evaluó la técnica de secado de la emulsión con diferentes agentes secantes como sales metálicas (sulfato de hierro, de manganeso y de zinc), las cuales fueron combinadas de manera independiente con ácido ascórbico como agente reductor, con el fin de inducir la oxidación al reducir los iones del metal. El proceso fue realizado bajo norma estandarizada ASTM D 1640-03; con el fin de lograr un recubrimiento que cumpla con los estándares mínimos, para posibles aplicaciones en recubrimientos. La mejor formulación de secado se obtuvo con un 0,40% peso de sulfato de hierro en una relación molar con ácido ascórbico de 4:1 y un tiempo de secado de 37 minutos. En las formulaciones obtenidas se verificaron alta resistencia a la solución NaCl con pérdidas del 0,1% y NaOH con 0,25% de perdidas, durante el periodo de inmersión, a excepción del agua destilada, la cual no fue resistente; al igual que la solubilidad de la emulsión en acetona, tolueno y benceno.



1. INTRODUCCIÓN

1.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA Y JUSTIFICACIÓN

El aceite de palma es un aceite no oxidante de bajo índice de yodo, que empleado para la síntesis de resinas alquídicas requiere de la adición de formadores de películas y de agentes secantes que pueden ser sales metálicas (Uzoh, et al., 2016). Adicionalmente, la metodología empleada para la síntesis de las resinas, suele utilizar cantidades considerables de solventes orgánicos. Estos compuestos resultan perjudiciales para la salud y el medio ambiente, y en ocasiones, como del secado de las resinas, resulta inadecuado o incompleto, lo que disminuye la calidad del producto final y crea inconvenientes cuando el producto está en uso.

Con el propósito de reducir el consumo de estos compuestos durante el secado de la resina alquídica a partir de aceite de palma y en pro de ampliar la generación de conocimiento referente al mejoramiento del secado, se planteó evaluar formulaciones adicionales de ácido ascórbico/hierro, con el objeto de mejorar las relaciones obtenidas en estudios previos y que conducen a la disminución del tiempo de secado en resinas alquídicas (Poveda Zárate, 2017) (Miccichè, et al., 2005).

Por lo anterior, fue necesario desarrollar la resina alquídica por medio de la poli condensación, su posterior deshidratación y caracterización, según los estudios de termogravimetría, reología, calorimetría diferencial de barrido, resonancia magnética nuclear, entre otros. Con esta resina se preparó una emulsión mediante el método de inversión de fases sobre la cual se validó la técnica de secado, empleando sulfato de hierro como agente secante, con el fin de que éste se uniera a los enlaces dobles de los ácidos grasos generando así una mayor saturación, además actúa como secante más eficiente que el octoato de cobalto, debido a que



genera una buena oxidación en la emulsión alquídica, lo que conlleva a un secado completo de la misma sin alterar sus propiedades fisicoquímicas.

1.2. ANTECEDENTES

Los estudios realizados a la fecha sugieren que, durante las reacciones de polimerización de la resina alquídica, se produce un curado basado en radicales, aunque los detalles pueden ser bastante diferentes para cada catalizador. Por ejemplo, algunos pueden ser activos acelerando las reacciones de iniciación (es decir, abstracción H del grupo CH_2 alílico), mientras que otros pueden ser más eficaces para activar el ROOH cuando están presentes en las resinas alquídicas. Sin embargo, está claro que se han desarrollado bastantes alternativas a los secantes de cobalto y que otras pueden generarse en el futuro (Hage, et al., 2016).

El ácido ascórbico y sus derivados, en combinación con sales de hierro, se han probado en emulsiones alquídicas, resinas alquídicas (o barnices) y en una formulación de pintura blanca de alto brillo. Se ha encontrado que la combinación de sales de hierro con agentes reductores forma un secador excelente, en términos de dureza de la película y, en particular, del tiempo total de secado, en comparación con un secador comercial de cobalto y una nueva alternativa basada en Mn (Miccichè, et al., 2005).

Con base en la revisión de literatura, principalmente información de fuentes primarias (investigaciones de instituciones públicas y/o privadas) y secundarias (artículos científicos), se relacionan y describen a continuación los estudios de mayor relevancia según los tópicos expuestos para el cumplimiento de los objetivos del trabajo:



1.2.1. Estudios a nivel nacional

El estudio más reciente a nivel regional fue realizado por Poveda en el año 2017, el cual consistió en la síntesis de emulsiones alquídicas a través del método de inversión de fases y la agregación de agua a la misma, con el fin de invertir la emulsión de agua en aceite a una emulsión aceite en agua. Para evaluar la acción secante de la emulsión, se analizaron diferentes concentraciones del agente sulfato de hierro (0,1; 0,15; 0,20% peso) y octoato de cobalto como agente comercial (0,04; 0,07; y 0,1% peso), combinado con ácido ascórbico (ASA) como agente reductor (relación molar 4:1 ASA:Fe), en un volumen de resina variable (5 y 10 mL). Como resultado principal, se concluyó que a mayor concentración de agente secante (sulfato de hierro), menor es el tiempo de curado (6 horas), comparado con el secante comercial que reportaron tiempos de secado mayor a 12 horas a condiciones fijas (temperatura 23+/- 2°C y humedad 50+/- 5%) (Poveda Zárate, 2017).

El estudio realizado por Arango (2014) permitió la obtención de una resina alquídica híper ramificada a partir de dipentaeritritol y ácido dimetilolpropiónico, de baja viscosidad y alto contenido de sólidos, cumpliendo con las propiedades fisicoquímicas de una resina alquídica convencional. Al realizar la técnica de secado, la resina por sí sola, no seco, el cual conlleva al uso de secantes (octoato de zirconio) para obtener tiempos de secado similares a los de un barniz tradicional. Se concluyó que el incremento en la cantidad del agente secante, potencia el secado interno de la resina y elimina el efecto ampolla, mejorando así sus propiedades, obteniendo un tiempo de secado entre 4-5 horas. Así mismo, se pudo evidenciar que el aumento incontrolado



de secantes daña el desempeño de la película, aumentando los tiempos de secado a 14 horas (Arango García, et al., 2014).

Otro aporte de interés fue el realizado por Cardeño y otros (2013), en donde desarrollaron la síntesis de resinas alquídicas a partir del uso de mezclas de aceites crudos de higuera, de palma y de fritura con aceite de soja refinado, blanqueado y desodorizado (RBD) en un 30, 50 y 70% en masa. Como agentes reaccionantes se utilizaron anhídridos maleico (0,5 -2% peso) y ftálico (fuente de poliácidos entre 20-22%), como solvente de dilución Xilol (40% peso) y como catalizador el hidróxido de sodio. Se validó la calidad del porcentaje de volátiles, siendo el recomendado de 57,0 +/- 2,0% según la norma técnica NTC 1651. Del análisis de termogravimetría se logró inferir que las resinas a base de mezclas de aceite, tienen menores pérdidas de peso y por lo tanto se esperaría una mayor estabilidad térmica comparadas con las resinas producidas con aceite de soja 100%; quedando al pendiente la definición de su viabilidad técnica. Se concluyó que los productos obtenidos, contienen las estructuras químicas necesarias para los procesos de curado oxidativo que requiere la resina (Cardeño, et al., 2013).

En el grupo de investigación de simulación de procesos de la Universidad de América se llevó a cabo la obtención de una resina alquídica utilizando aceite de palma (índice de yodo de 54,7 y relación palmítica/oleico de 0,91), anhídrido ftálico (99% pureza) y glicerina (96% pureza), al cual se le determinaron las condiciones de operación para la reacción de alcoholisis y esterificación (240-250 °C) y agitación de 540 a 2300 rpm por 10 minutos. Del estudio se concluyó que el esmalte preparado con la resina alquídica obtenida no cumplió con los parámetros de elasticidad de los esmaltes comerciales. Así mismo, se estableció que el esmalte preparado con la resina alquídica no secó, sino que se absorbió a través de los poros de las



maderas en las que fue aplicado, y no presentó característica de elasticidad, el cual es un criterio importante en los esmaltes comerciales (Baez Riveros, et al., 2010).

El grupo de investigación DDP de la Universidad EAFIT, desarrollaron 4 formulaciones de barniz para madera a base de aceite crudo de soya (desgomado y neutralizado previamente, con el fin de eliminar ácidos grasos libres), aceite de linaza y aditivos secantes, que fueron aplicados en vidrio y madera. La formulación que obtuvo mejor formación de película, adherencia y buena formación de recubrimiento, consistió en 71,8% aceite soya, 26,8% aceite de linaza y 1,5% de octoatos (circonio 1,0%; manganeso 0,1%; cobalto 0,2% y calcio 0,1%). Se obtuvo el menor tiempo de secado de 75,2 horas sobre el vidrio y 24,85 horas sobre la superficie de madera, aunque estos tiempos no fueron similares a un barniz comercial. Los tiempos de secado fueron 4 veces mayor que el tiempo de secado aplicado en el material de vidrio que en el de madera (19,5 horas y 6 horas; 75,2 horas y 24,9 horas), debido a que en la madera el secado se presentó tanto por oxidación (contacto con el aire) como por absorción (porosidad de la madera) (Bravo Silva, et al., 2009).

1.2.2. Estudios a nivel internacional

Es importante traer a colación la revisión de literatura realizada por Maijen (2016) en donde se estudiaron las diferentes combinaciones de sistemas secantes, entre el hierro y manganeso, utilizados en el proceso de curado de pinturas alquídicas, dependiendo del complejo dinuclear como: MnIII-MnIV o del ligando Me4DTNE. Un ejemplo puntual, es la actividad catalítica generada por el ligando triazacilcononatos tridentados en combinación con Mn, pues



conduce a una alta estabilidad de la especie activa, como requisito esencial para tener la actividad de secado correcta (Maaijen, et al., 2016). Las capacidades de curado relativamente bajas, hacen necesario aumentar el nivel de sales metálicas, las más recientes incluyen la aplicación de complejos de manganeso y hierro con una variedad de ligandos orgánicos. Lo anterior, permite establecer que las propiedades del centro metálico de la resina, se altera en gran medida por la coordinación del ion metálico con los ligandos. La unión de un ligando al ion metálico puede afectar la velocidad de reactividad con las resinas alquídicas o especies ROOH como la estabilidad de los complejos metálicos preformados (Hage, et al., 2016).

El trabajo realizado por Muhammad (2014) consistió en la obtención de 3 resinas (A, B, C) alquídicas derivadas del aceite de palma mediante la síntesis de alcoholisis y reacciones de esterificación. Como catalizador se utilizó el óxido de calcio (Relación 1:1) y para la esterificación, se adiciono anhídrido ftálico (0,50 (A); 0,25 (B) y 0,125% (C) wt) y anhídrido maleico (0 (A); 0,25%(B) y 0,35% (C) wt). El proceso de calentamiento se realizó a 140 °C para determinar el tiempo de curado en presencia de peróxido de metil etil cetona (0,04g/1 g resina) y cobalto-naftenato (0,02 g/1 g resina), sin adicionar solvente orgánico. En relación al tiempo de secado este disminuyó, conforme se redujo la cantidad de anhídrido ftálico y se incrementó la cantidad de anhídrido maleico. Se observó la sostenibilidad de la resina a alta temperatura, que sugiere que estos materiales sean aplicables para el recubrimiento de superficies y aglutinantes de materiales compuestos (Muhammad Remanul, et al., 2014).

Es de importancia mencionar el estudio realizado por Isaam (2009) sobre la síntesis de una resina alquídica a base de aceite de palma 55% en peso, en presencia del óxido de calcio analítico como catalizador al 0,1% peso. La resina se obtuvo a 235 °C, mediante la reacción con



glicerol al 14%, controlando la solubilidad de la misma, entorno a dos horas del proceso. La esterificación se realizó con anhídrido ftálico (97% pureza; 31% peso) y xileno (97% ensayo), a una temperatura entre 180 °C y 220 °C, durante 4 horas. Para validar el tiempo de secado, se utilizaron diferentes espesores de revestimiento fijos de 30 y 120 um, para revestir uniformemente la resina en la superficie de las placas de prueba. La resina presento dificultades para secarse en ausencia de Co, sin embargo, exhibió una excelente adhesión, indicando mejor protección para el sustrato de aluminio. Se determinó que, a mayor espesor y a una misma concentración de secante, se requiere el doble de tiempo para el secado (Islam, et al., 2014).

Micciché (2007) desarrolló resinas alquídicas en polvo, basadas en reactivo de octalinoleato de sacarosa y ácido succínico, en función de generar un recubrimiento con el menor tiempo de curado. Los revestimientos fueron aplicados sobre una película a 200 °C, utilizando como catalizador Cobalto y los sistemas de iones metálicos de hierro en ácido ascórbico (Fe/IM/AsA6p) y manganeso, por tiempos de incubación de 12 días. Según los resultados obtenidos, se obtuvieron tiempos de secado entre 2,2 y 17,3 horas para el sistema (Fe/IM/AsA6p), Cobalto (14,1 horas) y Manganeso entre 9,9 y 14,1 horas; quienes varían en torno a la relación molar de las formulaciones como del tipo de agente de sacado. Se obtuvieron pinturas a partir de resinas alquídicas con adición del reactivo de octalinoleato de sacarosa y un rendimiento igual al de las pinturas de alto contenido en sólidos y una eficiencia menor en secado, comparado a las resinas alquídicas convencionales, desconociendo, si es por causa de la compatibilidad de los sistemas de secado u otros factores (Micciché, et al., 2007).

El trabajo realizado por Mora (2005) se direcciono sobre el comportamiento de la resina PAV-50 al cual se varió las concentraciones del sistema de secantes metálicos (Zr 12%, Co 3%



y Ca 10%) para comprobar su efectividad, manteniendo la temperatura (25 ± 3 °C) y humedad del proceso ($50 \pm 5\%$). Se concluyó que, al aumentar la concentración de secante, este disminuye el tiempo de secado hasta su punto óptimo, dado que, al superar dicho valor, comienza a elevarse los tiempos de secado de forma progresiva. Se determinó que el mejor sistema de secado fue: Zr (1,0 g), Co (1 g) y Ca (1 g), con un tiempo de 1,5 – 3,25 horas, infiriendo que a mayor consumo de secantes mayor el costo la técnica (Mora Falquez, 2005).

Remy (2005), evaluó la estructura y tiempo de secado de una película alquídica obtenida a partir del aceite de soya, utilizando el análisis de cromatografía líquido/gas (GLP) y espectroscopia infrarroja (IR). Como secante se utilizó el cobalto y plomo, a condiciones ambientales (T:25 °C y HR de 65%). Del estudio se infirió que se debe realizar la sustitución de sales tóxicas de cobalto como secantes, así como el reemplazar otros agentes tales como el antisuccinante metiletilcetoxima (MEKO); se determinó que la actividad de autoxidación del manganeso puede mejorarse mediante la adición de ligandos de amina, mientras que, para el uso del hierro, se dedujo que este no es muy buen catalizador de secado a temperatura ambiente, pues este impide el ciclo redox necesario para la descomposición catalítica del hidroperóxido. Se recomienda tener acceso a una forma precisa de medir y comparar la actividad entre los diferentes secadores, para mejorar la actividad del mismo (Remy Van Gorkum, 2005)



1.3. OBJETIVOS

1.3.1. Objetivo General.

- Mejorar el proceso de secado de una resina alquídica, obtenida a partir de aceite de palma, variando la concentración de sulfato de hierro como agente secante.

1.3.2. Objetivos Específicos.

- Obtener una resina alquídica a partir de aceite de palma por medio de policondensación
- Emulsionar una resina alquídica a base de aceite de palma bajo el método de inversión de fases.
- Determinar una formulación de ácido ascórbico/sulfato de hierro que permita mejorar las condiciones de secado finales de la resina.
- Evaluar las propiedades fisicoquímicas de recubrimiento de la resina obtenida después del secado



2. MARCO TEÓRICO

2.1.RESINAS ALQUÍDICAS

Son productos de condensación de un poliol (etilenglicol, glicerina, etc.) con diácidos o sus derivados (generalmente, anhídrido ftálico) en presencia de otra sustancia que actúa como modificador (puede ser un aceite, un determinado compuesto químico orgánico o incluso otra resina) (Alonso, 2013). Se emplean como material formador de película en fondos anticorrosivos, pinturas intermedias y de terminación para ambientes urbanos exteriores, industriales no muy agresivos y marinos. (Giudice, et al., 2010) (Panda, 2010).

Se obtienen por la reacción de alcoholes polivalentes y ácidos carboxílicos orgánicos combinados con los ácidos de varios aceites secantes, semisecantes y no secantes en variada proporción (Uzoh, et al., 2016). El mecanismo de formación de la resina, es la oxidación al aire a temperatura ambiente; la polimerización por reacción con oxígeno; la reticulación al horno a elevada temperatura, con una segunda resina presente en la pintura, pero que no reacciona a temperatura ambiente (Alonso, 2013).

En la elaboración de recubrimientos, las resinas alquídicas se mezclan con otros productos tales como: las amino-resinas eterificadas, son modificadas con resinas poliuretánicas, poliamidas, siliconas, monómeros acrílicos (Cardeño, et al., 2013). Se considera que las resinas alquídicas tienen puntos bajos en la temperatura de fusión y transición, comparado a las resinas de recubrimiento en polvo que tienen una transición vítrea lo suficientemente alta ($T^{\circ} > 45^{\circ}\text{C}$), para proporcionar una buena estabilidad de almacenamiento y procesamiento. (Micciché, et al., 2007).



Como se mencionó, una de las materias primas para elaborar resinas alquídicas son los aceites, productos que contribuyen a la formación de la película protectora. En Colombia, la producción nacional de aceites se compone de aceites poco insaturados como el aceite de palma, que no cumple los estándares para la fabricación de resinas por su composición rica en ácido palmítico (aproximadamente el 44%) y oleico (42%) (Issam A, et al., 2009).

Además, existen otros tipos de aceites (aceite de higuera) con propiedades relativamente importantes en cuanto a su composición en ácidos grasos (>50% de aceite ricinoleico) que constituyen una alternativa para la generación de productos de interés comercial (Bat, Gündüz, Kisakürek, & Akhmedov, 2006; Mustafa, 2013). Asimismo, para la disminución de los costos y el impacto ambiental se suele obtener resinas alquídicas en emulsión utilizando PET (poli etilentereftalato) reciclado, consiguiendo la disminución de las emisiones de compuestos orgánicos volátiles (Karayannidis, 2005) (Hofland, 2012).

2.2. Clasificación

Las resinas alquídicas proviene de aceites puros oxidados, tales como: esmaltes industriales de secado rápido (ftalato de glicerilo, ftalato de pentaeritritol y ftalato sorbitol) y/o de aceites no oxidantes considerados como plastificantes, utilizados en la formación de películas, tales como: aceite de coco y de semillas de algodón ((Mustafa, 2013), (Uzoh, et al., 2016) (Alam, et al., 2014)) (Hasnat, 2017).

2.2.1. Tipo de Aceite.

Según el tipo de aceite (determinado por la composición en ácidos grasos del triglicérido) y por extensión los ácidos grasos derivados se clasifican en: resinas alquídicas secantes que



emplean modificadores primarios con alto nivel de insaturación (reaccionan con el oxígeno atmosférico para generar películas resistentes en presencia de agentes secantes específicos) y resinas alquídicas no secantes, pues en su formulación intervienen ácidos grasos del tipo no secantes (con muy bajo o nulo porcentaje de insaturación) y su capacidad para formar película se logra en presencia de coligantes que reaccionan con ellos a temperaturas elevadas (Trujillo C, 2011) (Giudice, et al., 2010).

2.2.2. Tipo de secado

Según la forma en que produce la reacción de polimerización de las moléculas en la resina del sistema, este puede clasificarse:

- **Sistemas de secado al aire:** compuestos de moléculas con dobles enlaces carbono-carbono (enlaces insaturados). Cuando la resina es expuesta al aire los dobles enlaces en las moléculas adyacentes, reaccionan con el oxígeno del aire produciendo vinculaciones del tipo éter, muchas de las resinas que contienen este tipo de insaturaciones derivan de productos de aceite vegetal. Las resinas de esmaltes de secado al aire, así como las de base poliuretano también pueden reaccionar con las moléculas de agua del aire (humedad) en lugar de las moléculas de oxígeno, iniciando el endurecimiento del film del esmalte, por ello deben ser cuidadosamente almacenadas para evitar contacto con la humedad antes de ser aplicadas (Trujillo C, 2011).
- **Sistemas de secado al horno:** El calor es comúnmente usado para activar las moléculas y hacer que rápidamente formen enlaces covalentes, esta energía es suministrada vía aire caliente o por radiación infrarroja. Estos sistemas tienen dos componentes principales, la



resina y la melamina que reaccionan para formar los nuevos enlaces covalentes que unen las moléculas dentro de la película (Trujillo C, 2011)

- **Sistemas de secado por catalizadores:** Los catalizadores incrementan la velocidad de formación de enlaces covalentes, sin el agregado de energía radiante externa. Puede aplicarse inyectando una vaporización del mismo dentro del sistema en el proceso de aplicación usando una cámara vaporizadora de catalizador (Trujillo C, 2011).
- **Sistemas de secado por radiación:** Cuando los radicales libres de las resinas son expuestos a luz ultravioleta se generan los nuevos enlaces covalentes que forman la película en par de segundos. Muchos sistemas de este tipo no requieren de solventes por lo que son más amigables con el medio ambiente; pues no se produce evaporación de alguna sustancia química (Ang, et al., 2012).
- **Sistemas con dos componentes reactivos:** Si dos resinas son muy reactivas, ellas mismas pueden empezar el proceso de formación de nuevos enlaces covalentes, una vez mezcladas comienza la reacción y el sistema puede ser usado dentro de un tiempo muy limitado, más allá de este periodo se producirá una película inaceptable. Algunos sistemas solo tienen 10 o 12 horas de vida media, otras solo 5 minutos, por lo que deben almacenarse por separado y mezclarlas al momento de su aplicación (Ang, et al., 2012).

2.3.USOS DE LAS RESINAS ALQUÍDICAS

Las resinas constituyen acabados de primera calidad, empleadas a nivel industrial en las áreas de producción y mantenimiento, especialmente sobre las superficies de revestimiento más importantes de las mismas. Las resinas se encuentran para la venta, en presentación de esmaltes, lacas y barnices ofreciendo un alto rendimiento (Mora Falquez, 2005).



