

DISEÑO DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE UNA RESINA ALQUÍDICA
ELABORADA A BASE DE ACEITES VEGETALES A NIVEL LABORATORIO EN
SIGRA S.A

JUAN PABLO MONTENEGRO TORRES
GRETEL CRISTINA PERNETH ESPITIA

FUNDACIÓN UNIVERSIDAD DE AMÉRICA
FACULTAD DE INGENIERÍAS
PROGRAMA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BOGOTÁ D.C
2019

DISEÑO DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE UNA RESINA ALQUÍDICA
ELABORADA A BASE DE ACEITES VEGETALES A NIVEL LABORATORIO EN
SIGRA S.A

JUAN PABLO MONTENEGRO TORRES
GRETEL CRISTINA PERNETH ESPITIA

Trabajo integral de grado para optar título de:
INGENIERO QUÍMICO

Director
Andrés Felipe Sánchez Akli
MSc. Ingeniero Químico

FUNDACIÓN UNIVERSIDAD DE AMÉRICA
FACULTAD DE INGENIERÍAS
PROGRAMA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BOGOTÁ D.C
2019

DIRECTIVAS DE LA UNIVERSIDAD

Presidente Institucional Y Rector Del Claustro

Dr. Mario Posada García-Peña

Vicerrector De Desarrollo Y Recursos Humanos

Dr. Luis Jaime Posada García-Peña

Vicerrectora Académica Y De Posgrados

Dra. Ana Josefa Herrera Vargas

Decano Facultad De Ingenierías

Ing. Julio Cesar Fuentes Arizmendi

Director Programa De Ingeniería Química

Ing. Leonardo De Jesús Herrera Gutiérrez

Las directivas de la Universidad de América, los jurados calificadores y el cuerpo docente no son responsables por los criterios e ideas expuestas en el presente documento. Estos corresponden únicamente a los autores

AGRADECIMIENTOS

A Dios, por llenarnos de sabiduría y entendimiento durante todo este proceso, a Sigra S.A, por brindarnos la oportunidad de realizar nuestro trabajo de grado en sus instalaciones y por brindarnos todo su apoyo tanto técnico como económico para la realización de este proyecto. A nuestro director de tesis, por su constancia e interés en que las cosas se hicieran cada día mejor y por su disposición para enseñarnos y ayudarnos en el proceso. A nuestras familias por permanecer a nuestro lado apoyándonos y alentándonos a no desfallecer, recordándonos a cada momento la importancia de hacer todo con esfuerzo y amor. A todos, gracias.

CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN	16
OBJETIVOS	17
1. RESINAS CONVENCIONALES	18
1.1 CONTAMINACIÓN GENERADA POR RESINAS CONVENCIONALES	18
1.1.1 Compuestos orgánicos volátiles	21
1.1 RESINAS ALQUÍDICAS	26
1.2.1 Clasificación de resinas alquídicas	27
1.2.2 Métodos de obtención de monoglicéridos para fabricación de resinas alquídicas	28
1.2.2.1 Glicerólisis	28
1.2.2.2 Alcoholisis	29
1.2.2.3 Vía Enzimática	29
1.3 REQUERIMIENTOS DE PROCESO	30
1.3.1 Materias Primas	31
1.3.2 Equipos.	32
1.3.3 Variables	32
2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL PARA LA OBTENCIÓN DE RESINAS ALQUÍDICAS	35
2.1 PLANTEAMIENTO DEL DISEÑO DE EXPERIMENTOS	35
2.1.1 Materias Primas	38
2.1.2 Diagramas De Flujo	42
2.1.3 Pre-Experimentación	47
2.1.4 Elección De Los Factores Y Los Niveles	48
2.1.5 Selección De Variable Respuesta	49
2.1.5.1 Viscosidad	49
2.1.5.2 Acidez	49
2.1.5.3 Solubilidad	50
2.1.6 Realización Del Experimento	50
2.1.7 Resultados Del Diseño De Experimentos	54
2.1.7.1 Viscosidad	54
2.1.7.2 Solubilidad	55
2.1.7.3 Índice De Acidez	57
2.1.8 Análisis De Resultados	58
2.1.8.1 Viscosidad	58
2.1.7.2 Solubilidad	59
2.1.8.3 Índice De Acidez	61

2.2 OBTENCIÓN DE LACA	63
2.2.1 Aplicación En Lámina De Madera Y Comparación De Lacas	65
3 MODELAMIENTO A ESCALA INDUSTRIAL	68
3.1 DETERMINACIÓN DE CINÉTICA DE REACCIÓN	69
3.1.1 Glicerólisis	69
3.1.2 Policondensación	71
3.2 ESCALAMIENTO INDUSTRIAL	75
3.2.1. Configuración del proceso	80
3.2.2 Reactores	80
3.2.3 Calentamiento	82
4 DETERMINACIÓN DE COSTOS ASOCIADOS A LA DE OBTENCIÓN DE RESINA ALQUÍDICA	84
5. CONCLUSIONES	87
6. RECOMENDACIONES	88
BIBLIOGRAFÍA	89
ANEXOS	93

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Tiempo de degradación de materiales.	20
Tabla 2. Concentraciones medias de exposición al formaldehído y contribución de diversos ambientes atmosféricos a la exposición promedio al formaldehído	23
Tabla 3. Efectos del formaldehído en humanos después de la exposición a corto plazo	24
Tabla 4. Rango de aceite utilizado en la resina según bibliografía consultada.	46
Tabla 5. Diseño de experimentos	49
Tabla 6. Cantidades iniciales de glicerina y aceites	52
Tabla 7. Resultados prueba de solubilidad	55
Tabla 8. Resultados punto de control de índice de acidez	57
Tabla 9. Resultado de análisis de viscosidad medido con la escala de viscosidad de Garner	58
Tabla 10. Resultados de análisis de viscosidad tomados con viscosímetro Brookfield	59
Tabla 11. Resultados del análisis por cromatografía de gases	70
Tabla 12. Ecuaciones para determinación de cinética de reacción	71
Tabla 13. Valores iniciales resina con 30% de aceite (70 PK – 30 BO)	72
Tabla 14. Valores iniciales resina con 30% de aceite (50 PK – 50 BO)	72
Tabla 15. Valores iniciales resina con 30% de aceite (30 PK – 70 BO)	73
Tabla 16. Valores iniciales resina con 35% de aceite (70 PK - 30 BO)	73
Tabla 17. Valores de resina con 35% de aceite (50 PK - 50 BO)	73
Tabla 18. Valores iniciales resina 35% de aceite (30 PK - 70 BO)	73
Tabla 19. Valores iniciales resina con 40% de aceite (70 PK - 30 BO)	73
Tabla 20. Valores iniciales resina con 40% de aceite (50 PK - 50 BO)	74
Tabla 21. Valores iniciales de resina con 40% de aceite (30 PK - 70 BO)	74
Tabla 22. Resumen de resultados cinéticos de la etapa de policondensación	74
Tabla 23. Corrientes de proceso	79
Tabla 24. Costo por ensayo (Resina 40% 50 PK -50 BO) 500 mL - 580 g	84
Tabla 25. Costo calculado para la obtención de resina a escala industrial con la formulación escogida	85

LISTA DE IMÁGENES

	pág.
Imagen 1. Fuentes de COV'S	22
Imagen 2. Estructura química de una resina alquídica	30
Imagen 3. Estructura química del anhídrido ftálico	38
Imagen 4. Estructura química del anhídrido maléico	39
Imagen 5. Estructura química del etilenglicol	40
Imagen 6. Estructura química del pentaeritritol	40
Imagen 7. Estructura química del Xilol	41
Imagen 8. Estructura química de la glicerina	41
Imagen 9. Cristales resultantes de la experimentación con 15% de aceite en la resina	47
Imagen 10. Balón empleado para la preparación de la resina alquídica con 15% de aceite	48
Imagen 11. Montaje del proceso	53
Imagen 12. Resinas alquídicas obtenidas	54
Imagen 13. Tubos de viscosidad Gardner	54
Imagen 14. Montaje para medición de viscosidad	55
Imagen 15. Aplicación de resina sobre lámina de vidrio	64
Imagen 16. Lámina de madera pintada con la resina obtenida en el proyecto	65
Imagen 17. Lámina de madera pintada con resina comercial de Química Cosmos S.A	66
Imagen 18. Reacción de glicerólisis	69
Imagen 19. Diseño de proceso	80
Imagen 20. Reactor de glicerólisis	81
Imagen 21. Reactor de policondensación	82

LISTA DE GRÁFICAS

	pág.
Gráfica 1. Solubilidad en resinas con 30% de aceite	59
Gráfica 2. Solubilidad en resinas con 35% de aceites	60
Gráfica 3. Solubilidad de resinas con el 40% de aceite	60
Gráfica 4. Acidez en resinas con 30% de aceite	61
Gráfica 5. Acidez en resinas con 35% de aceite	62
Gráfica 6. Acidez en resinas con 40% de aceite	62

LISTA DE DIAGRAMAS

	pág.
Diagrama 1. Diagrama de flujo etapa de glicerólisis	43
Diagrama 2. Diagrama de flujo etapa de policondensación	44

LISTA DE CUADROS

	pág.
Cuadro 1. Cuadro comparativo métodos de obtención de monoglicéridos	33
Cuadro 2. Comparación de métodos de obtención de monoglicéridos a partir de glicerólisis	36

LISTA DE ANEXOS

	pág.
Anexo A: Cálculos etapa de glicerólisis	94
Anexo B: Cálculos de constantes cinéticas de etapa de policondensación	96
Anexo C: Perfil de ácidos grasos de aceite de palmiste	99
Anexo D: Perfil de ácidos grasos de aceite de soya	100
Anexo E: Artículo: síntesis de resinas alquídicas a partir de aceites de higuera, de palma y de fritura, mezclados con aceite de soja	101
Anexo F: Norma ASTM D – 1639	102
Anexo G: Norma ASTM D – 1725	103

RESUMEN

El proyecto presentado a continuación consiste en el diseño del proceso de obtención de una resina alquídica a base de aceites vegetales a nivel laboratorio en la empresa Sigra S.A. Este proyecto se lleva a cabo realizando una revisión bibliográfica sobre los métodos de obtención de resina alquídica, lo anterior se realiza con el fin de identificar las variables con más influencia sobre el proceso y al mismo tiempo plantear un diseño de experimentos que permita obtener una resina alquídica de buena calidad según la normatividad.

La investigación bibliográfica se enfoca principalmente en las diferentes rutas reactivas por las que se puede llevar a cabo la obtención de una resina alquídica, enlistando así variables como tiempo de residencia, temperatura, agitación, materias primas, aceites vegetales y porcentaje de aceite en la resina. Para formular una metodología experimental que posibilite obtener el producto final deseado, se desarrolla una comprobación experimental de la bibliografía identificando si las variables enlistadas influyen de manera significativa o no en el producto final, de esta manera se genera información que permite estructurar la metodología adecuada y desarrollar el planteamiento del diseño de experimentos con las variables más destacadas en la comprobación experimental. el objetivo principal del diseño de experimentos es realizar un análisis del producto final en función de los parámetros de calidad (ASTM D1725 y ASTM D1639) y así establecer las condiciones específicas para plantear un escalamiento industrial y posterior a ello, estimar los costos del producto final.

INTRODUCCIÓN

El sector de las pinturas y recubrimientos en Latinoamérica ha tenido un consumo de US\$9,200 millones con una población de 604 millones de personas en el 2016, además de ello, el investigador de mercado IHS, declaró que el mercado de recubrimientos en América Latina tendrá una tasa de crecimiento anual del ocho por ciento hasta el 2018¹, debido al consumo que se ha generado en las pinturas. Las consecuencias a nivel ambiental se han manifestado debido a las emisiones de COV's y los extensos tiempos de degradación, con base en esta problemática, el desarrollo de resinas alquídicas presenta una solución debido a la implementación de aceites de origen vegetal en su formulación permiten desarrollar un producto que disminuya el impacto ambiental de los recubrimientos. Debido a ello, la empresa Sigra S.A y su departamento de investigación e innovación, brindan aceites vegetales y materias primas necesarias para el desarrollo del proyecto.

Sigra S.A al ser una empresa dedicada a desarrollar, producir y comercializar aceites vegetales y productos derivados de los mismos, mantiene un riguroso control de calidad en sus aceites, esto permite que el desarrollo de este proyecto sea con aceites refinados, blanqueados y desodorizados (RBD) de alta calidad garantizando un alto contenido de triglicéridos (aproximadamente del 100%) y sin ácidos grasos libres, como consecuencia, los productos obtenidos en este proyecto son de alta pureza ya que además de utilizar aceites de excelente calidad, las materias primas empleadas en este proyecto fueron de grado analítico.

Por lo anterior, el desarrollo de este proyecto presenta una oportunidad de investigación e innovación en el sector de las pinturas y los recubrimientos ya que al diseñar un proceso de obtención de resinas alquídicas a base de aceite de palmiste y soya es posible ampliar la línea de negocio de Sigra S.A y, además, generar alternativas amigables con el medio ambiente teniendo en cuenta que una resina a base de productos generados por la industria oleoquímica genera un menor impacto en comparación de una obtenida a partir de productos de la industria petroquímica

¹AUTOR CORPORATIVO. Cifras del sector pinturas. INPRA LATINA Todo en pinturas y recubrimientos [En línea]. 12 de julio de 2016. Disponible en internet: <https://www.inpralatina.com/201607126448/noticias/empresas/cifras-del-sector-de-pinturas.html>

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Diseñar el proceso de obtención de una resina alquídica elaborada a base de aceites vegetales a nivel laboratorio.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Identificar el mejor método de obtención de resinas alquídicas considerando materias primas y condiciones de operación requeridas.
2. Ejecutar el método experimental seleccionado para la obtención de la resina a escala laboratorio.
3. Plantear especificaciones técnicas del proceso a escala industrial.
4. Establecer los costos asociados a la obtención de la resina alquídica.

1. RESINAS CONVENCIONALES

Sigra S.A es una de las empresas líderes del sector de aceites y grasas. Por su constante orientación a la investigación, desarrollo e innovación, Sigra se caracteriza por explorar nuevas oportunidades de negocio en otros sectores industriales, para lo cual cuenta con un departamento de Investigación, Desarrollo e Innovación robusto y orientado a la creación de nuevas soluciones para diferentes industrias, basadas en su principal materia prima, el aceite vegetal.

Se identificó la oportunidad de desarrollar una solución para la industria de pinturas y recubrimientos a base de aceites vegetales, por lo que se decide realizar el diseño de una resina alquídica a base de aceites vegetales, buscando crear un producto con un alto porcentaje en materiales de origen vegetal y de bajo impacto ambiental. Para satisfacer dichas condiciones, se realizará una evaluación de cuál es el mejor proceso de obtención de la resina alquídica, cuáles son las variables más destacadas del proceso y las materias primas más adecuadas para producir la resina alquídica.

En los años 90 en Colombia para abastecer el consumo interno de resinas plásticas, la Industria Cervequera Nacional y Petroquímica Colombiana S.A se unieron para crear Propilco "Empresa De Propileno Del Caribe S.A"², hoy conocida como Esenttia. La función de la empresa era generar 120.000 toneladas anuales de propileno, para abastecer las 40.000 toneladas anuales que consumía el país y hacer exportaciones a norte, centro y Sudamérica, de esta manera se abastece con resinas sintéticas a muchos sectores de la industria como el de pinturas, recubrimientos y lacas³.

1.1 CONTAMINACIÓN GENERADA POR RESINAS CONVENCIONALES

Las resinas sintéticas presentan un tiempo de vida útil prolongado, pero al acabar dicho tiempo, los residuos que se generan de productos de polipropileno tienen un impacto ambiental muy alto y a la vez tiempos de descomposición de más de 10 años.

El impacto ambiental generado por los recubrimientos recae en el uso de solventes derivados de la industria petroquímica, ya que por un lado generan contaminación ambiental y aumentan el periodo de degradación de la resina y por el otro desprenden compuestos orgánicos volátiles que, a pesar de promover la

² EL TIEMPO. Ecopetrol compró a la petroquímica Propilco para agregarle valor a sus principales líneas de negocio. Periódico EL TIEMPO [En línea]. 23 de enero de 2008. Disponible en internet: <https://www.eltiempo.com/archivo/documento/CMS-3930566>

³ EL TIEMPO. Ecopetrol compró a la petroquímica Propilco para agregarle valor a sus principales líneas de negocio. Periódico EL TIEMPO [En línea]. 23 de enero de 2008. Disponible en internet: <https://www.eltiempo.com/archivo/documento/CMS-3930566>

formación de la capa de ozono, pueden llegar a tener efectos adversos en la salud.

La contaminación medioambiental generada por las resinas sintéticas se da desde el momento en el que empieza su proceso productivo, contaminando aire, agua y suelo, al mismo tiempo genera un impacto directo sobre los ecosistemas. La contaminación del aire viene dada por los gases que se eliminan de las industrias de resinas sintéticas y plásticos, son productos de la combustión en las unidades de generación de energía. Además, las emanaciones en la producción de resinas de celulosa (rayón), contienen disulfuro de carbono (CS₂), en las diversas partes del proceso. En general, se producen hidrocarburos volátiles, provenientes de los solventes utilizados en la producción de los diferentes tipos de resinas y plásticos⁴.

La contaminación de fuentes hídricas se debe a los efluentes generados en el proceso de fabricación de las resinas, por ejemplo, en la producción de resinas vinílicas, el efluente de la centrifugación contiene la mayoría de los contaminantes producidos por estas plantas: agentes en suspensión, agentes tensoactivos, catalizadores, pequeñas cantidades de monómero que no ha reaccionado y cantidades apreciables de partículas muy finas del polímero producido, con la consiguiente carga de demanda bioquímica de oxígeno (DBO) y sólidos en suspensión⁵.

Los efluentes de importancia en la producción de resinas de urea y melanina son: agua introducida con las materias primas, agua formada en la reacción de condensación, soluciones de sosa utilizadas en la limpieza de los reactores y purgas de las torres refrigeración⁶. La temperatura del agua residual es de unos 29 a 32°C, y se caracteriza por la presencia de sólidos volátiles y solventes. De la fabricación de resinas fenólicas se derivan residuos de importancia, como son; agua introducida con la materia prima, agua formada en la reacción de condensación, soluciones de soda cáustica utilizada en la limpieza de los reactores y purgas del sistema de refrigeración. Las aguas descargadas tienen una temperatura de 29 a 32°C; se caracterizan por fenoles, DBO, sólidos totales, sólidos volátiles, sólidos suspendidos.

Una problemática que presentan los materiales hechos a base de resinas plásticas de origen petroquímico son sus tiempos de degradación prolongados, esta

⁴ INSTITUTO NACIONAL DE ESTADÍSTICA Y CENSOS. La Producción de Resinas y Plásticos. Biblioteca Virtual de Desarrollo Sostenible y Salud Ambiental [En línea] 1988. Disponible en internet: <http://www.bvsde.paho.org/bvsair/e/repindex/rep59/pia/pia.html>

⁵ INSTITUTO NACIONAL DE ESTADÍSTICA Y CENSOS. La Producción de Resinas y Plásticos. Biblioteca Virtual de Desarrollo Sostenible y Salud Ambiental [En línea] 1988. Disponible en internet: <http://www.bvsde.paho.org/bvsair/e/repindex/rep59/pia/pia.html>

⁶ INSTITUTO NACIONAL DE ESTADÍSTICA Y CENSOS. La Producción de Resinas y Plásticos. Biblioteca Virtual de Desarrollo Sostenible y Salud Ambiental [En línea] 1988. Disponible en internet: <http://www.bvsde.paho.org/bvsair/e/repindex/rep59/pia/pia.html>

característica se atribuye a que poseen una estructura química muy compleja. Una bolsa plástica convencional puede tardar hasta 150 años en degradarse, esto representa un problema ambiental bastante considerable por la contaminación que generan en la superficie terrestre y en los cuerpos de agua, esto ataca directamente al ecosistema afectando muchas especies acuíferas y terrestres.

Tabla 1. Tiempo de degradación de materiales.

Material	Tiempo de descomposición
Bolsas de plástico	100 a 150 años
Tapones de plástico hechos con polipropileno	Más de 100 años
Botellas de plástico	400 a 1000 años
Botellas de vidrio	No determinado
Medias de lana	1 a 5 años
Pañuelos de algodón, y otros productos de algodón	1 a 5 meses
Telas de Nailon	30 a 40 años
Restos de comida	1 a 3 días
Cáscara de naranja	6 meses
Cáscara de plátano o de banano	2 a 10 días
Cuerdas	3 a 14 meses
Envases de leche	5 años
Estaca de madera	2 a 3 años
Filtros de cigarrillo	12 a 15 años
Envases de aerosol	1 a 2 años
Hierro (Depende del tipo de hierro)	De 1 año a varios millones de años
Chapas (hechas de aleación metálica)	30 años
Papel	2 a 5 meses
Los boletos y billetes	3 a 4 meses
Papel higiénico	2 semanas
Periódicos	2 a 4 semanas
Platos de cartón	1 mes
Vasos de aislante térmico de poliestireno	1 a 100 años
Vasos descartables de polipropileno	1000 años
Zapatos de cuero	25 a 40 años
Latas de aluminio	200 a 500 años
Pañales desechables	5 a 100 años
Pilas	El mercurio es altamente cancerígeno, no se degrada

Fuente: CUERPO DE BOMBEROS AZOGUES. Tabla de degradación. [En línea] Disponible en Internet: <http://www.bomberosazogues.org/macizodelcajas/tabladegradacion.html>

En la Tabla 1, se evidencian los tiempos de degradación de algunos materiales, comprobando así tiempos de degradación más prolongados para el plástico, por ello, es importante reducir los periodos de degradación de materiales plásticos utilizando materias de origen natural y renovables. Una opción bastante viable es el uso de los biopolímeros, como por ejemplo el ácido poliláctico (PLA), el cual presenta en su estructura química ácido láctico, que es considerado como el primer polímero biodegradable obtenido de fuentes renovables. Por ejemplo, los aerosoles hechos con aceites tardan 30 años en degradarse por efectos naturales, mientras que los materiales hechos de polímeros convencionales tardan más de 100 años en degradarse naturalmente. Esta diferencia radica en que al utilizar un producto en el que se emplean aceites vegetales y no productos derivados de la industria petroquímica, permite que algunos microorganismos utilicen componentes del aceite como fuente de energía y al mismo tiempo hacen que la estructura química pierda resistencia y pueda llegar a reducirse su tiempo de vida en la tierra y así mismo disminuir el impacto ambiental.

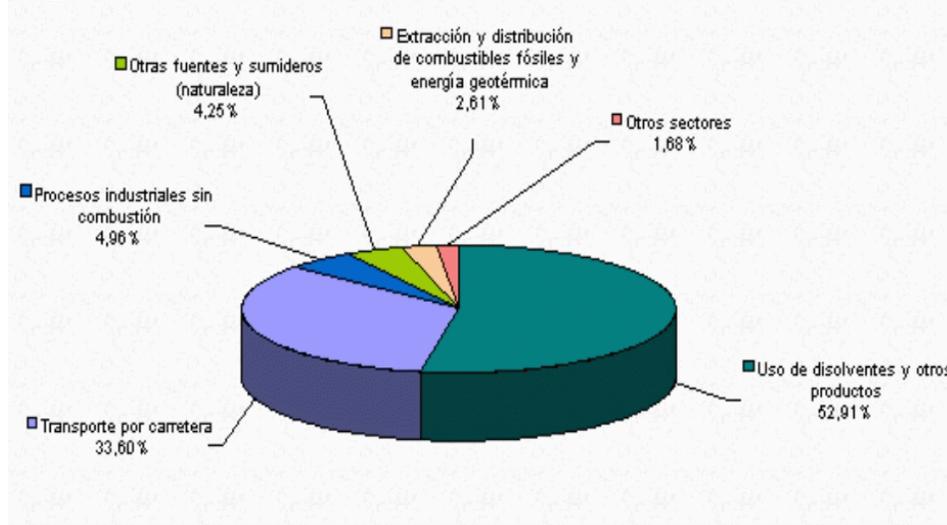
1.1.1 Compuestos orgánicos volátiles. Los compuestos orgánicos volátiles son sustancias químicas cuya base es el carbono y se evaporan a temperatura ambiente y presión atmosférica generando vapores. Son compuestos precursores del ozono y de material particulado fino, algunos de ellos son conocidos como agentes carcinógenos, como por ejemplo el benceno, el cual puede causar leucemia⁷.

La exposición a estos contaminantes puede realizarse por inhalación, ingestión o contacto con la piel y la mayor parte de los estudios se refieren a contaminación en espacios interiores debido a la mayor abundancia de estos contaminantes⁸. Las principales fuentes de COV's se muestran en la Imagen 1

⁷ COSTAS, G. Compuestos orgánicos volátiles (COVs o VOCs). Cienciaybiologia.com. 2014 [En línea]. Disponible en Internet: <https://cienciaybiologia.com/compuestos-organicos-volatiles-covs-o-vocs/>

⁸ ALCÁNTARA LEÓN, Andrés R. y SÁNCHEZ MONTERO, José María. Compuestos orgánicos volátiles en el medio ambiente. Monografías de la Real Academia Nacional de Farmacia. 2007.

Imagen 1. Fuentes de COV'S



Tomado de: AUTOR CORPORATIVO. *Compuestos orgánicos volátiles. Tropósfera. Portal temático de contaminación atmosférica [En línea]. Disponible en: <http://www.troposfera.org/conceptos/contaminantes-quimicos-de-la-atmosfera/compuestos-organicos-volatiles/compuestos-organicos-volatiles-2/>*

Existen dos grupos principales de compuestos orgánicos:

Major Air Pollutants (MAP) o principales agentes contaminantes:

Comprenden dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno, monóxido de carbono, partículas y los contaminantes secundarios de ozono.

Hazardous Air pollutants o Agentes contaminantes peligrosos (HAP):

entre los que se encuentran agentes químicos, físicos y biológicos de diferentes tipos. Los HAP están generalmente presentes en la atmósfera en mucha menor concentración que los MAP, aunque son más difíciles de controlar debido a que en muchas ocasiones no son identificados⁹. Entre los HAP los más importantes son los COV's emitidos principalmente a través de la combustión parcial de carburantes y a través de la evaporación de disolventes orgánicos y los PAH:

- Compuestos orgánicos volátiles (COV's) emitidos principalmente a través de la combustión parcial de carburantes y a través de la evaporación de disolventes orgánicos: de ellos destacan el benceno y el 1,3-butadieno por ser potencialmente cancerígenos. Ambos son emitidos principalmente a través de la combustión de petróleo y sus derivados.

⁹ WIEDERKEHR, P., YOON, S.-J. Air quality indicators. In: Fenger, J., Hertel, O., Palmgren, F. (Eds.), Urban Air Pollution, European Aspects. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, pp. 403-418. 1998

- Hidrocarburos poliaromáticos (PAH): son compuestos emitidos en cantidades pequeñas a la atmósfera, pero son potencialmente cancerígenos¹⁰. Suelen formarse a consecuencia de combustiones incompletas, especialmente de combustibles fósiles, lo que hace que una de sus principales fuentes sean las emisiones de escape de los vehículos. Suelen quedar adheridos a las partículas en suspensión¹¹.

Los efectos de los compuestos orgánicos volátiles para la salud pueden variar mucho según el compuesto y comprenden desde un alto grado de toxicidad hasta ausencia de efectos conocidos. Esos efectos dependen de la naturaleza de cada compuesto y del grado y del período de exposición al mismo.

La exposición a largo plazo a los compuestos orgánicos volátiles puede causar lesiones del hígado, los riñones y el sistema nervioso central.

La exposición a corto plazo puede causar irritación de los ojos y las vías respiratorias, dolor de cabeza, mareo, trastornos visuales, fatiga, pérdida de coordinación, reacciones alérgicas de la piel, náusea y trastornos de la memoria.¹² Algunos COV's son muy tóxicos, como el benceno, el óxido de estireno, el percloroetileno o el tricloroetileno, que son cancerígenos, o el formaldehído y el estireno, que además son disruptores endocrinos. En la Tabla 2 y Tabla 3 se presentan los límites de exposición de algunos COV's y los efectos adversos que de superarse pueden generar.

Tabla 2. Concentraciones medias de exposición al formaldehído y contribución de diversos ambientes atmosféricos a la exposición promedio al formaldehído.

Fuente	Concentración (mg/m ³)	Exposición (mg/día)
Aire ambiental (10% de tiempo; 2 m ³ /día)	0.001 - 0.002	0.002 - 0.04
Aire interior		
Casa (65% de tiempo; 10 m ³ /día)		
- Convencional	0.03 - 0.06	0.3 - 0.6
- Casa móvil	0.1	1.0
- Humo de tabaco ambiental	0.05 - 0.35	0.5 - 3.5
Lugar de trabajo (25% de tiempo; 8 m ³ /día)		
- Sin exposición ocupacional*	0.03 - 0.06	0.2 - 0.5

¹⁰ ENYA, T.; SUZUKI, H.; WATANABE, T.; HIRAYAMA, T., HISAMATSU, Y. 3-Nitrobenzanthone, a powerful bacterial mutagen and suspected human carcinogen found in diesel exhaust and airborne particles. *Environmental Science and Technology* 31, 2772-2776. 1997

¹¹ SÁNCHEZ MONTERO, José María. *Compuestos orgánicos volátiles en el medio ambiente*. Monografías de la Real Academia Nacional de Farmacia, 2007.

¹² AUTOR CORPORATIVO. *ISTAS: Compuestos orgánicos volátiles*. [En línea] Disponible en Internet: <https://risctox.istas.net/index.asp?idpagina=621>

Tabla 2. (Continuación)

- Con exposición ocupacional	1.0	8.0
- Humo de tabaco ambiental	0.05 - 0.35	0.4 - 2.8**
Fumadores (20 cigarrillos/día)	60 – 130	0.9 - 2.0

* Asumiendo la concentración normal de formaldehído en edificios convencionales.

** Cantidad total de formaldehído en humo de 20 cigarrillos

Troposfera. Portal temático de contaminación atmosférica [En línea]. Disponible en: <http://www.troposfera.org/conceptos/contaminantes-quimicos-de-la-atmosfera/compuestos-organicos-volatiles/compuestos-organicos-volatiles-2/>

Tabla 3. Efectos del formaldehído en humanos después de la exposición a corto plazo

Rango de concentración promedio (mg/m ³)	Rango de tiempo o promedio	Efectos en la salud de la población general
0.03	Exposición frecuente	Umbral de detección de olores (Percentil 10) **
0.18	Exposición frecuente	Umbral de detección de olores (Percentil 50) **
0.6	Exposición frecuente	Umbral de detección de olores (Percentil 90) **
0.1 - 3.1	Exposición única y repetida	Umbral de irritación de garganta y nariz.
0.6 - 1.2	Exposición única y repetida	Umbral de irritación ocular
0.5 - 2.0	3 - 5 horas	Disminución de la tasa de flujo nasal
2.4	40 minutos en 2 días consecutivos con 10 minutos de ejercicio moderado en el segundo día	Post exposición (hasta 24 horas) cefalea
2.5 - 3.7	-*	Sensación de mordedura en los ojos y la nariz
3.7	Exposición única y repetida	Disminución de la función pulmonar solo durante el ejercicio intenso.

Tabla 3. (Continuación)

5 - 6.2	30 minutos	Tolerable durante 30 minutos con lagrimeo
37 – 60	-*	Edema pulmonar, neumonía, peligro para la vida.
60 – 125	-*	Muerte

* *Rango de tiempo o promedio no especificado*

** *Frecuencia de efecto en la población*

Fuente: Troposfera. Portal temático de contaminación atmosférica [En línea]. Disponible en: <http://www.troposfera.org/conceptos/contaminantes-quimicos-de-la-atmosfera/compuestos-organicos-volaticos/compuestos-organicos-volaticos-2/>

Además de los efectos adversos que pueden generar en la salud humana, de acuerdo con el impacto ambiental que los COV's generan se pueden clasificar en:

- Compuestos de clase A (pueden causar daños significativos al medio ambiente): Acetaldehído, anilina, bencil cloruro, carbono tetracloruro, CFC's, acrilato de etilo, halones, anhídrido maleico, 1,1,1-tricloroetano, tricloroetileno, triclorotolueno
- Compuestos de clase B (con menor impacto en el medio ambiente): Acetona y etanol

Según la Agencia norteamericana de Protección del Medio Ambiente (EPA), la presencia de estos elementos es entre dos y cinco veces superior en el interior de los edificios que al aire libre. Productos como disolventes, pinturas, limpiadores, líquidos para la industria de lavado en seco, insecticidas, ambientadores, pegamentos, barnices, soluciones fotográficas, tintas de fotocopiadoras o impresoras, y en general, cualquiera de origen petroquímico, pueden originar estos compuestos en hogares y lugares de trabajo¹³.

Aunque en Colombia no exista una legislación específica para los COVS, se siguen priorizando las resinas sintéticas¹⁴. ACOPLASTICOS realiza una proyección en 3 años del crecimiento del consumo de resinas sintéticas, el aumento en la demanda en la producción de resinas crece de una manera regular

¹³ FERNÁNDEZ MUERZA, Álex. Efectos nocivos de los compuestos orgánicos volátiles. Consumer.es [En línea]. 16 de enero de 2008. Disponible en Internet en: http://www.consumer.es/web/es/medio_ambiente/urbano/2006/11/13/157193.php

¹⁴ AUTOR CORPORATIVO. Colombia necesita una legislación específica para los compuestos orgánicos volátiles de los talleres de pintura. Auto Crash Edición 41 [online]. 14 de marzo 2017. Disponible en Internet: <https://www.revistaautocrash.com/colombia-necesita-una-legislacion-especifica-los-compuestos-organicos-volaticos-los-talleres-pintura/>

anualmente, por lo que se ha generado una gran variedad de oportunidades en el desarrollo de nuevas resinas para poder satisfacer dicha demanda, eso ratifica que la oportunidad de utilizar aceites vegetales para obtener resinas alquídicas posee gran viabilidad en el mercado.

Debido a que se busca utilizar aceites vegetales como principal fuente de materia prima, así mismo se puede enfocar el proceso investigativo de la resina alquídica, encontrando qué métodos de obtención implementan el uso de aceites vegetales.

1.1 RESINAS ALQUÍDICAS

La resina alquídica es un compuesto de poliésteres conformado por un ácido polibásico y un alcohol polihídrico modificado con ácidos grasos monobásicos o triglicéridos, dichos ácidos grasos pueden ser obtenidos de manera natural como aceites vegetales o de manera sintética como productos petroquímicos. Se usan en casi todos los tipos de recubrimientos de superficies, pinturas, esmaltes, lacas y barnices. Las principales materias primas para su producción son aceites refinados y/o ácidos grasos altamente insaturados como el aceite de soja y el aceite de linaza, la mayoría importados para la producción de resinas alquídicas en Colombia¹⁵.

Considerando lo anterior, los aceites vegetales más utilizados para obtener resinas alquídicas son el aceite de soja, aceite de lino, aceite de coco y aceite de ricino. Estos se componen de ácidos grasos que contienen tanto enlaces etilénicos dobles (insaturados) como totalmente saturados. La proporción de ácidos grasos saturados e insaturados de un aceite determina en gran parte las propiedades de la resina resultante. Así, al formular la resina alquídica, se puede diseñar una laca o un recubrimiento según la aplicación requerida.

La principal ventaja de las resinas alquídicas está dada por su estructura viscosa y compacta, esto es un factor importante debido a que ayuda a que los recubrimientos se adhieran de mejor manera en las superficies, por ello, hace que sea un compuesto muy maleable y bastante resistente a las condiciones climáticas y sustancias que puedan ser corrosivas en contacto con los metales, evitando una disminución en su tiempo de vida útil. Así mismo, las propiedades químicas y físicas se mantienen tanto para los metales como para la resina y sus compuestos de poliéster. Debido a esta característica, las resinas alquídicas son usadas en su gran mayoría para recubrimientos industriales, almacenamiento de agua, construcción de parachoques de automóviles y moldes.

¹⁵ CARDEÑO, Fernando; RIOS, Luis A; CARDONA, Jhon F. y OCAMPO, David. Síntesis de Resinas Alquídicas a partir de Aceites de Higuera, de Palma y de Fritura, Mezclados con Aceite de Soja. Información tecnológica [En línea]. 2013, vol.24, n.4, pp.33-42. Disponible en internet: <https://scielo.conicyt.cl/scielo.php?script=sci_arttext&pid=07642013000400004&lng=es&nrm=iso>. ISSN 0718-0764. <http://dx.doi.org/10.4067/S0718-07642013000400004>.

1.2.1 Clasificación de resinas alquídicas. Las resinas alquídicas se pueden clasificar según su composición, según como se presente el ácido graso y según su modificación.

Según su composición:

Las resinas alquídicas pueden partir de un alquid puro o modificado, esto refiere a los materiales que fueron empleados para desarrollar la resina.

- Las resinas de alquid puros: Son aquellas que utilizan un anhídrido como diácido, glicerina o pentaeritritol como polioles y ácidos grasos saturados o insaturados como modificantes primarios.
- Las resinas Alquid modificadas: Utilizan componentes diferentes, ya sean polioles y poliácidos especiales, al mismo tiempo que utilicen como modificador primario compuestos acrílicos, epoxídicos y fenólicos.

Según la cantidad de aceite en la resina:

- Resinas largas en aceite: En este grupo se clasifican las resinas que son fabricadas con un porcentaje de aceite superior al 60%, estas resinas se emplean en pintura decorativa y normalmente son fabricadas a base de aceite de soja. Cuando son fabricadas a base de otros aceites como el de linaza, estas resinas son utilizadas como protección para la corrosión. Secan al aire en 5 – 8 horas. Presentan baja viscosidad y alto brillo, buena humectación de pigmentos. Se pueden formular como 100% sólidos y emulsionarse en agua.
- Resinas medias en aceite: Si el porcentaje de aceite de aceite en la resina se encuentra entre el 40 y el 60% son denominadas resinas medias, están fabricadas con aceites secantes o mezclas de aceites y se utilizan frecuentemente en maquinaria y pintura a nivel industrial. Sus características son: secado al aire en aproximadamente 3 horas, viscosidad alta, se puede forzar el secado con temperatura (50-80°C), buen brillo. Mezcladas con largas en aceite mejoran la adhesión al metal de las largas en aceite.
- Resinas cortas en aceite: Su porcentaje de aceite es inferior al 40%, son ampliamente utilizadas en acabados industriales en combinación con resinas amínicas, además en anticorrosivos, pinturas para carros y pinturas de señalización, entre otras. Tienen alta viscosidad y debido a esto pueden utilizarse como fondo o como acabado¹⁶.

¹⁶ GABALDÓN, Juan Antonio. Resinas Alquídicas. Academia.edu [En línea]. Disponible en Internet: https://www.academia.edu/27871001/RESINAS_ALQU%C3%8DDICAS

Según cómo se presente el ácido graso:

La clasificación según la forma en que se presenta el ácido graso va directamente relacionada con las rutas reactivas en las que se puede obtener la resina alquídica. De manera general, se presentan tres rutas de obtención del monoglicérido de ácido graso el cual se utilizará como base para la obtención de la resina alquídica, tales como la glicerólisis, la alcoholisis o transesterificación y la obtención del monoglicérido por vía enzimática.

1.2.2 Métodos de obtención de monoglicéridos para fabricación de resinas alquídicas. Como se mencionó anteriormente, estos métodos de obtención de resina alquídica se refieren netamente a la obtención del monoglicérido para posteriormente realizar la policondensación del poliéster; aunque con las tres reacciones se cumple el mismo objetivo, la diferencia de estas reacciones es la cantidad de monoglicérido que se puede producir.

1.2.2.1 Glicerólisis. La glicerólisis es un proceso reactivo bastante viable y adecuado para obtener los monoglicéridos y diglicéridos, de hecho, es el proceso más empleado para la síntesis de monoglicéridos, esto se da por las materias primas que se requieren para el proceso de obtención de la resina alquídica. El mecanismo de reacción consiste en tomar un aceite vegetal saturado, insaturado o mezclado y hacerlo reaccionar con glicerina, los productos que genera esta reacción son los monoglicéridos y los diglicéridos, compuestos que son de gran utilidad para la policondensación debido a que son la base de la cadena polimérica que conforma la resina alquídica.

La glicerólisis es una reacción de transesterificación reversible que se lleva a cabo a temperaturas entre los 220°C y los 260°C, en presencia de catalizadores básicos como el hidróxido de sodio y el hidróxido de potasio. Entre los aceites más utilizados para las reacciones de glicerólisis y con mayor aplicación industrial se encuentran los de soya, linaza, coco y palmiste¹⁷. Normalmente la reacción se lleva a cabo con un exceso de glicerina con el objetivo de aumentar la conversión.

¹⁷ JAIMES, Diana I., ROMERO, Carlos A., NARVÁEZ, Paulo C. "Principales tecnologías para la elaboración de oleoquímicos a partir de los aceites de palma y de palmiste. Segunda Parte: tecnología para la producción de oleoquímicos derivados." Revista Palmas 25.1 (2004): 47-66.

1.2.2.2 Alcoholisis. La alcoholisis o transesterificación es un proceso para la fabricación de ésteres, la importancia de esta ruta radica en la obtención de diferentes tipos de ésteres. La reacción implica la transformación progresiva del triglicérido y pasa por la formación del mono y diglicérido (glicéridos parciales). Los catalizadores comúnmente utilizados en la industria son de tipo homogéneo. En esta técnica, el alcohol es “pre reaccionado” con un alcohol polihídrico (poliol) para dar origen a un producto apto para tomar parte en la reacción de policondensación¹⁸. La desventaja de esta ruta de obtención es que se da un producto que no es de interés para el proceso, haciendo que la cantidad de diglicérido no sea tan alta y que este sea un subproducto, no un producto clave.

La alcoholisis es una reacción de esterificación reversible, por lo cual, es necesario garantizar que el equilibrio se desplace hacia los productos, esto puede lograrse alimentando uno de los reactivos en exceso con respecto a la cantidad estequiométrica. En esta reacción participan ácidos grasos que reaccionan con alcoholes para producir ésteres y agua¹⁹.

1.2.2.3 Vía Enzimática. Los procesos enzimáticos resultan ser muy efectivos, pero al mismo tiempo muy complejos, se requiere de una mayor cantidad de variables y un estricto control de ellas (temperatura, presión, movimientos de cizalla, concentración de los compuestos, del biocatalizador, entre otros). En el artículo “Olive oil glycerolysis with the immobilized lipase *Candida antarctica* in a solvent free system”, desarrollan un proceso reactivo en el cual los triglicéridos del aceite de oliva reaccionan por medio de una lipasa inmovilizada, la cual, según las condiciones de operación pueden ocurrir dos reacciones en serie o dos reacciones en paralelo. Una desventaja muy grande de este proceso es el tiempo que tiene un consumo el cual puede llegar a ser hasta de 3 horas aproximadamente por cada prueba que se desee realizar.

El microorganismo utilizado en esta ruta de reacción *Candida Antarctica* es una levadura del género cándida, utilizada ampliamente en la industria por su capacidad de catalizar la producción de dos tipos de enzimas, lipasas A (CAL-A) y lipasas B (CAL-B). La hidrólisis de los triglicéridos y su manejo químico para mejorar la proporción de ciertos ácidos grasos representan una aplicación importante dentro del campo de las lipasas²⁰.

El proceso de obtención del monoglicérido por vía enzimática es bastante complejo por su desarrollo. A pesar de que los procesos por vía enzimática son

¹⁸ URRESTA, Julián D.; RAMÍREZ, Alfonso;y MARTINEZ, Carolina. "Alcoholisis del aceite de palma para la obtención de ésteres." Revista Palmas 25.especial, (2004): 365-369.

¹⁹ JAIMES, Diana I.; ROMERO, Carlos A.;y NARVÁEZ, Paulo C. "Principales tecnologías para la elaboración de oleoquímicos a partir de los aceites de palma y de palmiste. Segunda Parte: tecnología para la producción de oleoquímicos derivados." Revista Palmas 25.1 (2004): 47-66.

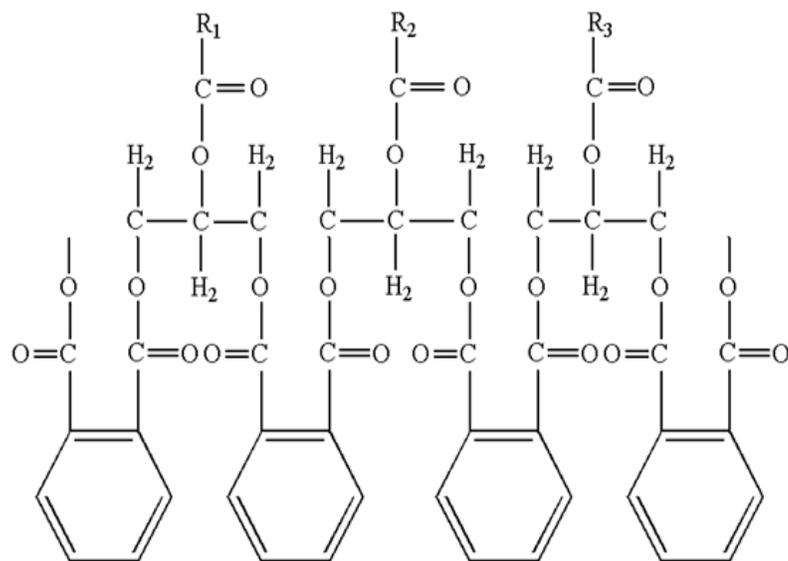
²⁰SINGH, A. K., and M. Mukhopadhyay. "Olive oil glycerolysis with an immobilized lipase *Candida antarctica* in a solvent free system." *grasas y aceites* 63.2 2012, 202-208.

bastante efectivos, el costo de las enzimas y adecuación de biocatalizadores resulta muy costoso para realizar un escalamiento industrial.

La importancia de obtener los monoglicéridos y diglicéridos de las reacciones mencionadas anteriormente es debido a que en base a ellos se da la formación del poliéster que conforma la resina alquídica; dicho poliéster se da por medio de una policondensación, esta es la etapa final en la que la resina es obtenida. La policondensación consiste en un polímero final originado mediante sucesivas uniones entre monómeros, los cuales, emiten moléculas condensadas durante el proceso de unión. En este caso, los componentes que conforman la policondensación son un ácido polibásico, un alcohol polihídrico y uno o varios polioles.

El uso de estos compuestos responde a la estructura química que requiere la resina alquídica, ver Imagen 2, esa estructura le proporciona las propiedades necesarias para cumplir con su función adhesiva para que pueda ser utilizada en lacas o recubrimientos.