2.4.AGENTES SECANTES

Son el grupo más antiguo e importante de aditivos en sistemas alquídicos de secado al aire. Son productos que aceleran el secado, curado o endurecimiento de la película de resinas a base de aceites vegetales, los más utilizados como secantes son soluciones de sales metálicas de ácidos monocarboxílicos o hidrocarburos con contenido metálico preestablecido (Liang, et al., 2014). La mayoría de los metales empleados en la síntesis de secantes son elementos de transición como el cobalto, manganeso, plomo, hierro, zirconio y zinc. (Trujillo C, 2011)

También se definen como sales de ácidos carboxílicos y metales multivalentes disueltos en solventes hidrocarbonados. Son utilizados para acelerar el proceso de secado de las resinas con el propósito de disminuir e incluso eliminar problemas asociados al contenido de humedad en el material que se presentan durante su procesamiento (Weissenborn, et al., 2000). De la literatura se puede observar que los secantes se clasifican en:

- **Activos o primarios:** o de oxidación, pues aceleran el ingreso de oxígeno, la formación y descomposición de peróxidos. En su estructura contienen metales como de Co, Mn, Va y otros (Egbewatt, et al., 2014) (Remy Van Gorkum, 2005).
- **Secundarios o acabado:** promueven el secado a través o polimerización de la película, como el plomo, zirconio, bismuto, aluminio y bario. (Remy Van Gorkum, 2005)
- **Auxiliares:** No aceleran el ingreso de oxígeno, pero incrementan la solubilidad del secante activo en el medio de reacción. Ejemplos son los compuestos secantes que en su estructura contienen metales como calcio, zinc, litio, potasio y otros (Islam, et al., 2014).

Un buen secante debe contar con las siguientes características (Mora Falquez, 2005):

Poseer fuerza secante suficiente; no espesar o cuajar los colores metálicos y no formar sedimento



2.4.1. Descripción de Agentes Secantes

Se presenta una breve descripción y funcionalidad de los diferentes agentes secantes utilizados en la formulación de resinas alquídicas (Trujillo C, 2011) (Liu, et al., 2007).

- **Secante de cobalto:** es el secante más activo, actúa por oxidación en la 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 azul, a pesar de usarse en pequeñas cantidades. (Weissenborn, et al., 2000) (Bouwman, et al., 2007) (Mora Falquez, 2005).
- **Secante de manganeso:** sigue al cobalto en importancia como catalizador de oxidación, tiene mayor actividad polimerizante, cuando se utiliza solo tiende a producir películas más duras, la principal desventaja es su oscura coloración (Bouwman, et al., 2007) (Trujillo C, 2011) (Liu, et al., 2007).
- **Secante de plomo:** Es el secante auxiliar más importante, es utilizado normalmente con otros secantes que actúan en superficie, promueve un secado uniforme, por polimerización forma una película dura, pero con cierta flexibilidad. Puede ser utilizado en sistema alquídicos claros, pues presenta poca coloración sin embargo su uso es a veces restringido por razones de toxicidad (Trujillo C, 2011) (Liu, et al., 2007) (Weissenborn, et al., 2000).
- **Secante de zinc:** Tiene gran utilidad, empleado con cobalto produce una película de mayor dureza. Mantiene abierta la superficie de sistema alquídico de secado al aire, permitiendo la libre entrada de oxígeno lo que posibilita la formación de una película de dureza uniforme, también es posible su uso como humectante, posibilitando un aumento de brillo y estabilizando la coloración (Bouwman, et al., 2007) (Mora Falquez, 2005) (Liu, et al., 2007)



- **Secante de calcio:** Es un secante auxiliar de pequeña acción, pero muy útil en combinación con otros secantes activos como el cobalto, puede sustituir al plomo, cuando este no puede ser usado por razones de toxicidad o cuando deben presentar alta estabilidad de color (Bouwman, et al., 2007) (Trujillo C, 2011) (Liu, et al., 2007).
- **Secante de hierro:** Promueve una polimerización lenta en ambientes con bajas temperaturas, pero en condiciones de temperaturas elevadas es muy activo. Debido a su color oscuro, se utiliza en sistemas de coloración similar de secado en estufa, proporciona películas de alta dureza, pero con poca flexibilidad (Mora Falquez, 2005).
- **Secante de zirconio:** Su función es ser auxiliar de actividad en cobalto y manganeso; acentúa el brillo y color, aumenta la adherencia de la película, evita formación de arrugas y confiere mayor flexibilidad a la película. A baja temperatura disminuye sus propiedades de secado, a pesar de este inconveniente puede sustituir al plomo (Trujillo C, 2011)

2.4.2. Factores que afectan las características de los secantes

Existen diferentes factores que afectan el proceso de secado de las resinas alquídicas. La mayoría de ellos se puede controlar por modificación del tipo de secante y la proporción utilizada (Gezici-Koc, et al., 2016)

- **Temperatura.** Aumenta el movimiento de las moléculas del polímero debilitando las fuerzas intermoleculares que unen las moléculas de agua con las cadenas poliméricas y en consecuencia facilita el proceso de secado. Las resinas alquídicas no absorben humedad, ésta se puede localizar en su superficie (Alam, et al., 2014).
- **Tiempo de secado.** El polímero experimenta un proceso de secado lento que va desde el calentamiento, reposo y aceleración química (Alam, et al., 2014).



- **Flujo de aire.** Permite el desarrollo de un perfil de temperatura y la determinación del tiempo de secado por aire. El secado de las resinas higroscópicas mediante aire suele realizarse utilizando aire caliente para eliminar la humedad superficial (Egbewatt, et al., 2014).
- **Aire.** La circulación de flujo de aire permite un secado óptimo, pues entrega calor al material y facilita la eliminación de la humedad superficial (las moléculas de humedad se desenlazan de las cadenas poliméricas y el flujo de aire arrastra la humedad). El volumen es suficiente para desarrollar y mantener la temperatura adecuada del material. (Mora Falquez, 2005).
- **Espesor de la película.** Esta característica afecta el secado en proporción directa a su grosor. Las películas gruesas deberán contener más secante en la parte interior y menos en la zona superficial (Issam A, et al., 2009).
- **Humedad.** El secado es afectado por una atmósfera muy húmeda, por ende, se adiciona el secante para contrarrestar dicha dificultad (Mora Falquez, 2005).

2.5.PROCESO DE SECADO

Durante el secado de las resinas alquídicas se presentan dos diferentes etapas; la primera es el proceso de secado físico de la resina, en donde se evapora el solvente y se forma la película, y la segunda parte es el secado químico (llamado secado oxidativo), donde ocurre la autoxidación lípida, en el cual la reacción procede por mecanismos de cadenas de radicales libres y puede ser descritas en términos de iniciación, propagación y la terminación. La autoxidación ocurre en presencia de grupos ácidos grasos de la resina (Remy Van Gorkum, 2005) (Maaijen, et al., 2016). El proceso de secado es muy importante porque favorece el moldeo y previene defectos. Sin embargo, las condiciones atmosféricas y el mecanismo de secado condicionan el proceso de secado y su estudio ha permitido evidenciar algunas observaciones prácticas:



2.5.1. Defectos visibles o estéticos

Pueden aparecer como zonas elevadas sobre la superficie de una pieza, causadas por la presión de los gases dentro del polímero, que expanden el material sin romper la superficie; residuos de polvo depositados en la superficie de una pieza que ocasiona su progresiva descomposición y decoloración (Teck, et al., 2012).

2.5.2. Rendimiento.

Se refiere a las fisuras por esfuerzo ambiental, baja dureza, aumento de la sensibilidad y oxidación de la muestra (Mustafa, 2013).

2.5.3. Distorsiones de tamaño

Derivadas de desviaciones en el peso y consecuente distorsión dimensional del material después del moldeo ((Hasnat, 2017), (Prashantha, et al., 2017) (Weissenborn, et al., 2000).

2.5.4. Técnica para el tiempo de secado

El tiempo de secado de los recubrimientos de superficies a la temperatura ambiente es determinado mediante la prueba de huella generalmente, aunque existen gran número de etapas de secado reconocidas en la especificación federal TT-P-14b, método 406, 1, como de la ASTM D154-52. (Mora Falquez, 2005).



3. METODOLOGÍA Y MATERIALES

Para dar cumplimiento a los objetivos planteados en esta investigación, se cuenta con la disposición de los equipos e insumos químicos pertenecientes a los laboratorios del programa de Ingeniería Química de la Universidad de Pamplona. Se estimó una duración de las actividades programadas de cuatro meses, que inició con la fundamentación teórica sobre el proceso de síntesis y secado de resinas alquídicas, seguido de la experimentación del sulfato de hierro como agente secante versus relación molar con ácido ascórbico. Finalizado el proceso de mejoramiento de secado con la mejor formulación de hierro, se procedió a evaluar la misma técnica, con otros agentes secantes, tales como: sulfato de manganeso y zinc, al igual que la medición de algunas propiedades fisicoquímicas, como solubilidad, resistencia química, entre otros.

3.1.MATERIALES Y EQUIPOS

En la **Tabla 1** se relacionan los diferentes insumos químicos en grado analítico, materiales y equipos requeridos en la aplicación de las técnicas descritas en el desarrollo metodológico.

Tabla 1. Listado de Insumos químicos, materiales y equipos.

Técnica	Insumos Químicos	Materiales y Equipos
Neutralización aceite	Aceite de Palma Solución NaOH (2N) Fenolftaleína Cloruro de Sodio	Plancha Calentamiento con agitación Balanza Analítica
Deshidratación aceite	Aceite neutralizado	Plancha Calentamiento con agitación
Síntesis de la resina	Aceite de Palma tratado Poliol, etilenglicol Ácido polibásico Anhídrido ftálico Catalizador (Hidróxido sodio) Xileno (Solvente) Agua	Reactor tipo Batch Agitador de paletas Control de temperatura Manta de calentamiento Condensador Bomba de vacío Resistencia Térmica



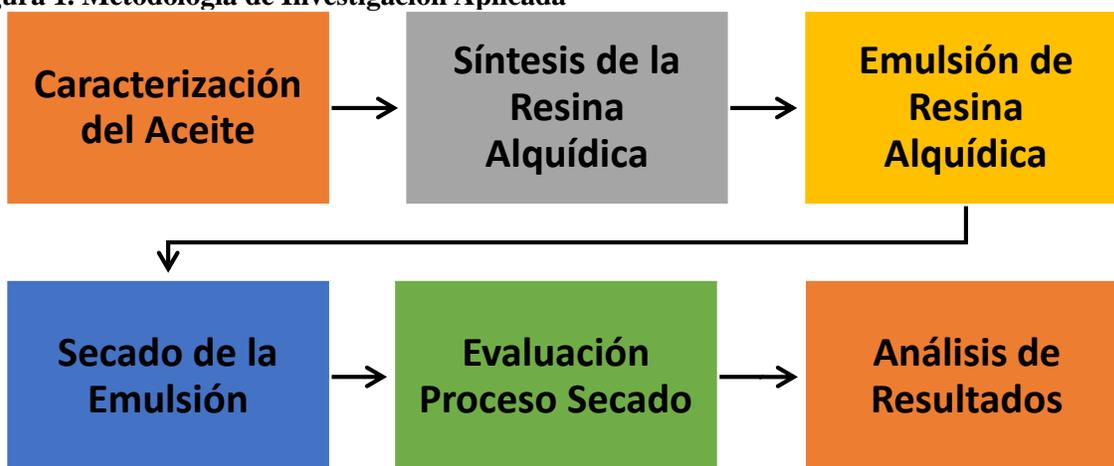
Técnica	Insumos Químicos	Materiales y Equipos
Caracterización/Resina	No Aplica	Equipo de Termogravimetría Calorimetría Diferencial de Barrido
Emulsificación (Inversión de fases)	Resina alquídica sintetizada Lauril sulfato de sodio Solución KOH Solución acuosa 1 mM de NaCl Agua	Reactor tipo Batch Resistencia Térmica Agitador Control de temperatura Bomba de vacío
Secado de emulsión	Emulsión alquídica Ácido ascórbico Sulfato de Hierro Sulfato de Manganeso Sulfato de Zinc	Placas de vidrio Calibrador de espesor

Fuente: Autor.

3.2.DESARROLLO METODOLÓGICO

En la siguiente figura se ilustran los pasos metodológicos aplicados para el mejoramiento y calidad de la resina alquídica obtenida a partir de aceite de palma.

Figura 1. Metodología de Investigación Aplicada



Fuente: Autor.

La metodología toma inicio desde la preparación y caracterización del aceite, seguido de la síntesis de la resina validada a través de la caracterización fisicoquímica de la misma y concluir con la obtención de la emulsión. Una vez obtenida la emulsión se procedió a la generación de

diferentes formulaciones de secado, variando la concentración del agente secante y determinando la evaluación del proceso de secado mediante la aplicación de pruebas fisicoquímicas, y finalmente interpretar y analizar los resultados obtenidos en las diferentes técnicas. En la siguiente tabla se presenta cada etapa del estudio y su respectiva metodología y/o aplicación de pruebas fisicoquímicas según normas estándar internacionales (ASTM).

Tabla 2. Pruebas Metodológicas (Caracterización fisicoquímica – ASTM)

Ensayo	Prueba	Normas
Caracterización del aceite	Neutralización del aceite de palma Deshidratación	(ASTM D974)
Síntesis de la Resina Alquídic	Determinación de Viscosidad Determinación del Valor Ácido Determinación del Contenido de No Volátiles Determinación de la Densidad Determinación del índice de saponificación Determinación del índice de yodo Análisis Termogravimétrico (TGA) Calorimetría diferencial de barrido (DSC) Análisis de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) Comportamiento Reológico. Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR) Determinación de Perfil de ácidos grasos	(ASTM D1725-04) (ASTM D1639-90) (ASTM D1644-0) (ASTM D1475-13) (ASTM D1962-85) (TP-TM-005C Lubrizol) ASTM E1131-08 ASTM D3418-15 ASTM D5099-08 ISO/IEC 17025:2005
Emulsión de Resina Alquídic	Medición de pH Determinación del Tamaño de gota. Estabilidad Cálculo de Viscosidad	ASTM D1343 – 95
Secado de la Emulsión	Desarrollo de Formulaciones (Estudio experimental)	
Evaluación del Proceso de Secado	Determinación Resistencia química Prueba de Abrasión Prueba de Solubilidad	(ASTM G20-88) (ASTM C131) (ASTM D142)

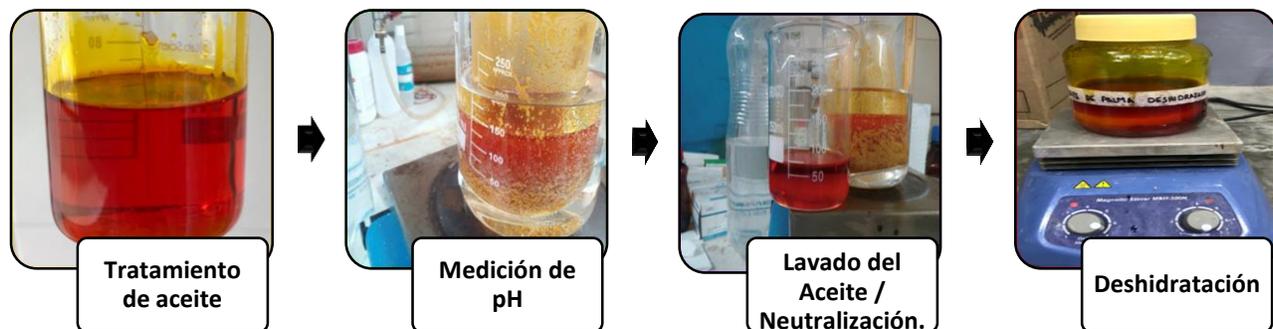
Fuente: Autor.



3.2.1. Caracterización del aceite

La obtención de la resina alquídica se llevó a partir de la reacción del aceite de palma mediante poli condensación y su posterior deshidratación como se presenta en la figura 2 y su respectiva descripción en los literales siguientes(Uzoh, et al., 2016):

Figura 2. Metodología para la Caracterización del Aceite de Palma



Fuente: Autor.

- ***Neutralización del Aceite de Palma.***

Esta etapa se basó en la aplicación de la norma estándar ASTM D974. La técnica se realizó a partir del calentamiento del aceite sobre una plancha calefactora a una temperatura de 70 °C, al cual se adiciono el reactivo analítico NaOH y se agito constantemente hasta disolver el mismo, en el aceite. Seguidamente el pH fue medido con una cinta de comprobación de pH, hasta que se obtuvo un color azulado, identificado como pH neutro. Finalmente, se dejó enfriar la mezcla en un lapso de tiempo de 3 horas aproximadamente.

- ***Deshidratación del Aceite de Palma***

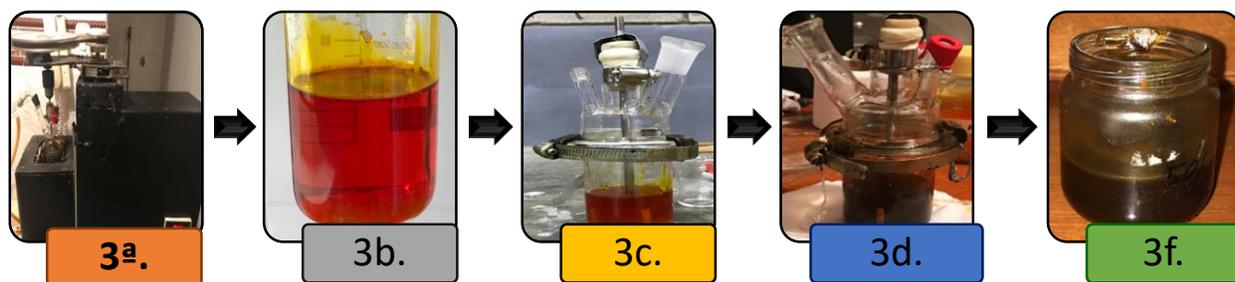
Una vez obtenido el aceite neutralizado, se procedió a calentar 600 mL del mismo a una temperatura de 90 °C sobre una plancha de calentamiento con agitación, alrededor de 30 minutos;

con el fin de que la humedad presente en el aceite se evaporara y así se obtuviera la deshidratación del aceite neutralizado.

- ***Síntesis de la resina alquídica***

Para lograr el proceso de síntesis de la resina, fue necesario emplear un reactor de 120 mL con sistema de calentamiento interno, agitación y control de temperatura, al igual que el acoplamiento de un sistema de refrigeración para condensar el agua y hacer recircular el xileno al reactor (ver figura 3a). Como la investigación se fundamentó en el mejoramiento de secado de la resina alquídica obtenida por el estudio de (Poveda Zárata, 2017), se trabajó la misma formulación química y las condiciones operacionales respectivas. En la siguiente figura se presenta la metodología aplicada para la síntesis de la resina:

Figura 3. Metodología para la Síntesis de la Resina



Fuente: Autor.

La composición en peso de los insumos utilizados se presenta en la Tabla 3. Es importante acotar que como agente catalizador se empleó el hidróxido de sodio (NaOH) con un porcentaje de peso del 0,3% y el xileno como reactivo de extracción.

Tabla 3. Composición en peso de reactivos usados en la síntesis de la resina alquídica

Insumos	Composición (% peso)
Aceite deshidratado	51,23
Glicerol	15,59
Etilenglicol	7,79
Anhídrido Ftálico	25,39
Catalizador (NaOH)	0,3

Fuente: (Poveda Zárate, 2017) (Rangel, 2016)

El calentamiento inicial para la reacción de alcoholisis del aceite deshidratado una vez adicionado el glicerol y el catalizador fue a 140 °C sobre una plancha calefactora. El calentamiento fue continuo y se incrementó hasta obtener una temperatura de 235 +/- 5 °C, con una agitación constante de 420 rpm y un tiempo aproximado de 90 minutos (ver figura 3b). Una vez finalizada la reacción se dejó enfriar la mezcla a 140 °C para la posterior reacción de poliesterificación (ver figura 3c).

El paso siguiente fue adicionar el monoglicérido, el anhídrido ftálico y una fracción de polioliol al 8% en peso, a la mezcla obtenida en la alcoholisis, manteniendo la temperatura de 140°C y la agitación correspondiente. Seguidamente, se incrementó la temperatura paulatinamente hasta llegar a los 235 +/- 5 °C, con una agitación constante de 420 rpm y un tiempo de reacción de 120 minutos (ver figura 3d y 3f). Finalmente, al obtener la resina alquídica se procedió a la caracterización fisicoquímica respectiva, mediante la evaluación de parámetros importantes tales como: viscosidad, contenido de no volátiles, valor de ácido, densidad, índice de saponificación e índice de yodo, entre otros. A continuación, se presenta la descripción de las pruebas aplicadas según las normas estándar establecidas en la Tabla 3:

- ***Determinación de Viscosidad.***

La viscosidad de la resina se determinó a partir de la reología.

- ***Determinación del Contenido de no volátiles.***

El contenido de no volátiles se determinó según la norma estándar ASTM D1644-01, método A. Para ello se tomó 1,2 gramos de muestra y se llevó a un crisol de fondo plano previamente pesado y luego fue llevada a un horno a temperatura controlada de 105 °C durante 3 horas. Finalmente, la muestra se dejó enfriar en un desecador para determinar el cálculo del peso final, cuya diferencia con el peso del crisol vacío y la relación en el peso de la muestra, dio como resultado el contenido de materia no volátil.

- ***Determinación del Valor Ácido***

El valor ácido de la resina se determinó según la norma estándar ASTM D1639-90, el cual consistió en pesar 1 gramo de la resina y se disolvió en una mezcla de isopropanol/tolueno en relación 1/1. La mezcla fue titulada posteriormente con hidróxido de potasio (KOH) con una concentración 0,1 de normalidad, en solución con metanol y fenolftaleína como indicador. El valor ácido fue calculado mediante el producto entre el volumen utilizado de KOH en la titulación y su peso en mL de solución, para luego ser relacionado con el producto entre el peso de la muestra inicial y el contenido de no volátiles determinado previamente.