Imagen 2. Estructura química de una resina alquídica



Fuente: AUTOR CORPORATIVO. Fabricar pinturas. Julio 25, 2012. [En línea] Disponible en internet: <http://fabricarpinturas.com/blog/resinas-alquidicas-o-alquids.php>

1.3 REQUERIMIENTOS DE PROCESO

Basados en los componentes que conforman la resina alquídica, se emplearían anhídrido ftálico, anhídrido maleico, etilenglicol, pentaeritritol y glicerina, cada uno

de ellos satisfaciendo los componentes necesarios para formar la estructura química de la resina alquídica, entendiendo que los materiales mencionados anteriormente son las materias primas más idóneas para la policondensación, se hará una breve descripción de cada una de ellas a continuación.

1.3.1 Materias Primas. Las resinas alquídicas se derivan de la reacción entre un polioliol y un poliácido, que involucra la combinación de los grupos carboxilo de los poliácidos y de los hidroxilos de los polioles²¹, un alquid se forma a partir de la reacción de un diácido y glicerina y/o pentaeritritol, además de ácidos grasos secantes, semisecantes o no secantes. La glicerina proporciona a la resina mayor flexibilidad. El pentaeritritol da mayor viscosidad, secado más rápido, mayor dureza y brillo inicial mayor.

Los compuestos diácidos pueden encontrarse en una gran variedad de precios. Además de la disponibilidad y la facilidad de obtención, estos compuestos pueden hacer enlaces hidrolizables, así como también resinas con mejor secado, mayor peso molecular y mayor viscosidad. Algunos compuestos diácidos propician la polimerización por condensación y por adición según los enlaces presentes.

Los glicéridos son materias primas muy importantes porque afectan directamente las propiedades más características en forma directa, afectan el secado y la flexibilidad, la retención del brillo y el color, la solubilidad, el costo, entre otras²².

La función de los aceites vegetales naturales en la tecnología alquídica tiene tres facetas. En las décadas de los 40 y 50 se desarrollaron resinas o polímeros cuyo rendimiento era superior, tanto en términos de la rapidez de secado como de la resistencia al medio ambiente, proporcionan un mecanismo por el cual la película se seca. Así mismo, cambian la solubilidad de los poliésteres, normalmente solubles en costosos solventes de ésteres y acetona, de manera que se disuelven en solventes más económicos de hidrocarburos, como el xileno. La tercera ventaja es que ayudan a controlar los parámetros de polimerización del poliéster durante el proceso de manufactura. Por lo tanto, es evidente que al preparar la fórmula se intenta aumentar la proporción de aceite en la composición de la resina alquídica, especialmente cuando se trata de pinturas de secado al aire, con el fin de aumentar la solubilidad en solventes económicos y acelerar el secado²³.

²¹AUTOR CORPORATIVO. Resinas alquídicas o alquids. Fabricar pinturas [En línea]. Julio 25 de 2012. Disponible en Internet: <http://fabricarpinturas.com/blog/resinas-alquidicas-o-alquids.php>

²² TEMESIO, Guido. RESINAS ALQUIDICAS. Descripción. Propiedades. Características. Modificaciones. Proceso de fabricación. DocPlayer [En línea]. 2017. Disponible en Internet: <https://docplayer.es/21973590-Resinas-alquidicas-descripcion-propiedades-caracteristicas-modificaciones-proceso-de-fabricacion.html>

²³ NICKS, P. F. Utilización de aceites vegetales en la fabricación de pinturas. Revista Palmas, 11(3), 21-23. Enero 1 de 1990. Disponible en Internet: <https://publicaciones.fedepalma.org/index.php/palmas/article/view/261>

1.3.2 Equipos. Los equipos empleados en los procesos de obtención de resina alquídica a nivel laboratorio son una manta de calentamiento provista de agitación, una termocupla para el control de la temperatura del proceso, agitador magnético, balones de vidrio y beakers para el almacenamiento de producto, descargue de este y residuos de proceso. Teniendo en cuenta los equipos que utilizan, se realiza un análisis de variables y condiciones de operación de los equipos, hallando así variables como volumen, requerimientos energéticos y temperaturas de proceso.

1.3.3 Variables. Con base en la información bibliográfica recogida se identifican tres variables de proceso, la agitación, el volumen y la temperatura. La agitación, según la bibliografía, debe tener valores mayores a 80 RPM, debido a esto, esta variable se fija en una velocidad de 400 rpm y permanece fija en el proceso. El volumen y la temperatura permiten escoger los equipos más adecuados para el desarrollo de los ensayos a nivel laboratorio, esto debido a que la temperatura puede determinar el material del reactor, para evitar un mal diseño y desarrollo del proceso. Respecto al volumen, se puede determinar la capacidad del reactor.

Empezando con el análisis de la temperatura, se analizan los límites a los que se debe operar para obtener la resina alquídica, en el artículo elaborado por Cardeño, Fernando, Ríos, Luis A., Cardona, Jhon F. y Ocampo, David²⁴ se manejan temperaturas en un rango de 9 – 393°C con lo que es posible escoger un balón en vidrio como reactor para los ensayos en el laboratorio. En cuanto al volumen, en el artículo mencionado anteriormente, se muestran los porcentajes en peso de las materias primas, permitiendo hacer una buena limitación de estas y la elección del balón de vidrio de 500 ml como un volumen adecuado para la experimentación de acuerdo con los costos de materias primas según los rangos de concentración encontrados en la bibliografía.

En el Cuadro 1 se encuentra la comparación de los diferentes métodos de obtención de monoglicéridos a partir de la recopilación de información expuesta anteriormente, con los factores más importantes para elegir el método a utilizar en el desarrollo experimental del proyecto.

²⁴ CARDEÑO, Fernando; RÍOS, Luis A; CARDONA, Jhon F. y OCAMPO, David. Síntesis de Resinas Alquídicas a partir de Aceites de Higuera, de Palma y de Fritura, Mezclados con Aceite de Soja. Información tecnológica [En línea]. 2013, vol.24, n.4, pp.33-42. Disponible en internet: <https://scielo.conicyt.cl/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0718-07642013000400004&lng=es&nrm=iso>. ISSN 0718-0764. <http://dx.doi.org/10.4067/S0718-07642013000400004>.

Cuadro 1 Cuadro comparativo métodos de obtención de monoglicéridos

Ruta Reactiva	Glicerólisis	Alcoholisis	Vía enzimática
Descripción	Ruta reactiva en la que reaccionan los triglicéridos del aceite con glicerol para obtener como principal producto monoglicéridos y diglicéridos	Reacción en la que se hace interviene un alcohol con los triglicéridos del aceite vegetal, en el cual se producen esteres etílicos, diglicéridos y monoglicéridos, además, un subproducto que se genera en gran cantidad es la glicerina	Proceso enzimático en el cual por medio de la enzima <i>Candida Antarctica</i> se obtienen los monoglicéridos del aceite vegetal, sin la intervención de un solvente
Materias primas	Aceite vegetal y glicerina USP.	Alcoholes como etanol, butanol y octanol, aceite vegetal	Aceite vegetal, levadura
Variables	<ul style="list-style-type: none"> •Tiempo de residencia de 3 horas •Rangos de temperatura entre 80 - 220°C •Presión atmosférica 	<ul style="list-style-type: none"> • Tiempos de residencia de 12 horas. • rangos de temperatura de 160 – 220. • Presión atmosférica 	<ul style="list-style-type: none"> • Al ser un proceso enzimático, requiere un control riguroso de variables como temperatura, presión, movimiento de cizalla
Equipos	Reactor en vidrio o metal, termocupla y controlador de temperatura, agitador magnético o manual	Reactor en vidrio o metal, Termocupla y controlador de temperatura, agitador, magnético o manual	Bioreactor

Fuente: elaboración propia

En los métodos mostrados en el Cuadro 1, se evidencian las rutas reactivas, las materias primas requeridas para el proceso, variables importantes en el desarrollo de los procesos, equipos empleados y datos relevantes del proceso. La obtención de resinas alquídicas consiste en dos etapas, la primera es la obtención del monoglicérido del aceite y la segunda es la formación la cadena polimérica que dará origen a la resina. En la primera etapa del proceso reactivo se han desarrollado diferentes métodos de obtención del monoglicérido, debido a ello, se hace una profundización del tema, haciendo una comparación de los diferentes métodos y así escoger el más adecuado para este proyecto.

De las tres rutas reactivas que se mencionaron anteriormente, la glicerólisis es la ruta más adecuada para ser ejecutada en la empresa Sigra S.A, debido a que las materias primas y los equipos a utilizar se pueden encontrar con mayor facilidad a comparación de los empleados en los otros métodos. Al mismo tiempo se observa que la glicerólisis presenta resultados eficientes al momento de degradar el triglicérido del aceite para obtener los monoglicéridos necesarios. El uso de glicerina es la principal razón por la cual este método es muy utilizado, esto se debe a que el glicerol a elevadas temperaturas degrada los triglicéridos del aceite y al mismo tiempo se da la formación del monoglicérido, por esta razón, la glicerina se presenta como una buena opción conservando una mayor proporción de ésta con respecto al triglicérido. Los otros dos métodos resultan efectivos, pero tienen desventajas que dificultan la obtención de la resina alquídica. El principal factor que hace que la alcoholisis y la vía enzimática no sean viables, es el tiempo que toma obtener los monoglicéridos. En la alcoholisis se manejan tiempos aproximadamente de 12 horas debido a que la temperatura no se puede elevar mucho por el punto de ebullición tan bajo que tienen los alcoholes. La vía enzimática es bastante limitada ya que se debe emplear una enzima específica para algunos aceites y el control de las variables de proceso genera un mayor gasto económico y energético, además que los tiempos de residencia por lote son aproximadamente de 3 horas según las condiciones de operación previamente dichas.

2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL PARA LA OBTENCIÓN DE RESINAS ALQUÍDICAS

Con base en el análisis realizado previamente, se escoge la glicerólisis como primera etapa reactiva para obtener el monoglicérido. Por ello, se realiza una investigación más detallada de esta ruta, evaluando los resultados obtenidos en anteriores investigaciones y los factores determinantes que esta presenta. La glicerólisis es una reacción bastante empleada en la industria farmacéutica, de alimentos y recubrimientos debido a que existe una gran demanda de los monoglicéridos, debido a su propiedad emulsificante.

La glicerólisis es una reacción que se da por la unión de los triglicéridos del aceite y el glicerol. Para que dicha reacción se cumpla, se requieren elevadas temperaturas para que el triglicérido rompa sus enlaces y las cadenas se separen y se unan al glicerol, para así formar diglicéridos y monoglicérido. Al obtener los monoglicéridos y diglicéridos del aceite es posible continuar la segunda etapa reactiva (policondensación), mencionada en el capítulo anterior.

2.1 PLANTEAMIENTO DEL DISEÑO DE EXPERIMENTOS

El punto de partida de la etapa experimental del proyecto es la creación de un modelo de diseño de experimentos con el cual sea posible determinar la influencia de los factores en las variables a evaluar.

La metodología del diseño de experimentos estudia cómo variar las condiciones de realización de un proceso para aumentar la probabilidad de detectar cambios significativos en los resultados. Para establecer la metodología experimental de este proyecto se realiza un cuadro comparativo de investigaciones que utilizaron la glicerólisis como método de obtención de monoglicérido, al mismo tiempo, observar en las investigaciones las variables de operación y sus rangos para poder establecer una metodología que obtenga una resina alquídica.

Cuadro 2 Comparación de métodos de obtención de monoglicéridos a partir de glicerólisis

Autores	Báez Riveros, Oscar Javier, Beltrán Castro, John Jairo, Calvache, Jaime Arturo, Quiñones Segura, César Augusto ²⁵	Cardeño, Fernando, Rios, Luis A., Cardona, Jhon F., Ocampo, David ²⁶	Ertas, Kamile, Gamze Güçlü ²⁷
Resumen	Obtuvieron una resina alquídica utilizando anhídrido ftálico, glicerina y aceite de palma crudo, se realiza el proceso de formulación de la resina en función de la longitud del aceite, se determinan las condiciones de operación para las reacciones de alcoholisis y glicerólisis, se decide por una resina específica para obtenerla en un sistema de reacción que consta de un reactor en acero inoxidable con agitación y un sistema y control de calentamiento.	Presentan los resultados obtenidos del uso de mezclas de aceites crudos de higuierilla, de palma y de fritura con aceite de soja refinado, blanqueado y desodorizado (RBD) en la síntesis de resinas alquídica. se emplea una glicerólisis para obtener el monoglicérido del aceite y una policondensación para tener el producto final que es la resina alquídica"	Se desarrolla un proceso poco convencional debido a que se realiza una despolimerización del polietileno tereftalato de etileno, para obtener una cadena más sencilla, dicha polimerización se realiza con etilenglicol y el producto obtenido se hace reaccionar con anhídrido ftálico, pentaeritritol y ácidos grasos, la resina alquídica al llegar a valores de índice de yodo e índice de acidez determinados, se determina terminada la resina alquídica.

²⁵BÁEZ RIVEROS, Oscar Javier; BELTRÁN CASTRO, John Jairo, CALVACHE, Jaime Arturo y QUIÑONES SEGURA, César Augusto. "Obtención de una resina alquídica a partir de aceite de palma crudo a escala laboratorio." (2010).

²⁶ CARDEÑO, Fernando; RIOS, Luis A; CARDONA, Jhon F. y OCAMPO, David. Síntesis de Resinas Alquídicas a partir de Aceites de Higuierilla, de Palma y de Fritura, Mezclados con Aceite de Soja. Información tecnológica [En línea]. 2013, vol.24, n.4, pp.33-42. Disponible en internet: <https://scielo.conicyt.cl/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0718-07642013000400004&lng=es&nrm=iso>. ISSN 0718-0764. <http://dx.doi.org/10.4067/S0718-07642013000400004>.

²⁷ ERTAS, Kamile; GAMZE Güçlü. "Alkyd resins synthesized from glycolysis products of waste PET." Polymer-PlasticsTechnology and Engineering 44.5 (2005): 783-794.

Cuadro 2. (Continuación)

Aceites utilizados	Aceite de palma	Aceite de higuera, palma, fritura y soya	Productos de degradación del PET
VARIABLES	<ul style="list-style-type: none"> • Temperatura: >150°C • Agitación: >100 RPM • Volumen: Máx. 2 L 	<ul style="list-style-type: none"> • Temperatura: 160 - 220°C • Agitación: >80 RPM 	<ul style="list-style-type: none"> • Temperatura: 160 - 220°C • Agitación: 120 RPM
Resultados	<p>Se realiza una pre-experimentación donde por medio de un factor R que significa la relación de contenido de hidroxilo y carboxilo en el cual se plantean 56 resinas, al evaluar la 56 resinas, se toman datos de avance de la reacción en función del valor de ácido y la viscosidad, en el cual escogen la resina alquídica más larga, al efectuar un proceso de aplicación de la resina en esmaltes, no genera grandes resultados debido a que la resina se absorbe y no se fija en la superficie.</p>	<p>Se plantean 9 experimentos en el cual se varían las composiciones de aceite de palma, higuera y fritura con el aceite de soya, para cada uno de los experimentos se realizan pruebas de calidad como índice de hidroxilos, color, viscosidad, índice de saponificación e índice de acidez. El resultado de los 9 experimentos arrojó que 2 de las 9 resinas obtenidas son aptas para fabricar lacas, selladores y recubrimientos.</p>	<p>La resina alquídica obtenida por medio de este método se compara con una resina convencional del mercado, una diferencia notoria que se da es el tiempo de secado del sellador, se duplica aproximadamente por la viscosidad que tiene la resina obtenida. Aunque los otros resultados de calidad resultan ser muy similares a la resina convencional, se concluye que las materias primas utilizadas son compatibles con el método empleado.</p>

Fuente: elaboración propia

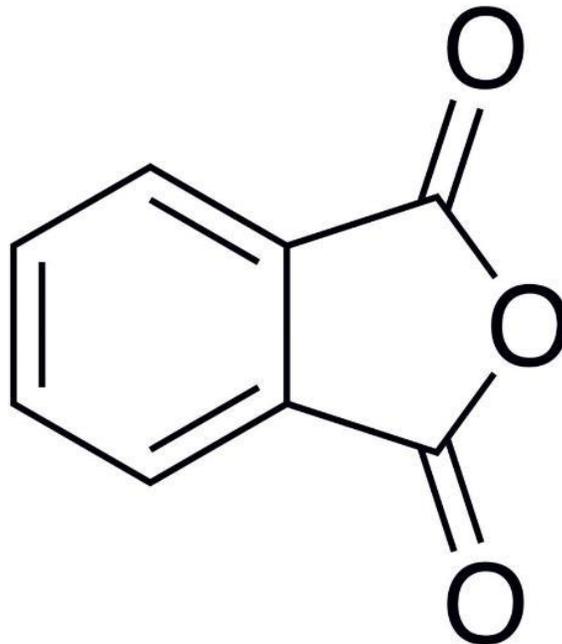
Analizando el Cuadro 2 es posible observar en detalle el diseño del proceso realizado, se identifican variables destacadas como lo son la temperatura, la agitación, el volumen de los reactores, los tiempos de residencia y materias primas, al mismo tiempo detallar los equipos empleados en cada uno evaluando cuál tiene una mayor ventaja para el desarrollo de la metodología experimental. Con base en lo expuesto, se plantea de manera general una metodología experimental, teniendo en cuenta el volumen propuesto anteriormente, además de

las variables anteriormente mencionadas para así obtener una resina alquídica a base de aceite de soja y palmiste.

2.1.1 Materias Primas. Adicional al aceite vegetal escogido, se presentan a continuación las materias primas a ser utilizadas en la policondensación de la resina, esto con el fin de evidenciar las ventajas presentan para la formación del polímero final.

- **Anhídrido Ftálico.** Es una de las materias primas más importantes para la fabricación de resinas alquídicas, un intermedio versátil en química orgánica por su funcionalidad y costo. Se somete a hidrólisis y alcoholisis, la hidrólisis de anhídridos no es normalmente un proceso reversible. Sin embargo, el ácido ftálico se deshidrata con facilidad para formar anhídrido ftálico. El anhídrido ftálico por su estado sólido y estructura química de anillos de benceno se mezcla con pentaeritritol, se rompe el enlace doble del oxígeno para así unirlo a cadena de monoglicérido y dar estructura compacta para la resina.

Imagen 3 Estructura química del anhídrido ftálico

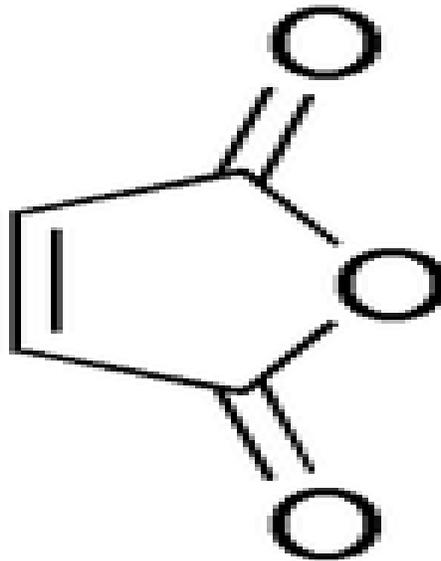


Tomado de: AUTOR CORPORATIVO. Anhídrido Ftálico. WIKIPEDIA. [En línea]. Disponible en internet:

https://es.wikipedia.org/wiki/Anhídrido_ftálico#/media/Archivo:Phthalic_anhydride-2D-Skeletal.png

- **Anhídrido Maléico.** Es una materia prima adecuada para la producción de muchas otras sustancias. Esto es debido a la reactividad del doble enlace en combinación con los dos grupos carbonilo. Aunque el anhídrido Maléico puede sufrir auto polimerización, gracias a la presencia del doble enlace, por lo general se utiliza en los copolímeros. La mayor aplicación del Anhídrido Maléico es la producción de resinas por medio de la reacción de esterificación. La reacción de poli adición permite la generación de moléculas tridimensionales que participan en la generación de resinas de alta resistencia. El anhídrido Maléico al igual que anhídrido ftálico, por su estructura química, aportan una estructura viscosa más compacta, su doble enlace de oxígeno es roto para unirse a la cadena de monoglicérido.

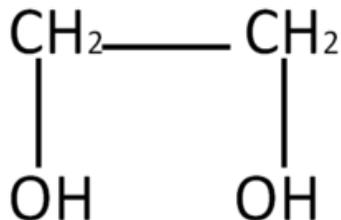
Imagen 4 Estructura química del anhídrido maléico



Tomado de: AUTOR CORPORATIVO. Anhídrido Maléico. WIKIPEDIA. [En línea]. Disponible en internet: https://es.wikipedia.org/wiki/Anh%C3%ADrido_maleico#/edia/Archivo:Anhydride_mal%C3%A9ique.PNG

- **Etilenglicol.** Al igual que otros alcoholes el etilenglicol se somete a las reacciones típicas de sus grupos hidroxilo. Aquí sólo consideraremos las características químicas especiales y reacciones industrialmente importantes del etilenglicol. Los dos grupos hidroxilo adyacentes permiten la ciclación, y la policondensación; uno o ambos de estos grupos funcionales pueden, por supuesto, también reaccionar para dar otros derivados. El etilenglicol funciona como un disolvente, permite degradar los enlaces dobles del oxígeno

Imagen 5 Estructura química del etilenglicol

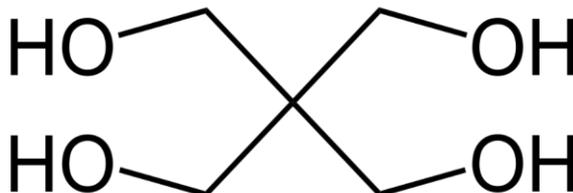


Etilenglicol

Tomado de: AUTOR CORPORATIVO. Glicol o Etilenglicol. I.E Ciudad de Asís. [En línea]. Disponible en internet: http://ieciudaddeasis.edu.co/ova/ova/oxigenados/siete/glicol_o_etilenglicol.html

- **Pentaeritritol.** El pentaeritritol es un polvo blanco usado en la industria de resinas sintéticas y en la fabricación de pinturas y barnices. En resinas alquídicas proporciona un excelente adhesividad y resistencia a la intemperie. Los ésteres grasos del pentaeritritol también se aplican para mejorar la elasticidad y dureza. Dependiendo del grado de esterificación, el pentaeritritol puede tomar diferentes formas físicas y por lo tanto encontrar uso en otras aplicaciones como emulsificante. El pentaeritritol es un compuesto muy usado en las resinas, debido a su alto punto de ebullición, por ello es muy poco volátil y aporta a nivel estructural a la resina.

Imagen 6 Estructura química del pentaeritritol

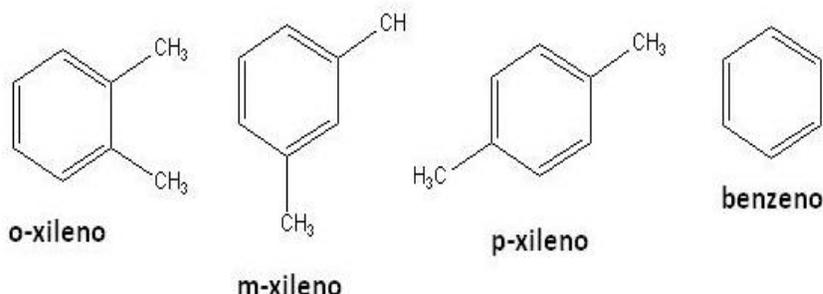


Tomado de: AUTOR CORPORATIVO. Pentaeritritol. WIKIPEDIA. [En línea] Disponible en internet: <https://es.wikipedia.org/wiki/Pentaeritritol#/media/Archivo:Pentaerythritol.svg>

- **Xilol.** Es un solvente utilizado en la dilución de pintura de base solvente y en la dilución de resinas sintéticas. Es una mezcla de los tres isómeros, orto, meta y para xilenos, producto de la destilación del alquitrán del carbón de hulla predominando los dos últimos. Su costo hace que sea un producto versátil para

su uso en la fabricación de la resina. El xilol funciona como un disolvente que, en unión al etilenglicol, hacen que se mantenga por un tiempo prolongado un estado semi sólido y homogéneo.

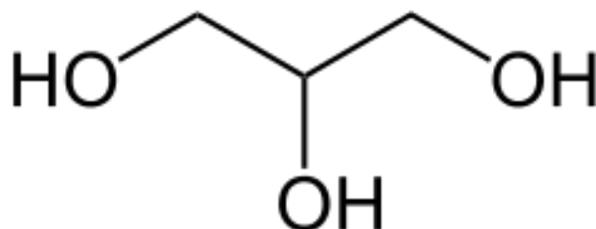
Imagen 7 Estructura química del Xilol



Tomado de: AUTOR CORPORATIVO. Quimicodopetroleo. [En línea]. Octubre 11 de 2012 Disponible en internet: <https://quimicodopetroleo.wordpress.com/2012/10/11/questao-35/>

- **Glicerina.** La glicerina es un componente fundamental de los ésteres llamados triglicéridos, a veces también conocidos simplemente como grasas o aceites. Los triglicéridos son el resultado de la reacción de esterificación. Componente clave de los barnices que se utilizan para acabados en la industria de lacas y pinturas, en algunos casos, se utiliza glicerina al 98% para preparar barnices electro-aislantes.

Imagen 8 Estructura química de la glicerina



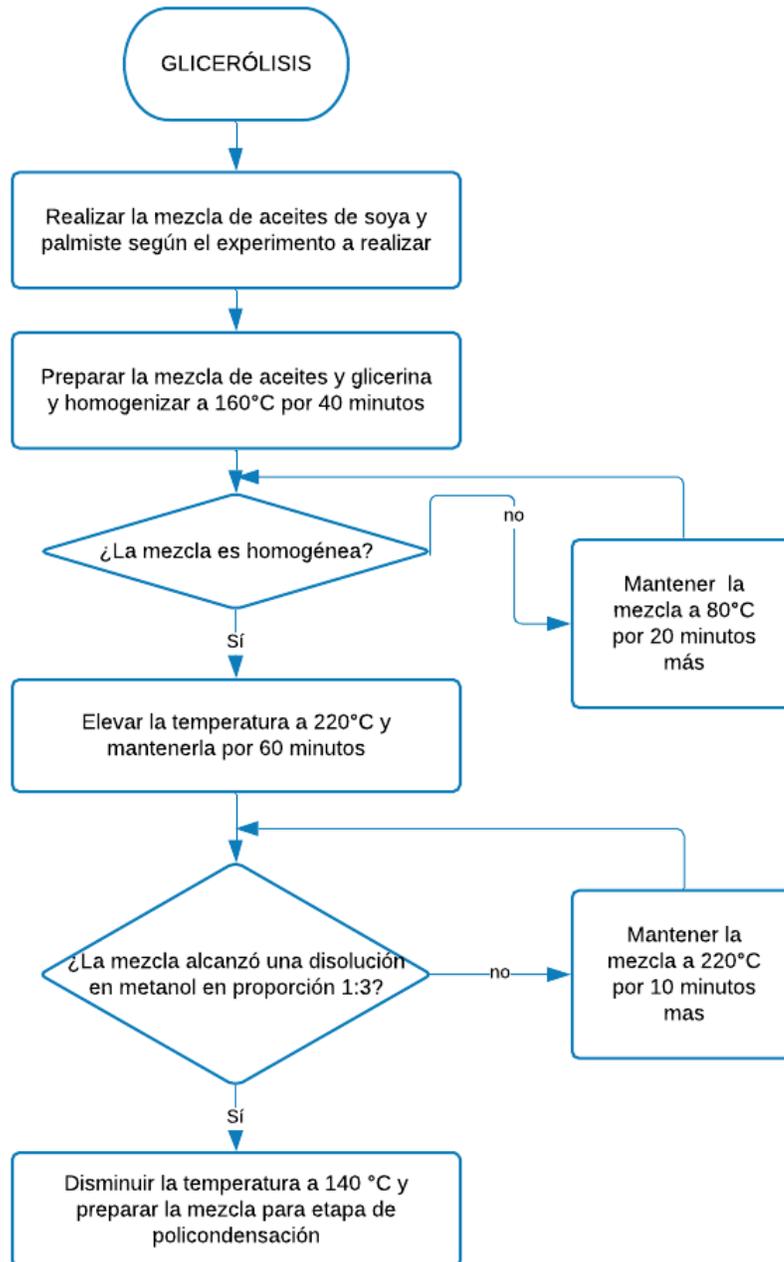
Tomado de: AUTOR CORPORATIVO. Glicerol. WIKIPEDIA. [En línea] Disponible en internet: https://es.wikipedia.org/wiki/Glicerol#/media/Archivo:Glycerin_Skelett2.svg

Observando las investigaciones del Cuadro 2 y el listado de materias primas mencionado anteriormente, se establece un diagrama de flujo con la metodología experimental para obtener una resina alquídica.

2.1.2 Diagramas De Flujo. Debido a que el proceso de obtención de las resinas alquídicas consta de dos etapas reactivas, se generan dos diagramas de flujo (uno para cada etapa). Para la etapa de glicerólisis Diagrama 1, es posible apreciar que se especifican las condiciones y puntos de control a lo largo del proceso de obtención. La policondensación Diagrama 2, comienza con la etapa final de la glicerólisis y continúa con la mezcla del monoglicérido, los alcoholes y ácidos polibásicos propuestos a temperaturas determinadas.

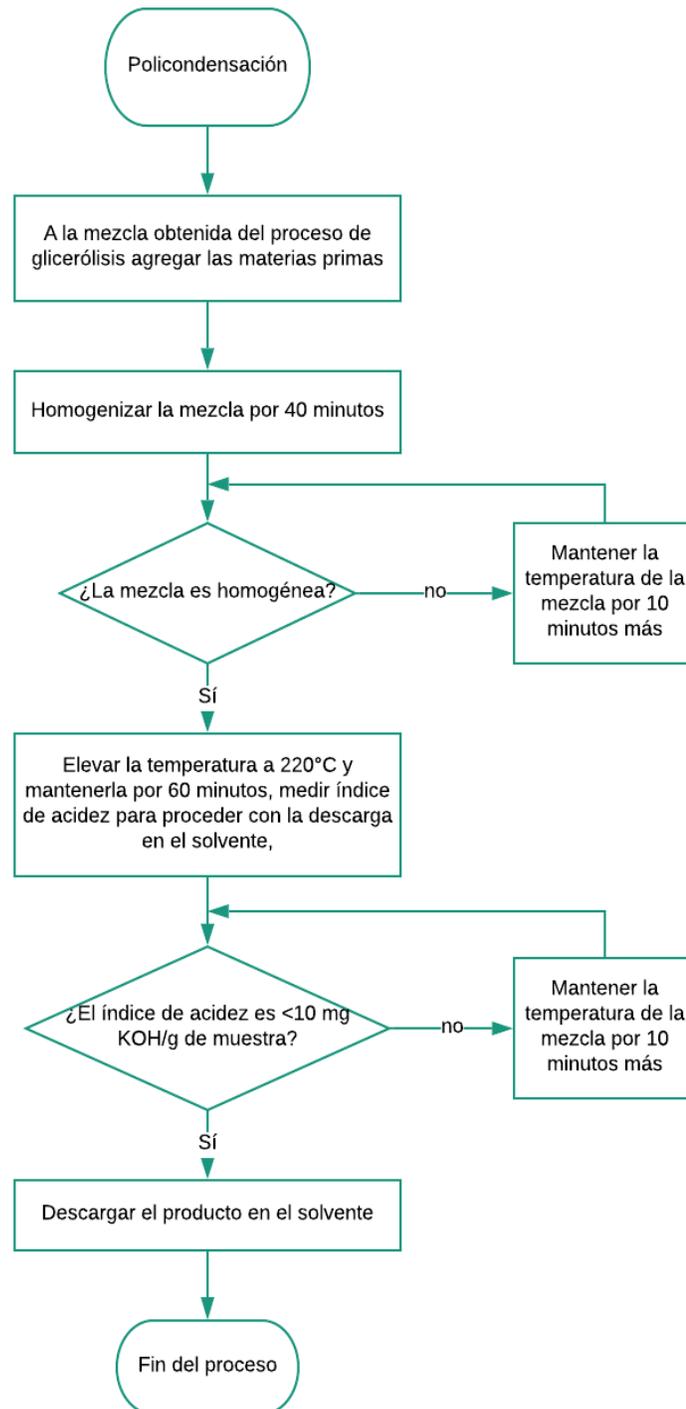
Como es posible evidenciar en los diagramas de flujo, se fijan valores para las variables de temperatura y agitación, la temperatura es crucial debido a la homogenización del sistema, lo que permite avanzar en el proceso en la adición de materias primas y posterior descargue del producto. Los puntos de control del proceso son la solubilidad en la etapa de glicerólisis y el índice de acidez en la etapa de policondensación y se establecen a partir de las normas ASTM D-1639 y D-1725 que serán explicadas a profundidad más adelante.

Diagrama 1. Diagrama de flujo etapa de glicerólisis



Fuente: CARDEÑO, Fernando; RIOS, Luis A; CARDONA, Jhon F. y OCAMPO, David. Síntesis de Resinas Alquílicas a partir de Aceites de Higuera, de Palma y de Fritura, Mezclados con Aceite de Soja. Información tecnológica [En línea]. 2013, vol.24, n.4, pp.33-42. Disponible en internet: <https://scielo.conicyt.cl/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0718-07642013000400004&lng=es&nrm=iso>. ISSN 0718-0764. <http://dx.doi.org/10.4067/S0718-07642013000400004>

Diagrama 2. Diagrama de flujo etapa de policondensación



Fuente: CARDEÑO, Fernando; RIOS, Luis A; CARDONA, Jhon F. y OCAMPO, David. Síntesis de Resinas Alquílicas a partir de Aceites de Higuera, de Palma y de Fritura, Mezclados con Aceite de Soja.

Información tecnológica [En línea]. 2013, vol.24, n.4, pp.33-42. Disponible en internet: <https://scielo.conicyt.cl/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0718-07642013000400004&lng=es&nrm=iso>. ISSN 0718-0764. <http://dx.doi.org/10.4067/S0718-07642013000400004>.

Realizando una investigación más detallada sobre la obtención de resina alquídica, se han encontrado diferentes antecedentes en artículos en los cuales se obtiene el monoglicérido por medio de glicerólisis. Dichos artículos sirven como base para desarrollar la metodología experimental más adecuada para la obtención de resina alquídica a base de aceites vegetales.

Analizando la información anterior, es posible plantear el diseño de experimentos a seguir, seleccionando los niveles, factores y variables de respuesta más adecuados. Así mismo, se determina la forma de analizar y tabular los datos obtenidos al momento de realizar la fase experimental del proyecto.

Observando los diagramas de flujo, se define como base de cálculo un volumen de 500 ml, esto se debe a que dicho volumen es la capacidad del equipo a trabajar en el laboratorio “manto de calentamiento”, al establecer la base de cálculo experimental, es posible calcular las cantidades de materia prima a utilizar en todos los experimentos necesarios para este proyecto. La metodología inicia con una mezcla de aceites según se requiera para cada ensayo, al llegar a las temperaturas necesarias para la reacción, se adicionan la glicerina y catalizador para así dar inicio al proceso de reacción glicerólisis. Para controlar dicha reacción, el avance de la reacción es medido con una prueba de solubilidad de la mezcla de aceites en metanol. Según el trabajo de grado realizado por Cárpena Ashtu, Inés Clementina²⁸ se mezcla 1 ml de muestra de aceites con un ml de metanol, si la muestra no aclara, se agrega más metanol hasta que se aclare la muestra, al obtener valores de 1:2, 1:3 de solubilidad, el proceso de glicerólisis se da por finalizado. En consecuencia, al finalizar la glicerólisis, se ajustan las condiciones del proceso como temperatura y agitación para que se adicionen las materias primas y así iniciar la policondensación. Para esta etapa, el avance de la reacción se determina mediante el índice de acidez, el cual al llegar a valores menores o iguales a 10 según lo estipula la ASTM D1639, se procede a finalizar el proceso haciendo un descargue de la resina obtenida sobre el solvente.

Para definir los valores más adecuados de la concentración de aceite en la resina, se hace una revisión bibliográfica de diferentes estudios que han desarrollado resinas alquídicas a partir de aceites vegetales. De los rangos de concentración de aceite utilizados en la bibliografía consultada, se tomaron en cuenta aquellos que

²⁸ CÁRPENA ASHTU, Inés Clementina. Fabricación de resinas alquídicas para la elaboración de pinturas. Universidad Nacional de Ingeniería. Lima, Perú. 2006.

emplean el porcentaje de aceite más bajo, esto se hace con el fin de comprender cuál es la cantidad mínima de aceite requerida para obtener una resina alquídica de buena calidad.

En la Tabla 4 se presentan los rangos porcentuales de aceite que se usaron en la obtención de las diferentes resinas obtenidas en cada una de las investigaciones realizadas.

Tabla 4 Rango de aceite utilizado en la resina según bibliografía consultada.

Artículos	Porcentajes de aceite
Báez Riveros, Oscar Javier, Beltrán Castro, John Jairo, Calvache, Jaime Arturo, Quiñones Segura, César Augusto. ²⁹	30%- 35%
Cardeño, Fernando, Luis A. Rios, Jhon F. Cardona, y David Ocampo ³⁰	20% - 22%
Cárpena Ashtu, Inés Clementina ³¹	30% - 75%

Fuente: elaboración propia

Al comparar los porcentajes de aceite en las resinas alquídicas, el artículo " síntesis de una resina alquídica" presenta un valor del 20% de aceite en la resina, siendo este el valor más bajo que mostró resultados favorables en términos de calidad, se establece que una resina de calidad es aquella que logra cumplir los valores mínimos de las normatividades establecidas como solubilidad, índice de acidez y viscosidad. Se realizaron 3 experimentos para poder comprobar esta metodología, utilizando una mezcla de aceite de soya y aceite de palma. Las mezclas de aceites que se llevarán a cabo son de un 70% aceite de palma 30 % aceite de soya, 50% de aceite de palma 50 % de aceite de soya 30 % de aceite de palma 70% de aceite de soya y el total de aceite en la resina alquídica es de un 30%. Estos porcentajes se proponen porque se quiere entender cuál es la influencia de los aceites saturados e insaturados y cual mezcla le brinda mejores propiedades a la resina alquídica.

Realizando los 3 experimentos, se registran los valores de la solubilidad y el índice de acidez. La importancia de estos dos datos se debe a que, en el desarrollo de los experimentos, ellos indican el avance de las reacciones involucradas, pudiendo así determinar tiempos más exactos de experimentación y de obtención de

²⁹BÁEZ RIVEROS, Oscar Javier, BELTRÁN CASTRO, John Jairo, CALVACHE, Jaime Arturo, QUIÑONES SEGURA, César Augusto. "Obtención de una resina alquídica a partir de aceite de palma crudo a escala laboratorio." (2010).

³⁰ CARDEÑO, Fernando, RÍOS, Luis A., CARDONA, Jhon F. y OCAMPO, David. "Síntesis de Resinas Alquídicas a partir de Aceites de Higuera, de Palma y de Fritura, Mezclados con Aceite de Soja." Información tecnológica 24, no. 4 (2013): 33-42.

³¹CÁRPENA ASHTU, Inés Clementina. Fabricación de resinas alquídicas para la elaboración de pinturas. Universidad Nacional de Ingeniería. Lima, Perú. 2006

producto final. Al mismo tiempo, estos experimentos ayudan a establecer las condiciones de operación ideales para obtener el producto deseado.

2.1.3 Pre-Experimentación. De acuerdo con los 3 experimento de comprobación previamente realizados y la consulta realizada sobre la cantidad mínima de aceite, se realiza una pre-experimentación con la que se busca establecer si es factible producir una resina de calidad con un 15% de aceite. Se procede a realizar el experimento #1 con una mezcla de aceite de soya y palmiste, haciendo una mezcla 70% palmiste y 30 % de soya y así seguir la metodología planteada.

Analizando el experimento #1, se comprueba que 15% de aceite en la resina alquídica da resultados negativos, al tomar la solubilidad del aceite no se presenta problemas, al iniciar con la etapa de policondensación, el índice de acidez arroja un valor bastante elevado y que con el paso del tiempo disminuye muy poco hasta tal punto que los reactivos y aceite se queman formando una especie de estructura cristalina como se puede ver en la Imagen 9

Imagen 9 Cristales resultantes de la experimentación con 15% de aceite en la resina



Fuente: elaboración propia

Imagen 10. Balón empleado para la preparación de la resina alquídica con 15% de aceite



Fuente: elaboración propia

Debido al resultado que se obtuvo con el experimento #1 se decidió desarrollar un nuevo experimento utilizando el porcentaje más bajo encontrado en la tabla anterior (20%). En este nuevo experimento se obtuvo un producto cristalino el cual demuestra que no se obtiene una resina de calidad, además de tardar más de 6 horas en lograr un índice de acidez menor a 10.

2.1.4 Elección De Los Factores Y Los Niveles. Los factores y niveles son la variación de las condiciones de operación de un proceso en general, dicha variación se realiza para ver la influencia que pueden llegar a tener en el proceso o en el producto. Los factores que pueden dar una variación significativa son considerados factores potenciales y al mismo tiempo los que no tengan ningún tipo de variaciones son factores constantes. Para la obtención de la resina alquídica, se establecen como factores potenciales el porcentaje de aceite en la resina y la proporción de aceites en la mezcla de aceites. Los factores constantes son la temperatura, la agitación, tiempos de residencia y porcentajes de materia prima.

Con base en los ensayos realizados, se estipula 30% como porcentaje mínimo de aceite en la resina. Se plantea un diseño de experimentos con 9 ensayos, cada uno con su respectiva replica, aumentando el porcentaje de aceite en la resina y modificando la proporción de aceites en la mezcla. En la Tabla 5 se presenta el diseño de experimentos planteado.

Tabla 5 Diseño de experimentos

	30% aceite en la resina	35% aceite en la resina	40% aceite en la resina
70% soya – 30% palmiste	Prueba 1 / Repetición 1	Prueba 2 / Repetición 2	Prueba 3 / Repetición 3
50% soya – 50% palmiste	Prueba 4 / Repetición 4	Prueba 5 / Repetición 5	Prueba 6 / Repetición 6
30% soya – 70% palmiste	Prueba 7 / Repetición 7	Prueba 8 / Repetición 8	Prueba 9 / Repetición 9

Fuente: elaboración propia

2.1.5 Selección De Variable Respuesta. La selección de la variable respuesta consiste en la cuantificación y evaluación de variables del producto o del proceso, estas variables permiten analizar si el factor o los factores potenciales escogidos para el diseño de experimento son significativos para el diseño del proceso.

Debido a la metodología experimental establecida, se definen 3 variables respuesta importantes en el desarrollo de los ensayos, dichas variables son: la solubilidad, el índice de acidez y la viscosidad de la resina alquídica.

2.1.5.1 Viscosidad. La viscosidad es la variable respuesta más importante, debido a que según la norma ASTM D1725 se estipula que la viscosidad de una resina alquídica debe ser superior a Z3 en la escala de Gardner, dicho esto, la viscosidad es un análisis que se realiza al producto terminado evidenciando así si el porcentaje de aceite en la resina influye o no al igual que la proporción de aceites.

2.1.5.2 Acidez. Durante el proceso de obtención de la resina alquídica es importante lograr que el valor ácido sea lo más bajo posible, para prevenir una reacción de la resina con pigmentos básicos y para mejorar su resistencia al agua.

El valor ácido disminuye rápidamente durante las primeras etapas de la esterificación, para luego disminuir considerablemente a medida que la concentración de grupos hidroxilo y carboxilo se reducen. Un exceso de grupos hidroxilo hacen que el valor ácido baje con más rapidez para poder alcanzar el valor requerido, evitando obtener una alta viscosidad y una prematura congelación de la resina.

2.1.5.3 Solubilidad. Este control de proceso puede ser realizado con diferentes sustancias, entre ellas metanol y etanol. Las cuales están basadas en la solubilidad del alcohol en el monoglicérido. Mientras más monoglicérido se han formado en la reacción, el alcohol será más soluble en el producto de glicerólisis. En el caso del metanol, cuando se fabrican resinas alquídicas largas en aceite la prueba de solubilidad es de 1 ml de monoglicérido en 1 ml de metanol (1:1). Para resinas cortas esta razón se incrementa a 1:2 o 1:3 o 1:4.

2.1.6 Realización Del Experimento. El desarrollo de los ensayos se da siguiendo los diagramas de flujo (Diagrama 1 y Diagrama 2), al mismo tiempo se deben tener en cuenta todos los factores potenciales y variables respuesta para tener un control riguroso de la experimentación y obtención de una resina alquídica de calidad.

Para iniciar los ensayos, se debe calcular la cantidad de aceite, teniendo en cuenta que se maneja un volumen constante de 500 ml, se debe hacer un cálculo para la proporción de aceite/glicerina, según la bibliografía³², la relación aceite/glicerina es de 2,4 molar. Para esto, se debe obtener el peso molecular promedio de los aceites a emplear en cada ensayo, para así luego por medio de una relación de pesos moleculares, obtener exactamente dicha cantidad de glicerina. Después de haber calculado la cantidad exacta de glicerina como se muestra en las ecuaciones, se calcula la cantidad de catalizador para cada ensayo, para cumplir lo dicho anteriormente, se desarrollan los cálculos que se muestran en la

Tabla 6, a partir de las relaciones volumen/volumen y la Ecuación 1 que se muestran a continuación:

- Resinas con proporción de aceites 70% PK – 30% BO

$$\frac{2,4 \text{ mol } G}{1 \text{ mol } A. G} \times \frac{92,09382 \text{ g } G}{1 \text{ mol } G} \times \frac{1 \text{ mol } A. G}{243,61 \text{ g } A. G} \times \frac{1 \text{ ml } G}{1,26 \text{ g } G} \times \frac{0,92 \text{ g } A. G}{1 \text{ ml } A. G} = 0,66 \frac{\text{ml } G}{\text{ml } A. G}$$

- Resinas con proporción de aceites 50% PK – 50% BO

$$\frac{2,4 \text{ mol } G}{1 \text{ mol } A. G} \times \frac{92,09382 \text{ g } G}{1 \text{ mol } G} \times \frac{1 \text{ mol } A. G}{252,45 \text{ g } A. G} \times \frac{1 \text{ ml } G}{1,26 \text{ g } G} \times \frac{0,92 \text{ g } A. G}{1 \text{ ml } A. G} = 0,64 \frac{\text{ml } G}{\text{ml } A. G}$$

³² CARDEÑO, Fernando; RIOS, Luis A; CARDONA, Jhon F. y OCAMPO, David. Síntesis de Resinas Alquídicas a partir de Aceites de Higuera, de Palma y de Fritura, Mezclados con Aceite de Soja. Información tecnológica [En línea]. 2013, vol.24, n.4, pp.33-42. Disponible en internet: <https://scielo.conicyt.cl/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0718-07642013000400004&lng=es&nrm=iso>. ISSN 0718-0764. <http://dx.doi.org/10.4067/S0718-07642013000400004>.