- ***Determinación de la densidad***

La densidad se evaluó según la norma estándar ASTM D5355-95, el cual consistió en realizar el ensayo de picnometría. La técnica consistió en tomar y pesar un picnómetro de 10 mL,



el cual posteriormente se llenó con aceite y se aforo hasta su volumen máximo, para luego ser llevado a baño térmico a una temperatura constante de 25°C durante 20 minutos, hasta lograr la estabilidad térmica (Maldonado, 2015). La expresión matemática utilizada para la determinación de la densidad fue:

$$\rho_A = \frac{[m_{\text{picnómetro+aceite}} - m_{\text{picnómetro vacío}}]}{\text{Volumen de aforo del picnómetro}}$$

▪ ***Determinación del Índice de Saponificación***

Este índice es una medida del contenido de enlaces éster, que permite calcular el peso molecular del aceite mediante la aplicación de la norma estándar ASTM D1962-85. Para su determinación, fue necesario pesar un balón redondo de fondo plano de 100 mL y adicionar con 3,0029 gramos de aceite, al que posteriormente se agregó 25 mL de solución alcohólica de KOH y se llevó sobre un montaje de reflujo por 60 minutos. Finalmente se dejó enfriar la solución y se tituló con ácido clorhídrico (HCl) de concentración 0.5 normal y fenolftaleína (Poveda Zárate, 2017). Para el cálculo del índice de saponificación se determinaron los volúmenes del HCl utilizados en la titulación del blanco y de aceite, que se reemplazaron en la siguiente ecuación:

$$P = \frac{[V_{\text{Titulante blanco}} - V_{\text{Titulante de muestra}}] * \text{Normalidad HCl} * 5,61}{\text{Peso de la Muestra de aceite}}$$

▪ ***Determinación del Índice de Yodo***

Este índice es una medida de la insaturación de grasas y aceites, que se determinó a través de la norma TP-TM-005C Lubrizol. La prueba consistió en pesar 0,3255 gramos de aceite y se adicionaron a un Erlenmeyer de 250 mL, para seguidamente agregar 20 mL de cloroformo y 25



mL de solución Wijs. Luego se llevó la solución durante 30 minutos a la oscuridad (temperatura ambiente) y se adicionaron 100 mL de agua destilada y 20 mL de yoduro de potasio al 15% pureza (Maldonado, 2015). Finalmente se tituló con tiosulfato de sodio de concentración 0,1 normal, hasta eliminar el color amarillo de la solución. El índice de yodo se determinó con la siguiente ecuación:

$$Vi = \frac{[V_{\text{Titulante blanco}} - V_{\text{Titulante de muestra}}] * \text{Normalidad } Na_2S_2O_3 * 12,69}{\text{Peso de la Muestra de aceite}}$$

- **Análisis Termogravimétrico (TGA).**

El análisis TGA sólo permite detectar procesos en los que se produce una variación de peso; es el caso de descomposiciones, sublimaciones, reducción, desorción, absorción, etc.; por el cual, no permite estudiar procesos como fusiones, transiciones de fase, etc. (Cardeño, et al., 2013). El TGA 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 (Poveda Zárate, 2017)

- **Calorimetría diferencial de barrido (DSC).**

La técnica DSC es un 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 (Cardeño, et al., 2013). Al igual que el TGA, el DSC 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. (Poveda Zárate, 2017)



- ***Análisis de Resonancia Magnética Nuclear (RMN).***

La resonancia magnética nuclear permite estudiar las propiedades de las moléculas que poseen núcleos magnéticos, mediante la aplicación de un campo magnético que permite observar la frecuencia del campo electromagnético resonante (Atkins, et al., 2008); o en su defecto se considera como la absorción de radiación electromagnética a una determinada frecuencia por parte de un núcleo con momento magnético no nulo sometido a un campo magnético (OXFORD UNIVERSITY, 2003). Cada espectro de ^{13}C peso 46 mg y se disolvieron e 600 mL de Cloroformo CDC13 y se pasaron a un tubo de resonancia de 5 mm utilizando una frecuencia de puntos ZGTG30 tomando un número de puntos Nspan de 2048 unidades. La técnica empleo el equipo Bruker 400 MHz advance III.

- ***Análisis de Reología***

Las muestras se sometieron al análisis de viscosidad rotacional, para ello se tomaron 10 mL de la resina y se procedió a realizar la medición a las temperaturas de 25, 60 y 150 °C respectivamente. Se utilizó la aguja referencia SC34, y las variables de programación del ensayo fueron: velocidad inicial 10 rpm en incremento de 10 rpm cada 15 segundos hasta 150 rpm; esta programación se realizó con el fin de conocer el comportamiento de las misma, ya que la muestra se comporta como un fluido no newtoniano. Para la elaboración del informe se tomaron los valores intermedios (100 rpm) en los cuales el comportamiento es confiable.

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

La espectroscopia infrarroja permite identificar y asociar los compuestos moleculares de una muestra específica mediante la relación de bandas, en donde cada banda representa el



movimiento vibracional de uno de los enlaces dentro de la molécula y constituye la huella dactilar del compuesto (Cardeño, et al., 2013)

- ***Perfil de ácidos grasos***

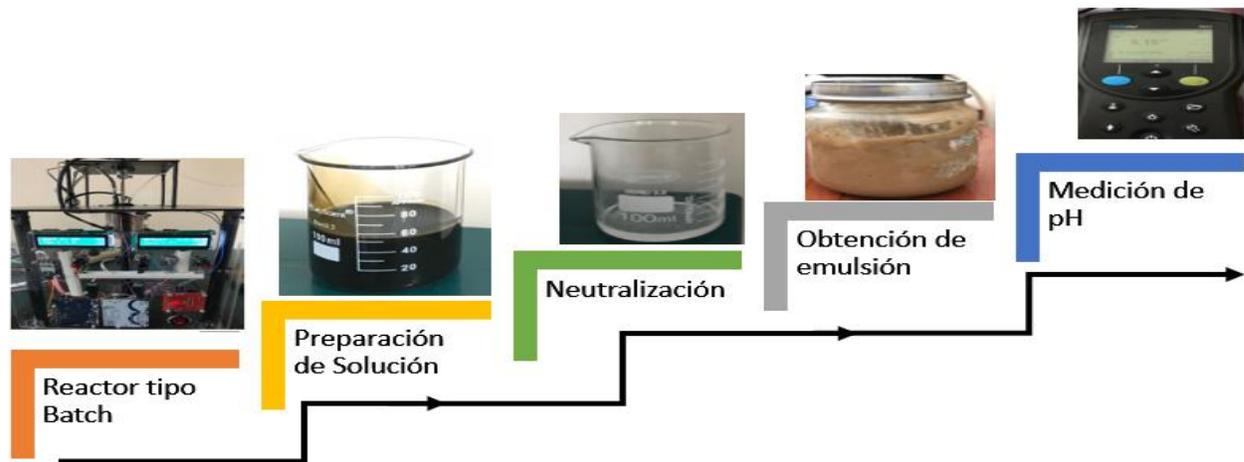
La determinación del perfil de ácidos grasos (FAME) se realizó por cromatografía de gases con detector de ionización en llama (GC/FID), según la norma ISO 5508:1990. El análisis se llevó a cabo en un cromatógrafo de gases (GC) AT 689 (Agilent Technologies). La columna empleada en el análisis fue DB-23 (50%-cianopropil-poli(metilsiloxano), 60m*0,25 mm*0,25um). La inyección se realizó en modo Split (50:1) ($V_{iny}:2\mu L$). (Laboratorio de Cromatografía y Espectrometría de masas - UIS, 2018).

3.2.2. Emulsión de la resina alquídica

Se llevó a cabo la obtención de emulsión de la resina alquídica bajo el método de inversión de fases (Forgiarini, et al., 2001), (Pierlot, et al., 2018), (Weissenborn, et al., 2000). Inicialmente se realizó una formulación de cantidades de resina, agua y emulsionante; luego se establecieron las condiciones de operación y finalmente se caracterizó la emulsión mediante lectura de pH, tamaño de gota, estabilidad y viscosidad (Santos, et al., 2004). En la siguiente figura se evidencian los pasos metodológicos establecidos para la obtención de la emulsión:



Figura 4. Obtención de Emulsión Alquílica.



Fuente: Autor.

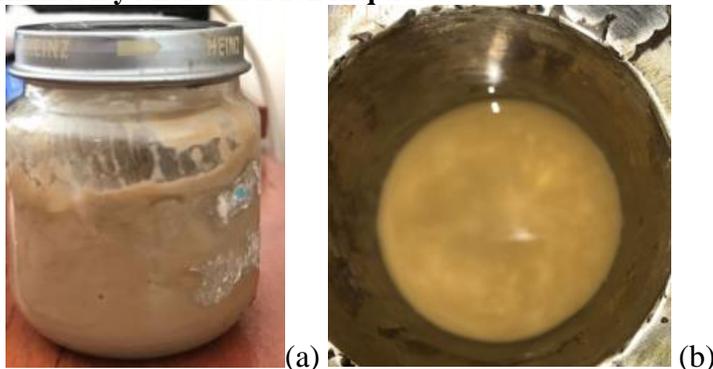
Como se ilustra en la figura 4, fue necesario emplear un reactor de acero inoxidable tipo Batch con capacidad de 250 ml, en el cual se llevó a cabo la reacción de inversión de fases. Para la reacción, se pesaron 50 gramos de resina alquílica, 50 gramos de agua, 3,5714 gramos de lauril de sulfato de sodio (70% peso) como emulsionante y 0,0028 gramos de cloruro de sodio.

Adicionalmente, se preparó una solución neutralizante al 1 Mm, con 5 ml de agua y 5 ml de hidróxido de sodio, que fue posteriormente calentada a 80°C con el fin de disolver la base y obtener una solución homogénea. Esta solución fue aplicada al 50% peso a la resina agitando constantemente durante 10 minutos, para así obtener una resina neutralizada. A la resina se adiciono el emulsionante y el cloruro de sodio, el cual se agitaron hasta obtener una mezcla homogénea. Posteriormente, se adiciono el agua y se agito a una velocidad de 127 rpm durante 15 minutos, para finalmente medir el pH respectivo.

Como valor agregado al estudio, se preparó una segunda emulsión que a diferencia de la primera se incrementó la cantidad de emulsionante a la emulsión, siendo este de 4,5467 gramos, el cual se agito constantemente a una velocidad de 105 rpm, obteniendo finalmente una emulsión

de mayor fluidez. En la siguiente figura 5^a se puede observar la emulsión 1 y la figura 5b la emulsión 2, descritos en literales previos.

Figura 5. Obtención de Emulsión y Microemulsión Alquílica



Fuente: Autor.

- ***Medición de pH.***

El pH se evaluó a través de un multiparámetro marca HACH modelo HQ40D.

- ***Determinación de tamaño de gota.***

Esta propiedad se midió usando un microscopio óptico digital (National modelo DC5-163), bajo el ocular con un objetivo de 40X y la ayuda de un micrómetro, en el cual cada medida corresponde a 1,25 μm .

- ***Estabilidad.***

Se evaluó esta propiedad realizando la medición del pH y la viscosidad después de haber transcurrido 12 horas del procedimiento y posterior a 7 días de almacenamiento de la emulsión.

- ***Cálculo de la Viscosidad.***

El cálculo de la viscosidad se determinó bajo la implementación de la norma ASTM D1545-13.

3.2.3. Formulaciones de la emulsión alquídica

En la siguiente figura se evidencia el desarrollo de las formulaciones iniciando por el peso de 2 mL de emulsión, seguido de la combinación o mezcla de cada agente secante y reductor, para luego aplicar la mezcla sobre las placas de vidrio y exponerlas a temperatura sobre un termohigrómetro (25°C y 50% de humedad).

Figura 6. Preparación de Formulaciones



Fuente: Autor.

Se evaluaron diferentes formulaciones manteniendo la relación 4:1 del ácido ascórbico como agente reductor y de los agentes secantes (sulfato de hierro, manganeso y zinc) (2%, 2.5% y 3%) con una cantidad aproximada del 50% en peso de la emulsión alquídica (2 mL). tal como se presenta en la **Tabla 4**

Tabla 4. Formulaciones de diferentes agentes secantes.

Agente Secante	Relación Molar ASA/Metal	Concentración Secante (%)	Emulsión (mL)
Sulfato de Hierro (g)	4;1	2%; 2,5%; 3%	2
Sulfato de Manganeso*(g)	4;1	2%; 2,5%; 3%	2
Sulfato de Zinc* ¹ (g)	4;1	2%; 2,5%; 3%	2

Fuente: Autor.

¹ Formulaciones adicionales a la investigación planteada

Como se muestra en la tabla 4, la concentración del agente secante se modificó en 0,5% en peso, iniciando con 2% y finalizando 3% peso. En total se realizaron 9 formulaciones, tres muestras por cada secante. El secante con menor tiempo de curado se tomó como referencia y se validó a una concentración del 3,5 y 4% peso, con el fin de determinar el tiempo mínimo de secado.

La muestra de emulsión fue aplicada sobre una placa de vidrio cumplimiento un revestimiento de calibre de 1mm, el cual, para determinar el tiempo de secado del material, se empleó la huella dactilar, pasando la misma sobre la superficie y corroborando en que si el dedo al hacer presión no se impregna del revestimiento, se tomó en ese momento el tiempo de la prueba, según lo soporta (Mora Falquez, 2005) en sus estudios.

Por último, se seleccionó el agente secante con menor tiempo de secado, al cual se modificó la relación molar entre el ácido ascórbico y el secante, entre los rangos 3:1 y 5:1, concluyendo con dos formulaciones adicionales. Finalmente, se procedió con la ejecución de la determinación de las propiedades fisicoquímicas según la norma ASTM D1640.

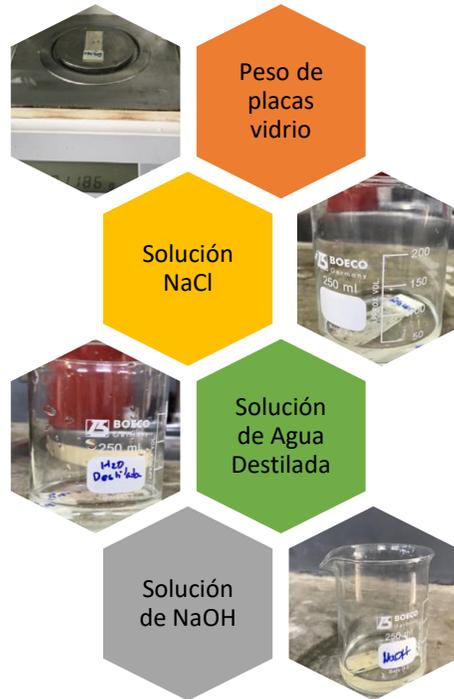
3.2.4. Propiedades Fisicoquímicas de Secado

A continuación, se presentan las pruebas contempladas para analizar las propiedades fisicoquímicas de la técnica de secado para los tres agentes secantes según la concentración en peso de menor tiempo de secado, tal como se describen:

- **Resistencia Química:** la prueba de resistencia química se utilizó para indicar la resistividad química de la película con respecto al peso perdido, aplicando la norma ASTM G20-88 y como se evidencia en la siguiente figura:



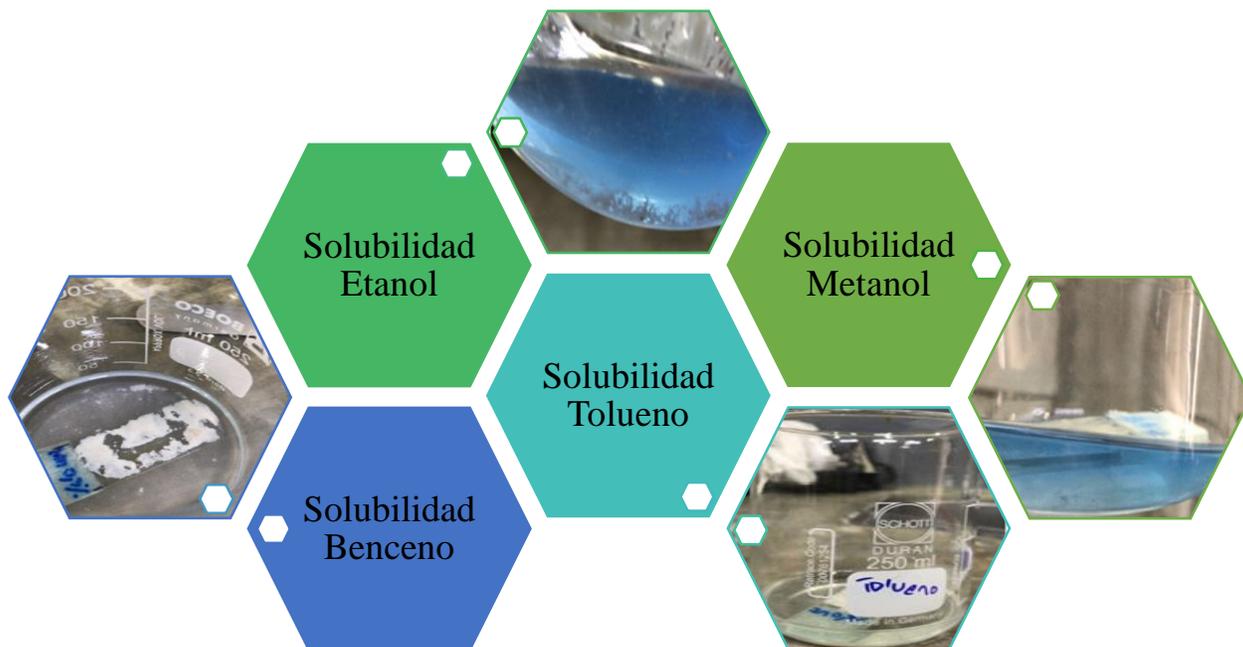
Figura 7. Medición de Resistencia Química



Fuente: Autor.

- **Prueba de resistencia a la abrasión:** se realiza para medir la resistencia de las películas de recubrimiento contra la abrasión causada por un abrasivo a partir de la norma ASTM C131.
- **Prueba de Solubilidad:** se efectúa con el fin de observar y registrar los efectos de diferentes disolventes sobre la resina desde la aplicación de la norma ASTM D142, con el objetivo de evaluar las propiedades físicas de recubrimiento de los alquidos y sus copolímeros, tal como se evidencia en la siguiente figura:

Figura 8. Medición de Solubilidad



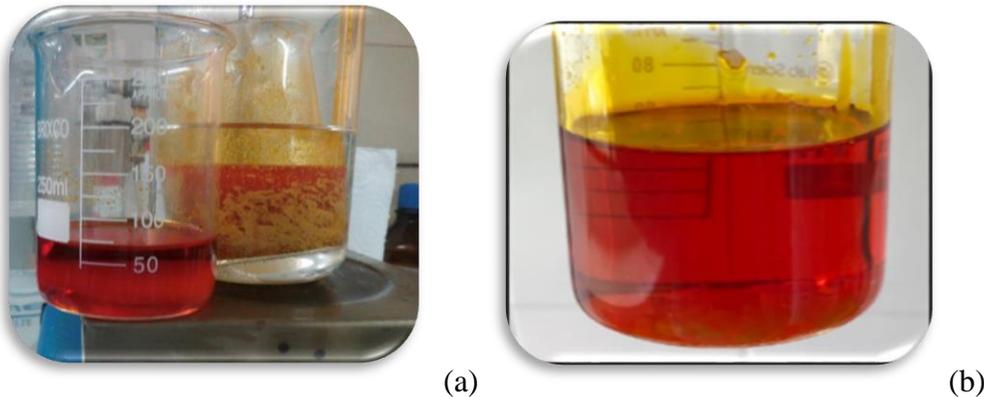
Fuente: Autor.

4. Resultados y Análisis

4.1 CARACTERIZACIÓN DEL ACEITE DE PALMA (NEUTRALIZACIÓN Y DESHIDRATACIÓN)

El proceso de neutralización se presentó mediante la formación de jabones y la separación de fases del aceite de palma, que garantizó la eliminación de impurezas, a partir de la adición de NaCl (ver figura 9 a) (Rangel, 2016) (Poveda Zárate, 2017). La fase inferior de la mezcla que contenía la formación de jabón se drenó, mientras que la capa superior que contenía el aceite neutralizado, se lavó con agua caliente para eliminar las impurezas, obteniendo un rendimiento del 50% en masa de aceite puro. Lo anterior, garantiza el desarrollo de la reacción.

Figura 9. Neutralización y deshidratación del Aceite de Palma.



Fuente: Autor.

La muestra de aceite neutralizado se llevó sobre una plancha de calentamiento a una temperatura constante de 90°C durante 30 minutos. Posteriormente, se corroboró la variación del color del aceite pasando de naranja a rojo cristalino (ver figura 9 b). El cambio de tonalidad en el aceite, aseguró la eliminación del agua, como objeto principal de la prueba, ya que para la posterior reacción de alcoholisis se debe asegurar cero humedad, debido a que esta, podría conllevar a la reversibilidad de la reacción (Maldonado, 2015).

4.2. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE LA RESINA ALQUÍDICA

En el siguiente ítem se presentan las evidencias fotográficas y los resultados obtenidos en la aplicación en las siguientes pruebas de laboratorio que permitieron determinar las características fisicoquímicas de la resina alquídica.

4.2.2. Viscosidad.

La viscosidad de la resina se analizó a partir del estudio de reología, el cual se logró predecir el comportamiento de la misma a diferentes intervalos de temperatura, tal como se presenta en la siguiente tabla:

Tabla 5. Viscosidad versus Temperatura

Temperatura	25°C	60°C	150°C
Viscosidad cP	45464,38	340,80	19,73

Fuente: Autor.

Según los resultados reportados en la tabla inferior, se estableció que con la variación de la temperatura y en el incremento en la velocidad de agitación de la resina, la viscosidad disminuye significativamente en relación a dichas variables, pasando de 45464 cP a 19,73cP entre un cambio de temperatura de 25°C a 150°C.