- Resinas con proporción de aceites 30% PK – 70% BO

$$\frac{2,4 \text{ mol } G}{1 \text{ mol } A.G} \times \frac{92,09382 \text{ g } G}{1 \text{ mol } G} \times \frac{1 \text{ mol } A.G}{261,29 \text{ g } A.G} \times \frac{1 \text{ ml } G}{1,26 \text{ g } G} \times \frac{0,92 \text{ g } A.G}{1 \text{ ml } A.G} = 0,62 \frac{\text{ml } G}{\text{ml } A.G}$$

Dónde:

G: Glicerina

A.G: Ácido graso

- Para el cálculo de la cantidad de glicerina y aceites:

$$M = A + G \text{ (Ecuación 1)}$$

Dónde:

M: Cantidad total de mezcla aceite + glicerina

A: Cantidad de aceite

G: Cantidad de glicerina

- Cálculo para resinas con 30% de aceites

$$500 \text{ mL} \times 0,3 = 150 \text{ mL}$$

$$150 \text{ mL} = A + G$$

$$G = 0,66A$$

$$150 \text{ mL} = A + 0,66A$$

$$A = \frac{150 \text{ mL}}{1,66}$$

$$A = 90,36 \text{ mL}$$

$$G = 150 \text{ mL} - 90,36 \text{ mL}$$

$$G = 59,64 \text{ mL}$$

$$150 \text{ mL} = A + G$$

$$G = 0,64A$$

$$150 \text{ mL} = A + 0,64A$$

$$A = \frac{150 \text{ mL}}{1,64}$$

$$A = 91,46 \text{ mL}$$

$$G = 150 \text{ mL} - 91,46 \text{ mL}$$

$$G = 58,54 \text{ mL}$$

$$150 \text{ mL} = A + G$$

$$G = 0,62A$$

$$150 \text{ mL} = A + 0,62A$$

$$A = \frac{150 \text{ mL}}{1,62}$$

$$A = 92,59 \text{ mL}$$

$$G = 150 \text{ mL} - 92,59 \text{ mL}$$

$$G = 57,41 \text{ mL}$$

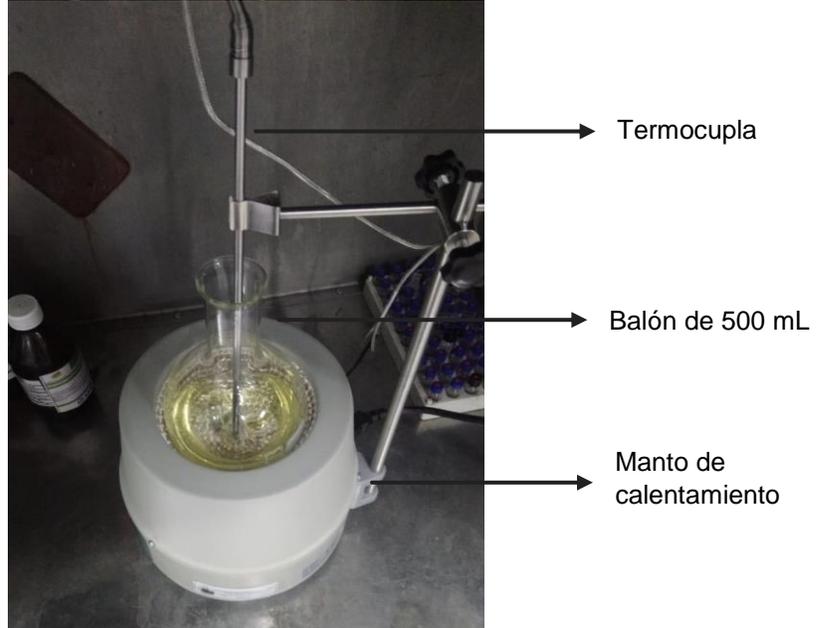
Tabla 6 Cantidades iniciales de glicerina y aceites

	30 % DE ACEITE	35% DE ACEITE	40% DE ACEITE
70% Palmiste - 30% Soya	Aceite: 90,36 ml	Aceite: 105,42 ml	Aceite: 120,48 ml
	Glicerina: 59,64 ml	Glicerina: 69,58 ml	Glicerina: 79,52 ml
	Catalizador: 0,4 ml	Catalizador: 0,4 ml	Catalizador: 0,4 ml
50% Palmiste - 50% Soya	Aceite: 91,46 ml	Aceite: 106,71 ml	Aceite: 121,95 ml
	Glicerina: 58,54 ml	Glicerina: 68,29 ml	Glicerina: 78,05 ml
	Catalizador: 0,4 ml	Catalizador	Catalizador: 0,4 ml
30% Palmiste - 70% Soya	Aceite: 92,59 ml	Aceite: 108,02 ml	Aceite: 123,46 ml
	Glicerina: 57,41 ml	Glicerina: 66,98 ml	Glicerina: 76,54 ml
	Catalizador: 0,4 ml	Catalizador: 0,4 ml	Catalizador: 0,4 ml

Fuente: elaboración propia

Luego de haber realizado los respectivos cálculos, se inicia con el calentamiento del aceite hasta una temperatura de 160°C debido a que esta es la temperatura de reacción que se requiere para degradar los triglicéridos, la agitación se fija en 400 RPM. En ese punto, se adicionan la glicerina y el catalizador y 1 minuto después, se realiza una prueba de solubilidad y se eleva la temperatura paulatinamente a 230°C. Transcurridos 30 minutos y en el tiempo en el que el sistema tarda en alcanzar esa temperatura, se realizan mediciones de solubilidad cada 30 minutos. En el momento en el que el resultado de la prueba de solubilidad no cambie con respecto al anterior, se determina que la glicerólisis ha terminado y que la temperatura del ensayo debe disminuir para dar paso a la adición de las demás materias primas. La temperatura se disminuye a 160°C nuevamente con el fin de que las demás materias primas sean adicionadas, se solubilizan y homogenizan, si la temperatura no se disminuye a 160°C se puede presentar una homogenización indebida y lo cual puede llegar a generar dos fases en la resina alquídica. En la Imagen 11 se puede observar el montaje del proceso, en la imagen se aprecia el manto de calentamiento que fue utilizado para llevar a cabo la reacción y la termocupla con la que estaba equipado para la medición de la temperatura, en el manto de calentamiento se encuentra en balón de 500 mL con la primera parte de la reacción.

Imagen 11 Montaje del proceso



Fuente: Elaboración propia

La adición de las materias primas es una etapa de suma importancia, debido a que si no se realiza una buena homogenización la resina alquídica puede no llegar a cumplir los parámetros de calidad de producto terminado, con base en esto, la homogenización se realiza manteniendo el ensayo por una hora a 160°C. Luego de comprobar que la muestra esté homogénea, se procede a realizar una prueba de índice de acidez, en la cual se corrobora que la muestra debe ser demasiado acida por las materias primas agregadas. Posteriormente de tomar el primer índice de acidez, se eleva paulatinamente la temperatura, nuevamente a los 230°C, al llegar a esta temperatura se realizan pruebas de índice de acidez cada hora para lograr evidenciar el avance de la reacción y determinar el momento en que finaliza la etapa de policondensación. Finalmente, al disminuir la temperatura por las condiciones ambientales, se descarga la resina en el solvente y se finaliza proceso de obtención de la resina.

Imagen 12 Resinas alquídicas obtenidas



Fuente: Elaboración propia

2.1.7 Resultados Del Diseño De Experimentos. Los resultados de los 18 experimentos planteados confirman que al establecer el 30% como el porcentaje mínimo de aceite permite obtener una resina alquídica de calidad, comprobando así lo mencionado en el trabajo de grado realizado por Cárpena Ashtu, Inés Clementina³³“el contenido de aceite en la resina alquídica varía generalmente entre un mínimo de 30% y un máximo de 75%”, evidenciado en el hecho de que ninguna de las resinas planteadas en el diseño de experimentos presentó cristalización como las obtenidas en la pre experimentación. Cuantificando los datos obtenidos en los ensayos se procede a realizar un análisis de la influencia del porcentaje de aceite en la resina y la proporción de aceites en la mezcla de aceites en función de las variables respuesta.

2.1.7.1 Viscosidad.

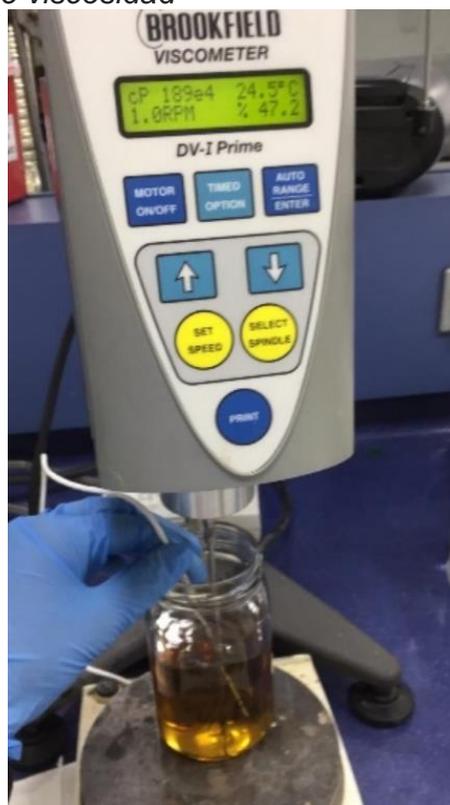
Imagen 13 Tubos de viscosidad Gardner



Fuente: elaboración propia

³³ CÁRPENA ASHTU, Inés Clementina. Fabricación de resinas alquídicas para la elaboración de pinturas. Universidad Nacional de Ingeniería. Lima, Perú. 2006

Imagen 14 Montaje para medición de viscosidad



Fuente: elaboración propia

2.1.7.2 Solubilidad.

Tabla 7 Resultados prueba de solubilidad

Resina	Tiempo (min)	mL Metanol	mL muestra
30% Aceites 70 PK – 30 BO	0	10	1
	30	6	1
	70	3	1
	110	3	1
30% Aceites 50 PK – 50 BO	0	10	1
	40	5	1
	80	2	1
	120	2	1
30% Aceites 30 PK – 70 BO	0	11	1
	40	5	1
	80	3	1
	120	3	1

Tabla 7. (Continuación)

	0	10	1
35% Aceites 70 PK – 30 BO	40	8	1
	80	5	1
	120	3	1
	150	3	1
	0	10	1
35% Aceites 50 PK – 50 BO	40	6	1
	80	4	1
	120	3	1
	150	3	1
	0	10	1
35% Aceites 30 PK – 70 BO	40	7	1
	80	5	1
	120	3	1
	150	3	1
	0	10	1
40% Aceites 70 PK – 30 BO	50	8	1
	90	4	1
	140	3	1
	180	3	1
	0	10	1
40% Aceites 50 PK – 50 BO	40	7	1
	80	5	1
	120	3	1
	150	3	1
	0	10	1
40% Aceites 30 PK – 70 BO	40	7	1
	80	4	1
	120	3	1
	150	3	1

Fuente: elaboración propia

2.1.7.3 Índice De Acidez

Tabla 8 Resultados punto de control de índice de acidez

Resina	Tiempo (min)	Índice de acidez (mg de KOH/g de muestra)
30% Aceites 70 PK – 30 BO	0	107
	60	47
	120	10
	150	9
30% Aceites 50 PK – 50 BO	0	100
	60	54
	120	7,7
	150	7
30% Aceites 30 PK – 70 BO	0	101
	60	55
	120	41
	150	9,7
35% Aceites 70 PK – 30 BO	0	107
	60	28
	120	8
35% Aceites 50 PK – 50 BO	0	100
	60	47
	120	8
35% Aceites 30 PK – 70 BO	0	87
	60	30
	120	10
40% Aceites 70 PK – 30 BO	0	87
	60	27
	120	8
40% Aceites 50 PK – 50 BO	0	119
	60	27
	120	7,6
40% Aceites 30 PK – 70 BO	0	92
	60	29
	120	8

Fuente: Elaboración propia

2.1.8 Análisis De Resultados.

2.1.8.1 Viscosidad.

Tabla 9 Resultado de análisis de viscosidad medido con la escala de viscosidad de Garner

Porcentaje de aceite	Proporción	Experimento	Réplica
30%	70 BO - 30 PK	Z10	Z10
	50 BO - 50 PK	Z10	Z10
	30 BO - 70 PK	Z9	Z10
35%	70 BO - 30 PK	Z10	Z9
	50 BO - 50 PK	Z9	Z10
	30 BO - 70 PK	Z10	Z10
40%	70 BO - 30 PK	Z9	Z10
	50 BO - 50 PK	Z10	Z10
	30 BO - 70 PK	Z10	Z10

Fuente: elaboración propia

La prueba de viscosidad en las resinas alquídicas consiste en conocer la estructura física de dicho producto, esto quiere decir, que a medida que la viscosidad es más alta, la estructura del polímero es bastante compacta, mientras que, por lo contrario, a medida que la viscosidad es baja, la estructura polimérica de la resina no es lo suficientemente compacta. Es por ello por lo que, según la ASTM D-1725, la viscosidad de la resina alquídica debe superar una viscosidad e Garner de Z3. Al no superar dicho parámetro, la resina se considera, no apta para ser empleada en algún tipo de recubrimiento.

En la Imagen 13 se observan los tubos con los cuales se mide la viscosidad Gardner, los tubos incoloros, son tubos con viscosidad Z9 y Z10 y el tubo de tonalidad ámbar es el tubo con la resina alquídica a analizar. El análisis consiste en generar una burbuja en los tubos y comparar la velocidad con la que las burbujas se desplazan al extremo superior de los tubos. Si la burbuja de la resina tiene un comportamiento similar o igual a la burbuja de algún tubo Gardner, se establece que esa es la viscosidad de la resina alquídica en escala Gardner

Registrando los datos de viscosidad en escala Gardner, los resultados de viscosidad de las resinas son Z9 y Z10 en promedio, lo cual resulta ser un muy buen resultado ya que todas las resinas cumplen con el parámetro propuesto por la ASTM D-1725. Observando que dichos resultados cumplen con el parámetro de calidad establecido, se realiza una nueva prueba de viscosidad en viscosímetro Brookfield, con el fin de cuantificar la viscosidad del producto obtenido y así observar de manera más clara, la influencia de los factores establecidos en este proyecto.

Tabla 10 Resultados de análisis de viscosidad tomados con viscosímetro Brookfield

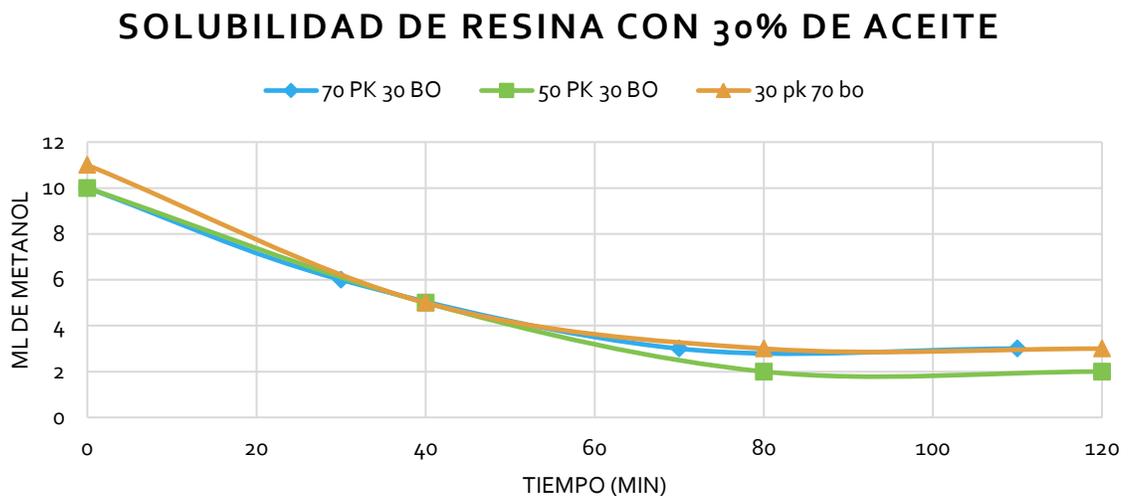
Porcentaje de aceite	Proporción	Experimento (Centipoises)	Réplica (Centipoises)
30%	70 BO - 30 PK	2,27E+05	3,36E+05
	50 BO - 50 PK	2,16E+05	2,96E+05
	30 BO - 70 PK	3,87E+05	5,07E+05
35%	70 BO - 30 PK	1,02E+05	1,20E+05
	50 BO - 50 PK	9,29E+04	1,10E+05
	30 BO - 70 PK	1,01E+05	1,61E+05
40%	70 BO - 30 PK	1,02E+05	1,42E+05
	50 BO - 50 PK	9,09E+04	1,00E+05
	30 BO - 70 PK	1,30E+05	9,60E+04

Fuente: elaboración propia

En la Tabla 10 se evidencia que, al aumentar el porcentaje de aceite en la resina, los valores de viscosidad disminuyen, demostrando así, un efecto directo de la cantidad de aceite. Como se había mencionado anteriormente, según la viscosidad que tenga la resina alquídica, se puede interpretar la estructura física del producto. Utilizando un 40% de aceite en la resina y una proporción 50% PK - 50% Bo, se registra la viscosidad más baja, siendo esta, una viscosidad adecuada, ya que, a valores más elevados de viscosidad, la estructura física de la resina sería muy rígida, trayendo consigo características no deseadas (tiempos de secado y baja adherencia) al momento de ser utilizado en algún recubrimiento.

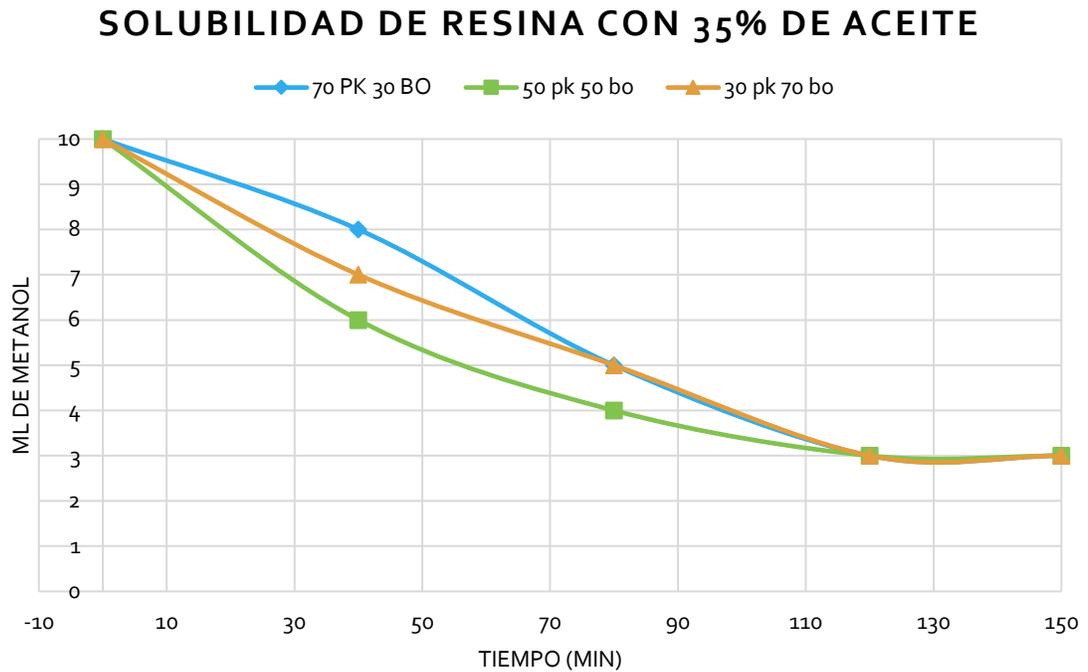
2.1.7.2 Solubilidad.

Gráfica 1 Solubilidad en resinas con 30% de aceite



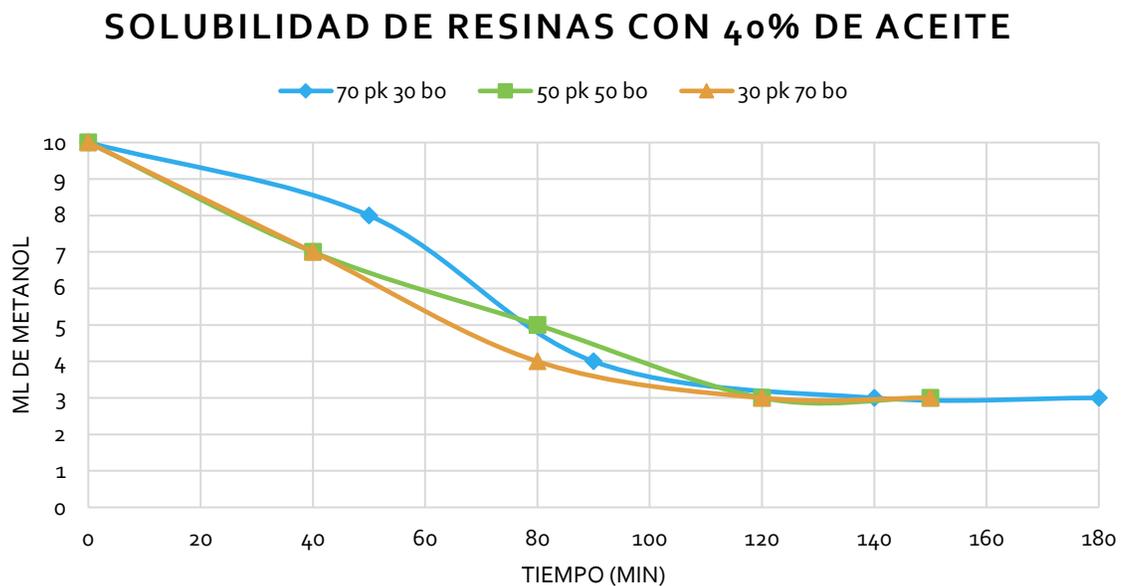
Fuente: Elaboración propia

Gráfica 2 Solubilidad en resinas con 35% de aceites



Fuente: Elaboración propia

Gráfica 3 Solubilidad de resinas con el 40% de aceite



Fuente: Elaboración propia

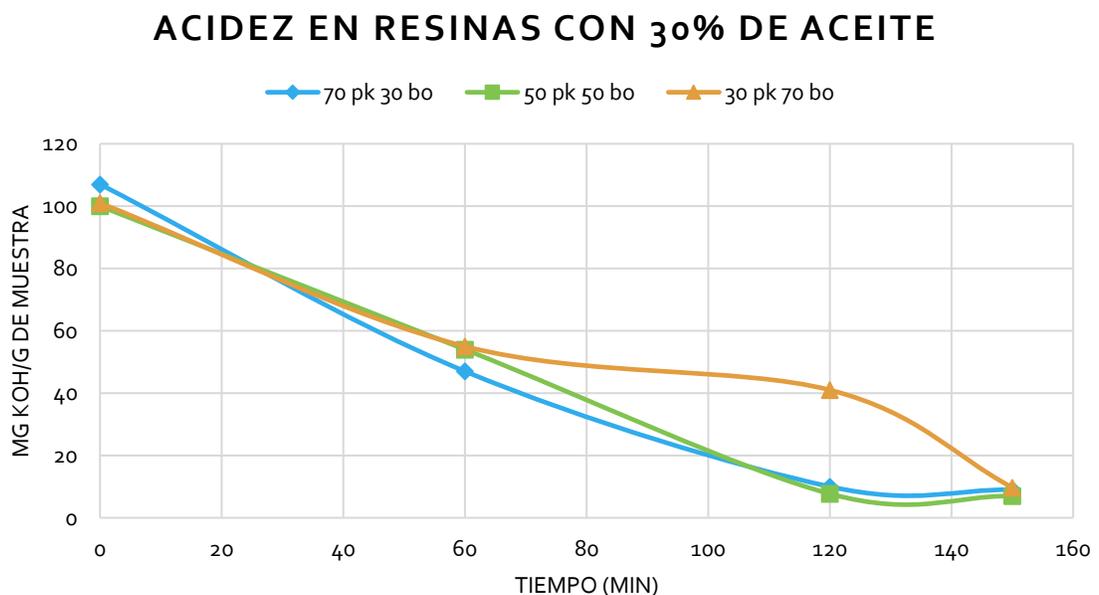
Las pruebas de solubilidad desarrolladas en los experimentos permiten registrar la degradación de los triglicéridos del aceite, a medida que los aceites contengan

más triglicéridos, más metanol se requiere para disolver. Este efecto se debe a la estructura ramificada de los triglicéridos, los monoglicérido y diglicéridos por tener una estructura química menos ramificada, se disuelven con mayor facilidad en metanol. Dicho esto, la prueba consiste en cuantificar los mililitros de metanol que se solubilizan en 1 mL de muestra de aceites. En la Gráfica 1, Gráfica 2 y Gráfica 3 demuestran que al iniciar la glicerólisis, la solubilidad de la muestra, es mínima, mostrando así un inicio en 10 ml de metanol sobre 1 ml de muestra, a medida que pasa el tiempo, solubilidad empieza a aumentar, mostrando así que sin importar la proporción de aceites que se empleen, el aumento de la solubilidad es muy similar para todos, la degradación del triglicérido a mono glicérido y di glicérido se cumple, teniendo así como evidencia estas tres gráficas, de igual manera aunque la solubilidad puede seguir aumentando, los tiempos de glicerólisis se prolongarían más los tiempos de reacción haciendo que se pueda darse una descomposición de la estructura química del aceite afectando la formulación de la resina alquídica.

Detallando cada curva de solubilidad, se observa que las curvas de 50% PK - 50% BO, presentan una estabilidad en todas las gráficas evidenciando un tiempo de reacción de aproximadamente 140, las otras curvas no presentan un comportamiento estable en las gráficas, debido que si se escoge una mezcla compuesta por 30% BO - 70% PK o 30% PK - 30% BO se obtendría inestabilidad en los tiempos de reacción y afectando la producción y desarrollo de la resina alquídica.

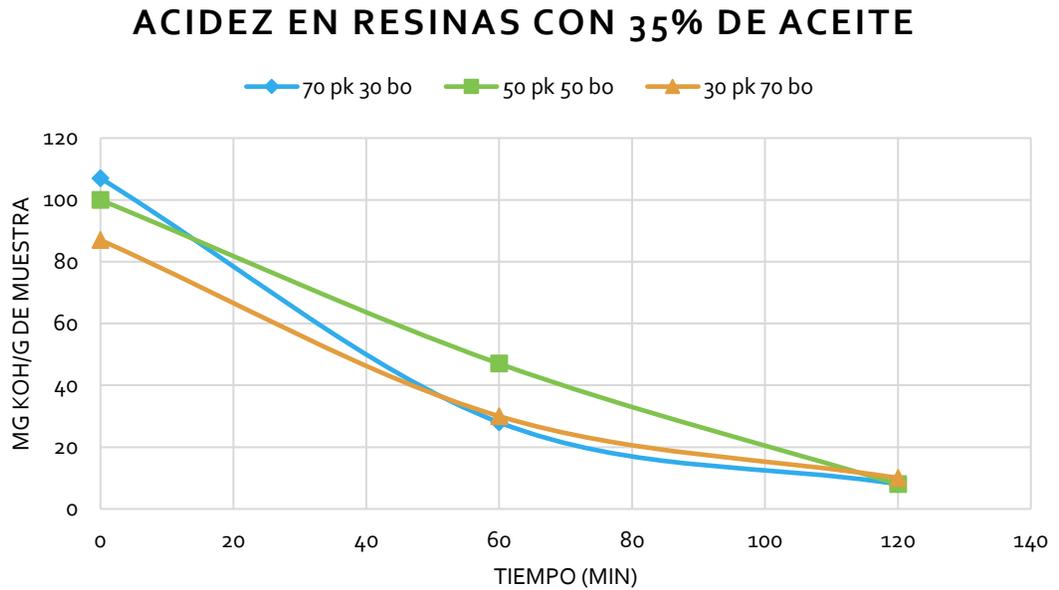
2.1.8.3 Índice De Acidez.

Gráfica 4 Acidez en resinas con 30% de aceite



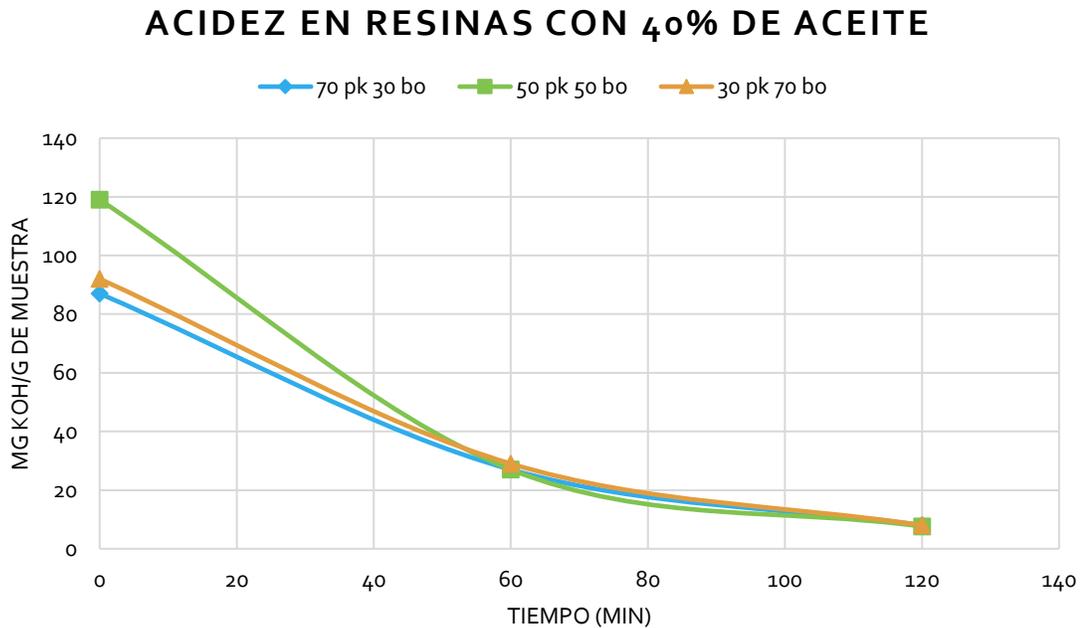
Fuente: Elaboración propia.

Gráfica 5 Acidez en resinas con 35% de aceite



Fuente: Elaboración propia

Gráfica 6 Acidez en resinas con 40% de aceite



Fuente: Elaboración propia

El índice de acidez tomado para los experimentos consiste en registrar la cantidad de KOH que se necesitan para neutralizar los ácidos grasos o monoglicéridos

libres que tenga un gramo de muestra, para la policondensación este valor indica el avance de formación de la cadena polimérica, al tener valores muy elevados de acidez, quiere decir que no se está formando la cadena polimérica porque los reactivos no se están uniendo adecuadamente a la cadena, mientras que, al tener valores bajos de acidez sucede lo contrario, se da una formación adecuada de la cadena polimérica.

Para registrar los datos de índice de acidez, se toman muestras cada 60 minutos, tomando aproximadamente 1 gramo de muestra mezclado con 50 ml de alcohol neutro, se calienta la muestra por 5 minutos mientras solubiliza y luego de ello, se agregan los ml de KOH necesarios para titular la muestra.

Las gráficas 4, 5 y 6 expuestas presentan la influencia del porcentaje de aceite en la resina alquídica, analizando las gráficas, las curvas de acidez presentan comportamientos muy similares en las tres gráficas, pero a medida que se aumenta el porcentaje de aceite en la resina, los índices de acidez disminuyen de manera más rápida, las curvas de 40 % de aceite en la resina, presentan tiempo más cortos para cumplir con el índice de acidez necesario para obtener una resina de calidad.

Esta característica se debe al aceite que se usa, contiene un índice de acidez aproximadamente de 0 mg de KOH/g de muestra y las materias primas como el anhídrido Ftálico y anhídrido Maléico son ácidos, proporcionan un valor de acidez superior a los 100, al usar 30% de aceite en la resina, los valores de acidez son mayores debido a que las materias primas tardan en solubilizar y ocupar completamente los enlaces libres que tiene el aceite, mientras que, en las resinas hechas con un 40% de aceite en la resina, al tener una mayor cantidad de aceite, las materias primas se disuelven rápidamente puesto que encuentran una mayor cantidad de enlaces libres y las materias primas se unen correctamente a la cadena.

Al mismo tiempo, en la Gráfica 6 la curva en la que se utiliza 30% aceite de palmiste y 70% aceite de soya, al usarse un 40% de aceite en la resina, se observan los valores más bajo de acidez en el tiempo de análisis, dicho resultado se puede atribuir a la cantidad de aceite insaturado en el aceite, puesto que al tener más enlaces dobles libres en su composición química se puede generar una mejor ramificación de la cadena polimérica de la resina y así dar una estructura menos viscosa pero ideal para ser usada en lacas o recubrimientos.

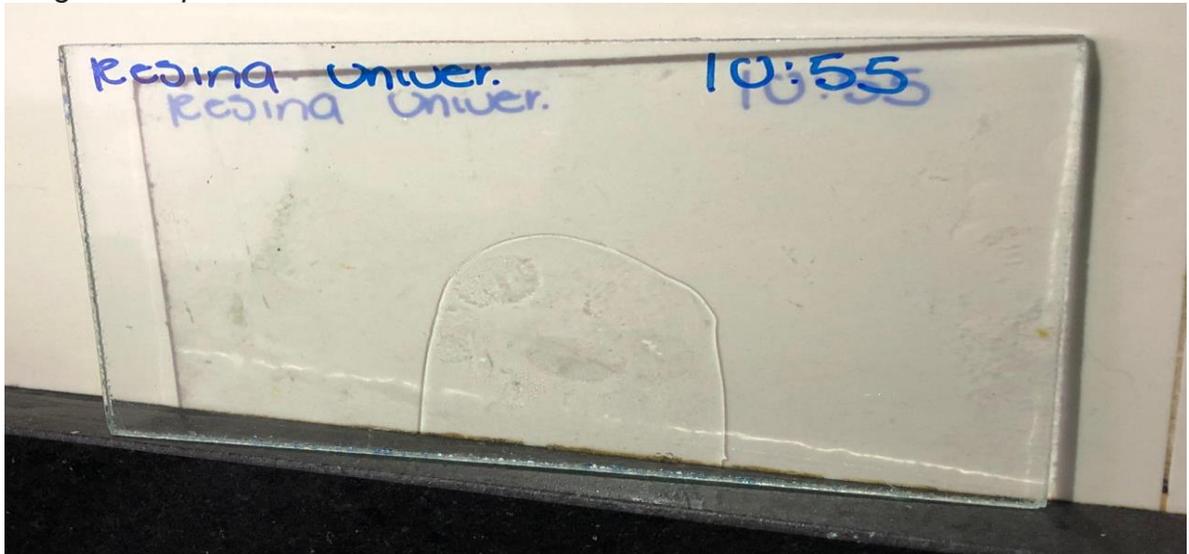
2.2 OBTENCIÓN DE LACA

El objetivo de este proyecto consiste en obtener resinas alquídicas de calidad que puedan ser utilizadas para fabricar recubrimientos como, películas anticorrosivas, lacas o esmaltes. Para comprobar lo anterior, la empresa Química Cosmos S.A utiliza la resina alquídica 50% aceite de palmiste - 50% aceite de soya con un 40%

de aceite debido a que, en los análisis de solubilidad, índice de acidez y viscosidad, presentan los mejores valores y mejor estabilidad en sus curvas de reacción.

Se realiza un análisis de calidad, hallando índice de acidez de 6,94 mg se KOH/g de muestra y una viscosidad Z10 en tubos Garner, dichos resultados resultan ser muy similares a los obtenidos en el proyecto. Por recomendaciones de Química Cosmos S.A, al ser una resina corta y de alta viscosidad, se desarrolla una laca catalizada. Posterior a ello, se realiza una prueba de película en vidrio (Imagen 15) para evidenciar si se da una formación uniforme de película o no, si se obtiene película en vidrio, se mide el tiempo de secado y se realiza una aplicación en lámina de madera.

Imagen 15 Aplicación de resina sobre lámina de vidrio



Fuente: elaboración propia

En la Imagen 15 se aplica una delgada capa de laca catalizada en la parte inferior de la lámina de vidrio, observando que se forma una película compacta y uniforme sobre dicha lamina. Posterior a ello, se toma el tiempo de secado y su resultado termina siendo de 1 hora. En comparación con las lacas catalizadas de Química cosmos S.A, se obtienen tiempos de secado de 15 minutos, lo cual se debe a la formulación de la resina de dicha empresa.

2.2.1 Aplicación En Lámina De Madera Y Comparación De Lacas. Las lacas catalizadas son muy utilizadas como recubrimiento de interiores, debido a ello, la madera es un material que puede definir la calidad de la laca, puesto que, si la laca no es de calidad, la laca es absorbida por la madera y no forma una película protectora. A continuación, se muestran las imágenes de la aplicación de la laca catalizada en madera tanto de la resina alquídica de este proyecto como la resina obtenida en Química Cosmos S.A.

Imagen 16 Lámina de madera pintada con la resina obtenida en el proyecto



Fuente: elaboración propia

Imagen 17 Lámina de madera pintada con resina comercial de Química Cosmos S.A



Fuente: elaboración propia

La Imagen 16 muestra la laca catalizada elaborada con la resina alquídica de este proyecto, evidenciando brillo y una película con buena adherencia, estas dos características mencionadas permiten establecer que la resina es apta para realizar lacas catalizadas, ya que, de lo contrario, ya se hubiese generado una absorción por parte de la madera o se daría la formación de una capa arenosa poco adhesiva.

Comparando la laca catalizada de este proyecto con la comercial de Química Cosmos S.A, resultan tener características físicas muy similares al hacerse la prueba de aplicación en madera, la laca comercial se seca en tiempos muy cortos en comparación con la laca desarrollada en este proyecto, al mismo tiempo la laca comercial resalta el color del material recubierto y un brillo.

Debido a la bibliografía investigada y a los experimentos de comprobación se logra estructurar una metodología experimental que permite obtener una resina alquídica de calidad a partir de un 30% de aceite en su composición. Al ejecutar el diseño de experimentos, a valores inferiores a 30% de aceite, se obtienen

estructuras en forma de cristal, mientras que, a medida que se aumenta el porcentaje de aceite en la resina, los tiempos de reacción son más cortos, al mismo tiempo, la influencia de aceites saturados (palmiste) e insaturados (soja), no registra una influencia notoria en las resinas, pero en las mezclas de aceite 50% palmiste 50% soja, se presentan los valores más bajos en el índice de acidez.

Por lo anterior, desarrollar una resina alquídica con un 40% de aceite en la resina y una mezcla de aceites 50% palmiste - 50% soja, permite obtener una resina de calidad en tiempos más cortos de reacción en comparación a las otras resinas alquídicas.

3 MODELAMIENTO A ESCALA INDUSTRIAL

La literatura define el escalamiento de procesos como la “operación y puesta en marcha de manera exitosa de una unidad de tamaño comercial cuyo diseño y procedimientos de operación se basan, en parte, en experimentación y demostración a una escala más pequeña de operación”. El escalamiento es el proceso mediante el cual se desarrollan los criterios y las reglas de asignación numérica significativas para llevar de un tamaño dado a otro mayor o menor una operación. Escalar un proceso es convertirlo de su escala de investigación a una escala industrial con base en los resultados de la experimentación con equipos de pequeña escala. Entre los inconvenientes más comunes para un escalamiento se encuentran los sistemas de enfriamiento y calentamiento a utilizar a escala industrial, el tratamiento de los residuos generados por el proceso y los equipos necesarios a escala industrial son costosos y complejos a comparación de los usados a escala laboratorio³⁴.

Para el escalamiento es necesario modelar el proceso industrial para hacer una evaluación de este en base a una representación, dicha representación se logra con el uso de softwares especialmente diseñados para este fin, o, con cálculos manuales de los parámetros del proceso.

Para esto, es necesaria la obtención de los datos cinéticos de la reacción de obtención de la resina a escala laboratorio, de esta manera, es posible obtener un modelo mucho más cercano al comportamiento real del proceso. La cinética es el estudio de las velocidades de las reacciones químicas y de los mecanismos mediante los cuales estas tienen lugar, estudia el tiempo y la ruta por la cual los reactivos se convierten en productos. Al intervenir el tiempo, se puede hablar de velocidad de reacción, que se refiere a la velocidad con la que varía la concentración de un producto o reactivo a lo largo del tiempo de reacción y que se puede ver afectada por varios factores como son: el estado de los reactivos, la temperatura, la concentración de los reactivos y el uso de catalizadores.

- **Estado físico de los reactivos:** Las reacciones son más rápidas si los reactivos son gaseosos o están en disolución. En las reacciones heterogéneas la velocidad dependerá de la superficie de contacto entre ambas fases, siendo mayor cuanto mayor es el estado de división.
- **Temperatura:** Un incremento de la temperatura provoca un incremento en la energía cinética de las moléculas, lo que hace que sea mayor el número de moléculas que alcanza la energía de activación.

³⁴ FERNÁNDEZ, Diego; SANDOVAL, Juan Andrés; RUIZ DÍAZ, Jenny y TOVAR SALAMANCA, Jhonnathan. Escalamiento de un fotobiorreactor a nivel piloto para la producción de biomasa. Revista de investigación. 10. 61-72. 2017

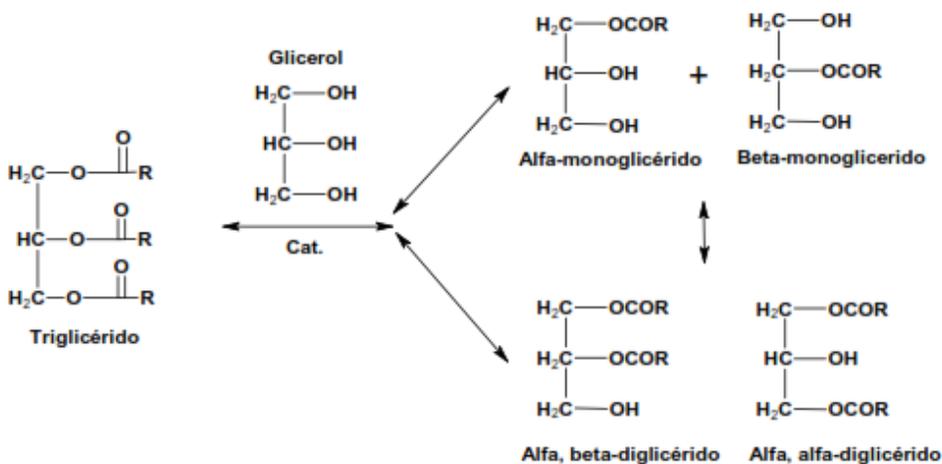
- **Concentración de los reactivos:** La velocidad de la reacción se incrementa al aumentar la concentración de los reactivos, ya que aumenta el número de choques entre ellos.
- **Uso de catalizadores:** Los catalizadores cambian la energía de activación de una determinada reacción, y por lo tanto varían la velocidad de reacción.

3.1 DETERMINACIÓN DE CINÉTICA DE REACCIÓN

Para obtener la cinética de la reacción es preciso hacer caracterizaciones de las materias primas, de los muestreos en proceso y del producto final para evaluar la conversión de reactivos a productos. Para tal fin es necesario empezar con el balance de masa para cada etapa del proceso.

3.1.1 Glicerólisis. Los cálculos para determinar la cantidad de aceite y glicerina en cada ensayo se hicieron teniendo en cuenta la relación molar glicerina/aceite de 2.4 proporcionada por el artículo "Síntesis de Resinas Alquídicas a partir de Aceites de Higuierilla, de Palma y de Fritura, Mezclados con Aceite de Soja" y la cantidad de catalizador utilizada fue de 0.05% mol con respecto al aceite proporcionada por el mismo artículo, las cantidades utilizadas para cada experimento pueden ser validadas en la Tabla 6

Imagen 18 Reacción de glicerólisis



Tomado de: CARDEÑO, Fernando, RÍOS, Luis A., CARDONA, Jhon F. y OCAMPO, David. "Síntesis de Resinas Alquídicas a partir de Aceites de Higuierilla, de Palma y de Fritura, Mezclados con Aceite de Soja." *Información tecnológica* 24, no. 4 (2013): 33-42.

Para la obtención del comportamiento cinético de la etapa de glicerólisis se realizó una réplica de esta para analizarla por la técnica de cromatografía de gases y tener una idea del avance y la conversión de la reacción. Los resultados de dicho análisis se muestran en la Tabla 11a continuación:

Tabla 11 Resultados del análisis por cromatografía de gases

NOMBRE DE MUESTRA	MUESTRA T1	MUESTRA T2	MUESTRA T3
FECHA DE ENTREGA MUESTRA	08/05/19	08/05/19	08/05/19
FECHA RESULTADOS	13/05/19	13/05/19	13/05/19
PORCENTAJE			
% MG	57,88	52,27	59,00
% DG	13,42	13,70	12,68
% TG	28,70	34,03	28,32

Fuente: Laboratorio de control de calidad SIGRA S.A

A partir de la reacción que se aprecia en la Imagen 21y los resultados obtenidos en la cromatografía de gases mostrados previamente se obtuvo la siguiente reacción:



Dónde:

TG: Triglicéridos
 Glicerol: Glicerina
 MG: Monoglicéridos
 DG: Diglicéridos

Con el objetivo de hallar la conversión y la velocidad de reacción, TG representa tanto el aceite de soja como el aceite de palmiste, teniendo en cuenta que el aceite ingresa a la reacción con 100% de triglicéridos, la conversión respecto a TG teniendo una base de cálculo de entrada 100 kg es:

$$x = \frac{n_{\text{reactivo consumido}}}{n_{\text{reactivo alimentado}}} \text{ (Ecuación 1)}$$

$$x = \frac{n_{\text{reactivo alimentado}} - n_{\text{reactivo a la salida}}}{n_{\text{reactivo alimentado}}}$$

$$x = \frac{100 \text{ kg} - 28,32 \text{ kg}}{100 \text{ kg}} \times 100\%$$

$$x = 71,68\%$$

Para el cálculo de la velocidad de reacción se tuvo en cuenta la siguiente ecuación:

$$Velocidad = -\frac{1}{x} \cdot \frac{\Delta[A]}{\Delta t} \text{ (Ecuación 2)}$$

Dónde:

x: Coeficiente estequiométrico del reactivo

$\Delta[A]$: Cambio en la concentración = [A] final – [A] inicial

Δt : Variación en el tiempo

Aplicando la Ecuación 2 a la reacción de glicerólisis se obtuvo el siguiente resultado:

$$v_{TG} = -\frac{1}{2} \cdot \frac{[0,72 M - 2,59 M]}{5400 s}$$

$$v_{TG} = 1,73 \times 10^{-4} \frac{mol}{L \cdot s}$$

3.1.2 Policondensación. A partir de los monoglicéridos resultantes de la etapa de glicerólisis se inicia la etapa de policondensación, teniendo en cuenta que los ensayos experimentales se realizaron como un proceso batch, las materias primas se adicionan sobre el producto obtenido de la etapa de glicerólisis como se menciona en el capítulo anterior.