4.2.3. Contenido de no volátiles.

Los resultados obtenidos de la aplicación de la norma (ASTM D1644-01 n.d, 2017), se presentan en la siguiente tabla:

Tabla 6. Resultados obtenidos del contenido de no volátiles

Variables medidas	Valor obtenido (gramos)
Peso del Crisol	10,4873
Peso de la Muestra	2,0010
Peso secado después de calentamiento	12,4839

Fuente: Autor

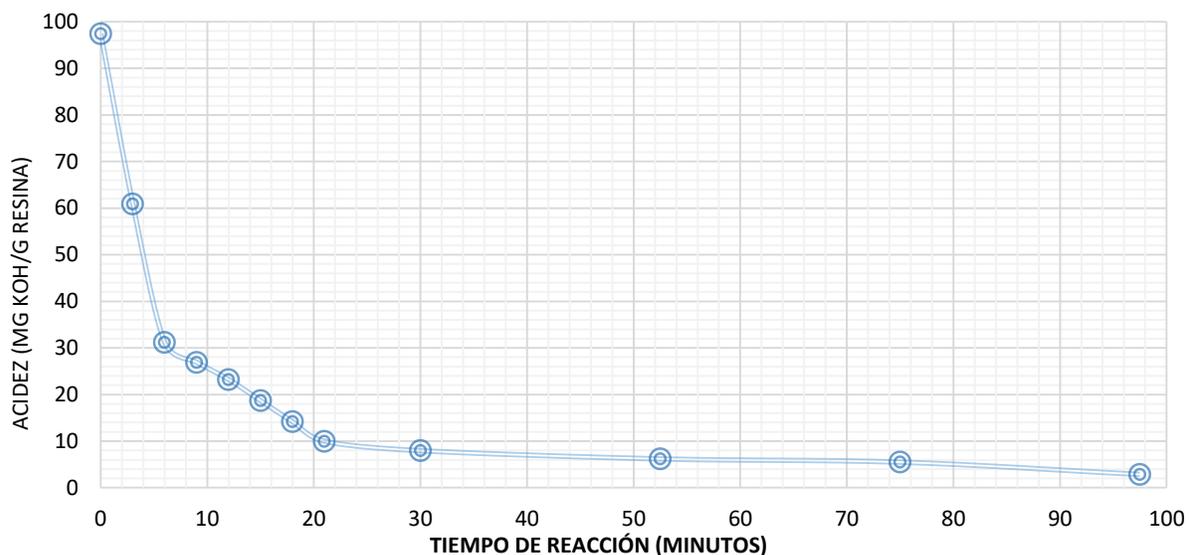
La prueba dio como resultado un contenido porcentual de materia no volátil del 99,78%, que según los resultados de Arango (Arango García, et al., 2014), el alto contenido de no volátiles, minimiza sustancialmente el uso de compuestos orgánicos volátiles como es el caso de solventes, teniendo un impacto positivo en el medio ambiente. Adicionalmente, y a partir de otros estudios, se infiere que el valor obtenido da cumplimiento con las propiedades fisicoquímicas de una resina alquídica convencional, pues el valor recomendado debe ser superior a $57,0 \pm 2,0$ %, según los requerimientos de calidad de las normas técnicas NTC 1651 (Cardeño, et al., 2013) (Mora Falquez, 2005). Comparado con el estudio realizado por (Muhammad Remanul, et al., 2014) en donde se obtuvo un contenido de no volátiles promedio del 96,2%, nuestra resina supera el valor de no volátiles.

4.2.4. Valor Ácido.

Una vez determinado el contenido de no volátiles, se procedió a determinar el valor de acidez de la resina alquídica según la norma (ASTM D1639-90, n.d, 1996), como se evidencia en la siguiente figura:



Figura 10. Índice de acidez versus el tiempo de reacción.



Fuente: Autor.

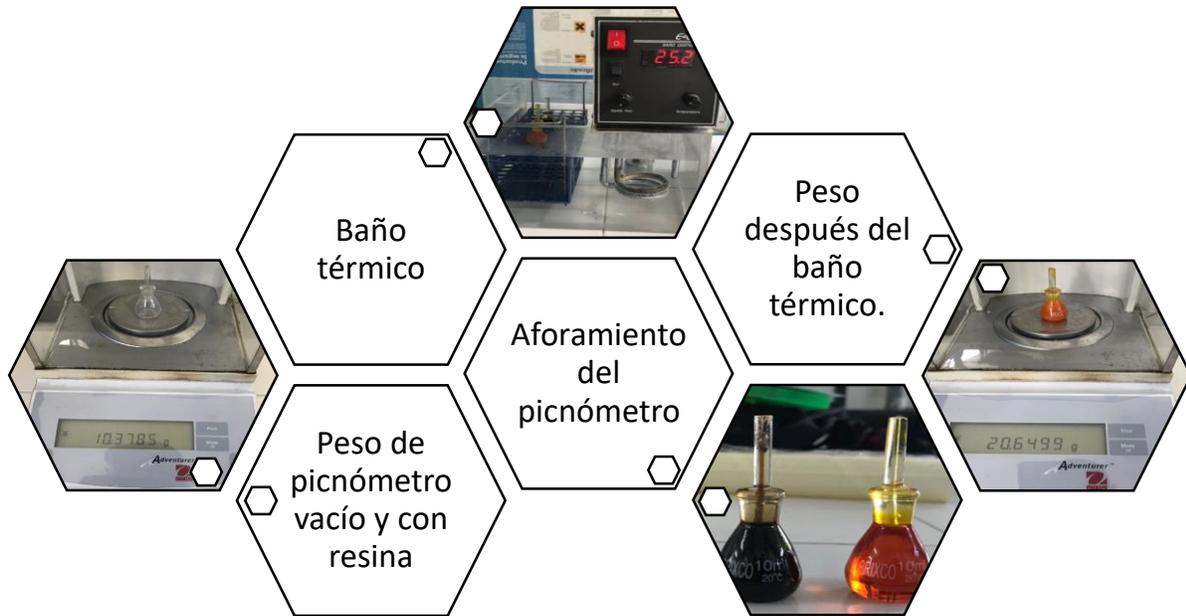
El índice de acidez medido, permite determinar la proporción de ácidos grasos libres que contiene la muestra, que según el avance de la reacción, este disminuyó debido a la formación de grupos éster provenientes de la reacción de grupos hidroxilo y carboxilo, traducida en la eliminación de grupos ácidos y disminución de la acidez (Arango García, et al., 2014), tal como se evidencia en los resultados presentados en la figura 5.

En esta figura se muestra que el índice de acidez desciende con rapidez los primeros 18 minutos, debido a que primero reaccionan los hidróxilos primarios que son más reactivos y luego los hidróxilos secundarios que son menos reactivos y, por ende, la velocidad se hace menor, hasta estabilizarse (Baez Riveros, et al., 2010) (Maldonado, 2015). Según revisión de literatura, recomiendan índices de acidez no mayores a 10 mg KOH/g resina, que para este estudio, están por debajo de este valor, a partir de 21 minutos con un valor de acidez de 9,9923 mg KOH/g resina ((Fumero, et al., 2005) (Cardeño, et al., 2013)).

4.2.5. Densidad

Bajo la implementación de la norma ASTM D 5355-95 se logró determinar la densidad de la resina tal como se presenta en la siguiente figura:

Figura 11. Medición de la densidad



Fuente: Autor.

En la **Tabla 7** se presentan los resultados obtenidos de la medición de variables, de los cuales se calculó la densidad para el aceite tratado siendo esta de 0.9203 mg/L y para la resina alquídica de 1,0944 g/mL.

Tabla 7. Resultados obtenidos de la densidad

Variables	Aceite	Resina	Unidad
Peso Picnómetro vacío	11,4466	10,3785	gramos
Peso Picnómetro Después Baño Térmico	20,6499	21,3227	gramos
Volumen de aforo	10	10	mL
Densidad	0,9203	1,0944	g/mL

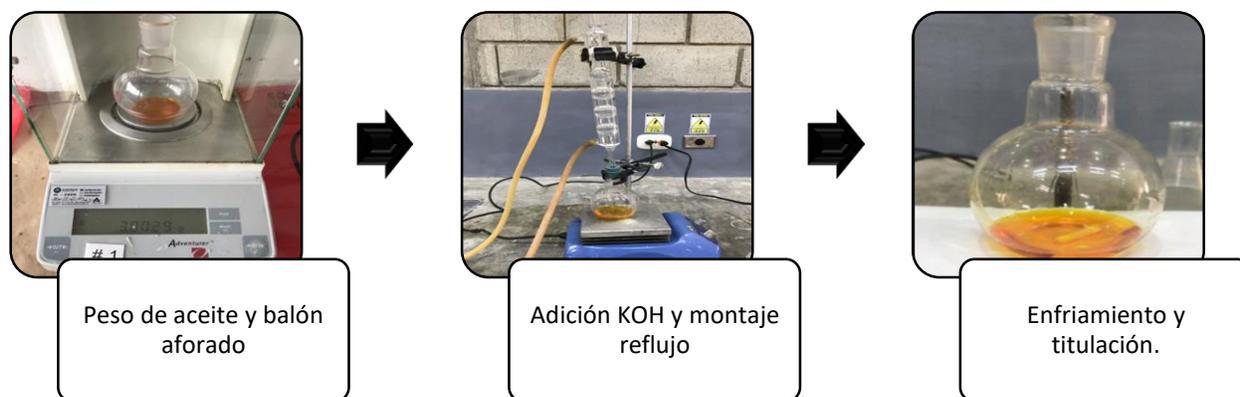
Fuente: Autor.

Según la revisión de autores, la densidad reportada para el aceite tratado debe estar en un rango aproximado de 0,91 – 0,93 mg/L, en el presente estudio se obtuvo una densidad de 0,9203 mg/L (Mora Falquez, 2005). En el caso de la densidad para resinas alquídicas, se reportan en literatura valores que oscilan entre 1,05 y 1,15 mg/L, valores próximos al determinado por este estudio, siendo de 1,0944 mg/L (Poveda Zárata, 2017) (Rangel, 2016).

4.2.6. Índice de saponificación

Para la determinación del índice de saponificación se implementó la técnica descrita en la norma ASTM D1962-85, la cual se observa en la siguiente figura:

Figura 12. Medición del Índice de Saponificación



Fuente: Autor

Este índice permite medir las sustancias grasas que permanecen combinadas como glicéridos y otros ésteres, relacionados directamente con el índice de acidez. Por lo anterior, se estableció que, a menor contenido de acidez, mayor peso molecular asociado a la concentración de triglicéridos presentes; en este caso, se ve reflejado un menor índice de saponificación, o de enlaces éster poliinsaturados (Maldonado, 2015). Los resultados medidos en este ensayo, se

presentan en la **Tabla 8** y al reemplazarlos en la ecuación respectiva se obtuvo un índice de saponificación de 217,6446 mg KOH/g.

Tabla 8. Resultados obtenidos del Índice de Saponificación

Variables	Cantidad	Unidad
Peso Balón fondo redondo	88,0228	G
Peso de aceite	3,0029	G
Solución Alcohólica	25	mL
Titulación HCl (0,5 N); blanco	34,5	mL
Titulación HCl (0,5 N); muestra	11,2	mL
Índice Saponificación	217,6446	mgKOH/g

Fuente: Autor

De los resultados obtenidos por literatura, el índice de saponificación para las resinas elaboradas a partir de aceite de palma tratado, oscila entre un rango de 198 mg KOH/g muestra (Cardeño, et al., 2013) y 219 mg KOH/g muestra ((Muhammad Remanul, et al., 2014)(Rangel, 2016) (Muhammad Remanul, et al., 2014) (Poveda Zárate, 2017)). Teniendo en cuenta lo anterior, el índice de saponificación obtenido en este estudio se encuentra dentro del rango mencionado.

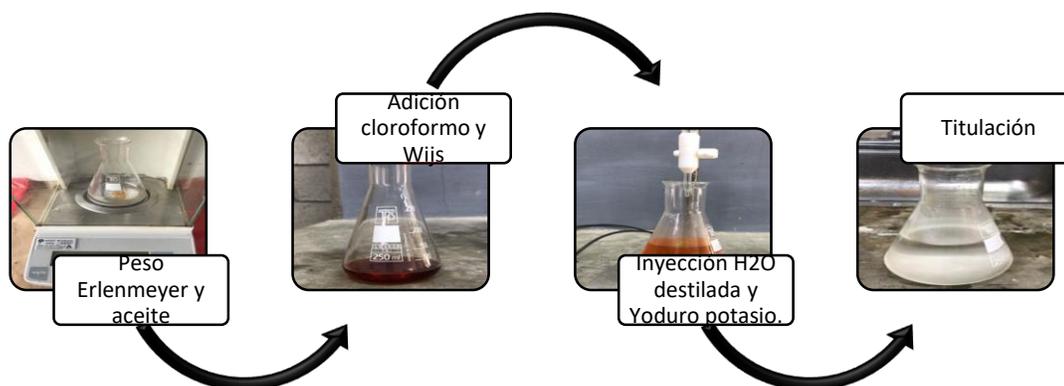
4.2.7. Índice de yodo

Posterior a la determinación del índice de saponificación, se procedió a calcular el índice de yodo según la norma TP-TM-005C Lubrizol, evidenciado en la figura 13.

El cálculo de este índice, permite determinar el número de insaturaciones que tienen los triglicéridos del aceite tratado (Muhammad Remanul, et al., 2014).



Figura 13. Medición del Índice de Yodo



Fuente: Autor

En la siguiente tabla se presentan los resultados obtenidos:

Tabla 9. Resultados obtenidos del Índice de Yodo

Variables	Cantidad	Unidad
Erlenmeyer 250 mL vacío	123,735	G
Peso de aceite	0,3255	G
Cloroformo	20	mL
Solución Wijs	25	mL
Agua Destilada	100	mL
Yoduro potasio (15%)	20	mL
Titulante (Tiosulfato sodio), 0.2N Blanco	33,4	mL
Titulante (Tiosulfato sodio), 0.2N Muestra	16,6	mL
Índice de yodo	65,4968	g/100 g Aceite

Fuente: Autor

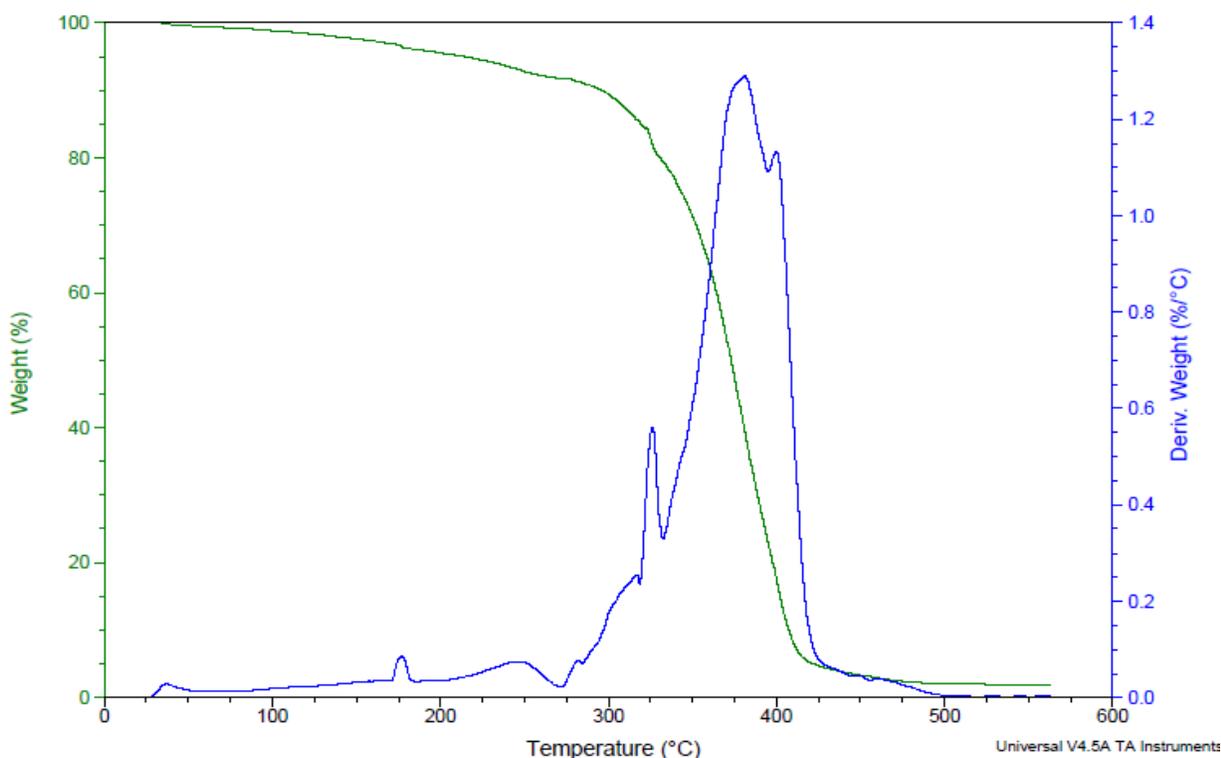
De los resultados presentados en la tabla 8, se logró calcular el índice de yodo con un valor de 65,4968 g/100 g aceite deshidratado, el cual se encuentra dentro del rango establecido en la literatura (53,23 g/100 g para el aceite sin tratamiento y 67,10 g/100 g aceite deshidratado) (Rangel, 2016) (Rincón, et al., 2009)

4.2.8. Análisis Termogravimétrico (TGA).

La resina alquídica sintetizada presentó un comportamiento similar con respecto al aumento de temperatura comparado con las obtenidas en otras investigaciones, pues se logró

observar la variación para cada tipo de aceite y cada tipo de polioli. (Assanvo, et al., 2015) (Islam, et al., 2014). Las modificaciones en las variables de síntesis no afectaron significativamente la temperatura de descomposición como se observa en la figura 14.

Figura 14. Resultados análisis de Termogravimetría de la Resina Alquídica



Fuente: Autor

De la figura anterior se evidencia que la resina alquídica inicia el cambio de fase gaseosa a líquida, a una temperatura promedio de 250°C y una composición en peso del 95%, dependiendo de los puntos de ebullición de las sustancias químicas presentes, siguiendo la pérdida en un 55% peso en un rango de temperatura entre 250°C y 375°C debido a deterioro de los enlaces esteres de cadenas ramificadas, la volatilización de ácidos grasos y glicerol unidos a la cadena principal; además de la destrucción de algunos enlaces saturados de los grupos carboxílicos presentes,

información verificada por el estudio de (Maldonado, 2015). Por último, se presenta la descomposición de la resina, con una formación de menos del 4% de residuos a 425°C aproximadamente, evidenciando una estabilidad térmica bastante buena. (Assanvo, et al., 2015).

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 (Rangel, 2016) (Muhammad Remanul, et al., 2014)

Respecto al diagrama de la derivada termo gravimétrica de la figura 14 en función de la temperatura, se verificaron los resultados obtenidos en la degradación en función del tiempo, observando una pequeña curvatura y tres picos. La señal de pérdida del primer pico se determinó entre los 225°C y 250°C asociado a la descomposición de los remanentes de los polioles usados en las etapas de alcoholisis y poliesterificación, según (Assanvo, et al., 2015). Según el rango de temperaturas de 300°C y 325°C se presenta la descomposición de redes reticuladas térmicamente estables altas y en el caso del rango entre 325°C y 425°C se asocia la pérdida secuencial que presenta la resina alquídica, por la descomposición de la cadena alifática del monoglicérido y el segundo pico la descomposición de la estructura aromática de la resina. (Poveda Zárata, 2017) (Islam, et al., 2014).

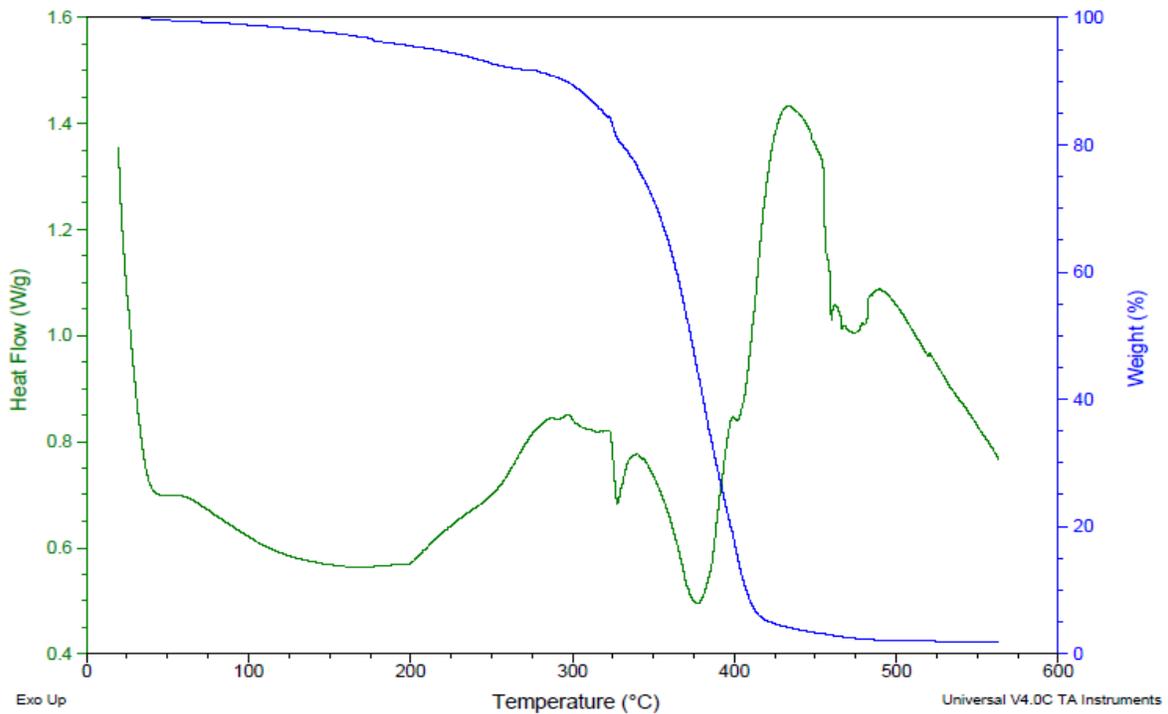
4.2.9. Calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Mediante el análisis de la calorimetría y para un rango de temperatura entre 25-150°C se liberan moléculas de agua y gases adsorbidos durante la síntesis y la preparación de la muestra para realizar el análisis. Esto se puede corroborar con el cambio en el flujo de energía mostrado en



la figura 15, correspondiente a una evaporación (proceso endotérmico). Un cambio significativo ocurre entre 275-425°C donde sucede la descomposición del material (Assanvo, et al., 2015). Este proceso se puede verificar con el cambio de flujo de energía presentado en la figura 15, el cual corresponde al rompimiento de los enlaces y posterior pirólisis (si se realizó en atmosfera inerte u oxidación, si se realizó en presencia de aire).