Para la obtención de la cinética de la reacción de policondensación se tuvo en cuenta la revisión bibliográfica de artículos científicos en los que se obtienen resinas alquídicas con aceites vegetales de diferentes fuentes, las ecuaciones encontradas para el cálculo de la cinética y sus constantes correspondientes en cada artículo fueron:

Tabla 12 Ecuaciones para determinación de cinética de reacción

Artículo	“Obtención de una resina alquídica a partir de aceite de palma crudo a escala laboratorio”	“Kinetics of the preparation of rubber seed oil alkyds”
Avance de reacción	$P = \frac{C_0 - C_t}{C_0}$	$P_A = \frac{C_0 - C_t}{C_0}$
Grado de polimerización	$DP = (1 - P)^{-1}$	$DP = (1 - P_A)^{-1}$

De acuerdo con lo relacionado en la tabla anterior se evidencia que las ecuaciones referentes al avance de reacción y al grado de polimerización son exactamente iguales, por lo cual es posible aplicarlas al proceso. Para el cálculo de los parámetros a partir de las ecuaciones expuestas anteriormente, se tuvieron en

cuenta los valores de acidez iniciales y los tomados en intervalos de tiempo de una hora. Para las ecuaciones expuestas, los valores correspondientes son:

$$P = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \text{ (Ecuación 3)}$$

Dónde:

P Avance de reacción

C₀ Valor de acidez inicial

C_t Valor de acidez en el tiempo t

$$DP = (1 - P)^{-1} \text{ (Ecuación 4)}$$

Dónde:

DP Grado de polimerización

P Avance de reacción

A partir de las ecuaciones 3 y 4 descritas anteriormente y los valores de acidez obtenidos en la fase experimental desarrollada en el capítulo 2 se obtienen los siguientes resultados:

- **Resina con 30% de aceite (70 PK – 30 BO)**

Tabla 13 Valores iniciales resina con 30% de aceite (70 PK – 30 BO)

Acidez inicial (mg KOH/g muestra)	107
Acidez tiempo t (mg KOH/g muestra)	9
Tiempo total (min)	150

Fuente: Elaboración propia

$$P = \frac{107 - 9}{107} \text{ (1.1)}$$

$$P = 0,91588785 \text{ (1.2)}$$

$$\overline{DP} = (1 - 0,91588785)^{-1} \text{ (2.1)}$$

$$\overline{DP} = 11,8888 \text{ (2.2)}$$

- **Resina con 30% de aceite (50 PK – 50 BO)**

Tabla 14 Valores iniciales resina con 30% de aceite (50 PK – 50 BO)

Acidez inicial (mg KOH/g muestra)	100
Acidez tiempo t (mg KOH/g muestra)	7
Tiempo total (min)	150

Fuente: Elaboración propia

- **Resina con 30% de aceite (30 PK – 70 BO)**

Tabla 15 Valores iniciales resina con 30% de aceite (30 PK – 70 BO)

Acidez inicial (mg KOH/g muestra)	101
Acidez tiempo t (mg KOH/g muestra)	9,7
Tiempo total (min)	150

Fuente: Elaboración propia

- **Resina con 35% de aceite (70 PK – 30 BO)**

Tabla 16 Valores iniciales resina con 35% de aceite (70 PK - 30 BO)

Acidez inicial (mg KOH/g muestra)	107
Acidez tiempo t (mg KOH/g muestra)	8
Tiempo total (min)	120

Fuente: Elaboración propia

- **Resina con 35% de aceite (50 PK – 50 BO)**

Tabla 17 Valores de resina con 35% de aceite (50 PK - 50 BO)

Acidez inicial (mg KOH/g muestra)	100
Acidez tiempo t (mg KOH/g muestra)	8
Tiempo total (min)	120

Fuente: Elaboración propia

- **Resina con 35% de aceite (30 PK – 70 BO)**

Tabla 18 Valores iniciales resina 35% de aceite (30 PK - 70 BO)

Acidez inicial (mg KOH/g muestra)	87
Acidez tiempo t (mg KOH/g muestra)	10
Tiempo total (min)	120

Fuente: Elaboración propia

- **Resina con 40% de aceite (70 PK – 30 BO)**

Tabla 19 Valores iniciales resina con 40% de aceite (70 PK - 30 BO)

Acidez inicial (mg KOH/g muestra)	87
-----------------------------------	----

Acidez tiempo t (mg KOH/g muestra)	8
Tiempo total (min)	120

Fuente: Elaboración propia

- **Resina con 40% de aceite (50 PK – 50 BO)**

Tabla 20 Valores iniciales resina con 40% de aceite (50 PK - 50 BO)

Acidez inicial (mg KOH/g muestra)	119
Acidez tiempo t (mg KOH/g muestra)	7,6
Tiempo total (min)	120

Fuente: Elaboración propia

- **Resina con 40% de aceite (30 PK – 70 BO)**

Tabla 21 Valores iniciales de resina con 40% de aceite (30 PK - 70 BO)

Acidez inicial (mg KOH/g muestra)	92
Acidez tiempo t (mg KOH/g muestra)	8
Tiempo total (min)	120

Fuente: elaboración propia

Los resultados de los cálculos realizados se resumen en la Tabla 22a continuación, los cálculos detallados para cada resina se muestran en su totalidad en los anexos que se pueden encontrar al final del documento.

Tabla 22 Resumen de resultados cinéticos de la etapa de policondensación

Experimento	P (%)	\overline{DP}
30% 70 PK - 30 BO	91,59%	11,888
30% 50 PK - 50 BO	93,00%	14,286
30% 30 PK - 70 BO	90,40%	10,412
35% 70 PK - 30 BO	92,52%	13,375
35% 50 PK - 50 BO	92,00%	12,5
35% 30 PK - 70 BO	88,51%	8,7
40% 70 PK - 30 BO	90,80%	10,875
40% 50 PK - 50 BO	93,61%	15,658
40% 30 PK - 70 BO	91,30%	11,5

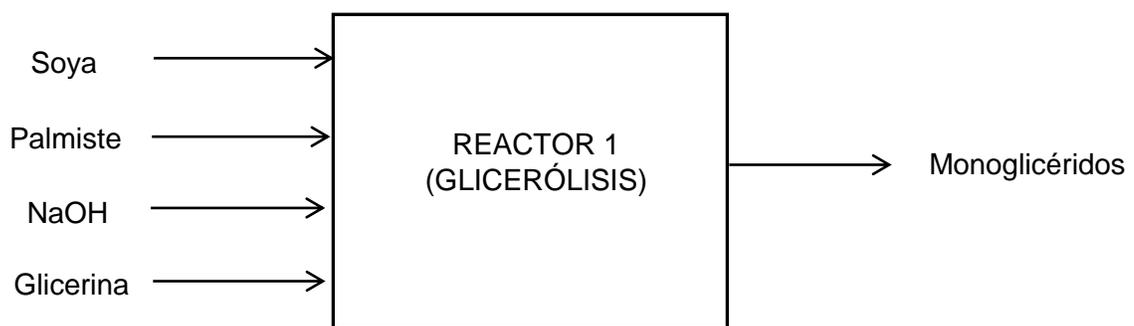
Fuente: elaboración propia

Los resultados obtenidos permiten hacer un análisis de las resinas. Aquellas con menor porcentaje de aceite en su formulación (resinas con 30% de aceite) tomaron más tiempo para alcanzar un valor de acidez inferior a 10 mg de KOH/g de muestra, en cuanto al avance de la reacción, es el parámetro que expresa cómo transcurre la reacción a lo largo del tiempo en función del índice de acidez. De acuerdo con los resultados obtenidos se evidencia que el más bajo es del 88,51% en el tiempo final de reacción (120 min), correspondiente a la resina de 35% de aceite con proporción de aceites 70 PK – 30 BO. La resina con el mayor porcentaje de avance de reacción fue la de 40% de aceite en la resina con proporciones iguales de aceite de soya y palmiste, ya que como es posible ver en la tabla, a pesar de empezar con un valor de acidez alto, este disminuye a valores <10 mg KOH/g de muestra en el mismo tiempo que le toma a las otras resinas alcanzar este valor desde valores de acidez iniciales más bajos. Se puede decir que los valores obtenidos para el avance de reacción son prometedores debido a que la mayoría de los experimentos supera el 90% en el avance de reacción en el tiempo final de la misma.

El grado de polimerización promedio se refiere a la cantidad de veces que se repite un monómero en un polímero. Para los experimentos realizados el mayor grado de polimerización obtenido fue de 15,66 y correspondió a la resina de 40% de aceite con proporciones de 50 PK – 50 BO, lo cual quiere decir que es una resina más homogénea y con una estructura más estable, lo cual es beneficioso para el uso final de la resina, que en este caso es una laca catalizada.

3.2 ESCALAMIENTO INDUSTRIAL

Se define un volumen de producción diario de 1 tonelada de la resina alquídica escogida (40% aceite, 50 PK – 50 BO), las cantidades de materia prima y las cantidades presentes en las corrientes de proceso se muestran a continuación, junto con los balances de masa pertinentes.



$$\begin{aligned}
 \text{Relación } \frac{p \text{ Glicerina}}{p \text{ Aceite}} &= 0,88 \\
 400 \text{ kg} &= 1,88A
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 A &= 212,77 \text{ kg} \\
 G &= 400 \text{ kg} - 212,7 \text{ kg} \\
 G &= 187,23 \text{ kg}
 \end{aligned}$$

Balance para el aceite de palmiste:

$$212,7 \text{ Kg Aceite} \left(\frac{0,5 \text{ Kg PK}}{1 \text{ Kg Aceite}} \right) = 106,35 \text{ Kg PK}$$

Balance para el aceite de Soja:

$$212,7 \text{ Kg aceite} \left(\frac{0,5 \text{ Kg BO}}{1 \text{ Kg Aceite}} \right) = 106,35 \text{ Kg BO}$$

Balance para la glicerina:

$$187,23 \text{ Kg Glicerina}$$

Balance para el catalizador:

$$\begin{aligned}
 m &= \frac{n}{V} \text{ (Ecuación 5)} \\
 V \times m &= n \text{ (Ecuación 6)} \\
 231,2 \text{ L} \times 0,05 \frac{\text{mol}}{\text{L}} &= 11,56 \text{ mol} \\
 11,56 \text{ mol NaOH} \times \frac{40 \text{ g}}{1 \text{ mol NaOH}} \times \frac{1 \text{ Kg}}{1000 \text{ g}} &= 0,46 \text{ Kg}
 \end{aligned}$$

• **Balance en el reactor #1**

$$\begin{aligned}
 x &= 0,72 \\
 212,77 \text{ Kg TG} \times \left(\frac{1000 \text{ g}}{1 \text{ Kg}} \right) \times \left(\frac{1 \text{ mol TG}}{780 \text{ g TG}} \right) &= 272,78 \text{ mol} \\
 0,72 &= \frac{272,78 \text{ mol} - n_{\text{TG out}}}{272,78 \text{ mol}} \\
 n_{\text{TG out}} &= 76,38 \text{ mol}
 \end{aligned}$$

Balance para el triglicérido (TG)

$$\begin{aligned}
 76,38 \text{ mol TG} &= 272,78 \text{ mol TG} - 2(\xi) \\
 \xi &= 98,2 \text{ mol}
 \end{aligned}$$

Balance para la glicerina (G)

$$187,23 \text{ Kg G} \times \left(\frac{1000 \text{ g G}}{1 \text{ Kg G}} \right) \times \left(\frac{1 \text{ mol G}}{92,09 \text{ g G}} \right) = 2033,12 \text{ mol}$$
$$n_{G \text{ out}} = 2033,12 \text{ mol} - 4(98,2 \text{ mol})$$
$$n_{G \text{ out}} = 1640,32 \text{ mol}$$

Balance para el monoglicérido:

$$n_{MG \text{ out}} = 0 + 4(98,2 \text{ mol})$$
$$392,8 \text{ mol}$$

Balance para el diglicérido

$$n_{DG \text{ out}} = 0 + 1(98,2 \text{ mol})$$
$$n_{DG \text{ out}} = 98,2 \text{ mol}$$

Balance corriente de entrada:

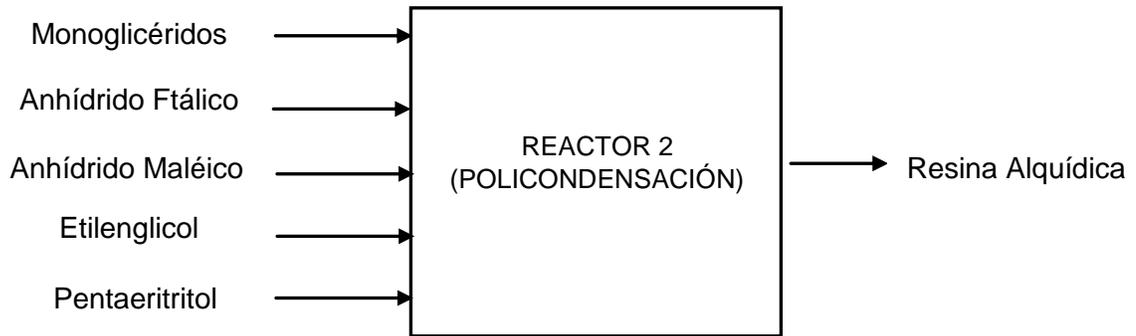
$$n_{in} = TG + G + NaOH$$
$$n_{in} = 272,78 \text{ mol} + 2033,12 \text{ mol} + 11,56 \text{ mol}$$
$$n_{in} = 2317,46 \text{ mol}$$

$$n_{in} = 106,35 \text{ Kg} + 106,35 \text{ Kg} + 187,23 \text{ Kg} + 0,46 \text{ kg}$$
$$n_{in} = 400,39 \text{ Kg}$$

Balance corriente de salida:

$$n_{out} = TG + G + MG + DG$$
$$n_{out} = 76,38 \text{ mol} + 1640,32,58 \text{ mol} + 392,8 \text{ mol} + 98,2 \text{ mol}$$
$$n_{out} = 2207,7 \text{ mol}$$
$$n_{in} = n_{out}$$
$$n_{out} = 400,39 \text{ Kg}$$

• **Balance en el reactor #2**



Para el anhídrido ftálico:

$$1000 \text{ Kg resina} \times \frac{0,2638 \text{ Kg A.F}}{1 \text{ Kg resina}} \times \frac{1000 \text{ g A.F}}{1 \text{ Kg A.F}} \times \frac{1 \text{ mol A.F}}{148 \text{ g A.F}} = 1.782,43 \text{ mol A.F}$$

Para el anhídrido maléico:

$$1000 \text{ Kg resina} \times \frac{8,93 \times 10^{-3} \text{ Kg A.M}}{1 \text{ Kg resina}} \times \frac{1000 \text{ g A.M}}{1 \text{ Kg A.M}} \times \frac{1 \text{ mol A.M}}{98,06 \text{ g A.M}} = 91,07 \text{ mol A.M}$$

Para el etilenglicol:

$$1000 \text{ Kg resina} \times \frac{0,03 \text{ Kg E}}{1 \text{ Kg resina}} \times \frac{1000 \text{ g E}}{1 \text{ Kg E}} \times \frac{1 \text{ mol E}}{62,07 \text{ g E}} = 483,33 \text{ mol E}$$

Para el pentaeritritol:

$$1000 \text{ Kg resina} \times \frac{0,1134 \text{ Kg P}}{1 \text{ Kg resina}} \times \frac{1000 \text{ g P}}{1 \text{ Kg P}} \times \frac{1 \text{ mol P}}{136,5 \text{ g P}} = 830,77 \text{ mol P}$$

Balance corriente de entrada:

$$\begin{aligned}
 n_{in} &= n_{out R\#1} + A.F + A.M + E + P \\
 n_{in} &= 2207,7 \text{ mol} + 1782,43 \text{ mol} + 91,07 \text{ mol} + 483,33 \text{ mol} + 830,77 \text{ mol} \\
 n_{in} &= 5395,3 \text{ mol} \\
 n_{in} &= 400,39 \text{ Kg} + 263,8 \text{ Kg} + 8,93 \text{ Kg} + 30 \text{ Kg} + 113,4 \text{ Kg} \\
 n_{in} &= 816,52 \text{ Kg}
 \end{aligned}$$

Balance corriente de salida:

$$n_{in} = n_{out}$$

$$n_{out} = 816,52Kg$$

Balance en el mezclador de descargue:

Teniendo en cuenta que el Xilol se adiciona en una cantidad suficiente para alcanzar 1 Ton el balance en el mezclador se presenta como:

$$\begin{aligned} \text{Balance en el mezclador: } n_{out R\#2} + Xilol \\ 1000 Kg &= 816,52 Kg + Xilol \\ Xilol &= 1000 Kg - 816,52 Kg \\ Xilol &= 183,48 Kg \end{aligned}$$

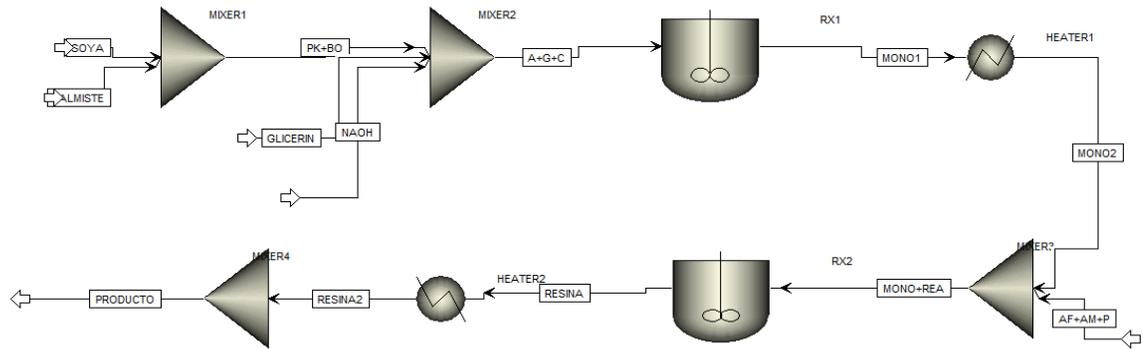
Tabla 23 Corrientes de proceso

Corriente	Masa
Soya	106,35 kg
Palmiste	106,35 kg
Glicerina	187,23 kg
Hidróxido de Sodio	0,46 kg
Corriente de salida glicerólisis	400,39 kg
Anhídrido Ftálico	263,80 kg
Anhídrido Maléico	8,93 kg
Pentaeritritol	113,40 kg
Etilenglicol	30,00 kg
Corriente de salida policondensación	816,52 kg
Xilol	183,48 kg

Fuente: elaboración propia

Teniendo en cuenta los balances y cálculos presentados en el presente capítulo, se sugiere hacer el montaje del proceso como se muestra en la Imagen 19. Dicha estructura se sugiere a partir del intento de simulación del proceso en el programa Aspen, sin embargo, debido a que era necesaria la inclusión de varios pseudocomponentes y constantes cinéticas y a que ninguno de los paquetes termodinámicos ofrecidos por el software soportaba las reacciones y arrojaba como resultado la no convergencia de la secuencia, no fue posible hacer la simulación.

Imagen 19 Diseño de proceso

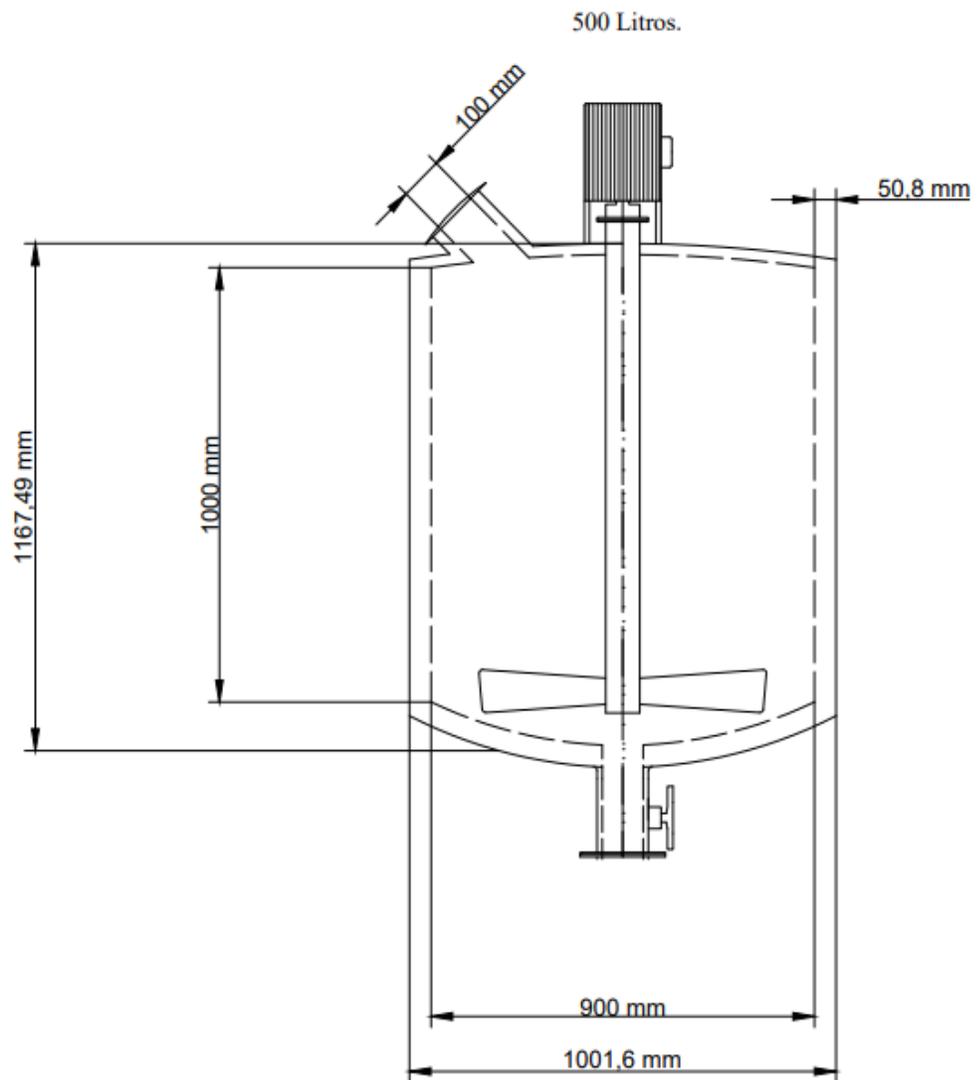


Fuente: elaboración propia, con base en: Aspen Plus

3.2.1. Configuración del proceso: Se plantea un proceso semicontinuo con el uso de dos reactores, en el primero se llevará a cabo la etapa de glicerólisis y en el segundo la etapa de policondensación, esto debido a que en el caso de diseñar un proceso batch sería necesario hacer la limpieza de los reactores inmediatamente después de cada producción para que no se vea afectada la siguiente fabricación, cabe resaltar que la limpieza del material utilizado a escala laboratorio fue bastante dispendiosa, por lo cual, este fue un factor a tener en cuenta en el momento de hacer la propuesta para el escalamiento del proceso.