Figura 15. Resultados análisis de Calorimetría diferencial de barrido de la Resina Alquídica



Fuente: Autor

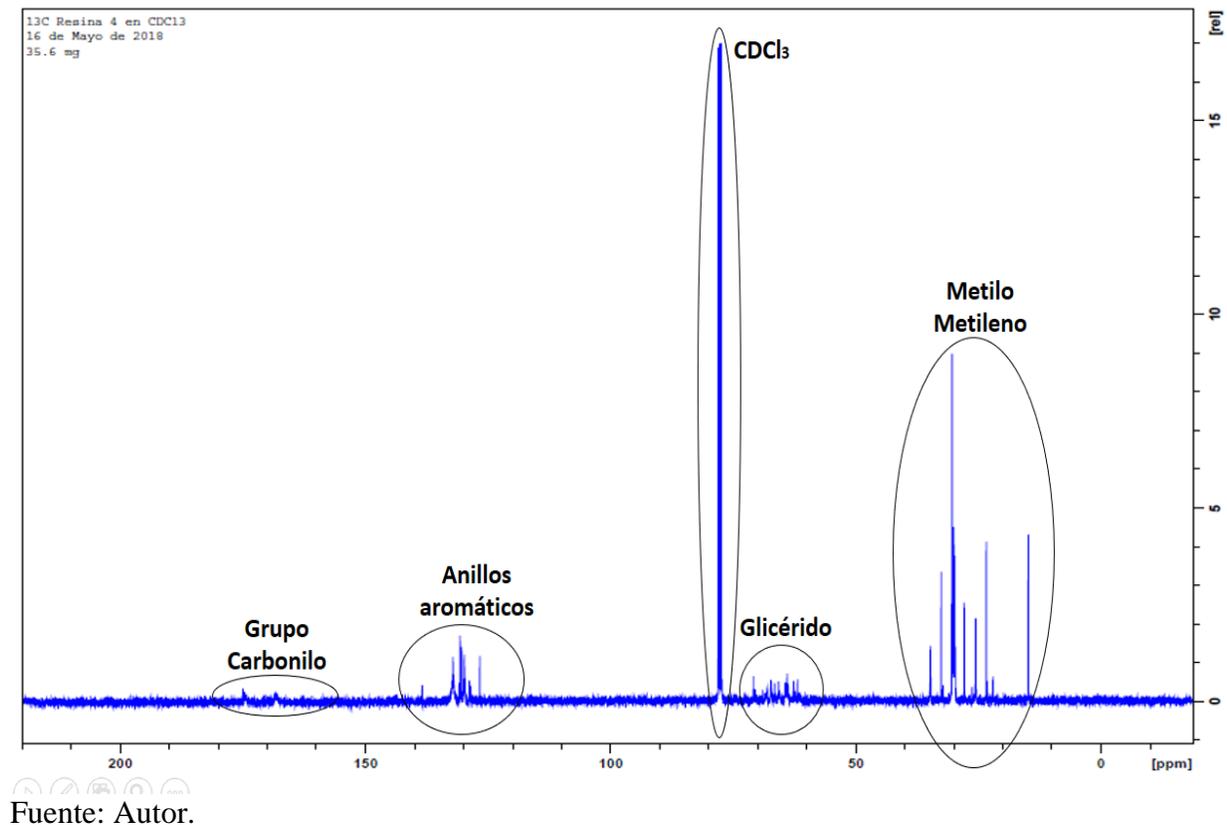
De la figura anterior se logró verificar que la temperatura de transición vítrea de estableció en el rango entre 45 y 52°C, con un flujo de calor de 0,7 W/g. Así mismo, se identificó la temperatura de descomposición de las cadenas poliméricas, siendo esta la segunda característica, evidenciado por un pico endotérmico en la curva DSC, comprendida a los 375°C con un flujo de calor de 0,5 W/g; las temperaturas fueron próximas a los estudios realizados por (Poveda Zárate, 2017) y (Islam, et al., 2014). Finalmente, la temperatura de descomposición de la resina se culminó

a los 450°C, correspondiente a un pico exotérmico con un flujo de calor de 14,5 W/g, el cual conlleva a la pérdida de enlaces intermoleculares entre la cadena polimérica y el anillo bencénico del anhídrido ftálico (Ang, et al., 2012) (Poveda Zárate, 2017).

4.2.10. Análisis de Resonancia Magnética Nuclear (RMN).

El análisis de resonancia magnética nuclear de carbono (RMN-¹³C) representada en la siguiente figura, permitió la identificación de la composición de los materiales que conforman la resina alquídica, desde grupo etilo, metilo y carbonilo, entre otros; entorno a las condiciones experimentales del estudio.

Figura 16. Espectro ¹³C-RMN de resina alquídica.



En el espectro ^{13}C -RMN se identificaron las señales de mayor intensidad, validadas por los espectros similares en estudios realizados por (Assanvo, et al., 2015) y (Thanamongkollit, et al., 2012). Según los estudios mencionados, se identificó el solvente (CDCl_3) empleado para el análisis en la señal de 76-78 ppm, tal cual se ratificó en la misma señal del espectro de Assanvo. En relación a la estructura de la resina, se identificaron en las señales de 167-169 ppm los grupos carbonilo de los ésteres y en la señal de 172-174 el grupo carbonilo de alfa eleosterato, soportados en las mismas señales de los espectros de (Assanvo, et al., 2015) y (Thanamongkollit, et al., 2012). Seguidamente, en la región 126 – 134 ppm se observaron las insaturaciones del sistema representadas en los anillos aromáticos de la estructura soportado por (Thanamongkollit, et al., 2012) a diferencia que el estudio presentado por (Assanvo, et al., 2015), identificó el doble enlace conjugado carbono-carbono del ácido alfa eleosteárico visto en la señal 125.79-134.89 ppm.

Por otra parte, se logró identificar el éster de maleato o ftalato en la señal de 173.10-175.00 ppm y 168.34-169.79 ppm, respectivamente (Assanvo, et al., 2015) (Bartolozzi, et al., 2014). Los grupos metileno que hacen parte de la fracción de glicérido en la resina están asociados a las señales observadas en el rango de 61 – 71 ppm, tal como se obtuvo en el estudio de (Assanvo, et al., 2015). Finalmente, las señales de la región de 10-40 ppm corresponde a los grupos metilo y metileno presentes en las cadenas alquílicas (Bartolozzi, et al., 2014) .

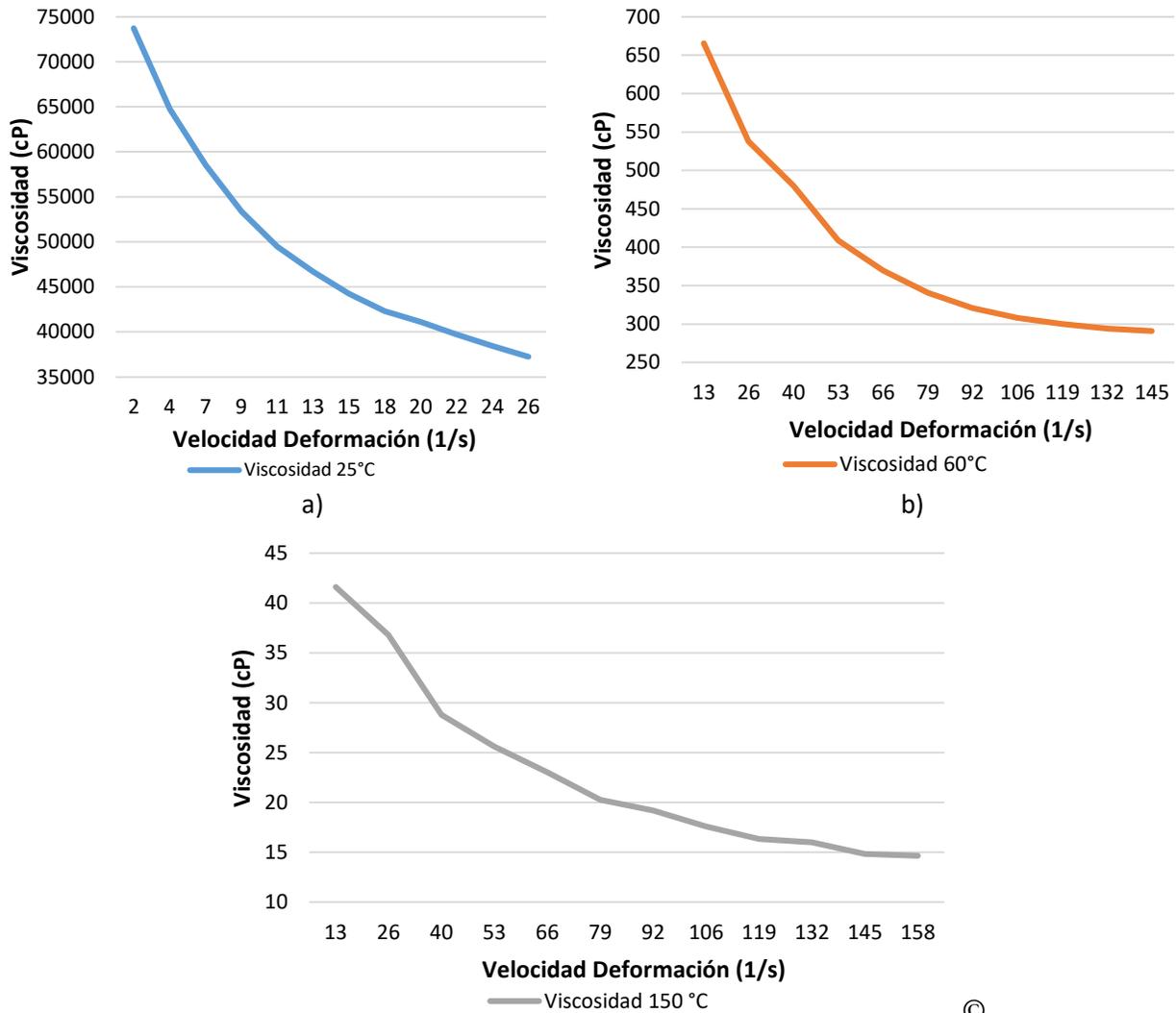
4.2.11. Análisis Reológico

Finalmente se realizó el análisis reológico rotacional a la resina alquídica de estudio, considerando tres temperaturas diferentes: 25 °C, 60 °C y 150 °C. Esta ensayo permite analizar el comportamiento reológico del material al fluir, a partir del rompimiento de la estructura durante el movimiento rotacional de la misma (Rojas, 1999). En las siguientes figuras se presenta el



comportamiento de la viscosidad de la resina a diferentes velocidades de deformación, función una temperatura constante en particular.

Figura 17. Viscosidad versus velocidad de Deformación



Fuente: Autor.

De las figuras anteriores, se puede observar que a medida que incrementa la velocidad de deformación disminuye la viscosidad de la resina, a las diferentes temperaturas evaluadas. En el caso de la temperatura de 25 °C (figura 17 a) se visualiza una disminución de la viscosidad desde 74000 cP a 36000 cP a una velocidad de corte de 2 a 26 (1/s). Al incrementar la temperatura de 25



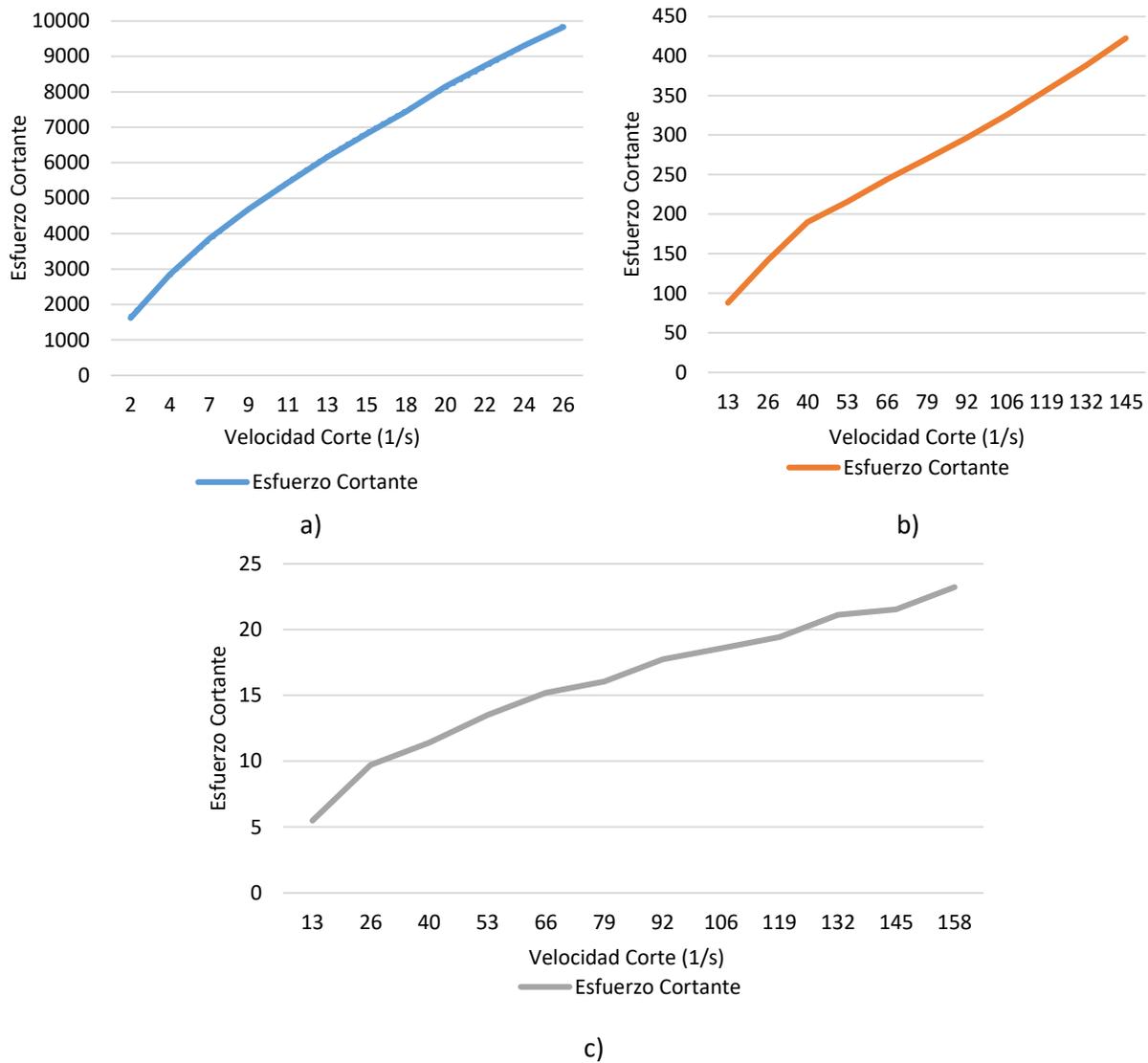
°C a 60 °C (ver figura 17 b), la viscosidad disminuyo considerablemente de 650 cP a 295 cP, debido a que la resina presentaba mayor fluidez al inducir mayor energía térmica, considerando una velocidad deformación desde 13 hasta 145 (1/s). Finalmente, en la figura 17c se observa la disminución de la viscosidad entre 42 cP y 14 cP y una velocidad de corte de 13 y 158 (1/s), dado a que se incrementó la temperatura desde 60 °C hasta 150 °C. Lo anterior permite inferir que, a mayor temperatura de exposición de la resina, mayor es la tendencia de fluir la misma, originando menor viscosidad en presencia de altas velocidades de deformación.

En relación al comportamiento y variación de la viscosidad en torno a las condiciones operacionales explicadas en párrafos anteriores, la resina alquídica es considerada como un fluido no Newtoniano, dado a que no cumple la condición de que el esfuerzo de cizalla sea proporcional a la velocidad de deformación (Pierlot, et al., 2016). Por lo anterior, y contemplando el cambio de la viscosidad, se deduce que el fluido no newtoniano se encuentra en la categoría de pseudoplásticos, teniendo en cuenta que disminuye su viscosidad al aumentar la velocidad de deformación. (Thompson, et al., 2001).

Como evidencia a la deducción expuesta, se presenta en la figura 18 el comportamiento reológico de la resina en función del esfuerzo cortante o cizalla versus la velocidad de deformación de la misma evaluado a diferentes temperaturas: 25 °C, 60 °C y 150 °C.



Figura 18. Esfuerzo cortante versus velocidad de deformación



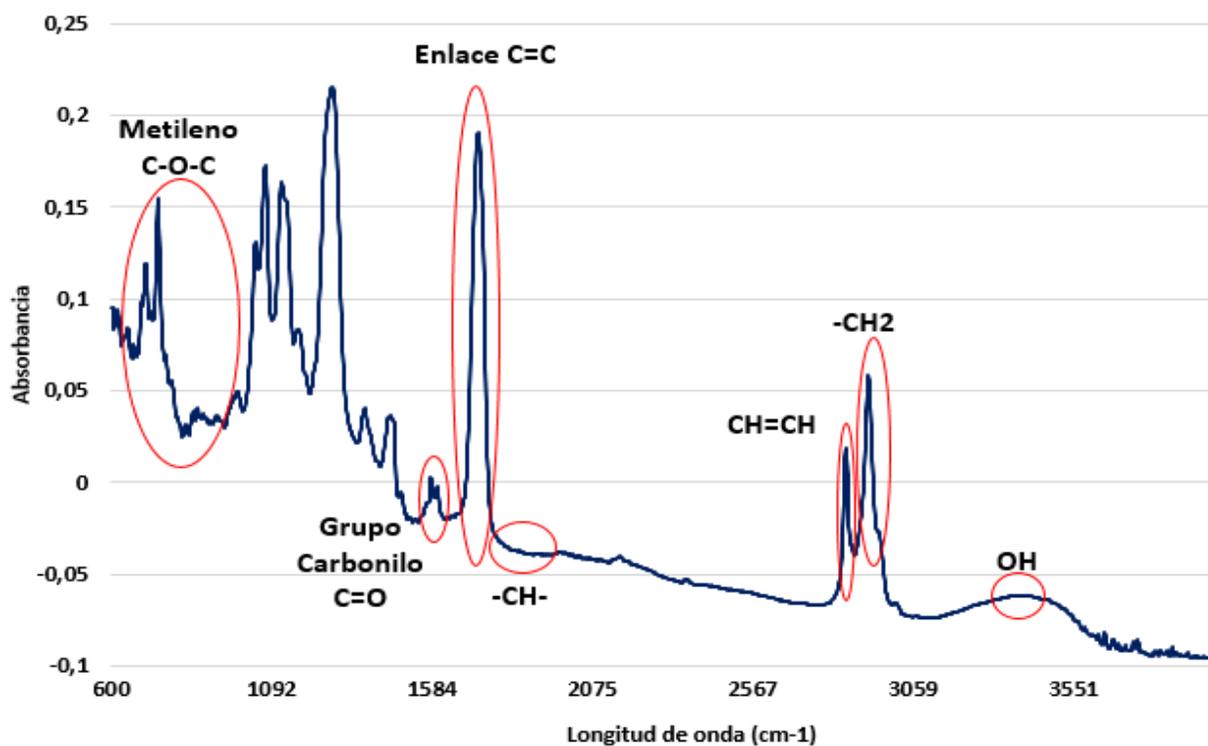
Fuente: Autor.

De la figura se puede inferir que a bajas temperaturas se requiere un alto esfuerzo de cizalla para lograr una mayor fluidez de la resina, y que predice el grado a la cual la resina puede llegar al punto de ruptura. En este caso particular ninguna de las temperaturas evaluadas, alcanzo el punto de ruptura, lo cual se traduce en que la resina no tiene límite elástico.

4.2.12. Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR)

Del espectro infrarrojo obtenido con transformada de Fourier (FT-IR), representado en la figura 19, se logró presenciar diferentes grupos orgánicos tales como: éster, dobles enlaces olefínicos y otros grupos característicos, a partir de la relación de absorbancia y longitud de onda.

Figura 19. Análisis de Espectroscopia Infrarroja (FT-IR)



Fuente: Autor

De la figura anterior se detectó alrededor de la longitud de onda entre 708 y 1070 cm^{-1} la vibración de balanceo de metileno y la vibración de estirado del C-O-C del éster. La vibración de flexión C-H y la vibración de estiramiento del grupo carbonilo C = O de los ésteres de triglicéridos, se puede ver entre longitudes de onda 1552-1688 cm^{-1} , asociado por el éster presente en la cadena polimérica y por la polimerización de los monoglicéridos adscritos en los ácidos grasos de la

resina, tal como se validó con el estudio realizado por (Issam A, et al., 2009) (Muhammad Remanul, et al., 2014). Así mismo, se detectó la vibración de estiramiento del carbono doble enlace $C = C$ para los ácidos grasos insaturados en el intervalo de longitud de onda comprendida entre $1680 - 1763 \text{ cm}^{-1}$.

Dentro de las bandas del espectro y según la transmitancia de la resina evaluada, se logró identificar las cadenas rectas de $-CH-$ que se estiran en compuestos alifáticos alrededor de la longitud de onda $1823-1996 \text{ cm}^{-1}$, al igual que el grupo alqueno ($CH = CH$) que se atribuye a la banda de 2924 cm^{-1} (Maldonado, 2015) (Issam A, et al., 2009).1996

En la longitud de onda $2853-2878 \text{ cm}^{-1}$ se determinó una fuerte absorción debida a la vibración asimétrica y simétrica para $-CH_2$ asociada al tipo de cadena larga cristalina de los grupos alquilo presentes en la cadena polimérica, mientras que en 2926 cm^{-1} se observa el pico de la vibración extendida del $-CH$ debido al grupo alquilo de cadena larga. (Maldonado, 2015) (Uzoh, et al., 2013).

Finalmente, en la banda $3240-3422 \text{ cm}^{-1}$ se identificó el grupo OH secundario de la molécula en la cadena carbonada asociada al ácido graso insaturado en el aceite de palma, el cual puede presentar mayor impedimento estérico que lo hace menos reactivo frente al poliácido. Se puede inferir que la baja reactividad frente al poliácido obedece a la presencia de los hidroxilos secundarios y de los monoglicéridos y diglicéridos de la resina, aporte referenciado y soportado por (Cardeño, et al., 2013) y (Maldonado, 2015). Esto se ve reflejado en una intensidad mayor de la banda de los hidroxilos y a una transmitancia del 115%, tal como se evidencia en el Anexo A (Uzoh, et al., 2013).



4.2.13. Perfil de ácidos grasos

Para la identificación de los metilésteres de ácidos grasos presentes en la resina, se utilizó el método de comparación de tiempos de retención con base en los estándar aplicados por él (Laboratorio de Cromatografía y Espectrometría de masas - UIS, 2018), según el certificado 37 Component FAME, que permitió el análisis bajo las mismas condiciones cromatográficas. El contenido de ácido grasos según el porcentaje relativo de la resina, en forma de metilésteres, se determinó según la norma 5508-1990 (E), tal como se presenta en la siguiente tabla:

Tabla 10. Cantidad relativa del ácido graso medida en forma de metiléster.

Ácido Graso	1 Medición	2 Medición	Promedio
Caprílico (C8:0)	<0,1	<0,1	<0,1
Cáprico (C10:0)	<0,1	<0,1	<0,1
Láurico (C12:0)	0,2	0,2	0,2
Mirístico (C14:0)	1	1,1	1
Pentadecanoico (C15:0)	<0,1	<0,1	<0,1
Palmítico (C16:0)	40,5	40,5	40,6
Palmitoleico (C16:1)	0,2	0,2	0,2
Heptadecanoico (C17:0)	0,1	0,1	0,1
Esteárico (C18:0)	4,2	4,2	4,2
Oleico (C18:1n9c)	40,7	40,5	40,6
Linoléico (C18:2n6c)	11	11	11
Linolénico (C18:3n39)	0,3	0,3	0,3
Araquídico (C20:0)	0,4	0,4	0,4
Eicosenoico (C20:1n9)	0,2	0,1	0,1
Heneicosanoico (C21:0)	<0,1	<0,1	<0,1
Behénico (C23:0)	0,1	0,1	0,1
Tricosanoico (C23:0)	<0,1	<0,1	<0,1
Lignocérico (C24:0)	0,1	0,1	0,1

Fuente: Autor.

De los resultados presentados en la tabla 10, se logró identificar los ácidos grasos más representativos dentro de la resina, destacando la contribución del ácido palmítico y ácido oleico en un 40,6% cada uno, seguido del ácido linoleico y del ácido esteárico en un 11% y 4,2%

respectivamente. Posteriormente, se determinaron las cantidades relativas porcentuales de los ácidos grasos saturados, insaturados y trans, presentes en la resina alquídica, relacionadas en la siguiente tabla:

Tabla 11. Cantidad relativa porcentual de ácidos grasos saturados, insaturados y trans, en forma de metilésteres.

Ácidos Grasos	Porcentaje
Saturados	46,9
Insaturados	52,2
Trans	-
Total	99,1

Fuente: Autor.

Los resultados anteriores, permitieron la determinación de la cantidad porcentual de los ácidos saturados representados en un 46,9% y de los ácidos insaturados en un 52,2%, enfatizando la ausencia de ácidos trans (Laboratorio de Cromatografía y Espectrometría de masas - UIS, 2018).

4.3. CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE LA EMULSIÓN

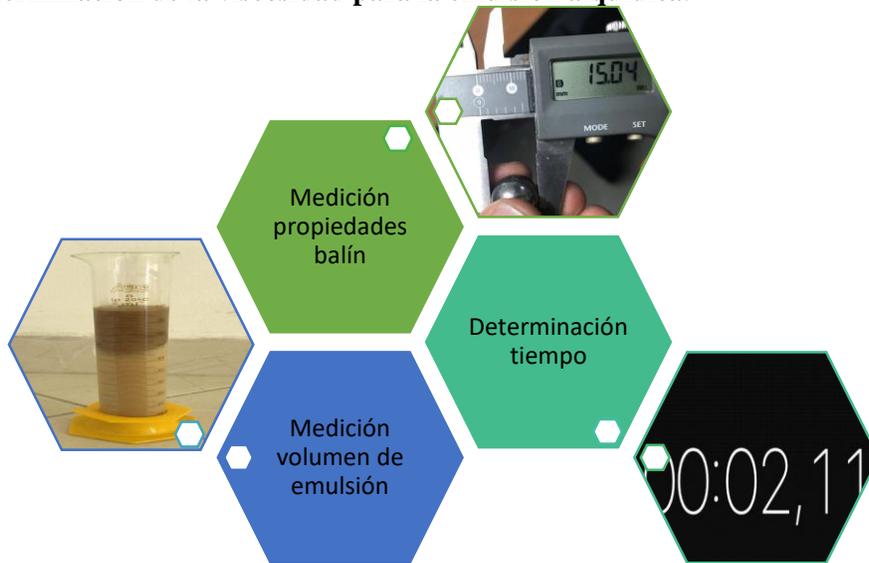
En primera instancia, fue necesario desarrollar la emulsión obtenida de la resina alquídica para posteriormente, llevar a cabo la caracterización fisicoquímica de la misma.

4.3.1. Cálculo de la Viscosidad.

El cálculo de la viscosidad se determinó a partir de la técnica llamada caída de bola, según la norma ASTM D1343-95, el cual consiste en hacer desplazar una bola de acero de diámetro 15,04 mm y 13,9968 gramos, a través de una probeta de longitud de 23,3 cm que contiene 100 mL de emulsión (ver figura 20).



Figura 20. Determinación de la viscosidad para la emulsión alquídica.



Fuente: Autor.

La viscosidad se cuantifica en función del tiempo en que tarda en recorrer la bola de acero cierta distancia de la probeta. Para ello es necesario determinar la densidad tanto de la esfera, ρ_s , como de la resina a través del cual pasa, ρ_l . El radio de la esfera, r , se calculó midiendo la circunferencia de la esfera y dividiendo esto entre 2π . La aceleración debida a la gravedad, g , depende constantemente de la atmósfera siendo esta de $9,8 \text{ m}^2/\text{s}$. La velocidad de la esfera, v , se calculó durante el experimento y es el tiempo de 1 segundo que le tomó a la esfera en desplazarse una distancia específica en metros por segundo (m/s). La ecuación utilizada para determinar la viscosidad en unidades de $\text{Pa}\cdot\text{s}$, se muestra a continuación:

$$\mu = \frac{(2(\rho_s - \rho_l) * g * r_e^2) * t}{9 * d}$$

En la siguiente tabla se presentan los resultados obtenidos de las variables requeridas para la determinación de la viscosidad, según se evidencia en la ecuación anterior.

Tabla 12. Determinación de viscosidad.

Variables	Unidad	Emulsión 1	Emulsión 2
Peso Balín	gramos	13,9968	13,9968
Radio Balín	m	2,3937	2,3937
Densidad del Balín	g/mL	7,8576	7,8576
Densidad Emulsión	g/mL	6,8183	1,0394
Distancia desplazamiento	m	0,015	0,13
Tiempo de Caía	s	1	0,25
Viscosidad	cP	5670	129,8

Fuente: Autor.

Al aplicar la fórmula de viscosidad, se logró determinar que la emulsión alquídica 1 presenta mayor viscosidad siendo esta de 5670 cP, comparada a la emulsión 2 que fue de 129,8 cP. De las viscosidades calculadas, se hace referencia que las emulsiones que presentan una viscosidad superior a 150 cPs @40%SBW según (Kosegarten Conde, et al., 2012) se denominan macroemulsiones, como fue el caso de la emulsión 1, a diferencia que la emulsión 2 presento un valor inferior al reportado, recibiendo el nombre de microemulsión. Es importante mencionar que la viscosidad obtenida para la primera emulsión es un reflejo del tamaño de gota obtenido y que concuerda con una macroemulsión.

4.3.2. Medición de pH.

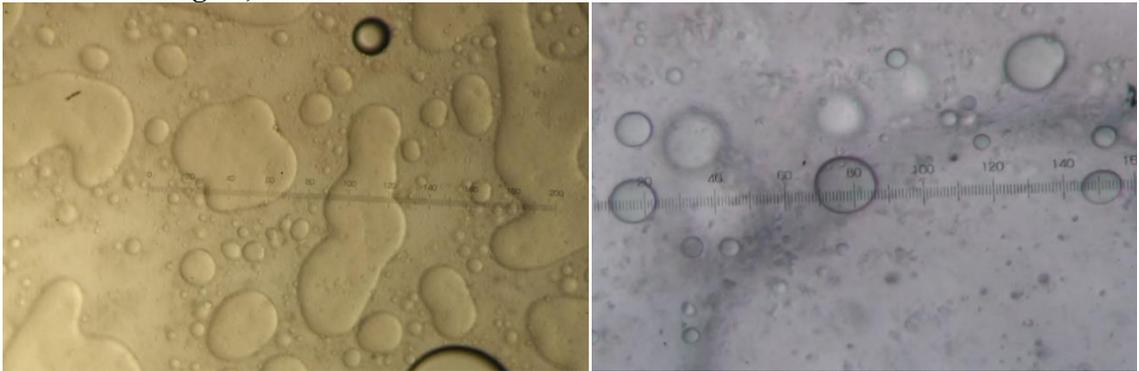
La medición del pH se realizó en el equipo multiparámetro marca HACH modelo HQ40D, del cual, la emulsión alquídica 1 obtuvo un pH de 5,15 unidades asociado al aumentando la velocidad de agitación durante su obtención, mientras que para la segunda emulsión el pH medido fue de 6,29 unidades, valor mayor al anterior, debido a que la resina se adiciono mayor cantidad de emulsionante.



4.3.3. Determinación de 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 de 40X y 100X y mediante el uso de un micrómetro, que permitió realizar el conteo de las divisiones presentes en el radio de una gota de la emulsión, tal como se muestra en la siguiente figura:

Figura 21. Tamaño de gota, Emulsión 1.



a) Tamaño gota 40X (40 aumentos)

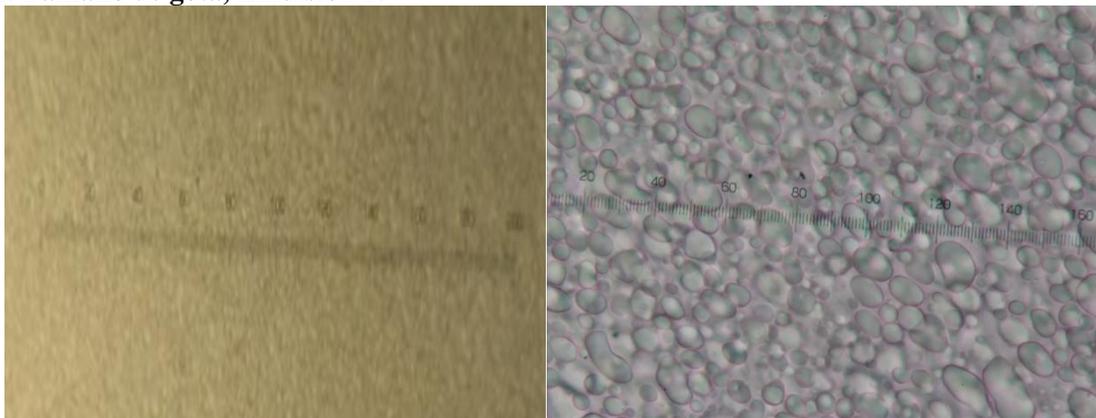
b) Tamaño gota 100X (1000 aumentos)

Fuente: Autor.

Según se observa en la figura 21a utilizando un aumento de 40X, se infiere que la emulsión no presenta uniformidad en su estructura interna, ya que se lograron identificar tamaños de gotas de diferentes diámetros. En relación a la Figura 21 b, se amplió el objetivo a 1000 aumentos, logrando identificar el conteo entre 14 y 52 divisiones presentes en algunas gotas, estableciendo que cada división equivale a 1,25 μm . Al hacer el respectivo cálculo, entre el producto punto del número de divisiones y su relación equivalente en μm , se determinó un tamaño de gota entre un rango 17,5 y 65 μm , indicando que se da una macroemulsión; ya que, según la clasificación, los diámetros oscilan en un rango entre 0,1 y 500 μm y su coloración es opaca (Sharma, et al., 1985).

Es de mencionar, que las macroemulsiones son mezclas de dos líquidos inmiscibles, uno de los cuales se dispersa en forma de gotas finas, sobre el otro líquido. En el caso de la emulsión 2, no fue visible la identificación del tamaño de gota a 40X (figura 22a), siendo necesario validar la técnica a 1000 aumentos, en donde a ese objetivo se logró observar el tamaño de gota uniforme y homogéneo, tal como se presenta en la figura 22 b.

Figura 22. Tamaño de gota, Emulsión 2.



a) Tamaño gota 40X (40 aumentos)

b) Tamaño gota 100X (1000 aumentos)

Fuente: Autor.

De la figura anterior, se identificó después de aplicar los cálculos correspondientes que el mínimo tamaño de gota fue de $0,05 \mu\text{m}$, indicando que esta es una microemulsión, pues se considera que en la fase dispersa de la emulsión consiste en pequeñas gotas con un diámetro en el rango de $0,01\text{-}0,1 \mu\text{m}$. (Sharma, et al., 1985).

Estudios de comportamiento de fase han demostrado que el tamaño de las gotas está gobernado por la estructura de la fase surfactante (microemulsión bicontinua o laminar) en el punto de inversión inducido por la temperatura o la composición. En este caso el incremento de la cantidad de surfactante mejora la dispersión de las fases y permite la formación de la microemulsión (Solans, et al., 2005)

4.4. APLICACIÓN DE TÉCNICA DE SECADO DE LA EMULSIÓN ALQUÍDICA

4.4.1. Desarrollo de formulaciones.

Para la aplicación y validación de la técnica de secado fue necesario fijar las concentraciones de los agentes secantes, como del agente reductor (ácido ascórbico), según la relación molar de 4:1 presentada en la Tabla 4 y determinada por (Poveda Zárate, 2017) en contexto al sulfato de hierro como agente secante.

En la siguiente tabla se presentan las cantidades másicas medidas para cada formulación, dependiendo de la concentración del agente secante (0,20; 0,25 y 0,30% peso) y del agente reductor; en donde la letra F es la denominación de la formulación, el primer número a la asignación del agente secante (1: hierro; 2: Manganeso; 3: zinc) y el segundo número la concentración del mismo (1:0,20; 2:0,25; 3:0,30% peso).

Tabla 13. Resultados de la medición másica de las formulaciones.

Muestra	Formulación	Concentración Fe (%)	Ácido Ascórbico (g)	Sulfato de Hierro (g)	Sulfato de Manganeso (g)	Sulfato de Zinc (g)
1	F1-1	0,20	2,5513	1,0435	0	0
4	F1-2	0,25	3,1549	1,2536	0	0
5	F1-3	0,30	3,7845	1,5382	0	0
6	F2-1	0,20	2,5653	0	0,6133	0
7	F2-2	0,25	3,2049	0	0,7661	0
8	F2-3	0,30	3,835	0	0,9275	0
9	F3-1	0,20	2,1642	0	0	0,8798
10	F3-2	0,25	2,6901	0	0	1,0966
11	F3-3	0,30	3,2239	0	0	1,3189

Fuente: Autor.



La determinación de la cantidad másica medida en cada formulación se estableció según el peso molecular de los diferentes compuestos y la concentración en peso para cada muestra, tal como se presentó en la tabla anterior. Es importante mencionar que al aplicar la emulsión sobre las placas de vidrio se aseguró el espesor uniforme de 1 mm aproximadamente.

En la siguiente tabla se presentan los resultados del tiempo de secado medido para las diferentes formulaciones siguiendo la norma ASTM D1640.

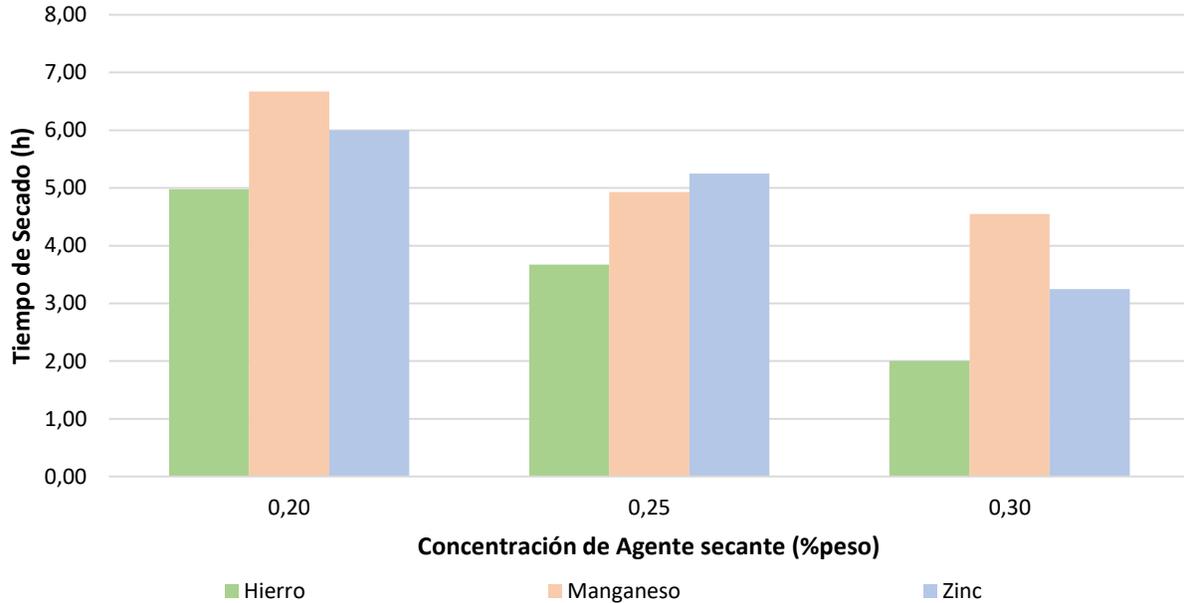
Tabla 14. Resultados del tiempo de secado

Formulación	Agente Secante	Tiempo secado (h)
F1-1	Hierro	5,45
F1-2		3,67
F1-3		2,00
F2-1	Manganeso	6,67
F2-2		4,93
F2-3		4,55
F3-1	Zinc	6,00
F3-2		5,25
F3-3		3,25

Fuente: Autor

Según los resultados reportados en la tabla 14, se establece que la adición de un agente metálico en mayor concentración, disminuye el tiempo de secado y este a su vez, ayuda a la oxidación de la resina alquídica mediante la unión de los enlaces dobles de los ácidos grasos con el metal. En la siguiente figura se evidencia la variación del tiempo de secado en función de la concentración del agente secante, manteniendo constante la relación molar ácido ascórbico/secante.

Figura 23. Análisis del Tiempo de Secado versus concentración del secante.



Fuente: Autor

De la figura anterior, se deduce que a mayor concentración del agente secante se obtiene un menor tiempo de secado a las mismas condiciones operacionales, independiente del secante evaluado. Siendo así, que al comparar el comportamiento de los tres agentes secantes al 30% peso, se infiere que el hierro presenta un menor tiempo de secado, seguido del zinc y por ultimo del manganeso. Es así, que se obtiene un comportamiento similar al presentado por Isaam et al, que establece que al aumentar la concentración del secante independiente del espesor de la película, el tiempo de secado disminuye, y por tanto la velocidad de secado, aumenta con la cantidad de secador empleado (Issam A, et al., 2009).

La mejor formulación obtenida equivale a la nomenclatura F1-3 (hierro en 0,30% peso, relación molar de 4:1 ácido/secante) con un tiempo de secado de 2 horas. Seguidamente se establece que el segundo secante de mejor rendimiento en tiempo de secado fue el zinc, con un

tiempo de 3,25 horas en relación al manganeso con 4,55 horas a la misma concentración. La deducción anterior, esta soportada en que las capacidades de curado relativamente bajas, requieren del aumento del nivel de sales metálicas, soportados por estudios recientes, que incluyen el uso de combinaciones de agentes secantes tales como: manganeso, hierro, calcio entre otros, con una variedad de ligandos orgánicos (Hage, et al., 2016).

Como valor agregado al estudio, se realizaron dos formulaciones adicionales con hierro manteniendo la relación molar 4:1 de ácido ascórbico/secante y modificando la concentración del agente secante en 0,35 y 0,40%. La experimentación se realizó con el fin de verificar el decrecimiento del tiempo secado, tal como se evidencia en la siguiente tabla:

Tabla 15. Resultados del tiempo de secado adicionales

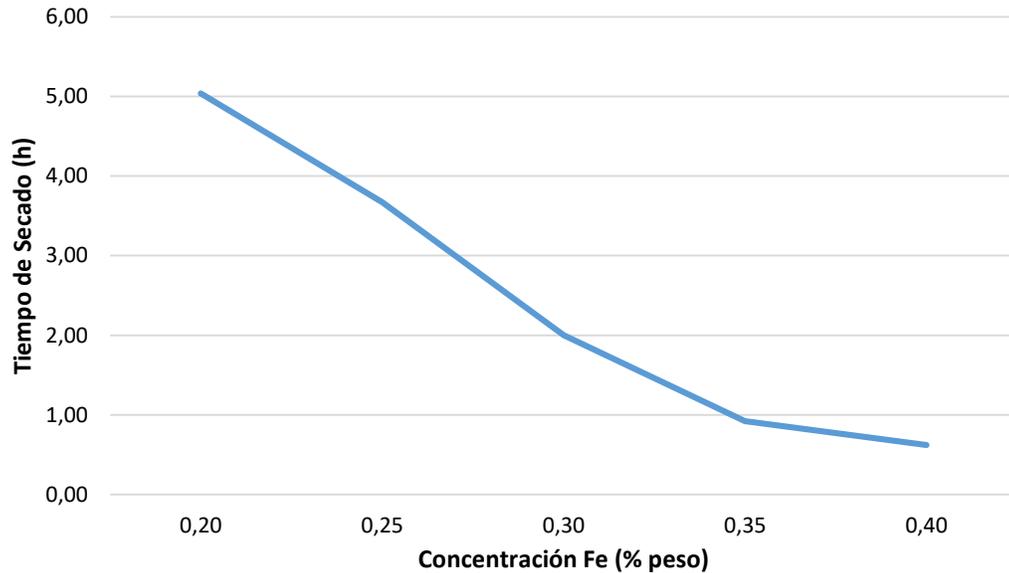
Muestra	Formulación	Concentración Fe (%)	Ácido Ascórbico (g)	Sulfato de Hierro (g)	Tiempo de secado (h)
12	F1-4	0,35	4,4118	1,752	0,92
13	F1-5	0,40	5,0471	2,0074	0,62

Fuente: Autor

Según los resultados obtenidos por el estudio, se confirmó que, a mayor concentración de agente secante, pasando de 0,30% a 0,40%, se disminuye el tiempo de secado, como se muestra en la figura 24. Lo anterior, permitió deducir que el menor tiempo de secado fue a 37 minutos utilizando sulfato de hierro con una concentración de 0,40% peso y una relación de 4:1 entre el agente reductor; aunque se debe validar la estabilización del proceso de secado en términos de mantener las propiedades fisicoquímicas de la emulsión, como también, establecer el costo y utilidad que involucra el incrementar la concentración del agente secante, ya que a mayor consumo es más alto el costo en la adquisición del mismo.



Figura 24. Análisis del Tiempo de Secado con Hierro



Fuente: Autor.

Como soporte al análisis realizado, se concluyó que, al aumentar la concentración de secante, este disminuye el tiempo de secado hasta una tendencia de estabilización.

Finalmente, se generaron dos formulaciones adicionales a partir del mejor tiempo de secado presentado en la tabla 13, el cual consistió en modificar la relación molar del ácido ascórbico y agente secante (hierro) en relaciones de 3:1 y 5:1.

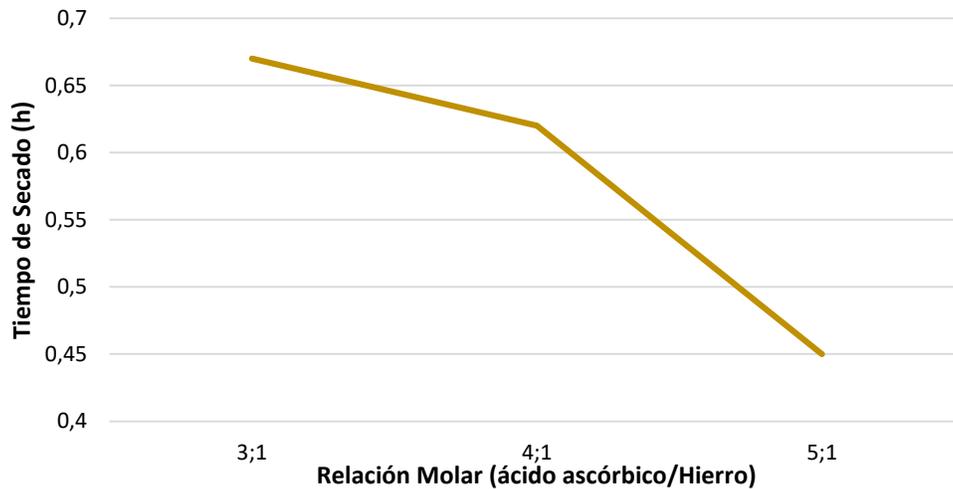
Tabla 16. Resultados de las formulaciones adicionales.

Muestra	Formulación	Relación Molar (ASA/Fe)	Concentración Fe (%)	Ácido Ascórbico (g)	Sulfato de Hierro (g)	Tiempo secado (h)
13	F1-5	4;1	0,4	5,0471	2,0074	0,62
14	F1-6	3;1	0,4	3,8475	2,0051	0,67
15	F1-7	5;1	0,4	6,4124	2,0032	0,45

Fuente: Autor.

De los resultados obtenidos, se logró deducir que, al incrementar la relación molar entre el agente reductor y el agente secante, se alcanza a disminuir el tiempo de secado, aunque es posible que las propiedades fisicoquímicas del material varíen entorno a esas modificaciones.

Figura 25. Análisis del Tiempo de Secado versus relación molar.



Fuente: Autor.

En la anterior figura se observa el comportamiento de la muestra desde el incremento de la relación molar agente reductor/secante de 3:1 a 5:1. Se evidencia que el tiempo de secado disminuyó hasta 27 minutos.

4.5. EVALUACIÓN DEL PROCESO DE SECADO

4.5.1 Prueba de Resistencia química.

La prueba de resistencia química se aplicó según la norma ASTM G20-88 a las películas curadas de emulsión alquídica con el mejor tiempo de secado (0,40% peso Fe), en presencia de diferentes soluciones: cloruro de sodio, agua destilada e hidróxido de sodio. Los porcentajes de

perdida y la validación de la resistencia química aplicado a las diferentes placas de vidrio con el mejor valor de curado del agente secante, se presentan en las tablas siguientes:

Tabla 17. Resultados de prueba de resistencia química, relación molar 3:1

Soluciones	Peso Inicial (g)	Peso Final (g)	%Pérdida
NaCl	9,1136	9,1045	0,10%
Agua Destilada	9,1263	8,8953	2,53%
NaOH	9,5462	9,5221	0,25%

Fuente: Autor.

Tabla 18. Resultados de prueba de resistencia química, relación molar 4:1

Soluciones	Peso Inicial (g)	Peso Final (g)	%Pérdida
NaCl	9,1186	9,1122	0,07%
Agua Destilada	9,2986	8,9473	3,78%
NaOH	9,3103	9,3081	0,02%

Fuente: Autor.

Tabla 19. Resultados de prueba de resistencia química, relación molar 5:1

Soluciones	Peso Inicial (g)	Peso Final (g)	%Pérdida
NaCl	9,4359	9,4245	0,12%
Agua Destilada	9,4372	9,2367	2,12%
NaOH	9,512	9,4915	0,22%

Fuente: Autor.

A partir de los resultados mostrados en la tabla anterior, se logró establecer que independiente del cambio de la relación molar del agente secante, los recubrimientos preparados a partir de la resina alquídica, fueron resistentes a la solución acuosa de cloruro de sodio e hidróxido de sodio, durante el periodo de inmersión. Lo anterior fue evidenciado por el porcentaje de pérdida evaluado en cada caso, pues estos valores estuvieron por debajo del 0,5% y visualmente el recubrimiento permaneció en la placa de vidrio posterior a la prueba, presentando una alta resistividad a la solución. Según (Muhammad Remanul, et al., 2014) la excelente resistividad a la

solución de NaOH como de la solución de HCl, se debe principalmente a la presencia de un grupo funcional aromático, en caso contrario, si se presenta baja resistividad está asociado a la presencia de un grupo éster hidrolizable presente en la emulsión. Lo anterior da referencia a que la resistividad contribuye a mejorar la flexibilidad, la adhesión y la resistividad química de la emulsión estudiada. Finalmente, en el caso de la prueba con agua destilada, los recubrimientos tuvieron poca resistencia química y las pérdidas de peso superaron el 0,5%.

4.5.1. Prueba de Abrasión.

Para la validación de la técnica de abrasión se implementó la norma de resistencia de las películas de recubrimiento contra la abrasión causada por un abrasivo a partir de la norma ASTM C131. La emulsión sintetizada resultó ser bastante resistente a la abrasión, lo cual indica que sus propiedades físicas y químicas son resistentes y duraderas (Uzoh, et al., 2013). En la siguiente figura se presentan las placas de vidrio recubiertas con la emulsión y el efecto causado al agregar el material abrasivo.

Figura 26. Medición de la prueba de Abrasión.



Fuente: Autor.

Como se observó en la figura y según los resultados obtenidos en la prueba, se evidencia que todos los revestimientos independientes de la relación molar agente reductor/agente secante, están sujetos a fuerzas abrasivas después de ser aplicados sobre la superficie del material de vidrio,

resaltando que se presenta mayor laceración o pérdida de material en la relación molar 3:1, comparada a las otras muestras. La técnica de abrasión se aplicó posteriormente a las demás formulaciones contempladas en la tabla 4, determinando el mismo resultado, independiente de la variación de la concentración en peso del agente secante.

4.5.2. Prueba de Solubilidad.

La prueba de solubilidad de secado se validó mediante la aplicación de la norma ASTM D142, para ello fue necesario sumergir la placa de vidrio que contenía el revestimiento de la emulsión alquídica en diferentes solventes como: benceno, acetona, tolueno, etanol y metanol. En la siguiente tabla se presentan los resultados obtenidos

Tabla 20. Resultados de prueba de Solubilidad.

Solventes	3;1	4;1	5;1
Benceno	Soluble	Soluble	Soluble
Acetona	Soluble	Soluble	Soluble
Tolueno	Soluble	Soluble	Soluble
Etanol	Insoluble	Insoluble	Insoluble
Metanol	Insoluble	Parcial	Insoluble

Fuente: Autor.

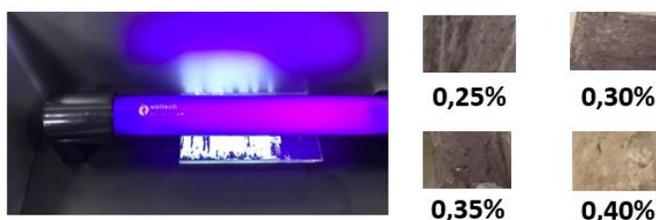
De los resultados presentados en la tabla anterior, se determinó que, para todas las pruebas independiente de la relación molar, los revestimientos son solubles para el benceno, tolueno y acetona. Lo anterior puede ser atribuido a la presencia de monoácidos, que son ácidos grasos, derivados de aceites vegetales cuyo objeto es promover su flexibilidad, solubilidad en disolventes alifáticos y aromáticos, como del mejoramiento del secado de la emulsión oxidación. (Arango García, et al., 2014). Adicionalmente, es importante hacer hincapié que la prueba de solubilidad sirve para escoger el solvente que permita disminuir, que es un obstáculo en la capacidad húmeda del sustrato adherir. (Issam A, et al., 2009).



4.6. ESTUDIO ADICIONAL - PROCESO DE SECADO U.V.

Como valor agregado al estudio, se aplicó la técnica de secado a partir de un equipo o lámpara de fluorescencia UV VOLTECK REP-DBF de referencia 110 voltios, frecuencia 60 Hz y 0,076 amperios, para las diferentes formulaciones de sulfato de hierro como mejor agente secante y de ácido ascórbico como agente reductor sobre placas de vidrio, tal como se evidencia en la siguiente figura.

Figura 27. Resultados técnica de secado U.V.



Fuente: Autor.

En la siguiente tabla se presentan los valores máxicos relacionados para cada concentración de hierro versus la relación molar 4:1 entre el agente reductor, al igual que los tiempos de secado obtenidos por cada formulación.

Tabla 21. Resultados de la medición máxica y tiempo de secado de las formulaciones con U.V.

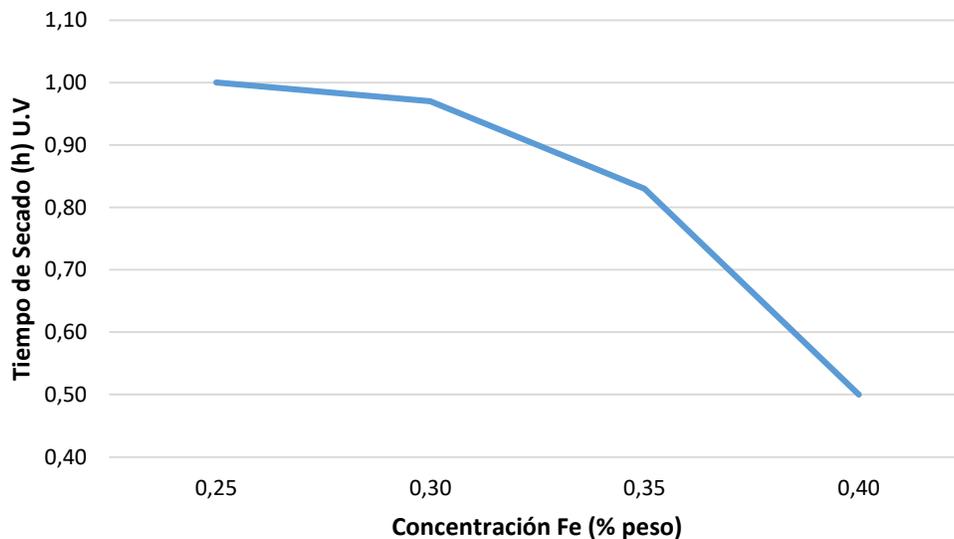
Muestra	Concentración Fe (%)	Sulfato de Hierro (g)	Ácido Ascórbico (g)	Tiempo secado (h)
1	0,25	1,2589	3,1537	1,00
2	0,30	1,5080	3,7849	0,97
3	0,35	1,7567	4,4112	0,83
4	0,40	2,0034	5,0546	0,50

Fuente: Autor.

De los resultados presentados en la tabla anterior, se deduce que, a mayor concentración de agente secante, siendo el caso de 0,40% peso del sulfato de hierro, se obtuvo menor tiempo de secado, como fue de 0,50 horas, equivalente a 30 minutos. El secado por ultravioleta inicia con la

activación o descomposición de las moléculas foto iniciadoras, cuando estas absorben la energía emitida por la luz ultravioleta, formando radicales libres, los cuales inician y aceleran el proceso de curado del adhesivo consiguiendo solidificarlo en cuestión de segundos. Por lo anterior, se vuelve a deducir que independiente de la técnica de secado, ya sea convencional o UV, se establece que a mayor concentración del agente secante se obtiene un menor tiempo de secado a las mismas condiciones operacionales, tal como se logra apreciar en la siguiente figura.

Figura 28. Medición de tiempo de secado vs concentración Fe, técnica UV.



Fuente: Autor.

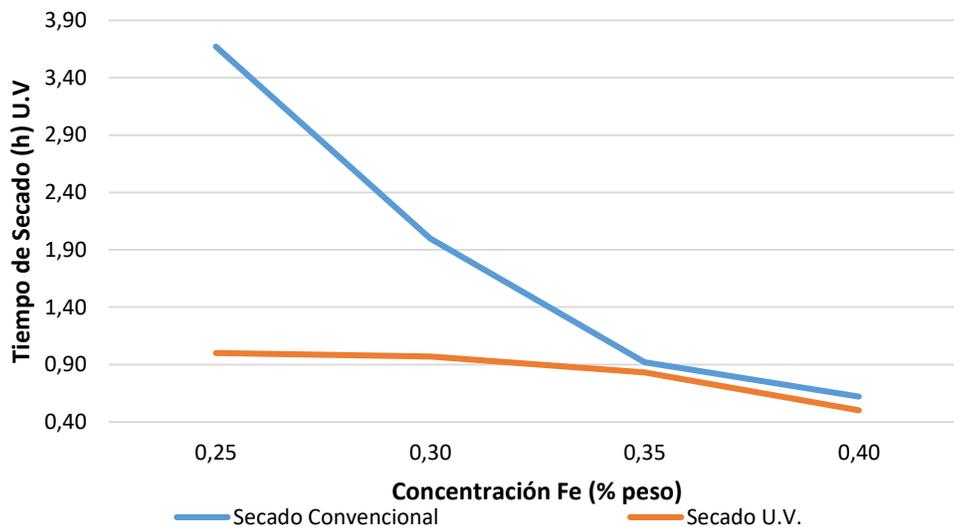
Según la revisión de autores, la velocidad de curado para la técnica UV depende principalmente de (Ang, et al., 2012):

- La intensidad o cantidad de luz ultravioleta aplicada
- Tiempo de aplicación de la ultravioleta
- Distancia de aplicación de la ultravioleta a la muestra

- Espesor o profundidad del revestimiento
- Permeabilidad del sustrato el cual ha de atravesar el ultravioleta

Es importante destacar que la luz UV, está reconocido como el sistema más efectivo para transformar muy rápidamente y a temperatura ambiente una resina líquida libre de solvente, en un producto polimérico altamente resistente (Teck, et al., 2012). Con el fin de comparar los resultados obtenidos con el secado convencional reportado en la Tabla 14, versus los tiempos de secado obtenidos por la técnica UV, se presenta en la siguiente figura la comparación de las dos técnicas:

Figura 29. Medición de la prueba de Abrasión.



Fuente: Autor.

De la figura comparativa, se logra apreciar menor tiempo de secado (73%), aplicando la técnica UV en una concentración del 0,25% comparada al método convencional, mientras que a concentraciones superiores al 0,35% peso el diferencial de tiempo entre las dos técnicas es próximo al 15%, dado a que se logra un equilibrio en el secado.

5. Conclusiones

Posterior al análisis de resultados se procedió a concluir el siguiente trabajo con base en el cumplimiento de los objetivos propuestos en el mismo:

- A partir del proceso de neutralización y deshidratación del aceite base de palma, y mediante la reacción de alcoholisis, y de poliesterificación, se obtuvo la resina alquídica propuesta por (Poveda Zárate, 2017), la cual fue caracterizada obteniendo los siguientes parámetros: 99,78% de materia no volátil, un índice de acidez de 9,9923 - 2,8736 mg KOH/g resina entre 21 y 97 minutos, una densidad de 1,0944 g/mL, un índice de saponificación de 217,6446 mg KOH/g y un índice de yodo de 65,4968 g/100g; valores que cumplen con los rangos definidos y revisados por la literatura.
- Se logró emulsionar la resina alquídica a base de aceite de palma a partir del método de inversión de fases, obteniendo dos tipos de emulsiones: una macro emulsión de pH 5,15 unidades, tamaño de gota entre un rango 17,5 y 65 μm , viscosidad de 5670 cP; y una microemulsión de pH 6,29 unidades, tamaño de gota de 0,05 μm y viscosidad de 129,8cP.
- Se determinaron diferentes formulaciones de secado sobre la emulsión alquídica, mediante la modificación del porcentaje en peso del agente secante (sulfato de hierro, manganeso y zirconio) versus la relación molar de ácido ascórbico/secante 3:1; 4:1 y 5:1. Al comparar el comportamiento de los tres agentes secantes, se obtuvo la mejor formulación con sulfato de hierro en una concentración de 0,40% peso, relación molar de 4:1 y un tiempo de secado



de 37 minutos; corroborando que a mayor concentración del secante se disminuye el tiempo de secado y este a su vez, ayuda a la oxidación de la resina alquídica.

- Desde la evaluación de las pruebas de resistencia química, abrasión y solubilidad de la emulsión, se estableció que: independiente del cambio de la relación molar del agente secante, el recubrimiento preparado a partir de la resina alquídica, fueron resistentes a la solución acuosa de NaCl con pérdidas del 0,1% y NaOH con 0,25% de pérdidas, durante el periodo de inmersión, a excepción del agua destilada, que tuvo poca resistencia química a la misma. En relación a la abrasión, se validó que las formulaciones estaban sujetos a fuerzas abrasivas, después de ser aplicados a una superficie, siendo estas muy resistentes y finalmente se determinó que los revestimientos de las diferentes formulaciones, fueron solubles para la acetona, benceno y tolueno, a excepción del etanol y metanol, pues se evidencio la separación de fases de la solución evaluada.



6. Recomendaciones

Posterior a la interpretación de resultados y deducción de conclusiones, se procedió a emitir unas recomendaciones que permitan la profundización del estudio en mención:

- Se sugiere realizar un ensayo de reología oscilatorio que permita obtener el análisis de la estructura (comportamiento y módulo de almacenamiento, pérdida, y fluidez) y determinación de las propiedades mecánicas (Visco-Elásticas) de la emulsión alquídica en estado fundido, dado a que desde el estudio de reología rotacional no se verifico el rompimiento de la estructura del material, como de la deformación que es realizada a pequeños porcentajes de deformación de manera oscilatoria.
- Con el fin de ampliar la caracterización de la resina alquídica, se recomienda determinar la distribución de las moléculas de la resina en función de su masa, utilizando la técnica de Espectrometría de masas (MS) o en su defecto la detección por cromatografía de gases (GC-MS).
- Se debería realizar más pruebas de tiempos de secado mediante la combinación de las formulaciones obtenidas, con ligandos orgánicos y empleando el secado con radiaciones UV, y a su vez, validar la estabilización del proceso de secado en términos de mantener las propiedades fisicoquímicas de la emulsión, como también, establecer el costo y utilidad que involucra el incrementar la concentración del agente secante.
- Finalmente, se recomienda realizar el estudio de la cinética de curado de la resina, bajo las condiciones obtenidas en este trabajo, con el fin de establecer las aplicaciones finales de la misma.



7. Referencias Bibliográficas

- Alam, M., Akram, D., Sharmin, E., Zafar, F., & Ahmad, S. (2014). Vegetable oil based eco-friendly coating materials. *Arabian Journal of Chemistry*, 7(4), 469-479. doi:<https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.12.023>
- Alonso, J. (2013). *Pinturas, barnices y afines: Composición, formulación y caracterización*. Escuela Técnica superior de ingenieros industriales, Universidad Politécnica de Madrid. Madrid: Industriales ETSII/UPM.
- Ang, D., & Gan, S. (2012). Development of palm oil-based alkyds as UV curable coatings. *41*(5), 302-310. doi: 10.1108/03699421211264866
- Arango García, A., & Ríos Bobadilla, A. (2014). *Producción de una resiba alquídica híper ramificada a partir de Dipentaeritritol y ácido dimetilpropiónico*. Escuela de Ingeniería Universidad EAFIT, Departamento de Ingeniería de Procesos, Medellín.
- Assanvo, E., Gogoi, P., Dolui, S., & Baruah, S. (2015). Synthesis, characterization, and performance characteristics of alkyd resins based on Ricinodendron heudelotii oil and their blending with epoxy resins. *Industrial Crops and Products*, 65, 293-302. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.11.049>
- ASTM C131/C131 M-14, n.d. (2006). Standard Test Method for Resistance to Degradation of Small-Size Coarse Aggregate by Abrasion and Impact in the Los Angeles Machine. Retrieved from <https://www.astm.org/Standards/C131>
- ASTM D1639-90, n.d. (1996). Standard Test Method for Acid Value of Organic Coating Materials. Retrieved from <https://www.astm.org/Standards/D1639.htm>.
- ASTM D1640/D1640M-14, n.d. (2014). Standard Test Methods for Drying, Curing, or Film Formation of Organic Coatings. Retrieved from <https://www.astm.org/Standards/D1640.htm>
- ASTM D1644-01 n.d. (2017). Standard Test Methods for Nonvolatile Content of Varnishes. Retrieved from <https://www.astm.org/Standards/D1644.htm>



ASTM D1725-04 a, n.d. (2004). Standard Test Method for Viscosity of Resin Solutions. Retrieved from <https://www.astm.org/DATABASE.CART/HISTORICAL/D1725-04.htm>

ASTM D1963-85b, n.d. (2004). Standard Test Method for Specific Gravity of Drying Oils, Varnishes, Resins, and Related Materials at 25/25°C ASTM. *C131 / C131M-14, Standard Test Method for Resistance to Degradation of Small-Size Coarse Aggregate by Abrasion and Impact in the Los Angeles Machine*. Retrieved from <https://www.astm.org/Standards/D1963.htm>

ASTM G20-88, n.d. (2002). Standard Test Method for Chemical Resistance of Pipeline Coatings. Retrieved from <https://www.astm.org/DATABASE.CART/HISTORICAL/G20-88R02.htm>

Atkins, P., & Paula, d. J. (2008). *Atkins Química Física* (Vol. 8). Buenos Aires: Medica Panamericana.

Baez Riveros, O., Beltrán Castro, J., Calvache, J., & Quiñones, C. (2010). Obtención de una resina alquídica a partir de aceite de palma de crudo a escala laboratorio. 3(1).

Bartolozzi, G., Marchiafava, V., Mirabello, V., Peruzzini, M., & Picollo, M. (2014). Chemical curing in alkyd paints: An evaluation via FT-IR and NMR spectroscopies. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 118, 520-525. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2013.09.017>

Bat, E., Gündüz, G., Kısakürek, D., & Akhmedov, I. (2006). Synthesis and characterization of hyperbranched and air drying fatty acid based resins. 55(4), 330-336. doi:<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2006.01.005>

Bouwman, E., & Van-Gorkum, R. (2007). A study of new manganese complexes as potential dries for alkyd paints. 4(4), 491-503.

Bravo Silva, A., & Cardona Arango, R. (2009). *Obtención de una formulación de barniz con base en aceite de soya a escala de laboratorio*. Tesis de grado de Ingeniería de Procesos, Escuela de Ingeniería de la Universidad EAFIT, Medellín.



- Cardeño, F., Ríos, L., Cardona, J., & Ocampo, D. (2013). Síntesis de Resinas Alquídicas a partir de Aceites de Higuera, de Palma y de Fritura, mezclados con aceite de soya. *24*(4). doi:ISSN 0718-0764
- Egbewatt, N., Kolla, T., Akaho, A., & Ngando, M. (2014). Optimizing catalytic drying of paints and varnishes : Case study at Smalto. *6*(11), 138–147.
- Erben, M., Veselý, D., Vinklársek, J., & Honzík, J. (2012). Acyl-substituted ferrocenes as driers for solvent-borne alkyd paints. *13*(21), 353-354. doi:<https://doi.org/10.1016/j.molcata.2011.10.024>
- Forgiarini, A., Esquena, J., González, C., & Solans, C. (2001). Formation and stability of nano-emulsions in mixed nonionic surfactant systems. *118*(1), 184–189.
- Fumero, A., & García, T. (2005). Evaluación de los factores que inciden en el secado de un barniz de base alquídica. *Ingeniería Universidad de Carabobo.*, *12*(1), 17-28. doi:ISSN: 1316-6832
- Gezici-Koc, O., Charlotte, T., Michel, M., Huinink, H., Flapper, J., & VanderVen, L. (2016). In depth study of drying solvent borne alkyd coatings in presence of Mn and Fe based catalysts as cobalt alternatives. *7*, 22-31. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.mtcomm.2016.03.001>
- Giudice, C., & Pereyra, A. (2010). *Tecnologías de pinturas y recubrimientos: componentes, formulación, manufactura y control de calidad*. Buenos Aires, Argentina: Universidad Tecnológica Nacional. doi:ISSBN: 978-987-25360-2-2
- Hage, R., Boer, J., & Maaijen, K. (2016). Manganese and Iron catalysts in Alkyd Paints and coatings. *4*(11). doi:10.3390/inorganics4020011
- Hasnat, A. (2017). Modified Alkyd Resins as the Versatile Coating Materials derived from Vegetable Oils. *Archives of Applied Science Research*, *9*(1), 7-12.
- Hofland, A. (2012). Alkyd resins: from down and out to alive and kicking. *73*(4), 274-282. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2011.01.014>



- Islam, M., Beg, M., & Jamari, S. (2014). Alkyd based resin from non-drying oil. *Procedia Engineering*, 90(2), 78-88. doi:<https://doi.org/10.1016/j.proeng.2014.11.818>
- Issam A, M., & Cheun C, Y. (2009). A Study of the Effect of Palm Oil on the Properties of a New Alkyd Resin. 4(1), 42-49.
- Karayannidis, G. P. (2005). Alkyd resins derived from glycolized waste poly (ethylene terephthalate). 41, 201-210. doi:<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2004.10.001>
- Kosegarten Conde, C., & Jiménez Munguía, M. (2012). Factores principales que intervienen en la estabilidad de una emulsion doble. 6(2). Retrieved from <http://web.udlap.mx/tsia/files/2013/12/TSIA-62Kosegarten-Conde-et-al-2012.pdf>
- Laboratorio de Cromatografía y Espectrometría de masas - UIs. (2018). *Informe de Resultados de Determinación del perfil de ácidos grasos*. Universidad Industrial de Santander.
- 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:<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2014.08.003>
- Liu, Z., Kooijman, H., Spek, A., & Bouwman, E. (2007). New manganese based catalyst systems for alkyd paint drying. 60, 343-349. doi:10.1016/j.porgcoat.2007.08.003
- Maaijen, K., & Hage, R. (2016). Novel manganese and Iron accelerators for alkyd curing. Catalysts for change.
- Maldonado, J. (2015). Síntesis de resinas alquídicas a partir de aceite de palma mediante reacción con diferentes polioles. *Tesis de Pregrado*. Pamplona, Norte de Santander.: Universidad de Pamplona.
- Miccichè, F., Oostveen, E., Haveren, J., & Linde, R. (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:<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2004.12.008>



- Micciché, F., Ostveen, A., & Van Haveren, J. (2007). Resins and additives for powder coatings and alkyd paints, based on renewable resources. *Journal of Coatings Technology and Research*, 4(2), 177-186. doi:10.1007/s11998-007-9020-5
- Mora Falquez, M. (2005). *Comportamiento del Secado de la Resina (PAV-50) variando las concentraciones del Sistema de Secantes*. Universidad de Guayaquil, Facultad de Ciencias Químicas, Guayaquil, Perú.
- Muhammad Remanul, I., Mohammad Dalour, H., & Saidul Shima, J. (2014). Alkyd Based Resin from Non-Drying Oil. (90), 78-88. doi:10.1016/j.proeng.2014
- Mustafa, S. (2013). Synthesis and Characterization of Novel Alkyds Derived From Palm Oil Based Polyester Resin. *Asian Journal of Chemistry*, 25(15), 8737–8740. doi:https://doi.org/10.14233/ajchem.2013.15356
- OXFORD UNIVERSITY. (2003). *Diccionario Química* (Vol. 1). Madrid, España: Complutense. Retrieved from ISBN: 84-9878472-8
- Panda, H. (2010). Alkyd resins technology handbook.
- Pierlot, C., Ontiveros, J., Royer, M., Catté, M., & Jean-Louis, S. (2016). Emulsification of viscous alkyd resin by catastrophic phase inversion with nonionic surfactant. *Colloids and Surfaces*, 366(1).
- Pierlot, C., Ontiveros, J., Royer, M., Catté, M., & Salager, J. (2018). Emulsification of viscous alkyd resin by catastrophic phase inversion with nonionic surfactant. *Colloids and Surfaces A*. 536(6), 114-124. doi:https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.07.030
- Poveda Zárate, D. (2017). *Evaluación del Hierro como Agente de Secado para uso en una Emulsión Alquídica*. Universidad de Pamplona, Norte de Santander. Pamplona: Programa de Ingeniería Química.
- Prashantha, M., Premachandra, B., & Amarasinghe, A. (2017). Synthesis of fast drying long oil alkyd resins using seed oil of Karawila (*Momordica charantia*). *Indian Journal of Chemical Technology*, 24(1), 47-54.



- Rangel, H. (2016). Determinación de los parámetros cinéticos en la síntesis de resina alquídica a partir de policondensación con Anhídrido ftálico y etilenglicol. *Tesis de Pregrado de Ingeniería Química*. Pamplona: Universidad de Pamplona.
- Remy Van Gorkum, E. (2005). The oxidative drying of alkyd paint catalysed by metal complexes. (L. I. Chemistry, Ed.) *Elsevier*, 249.
- Rincón, S., & Martínez, D. (2009). *An Analysis of the Properties of Oil Palm in the Development of the its Industry*. Valle del Cauca, Colombia: CENIPALMA.
- Rojas, O. (1999). Introducción a la Reología. *Laboratorio de formulación, interfases, reología y procesos: Modulo de enseñanza en fenomenos interfaciales*, 1(2), 06-14. Mérida, Venezuela: Universidad de los Andes.
- Santos, L., Coser, E., Dullius, E., & Einloft, S. (2004). Utilization of palm oil in the alkyd resin synthesis References.
- Sharma, M., & Shah, D. (1985). Introduction to Macro- and Microemulsions. doi:0.1021/bk-1985-0272.ch001
- Solans, C., Izquierdo, P., Nolla, J., Azemar, N., & García, M. (2005). Nano-emulsions. *Current Opinion in Colloid & Interface Science.*, 10(3). doi:https://doi.org/10.1016/j.cocis.2005.06.004
- Teck, D., Ang, C., & Gan, S. (2012). Novel approach to convert non-self drying palm stearin alkyds into environmental friendly UV curable resins. . *Progress in Organic Coatings*, 73(4). doi:https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2011.11.013
- Thanamongkollit, N., Miller, K., & Soucek, M. (2012). Synthesis of UV-curable tung oil and UV-curable tung oil based alkyd. *Progress in organic coatings*, 71, 425-434. doi:10.1016/j.porgcoat.2011.02.003
- Thompson, M., Pearson, J., & Mackley, M. (2001). The effect of droplet extension on the rheology of emulsions of water in alkyd resin. 45(6). doi:http://dx.doi.org/10.1122/1.1410371

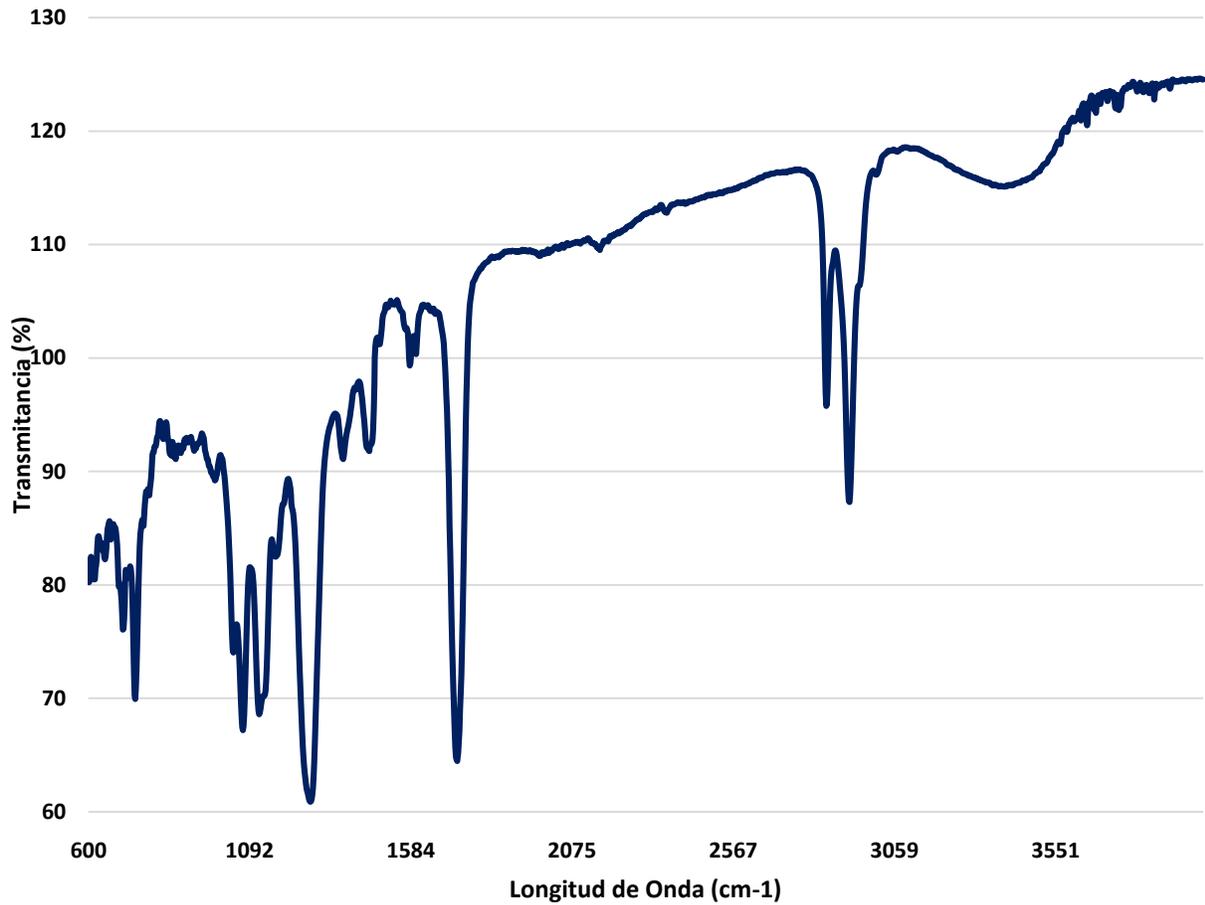


- Trujillo C, M. (2011). *Formulación de un Sistema con Resinas alquídicas de secado al aire siguiendo la Metodología Seis Sigma*. Valencia, Venezuela: Facultad experimental de Ciencia y Tecnología. Universidad de Carabobo.
- Uzoh, C., Obodo, N., & Onukwuli, O. (2016). Exploring the effect of styrene and anhydride ratio on the coating properties of non-drying vegetable oil based alkyd resin. ,. *Journal of KingSaud University - Engineering Sciences*, 30(1), 12-21. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jksues.2015.12.004>
- Uzoh, C., Onukwuli, O., Odera, R., & Okey-Onyesolu, C. (2013). Synthesis and characterization of palm oil based air drying alkyd resin for surface coating. 2(3), 187-191. doi:ISSN: 2276-8467
- Weissenborn, P., & Motiejauskaite, A. (2000). Emulsification, drying and film formation of alkyd emulsions. *Progress in Organic Coatings*, 40(1), 253-266. doi:[https://doi.org/10.1016/S0300-9440\(00\)00120-X](https://doi.org/10.1016/S0300-9440(00)00120-X).



Anexos

Anexo A. Transmitancia vs Longitud de onda de la resina alquídica.



Anexo B. Norma TP-TM-001C – Lubrizol. Determinación del índice de acidez.

Apparatus and Reagents:

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

Procedure:

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

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

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

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

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

Calculations:

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

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

Size of Sample:

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

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

Reference:

Adapted from:

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



Anexo C. Norma ASTM D1962-85. Determinación del índice de saponificación

Standard Test Method for Saponification Value of Drying Oils, Fatty Acids, and Polymerized Fatty Acids¹

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

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

¹ **Note**—Editorial changes were made throughout in October 1989.

1. Scope

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

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

2. Referenced Documents

2.1 ASTM Standards:

D 305 Test Method for Solvent-Extractable Material in Black Pigments²

D 1193 Specification for Reagent Water³

3. Terminology

3.1 Definition:

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

4. Significance and Use

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

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

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

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

5. Apparatus

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

5.2 *Condenser Loop*.

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

5.3 *Steam Bath*.

6. Reagents

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

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

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

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

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

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

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

² Annual Book of ASTM Standards, Vol 05.02.

³ Annual Book of ASTM Standards, Vol 05.03.

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



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

6.5 Sulfuric or Hydrochloric Acid, Standard (0.5 N)—Add about 15 mL of concentrated sulfuric acid (H_2SO_4 , sp gr 1.84) (Caution—see 7.2) or 45 mL of concentrated hydrochloric acid (HCl, sp gr 1.19) (Caution—see 7.3) to about 900 mL of water, cool, and dilute to 1 L. Standardize against freshly standardized sodium hydroxide (NaOH) solution or by any other accurate method.

7. Hazards

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

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

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

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

8. Procedure

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

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

8.2 Cool the solution, add phenolphthalein indicator (Note 2), and titrate with 0.5 N H_2SO_4 or HCl until the pink color has just disappeared.

9. Calculation

9.1 Calculate the saponification number, P , as follows:

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

where:

V = H_2SO_4 or HCl required for titration of the specimen, mL,

B = H_2SO_4 or HCl required for titration of the blank, mL,

N = normality of the H_2SO_4 or HCl, and

S = specimen weight, g.

10. Precision and Bias

10.1 Precision and Bias have not been determined.

11. Keywords

11.1 drying oils; fatty acids; saponification value

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

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

Anexo D. Norma TM-005C Lubrizol. Determinación del índice de yodo.

Apparatus and Reagents:

1. 3 Iodine flasks, 500 mL, with glass stoppers
2. Chloroform, ACS Reagent grade³
3. Wijs solution⁴ (Iodine monochloride)
4. Potassium iodide solution⁵, 15% in D.I. water
5. 0.1 N Sodium thiosulfate⁵, Standardized
6. Starch indicator⁷ (0.5% aqueous solution)

Procedure:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Calculations:

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

Sample Size⁸:

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

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

References:

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

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

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

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

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

For further information, please visit: www.lubrizol.com/personalcare

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



Anexo E. Norma ASTM D 1475-13. Determinación de la densidad de líquidos de recubrimiento.



Designation: D1475 – 13

Standard Test Method For Density of Liquid Coatings, Inks, and Related Products¹

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

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

1. Scope

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

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

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

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

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

2. Referenced Documents

- 2.1 *ASTM Standards*:²
 - D1193 Specification for Reagent Water
 - D1963 Test Method for Specific Gravity of Drying Oils, Varnishes, Resins, and Related Materials at 25/25°C (Withdrawn 2004)³
 - D4052 Test Method for Density, Relative Density, and API Gravity of Liquids by Digital Density Meter
 - E180 Practice for Determining the Precision of ASTM Methods for Analysis and Testing of Industrial and Spe-

cialty Chemicals (Withdrawn 2009)³

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

3. Terminology

3.1 Definitions:

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

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

4. Summary of Test Method

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

5. Significance and Use

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

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

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

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

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

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

³ The last approved version of this historical standard is referenced on www.astm.org.



TABLE 1 Absolute Density of Water, g/mL

°C	Density
15	0.999127
16	0.998971
17	0.998772
18	0.998523
19	0.998233
20	0.997901
21	0.997520
22	0.997098
23	0.996636
24	0.996134
25	0.995592
26	0.995011
27	0.994390
28	0.993729
29	0.993027
30	0.992284

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

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

6. Interferences

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

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

7. Apparatus

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

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

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

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

7.4 *Laboratory Analytical Balance*.

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

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

8. Calibration of Cup or Pycnometer

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

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

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

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

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

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

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

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

8.1.5 Calculate the container volume as follows:

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

where:

V = volume of container, mL,
N = weight of container and water, g (8.1.4),
M = weight of dry container, g (8.1.1), and
ρ = absolute density of water at specified temperature, g/mL. (see Table 1).

8.1.6 Obtain the mean of at least three determinations.

Anexo F. Norma ASTM D1639-90. Determinación del valor ácido de la resina.



Designation: D 1639 – 90 (Reapproved 1996)¹

Standard Test Method for Acid Value of Organic Coating Materials¹

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

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

¹ *Note*—Keywords were added editorially in October 1996.

1. Scope

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

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

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

2. Referenced Documents

2.1 ASTM Standards:

- D 362 Specification for Industrial Grade Toluene²
- D 770 Specification for Isopropyl Alcohol³
- D 1259 Test Methods for Nonvolatile Content of Resin Solutions⁴
- D 1644 Test Methods for Nonvolatile Content of Varnishes⁴
- D 1960 Test Method for Loss on Heating of Drying Oils⁵

3. Terminology

3.1 Definitions:

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

4. Significance and Use

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

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

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

5. Reagents and Solvents

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

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

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

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

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

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

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

² Discontinued. See 1989 Annual Book of ASTM Standards, Vol 06.05.

³ Annual Book of ASTM Standards, Vol 06.04.

⁴ Annual Book of ASTM Standards, Vol 06.01.

⁵ Annual Book of ASTM Standards, Vol 06.03.

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



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

6. Procedure

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

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

6.3 Repeat with a second specimen.

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

TABLE 1 Specimen Size

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

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

This standard is subject to revision at any time by the responsible technical committee and must be reviewed every five years and if not revised, either reapproved or withdrawn. Your comments are invited either for revision of this standard or for additional standards and should be addressed to ASTM Headquarters. Your comments will receive careful consideration at a meeting of the responsible technical committee, which you may attend. If you feel that your comments have not received a fair hearing you should make your views known to the ASTM Committee on Standards, 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken, PA 19380.

7. Calculation

7.1 Calculate the acid value A as follows:

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

where:

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

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

S = specimen weight, g, and

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

7.2 Calculate the mean of the two runs.

8. Report

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

9. Precision

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

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

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

10. Keywords

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

Anexo G. Norma ASTM D1644-01, método A. Determinación del contenido de no volátiles en las resinas



Designation: D1644 – 01 (Reapproved 2012)

Standard Test Methods for Nonvolatile Content of Varnishes¹

This standard is issued under the fixed designation D1644; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reapproval. A superscript epsilon (ϵ) indicates an editorial change since the last revision or reapproval.

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

1. Scope

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

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

1.3 *This standard does not purport to address all of the safety concerns, if any, associated with its use. It is the responsibility of the user of this standard to establish appropriate safety and health practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use. For a specific statement, see Section 3.*

2. Significance and Use

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

3. Hazards

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

TEST METHOD A—3 h AT 105°C

4. Procedure

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

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

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

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

5. Calculation

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

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

where:

A = weight of dish, g.

S = weight of specimen used, g. and

C = weight of dish and contents after heating, g.

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

6. Report

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

TEST METHOD B—10 min at 150°C

7. Apparatus

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

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

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

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



Anexo H. Norma ASTM D 1398- 93. Determinación del contenido de ácidos grasos en resinas alquídicas.



Designation: D 1398 – 93 (Reapproved 1998)

Standard Test Method for Fatty Acid Content of Alkyd Resins and Alkyd Resin Solutions¹

This standard is issued under the fixed designation D 1398; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last approval. A superscript symbol (°) indicates an editorial change since the last revision or approval.

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

1. Scope

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

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

2. Referenced Documents

2.1 ASTM Standards:

- D 563 Test Method for Phthalic Anhydride Content of Alkyd Resins and Resin Solutions²
- D 1193 Specification for Reagent Water³
- D 1615 Test Methods for Glycerol, Ethylene Glycol, and Pentaerythritol in Alkyd Resins⁴
- D 2045 Test Method for Identification of Oleo and Oleo Acids in Solvent-Resistible Forms⁵

3. Significance

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

4. Apparatus

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

- 4.4 Filtering Funnel, 75-mm diameter, long-stem.
- 4.5 Flask, 250-mL, flat-bottom, with standard taper opening.
- 4.6 Nitrogen Gas Supply.
- 4.7 Separatory Funnel, three 500-mL capacity glass-stoppered, fitted with standard-taper ground-glass stoppers and stopcocks.
- 4.8 Steam Bath.
- 4.9 Water Bath.
- 4.10 Reaction Drying Oven, small, laboratory-size, thermostatically controlled to operate at 60 ± 2°C. A water-separate vacuum source is satisfactory.
- 4.11 Cotton, absorbent, USP.

5. Reagents and Materials

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

5.2 Purity of Water—Unless otherwise indicated, reference to water shall be understood to mean reagent water conforming to Type IV of Specification D 1193.

5.3 Ether, anhydrous.

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

5.5 Indicator Paper, universal-type.

5.6 Sodium Sulfate (Na₂SO₄), anhydrous.

6. Procedure

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

¹ This test method is under the jurisdiction of ASTM Committee D-1 on Paint and Related Coatings, Materials, and Applications and is the direct responsibility of Subcommittee D01.01 on Polymers and Resins.

Current edition approved April 13, 1993. Published June 1993. Originally published as D 1398 – 56. Last previous edition D 1398 – 84.

² Annual Book of ASTM Standards, Vol 06.02.

³ Annual Book of ASTM Standards, Vol 11.01.

⁴ Annual Book of ASTM Standards, Vol 06.01.

⁵ Reagent Chemicals, American Chemical Society Specifications, American Chemical Society, Washington, DC. For suggestions on the testing of reagents not listed by the American Chemical Society, see Under Standard for Laboratory Chemicals, REAG Lab., Public Domain, U.K., and the Manual for Reagents, Pharmaceuticals and National Pharmacy, U.S. Pharmacopoeial Convention, Inc. (USPC), Rockville, MD.