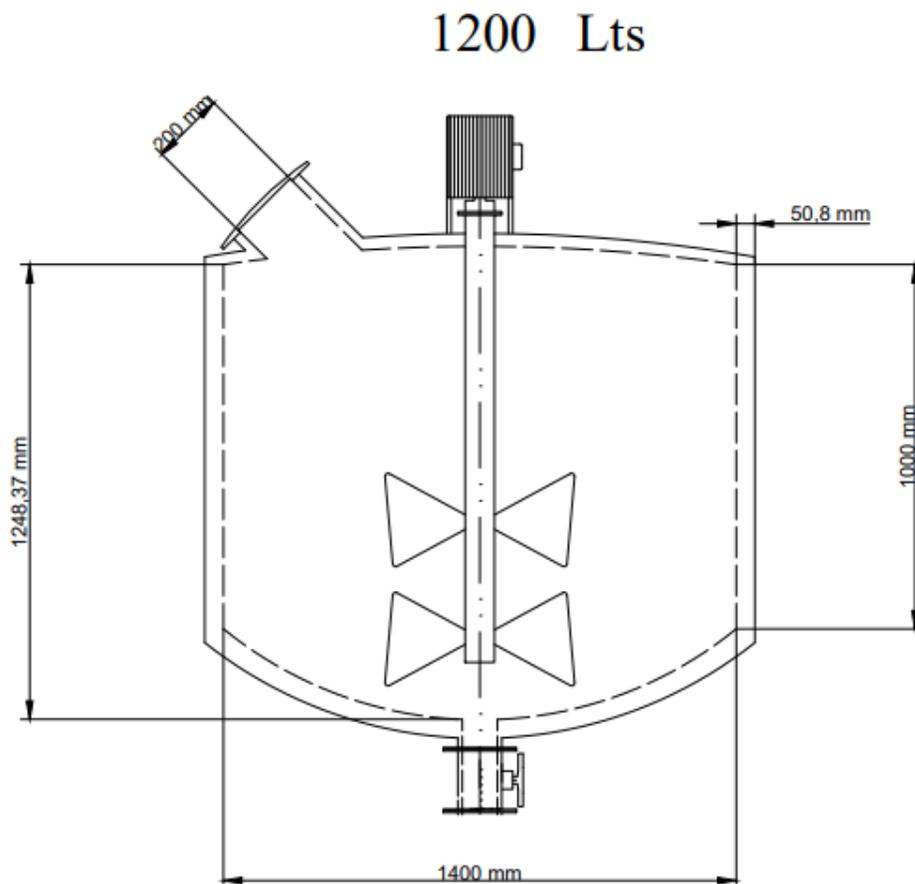
3.2.2 Reactores. Se recomienda el uso de dos reactores, el primero en el que se llevará a cabo la glicerólisis con capacidad para 500 L (Imagen 20) y el segundo, para la etapa de policondensación con una capacidad de 1200 L (Imagen 21), ambos fabricados con acero inoxidable 316 con fondo redondo, con tapa en el mismo material y bocas con diámetro suficiente para permitir la adición de materias primas al reactor y que además faciliten su lavado. Los reactores deben estar provistos de agitación mecánica de acero inoxidable 316 y de tipo paletas con la potencia suficiente para agitar las mezclas (Aproximadamente 1000 RPM).

Imagen 20 Reactor de glicerólisis



Fuente: elaboración propia, con base en: AutoCad

Imagen 21 Reactor de policondensación



Fuente: elaboración propia, con base en: AutoCad

3.2.3 Calentamiento. Teniendo en cuenta la temperatura a la que deben ser llevadas a cabo ambas etapas, los reactores deben tener una fuente de calentamiento, que pueden ser por medio de corriente eléctrica, fuego directo e intercambio de calor. La eficiencia de la corriente eléctrica es un punto muy importante por considerar, sin embargo, teniendo en cuenta los tiempos de operación de los reactores y la cantidad de corriente necesaria para suplir la necesidad térmica del sistema, la corriente eléctrica es una opción muy costosa para el proceso. El método de calentamiento por fuego directo consiste en la aplicación de calor por medio de quemadores de petróleo o gas. A pesar de ser un método mucho más económico que el de corriente eléctrica y de tener tiempos de calentamiento más cortos, es necesario evaluar la seguridad del proceso, teniendo en cuenta que se van a emplear solventes derivados de la industria petroquímica altamente inflamables.

Teniendo en cuenta lo anterior, el calentamiento por medio de un intercambiador de calor se presenta como la mejor opción para el proceso teniendo en cuenta que puede lograrse con una chaqueta en el reactor por la que circule vapor a alta temperatura y que genere la transferencia de calor hacia el sistema, evitando así la adquisición de intercambiadores de calor adicionales y reduciendo los costos de implementación del proceso. El vapor puede ser generado en una caldera que se encuentre a una distancia prudente del reactor teniendo en cuenta la seguridad del proceso productivo.

Las sugerencias presentadas para el montaje del proceso se hacen teniendo en cuenta la producción diaria estimada previamente y una producción diaria de 5000 a 7000 Kg.

4 DETERMINACIÓN DE COSTOS ASOCIADOS A LA DE OBTENCIÓN DE RESINA ALQUÍDICA

Los costos del proceso de obtención de resinas alquídicas se definen como los gastos económicos asociados a la obtención del producto, incluyendo los insumos, la mano de obra, entre otros. Para el cálculo de los costos asociados al proceso de obtención de resinas alquídicas se realiza una estimación de costos con base a las materias primas y mano de obra y en comparación con las resinas alquídicas comerciales, para así evaluar la viabilidad de un montaje futuro del proceso y hacer las respectivas recomendaciones.

En primer lugar, se hace una estimación de costos de los ensayos realizados, para dichos costos es importante tener en cuenta que las materias primas empleadas en los ensayos, a excepción de la glicerina y los aceites de palmiste y soya que fueron proveídos por Sigra S.A, eran materias primas de grado analítico lo cual incrementa los costos de cada ensayo. La tabla de costos asociados se genera a partir de las cotizaciones aprobadas por Sigra S.A para la compra de reactivos y los valores proporcionados por Sigra S.A para los aceites y la glicerina. Los resultados de dichos costos se muestran en la Tabla 24 a continuación:

Tabla 24 Costo por ensayo (Resina 40% 50 PK -50 BO) 500 mL - 580 g

Materia Prima	Costo/kg	Cantidad utilizada (kg)	Costo
Aceite de Soya	\$ 2.763,23	0,056097	\$ 155,01
Aceite de Palmiste	\$ 3.090,82	0,056097	\$ 173,39
Glicerina	\$ 4.700,00	0,09834	\$ 462,20
Hidróxido de Sodio	\$ 3.600,00	4,26E-03	\$ 15,34
Anhídrido Ftálico	\$ 515.000,00	0,153	\$ 78.795,00
Anhídrido Maléico	\$ 270.000,00	5,18E-03	\$ 1.398,60
Etilenglicol	\$ 136.487,46	0,0174	\$ 2.374,88
Pentaeritritol	\$ 408.170,00	0,0658	\$ 26.857,59
Xilol	\$ 75.664,00	0,0174	\$ 1.316,55
Disolvente de Xilol	\$ 11.505,00	0,090045	\$ 1.035,97
Total, ensayo			\$ 112.584,52

Fuente: elaboración propia

A partir de la Tabla 24 es posible notar el alto costo de cada uno de los ensayos realizados, esto se debe en primer lugar a la pureza de los reactivos utilizados y a la especificidad de estos, debido a que son empleados casi exclusivamente para reacciones de polimerización y algunos son importados sobre pedido debido a su baja rotación.

Para la producción a escala industrial de la resina, se calcula un costo estimado con reactivos grado materia prima cotizados en la empresa Química Interkrol LTDA, la cual contaba con todas las materias primas necesarias, a excepción del pentaeritritol, el cual es un reactivo de importación y tuvo que ser cotizado directamente en China. El costo calculado a continuación incluye la mano de obra que debería ser tenida en cuenta para el proceso y el material de envase y empaque del producto final. Los resultados de dichos costos se presentan en la Tabla 25 a continuación:

Tabla 25 Costo calculado para la obtención de resina a escala industrial con la formulación escogida

Materia Prima	Costo/kg	Cantidad utilizada	Costo
Aceite de Soya	\$ 2.763,23	0,0912 \$	252,01
Aceite de Palmiste	\$ 3.090,82	0,0912 \$	281,88
Glicerina	\$ 4.700,00	0,2086 \$	980,42
Hidróxido de Sodio	\$ 3.600,00	7,34E-03 \$	26,44
Anhídrido Ftálico	\$ 6.720,00	0,2638 \$	1.772,74
Anhídrido Maléico	\$ 7.780,00	8,93E-03 \$	69,48
Etilenglicol	\$ 4.110,00	0,03 \$	123,30
Pentaeritritol	\$ 3.474,00	0,1134 \$	393,95
Xilol	\$ 5.317,00	0,03 \$	159,51
Disolvente de Xilol	\$ 11.505,00	0,15525 \$	1.786,15
Bidón	\$ 412,00	1 \$	412,00
Mano de obra	\$ 548,80	2 \$	1.097,60
Costo/Kg			\$ 7.355,48

Fuente: elaboración propia

Después de haber obtenido el costo de producción por Kg de resina alquídica a escala industrial, es necesario definir el margen de utilidad del producto final para que este pueda ser comparado con las resinas comerciales, suponiendo que el proceso ya ha sido puesto en marcha y ya se ha hecho la compra de equipos se establece un margen de utilidad del 25% sobre el costo de producción de la resina, aunque este porcentaje varía según la industria³⁵, Sigrá S.A es una empresa que pertenece al sector de alimentos, sector en el que se maneja generalmente el porcentaje de utilidad mencionado previamente, por lo cual es

³⁵Acosta, Nelly. ¿Cuál es un buen margen de utilidad bruta? Cuida tu dinero. Diciembre 27, 2018. [En línea] Disponible en: <https://www.cuidatudinero.com/13073144/cual-es-un-buen-margen-de-utilidad-bruta>

posible definir el precio de venta por kilogramo de resina según la ecuación³⁶ que se enuncia a continuación:

$$\text{Precio} = \text{Costo unitario} + (\text{Costo unitario} \times \% \text{ Utilidad}) \text{ (Ecuación 5)}$$
$$\$ 7.355,48 + (\$ 7.355,48 \times 25\%) = \$ 9194,35$$

Habiendo calculado el valor comercial de la resina, es posible hacer una comparación con el costo de resinas que estén actualmente en el mercado. Gracias a la colaboración de la empresa Química Cosmos, quienes apoyaron la parte experimental del proyecto con la formulación de la laca a partir de la resina obtenida, fue posible obtener el precio de venta al público de las resinas alquídicas producidas por ellos, esta tiene un costo por kilogramo de resina de \$4.020. El precio de venta de la resina formulada en el proyecto es 56,3% mayor a la que existe actualmente en el mercado.

Es importante tener en cuenta que la producción de la resina del proyecto involucró más materias primas de las que se utilizan normalmente en un proceso productivo, este sería un punto importante para evaluar para la disminución de costos. También, podría evaluarse la posibilidad de contar con un solo operario en el proceso productivo según se evidencie en la puesta en marcha del proceso, teniendo en cuenta que el proceso requiere muestreos constantes para determinar la finalización de la reacción.

Dicho esto, se pone en consideración la puesta en marcha del proyecto según la evaluación costo/beneficio que la empresa considere pertinente, teniendo en cuenta las recomendaciones hechas en el capítulo 3 para el montaje y escalamiento del proceso.

³⁶AUTOR CORPORATIVO. ¿Cómo definir el margen de ganancia de un producto? Minuto de Dios Industrial. Octubre 31, 2017. [En línea] Disponible en: <http://mdc.org.co/como-definir-el-margen-de-ganancia-de-un-producto/>

5. CONCLUSIONES

- Con base a la información recopilada y a las fuentes consultadas, fue posible el diseño de una metodología experimental para la obtención de una resina alquídica a partir de aceites de soya y palmiste apta para una aplicación industrial, definiendo las variables, condiciones y puntos de control del proceso de obtención.
- A partir de la investigación realizada sobre los métodos de obtención de resina alquídica, se escoge para el proceso de obtención de monoglicérido la ruta reactiva glicerólisis debido a que las variables de operación, requerimientos de proceso y tiempos de operación presentan ventajas para el posterior diseño de una metodología experimental en la empresa Sigra S.A.
- El desarrollo de la metodología experimental permite establecer el porcentaje mínimo de aceite en la resina y su influencia en el producto final, esto arrojó como resultado una resina alquídica apta para la fabricación de lacas y recubrimientos, la mejor resina obtenida fue la que contenía un porcentaje de aceite de 40% y una proporción de aceites de 50% PK – 50% BO debido a que presenta una mejor estabilidad en los tiempos de reacción y una mejor estructura polimérica.
- A partir del cálculo de los parámetros de avance de reacción y grado de polimerización del proceso de policondensación se corrobora que la resina alquídica escogida como la mejor en el capítulo 2 es la que obtiene los mejores resultados. Para el escalamiento de dicha resina e implementación del proceso industrial se sugiere el uso de todos los equipos fabricados en acero 316
- El costo de obtención de resinas alquídicas a partir de aceite de palmiste y soya es mayor que el de las resinas alquídicas comerciales, sin embargo, esto no significa que no sea viable la implementación del proceso teniendo en cuenta que la resina pudo ser utilizada en una aplicación industrial.

6. RECOMENDACIONES

- Realizar un análisis detallado de la influencia de la cantidad de glicerina y aceite en el proceso de obtención de monoglicérido, con el fin de determinar qué relación glicerol/aceite puede ser la más adecuada para obtener una mayor conversión del triglicérido en monoglicérido sin que se requiera una etapa adicional de separación.
- Evaluar la necesidad de cada materia prima en la formulación en la etapa de policondensación analizando si se presentan cambios o no en los parámetros de calidad del proceso, con el fin de analizar la posibilidad de disminuir la cantidad de reactivos utilizados y así mismo el costo del producto final.
- Es recomendable hacer un muestreo más estricto al desarrollar los análisis de índice de acidez, al obtener valores de 40 mg de KOH/g muestra realizar muestreos cada 15 minutos hasta llegar al parámetro establecido de 10 mg de KOH/g de muestra.
- Se recomienda realizar un análisis de la resina alquídica por medio de una cromatografía de gases para así comprobar la composición y la estructura de dicho polímero.

BIBLIOGRAFÍA

BÁEZ RIVEROS, Oscar Javier, Beltrán Castro, John Jairo, CALVACHE, Jaime Arturo, QUIÑONES SEGURA, César Augusto. "Obtención de una resina alquídica a partir de aceite de palma crudo a escala laboratorio." (2010).

CARDEÑO, Fernando, RÍOS, Luis A., CARDONA, Jhon F. y OCAMPO, David. "Síntesis de Resinas Alquídicas a partir de Aceites de Higuera, de Palma y de Fritura, Mezclados con Aceite de Soja." Información tecnológica 24, no. 4 (2013): 33-42.

CARDONA V, Sandra M; GONZALEZ C, Rodrigo; FRANCO C, Alexander; CARDEÑO L, Fernando y RÍOS, Luis A. Obtención de monoglicéridos de aceite de ricino empleando glicerina refinada y cruda. estudio de las principales variables del proceso. En: Revista de la facultad de química farmacéutica. 2010, Vol. 17, no. 2, P. 128-134. Disponible en internet: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=169815396003>

CÁRPENA ASHTU, Inés Clementina. Fabricación de resinas alquídicas para la elaboración de pinturas. Universidad Nacional de Ingeniería. Lima, Perú. 2006

CASTILLO ROSALES, Yaneli. Degradación del ácido poliláctico (PLA) a diferentes dosis de radiación gamma. Lerma: Universidad mexicana del bicentenario. Unidad de estudios superiores Lerma. Ingeniería Industrial. 2015.

Cifras del sector pinturas. INPRA LATINA Todo en pinturas y recubrimientos [En línea]. 12 de julio de 2016. Disponible en internet: <https://www.inpralatina.com/201607126448/noticias/empresas/cifras-del-sector-de-pinturas.html>

DEYABA M, Mele Giuseppe; AL-SABAGHA, A; BLOISE, Ermelinda; LOMONACO, Diego; MAZZETTOC, Selma y CLEMENTEC, Claudenilson. Synthesis and characteristics of alkyd resin/M-Porphyrins nanocomposite for corrosion protection. [En línea] Progress in Organic Coatings. Abril, 2017, vol. 105. p.286-290. Disponible en internet: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0300944016308566>.

DOMÍNGUEZ de MARÍA, Pablo; CARBONI-OERLEMANS, Chiara; TUIN, Bernard; BARGEMAN, Gerrald; MEER, Ab van der; GEMERT, Robert van. Biotechnological applications of Candida antártica lipase A: State-of-the-art [En línea]. En: Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic, 2005, Vol 37. p. 36–46 Disponible en internet: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1381117705001323>

DUBRULLE, L; Lebeuf, F; FRESSANCOURT – COLLINET, M; NARDELLO – RATAJ, V. Optimization of the vegetable oil composition in alkyd resins: A kinetic approach based on FAMES autoxidation [En línea]. En: Progress in Organic Coatings. Noviembre, 2017, vol. 112. p.288-294. Disponible en internet: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0300944017303417>.

EL TIEMPO. Ecopetrol compró a la petroquímica Propilco para agregarle valor a sus principales líneas de negocio. Periódico EL TIEMPO [online]. 23 de enero de 2008. Disponible en internet: <https://www.eltiempo.com/archivo/documento/CMS-3930566>

ENYA, T.; SUZUKI, H.; WATANABE, T.; HIRAYAMA, T., HISAMATSU, Y. (1997): 3-Nitrobenzanthone, a powerful bacterial mutagen and suspected human carcinogen found in diesel exhaust and airborne particles. *Environmental Science and Technology* 31, 2772-2776.

FIAMETTI, Karina; USTRA, Mara; DE OLIVEIRA, Débora a; CORAZZA, Marcos; FURIGO, Agenor y OLIVEIRA; Vladimir. Kinetics of ultrasound – assisted lipase - catalyzed glycerolysis of olive oil in solvent-free system [En línea]. En: *Ultrasonics Sonochemistry*. May, 2012, vol. 19, no. 3. p. 440-451. Disponible en internet: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1350417711001994>.

Ferretti, A; Spotti, M; Di Cosimo J. Diglyceride-rich oils from glycerolysis of edible vegetable oils [En línea]. En: *Catalysis Today*. 2018, vol. 302. p. 233-241. Disponible en internet: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0920586117302274>.

GIUDICE, Carlos A. y PEREYRA, Andrea M. Tecnología de pinturas y recubrimientos. Córdoba: Universidad Tecnológica Nacional - Argentina. Consejo nacional de investigaciones científicas y técnicas, conicet. Comisión de investigaciones científicas de la provincia de buenos aires. 2009.

GOIKOETXEA, Monika; MINARI, Roque; BERISTAIN, Itxaso; PAULIS, María; BARANDIARAN, María y ASUA, José. Polymerization Kinetics and Microstructure of Waterborne Acrylic/Alkyd Nanocomposites Synthesized by Miniemulsion. En: *Polym.Sci. Part a: polym. Chem*. 2009, vol. 47. p.4871-4885. Disponible en internet: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pola.23535>.

HOFLAND, Ad. Alkyd resins: From down and out to alive and kicking [En línea]. En: *Progress in Organic Coatings*. Abril, 2012, vol. 73, no. 4. p.274-282. Disponible en internet: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0300944011000324>.

INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN. Compendio de normas para trabajos escritos. NTC-1486-6166. BOGOTPA D.C.: El instituto, 2018. ISBN 9789588585673 153 p.

ISLAM, Aminul; FARD MASOUMI, Hamid Reza; TEO, Siow Hwa; ABDOLLAHI, Yadollah; JANAUN, Jidon; TAUFIQ-YAP, Yun Hin. Glycerolysis of palm fatty acid distillate for biodiesel feed stock under different reactor conditions. [En línea]. En: Fuel. June, 2016, vol. 174. p. 133-139. Disponible en internet: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236116001095>.

INEC. La Producción de Resinas y Plásticos. Biblioteca Virtual de Desarrollo Sostenible y Salud Ambiental [online] 1988. Disponible en internet: <http://www.bvsde.paho.org/bvsair/e/repindex/rep159/pia/pia.html>

ISTAS: Compuestos orgánicos volátiles [online]. Disponible en Internet: <https://risctox.istas.net/index.asp?idpagina=621>

JAIMES, Diana I.; ROMERO, Carlos A. y NARVÁEZ Paulo C. "Principales tecnologías para la elaboración de oleoquímicos a partir de los aceites de palma y de palmiste. Segunda Parte: tecnología para la producción de oleoquímicos derivados." Revista Palmas 25.1 (2004): 47-66.

MAZO, Paula; FRANCO, Alexander; RÍOS, Luis Alberto y RESTREPO, Gloria. Obtención de espumas flexibles de poliuretano a partir de aceites de palma y castor modificados [En línea]. En: Scientia et Technica Año XIII. Septiembre, 2007, vol. 1, no. 36. Disponible en internet: <https://revistas.utp.edu.co/index.php/revistaciencia/article/view/4909>.

MEJIAS OLIVARES, Carlos. Cambio de los condensadores #1 y #2 en planta de resinas de tricolor S.A. Valparaíso: Pontificia Universidad Católica de Valparaíso. Facultad de ingeniería. Escuela de ingeniería Química. 2015.

MONTERO, José María Sánchez. Compuestos orgánicos volátiles en el medio ambiente. Monografías de la Real Academia Nacional de Farmacia, 2007.

RÄMÄNEN, Pirita y MAUNU, Liisa. Structure of tall oil fatty acid-based alkyd resins and alkyd-acrylic copolymers studied by NMR spectroscopy. [En línea]. En: Progress in Organic Coatings. February 2014, vol. 77, no. 2. p.361-368. Disponible en: internet: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0300944013002737>

SINGH, A y MUKHOPADHYAY, M. Olive oil glycerolysis with the immobilized lipase *Candida antarctica* in a solvent free system. [En línea]. En: Grasas y aceites. Abril, 2012, vol. 63, no. 2, p. 202-208. Disponible en internet: <http://grasasyaceites.revistas.csic.es/index.php/grasasyaceites/article/view/1368>.

VOLL, Fernando; KRÜGER, Roberta; DE CASTILHOS, Fernanda; CARDOZO FILHO, Lúcio; CABRAL, Vladimir; NINOWB, Jorge y CORAZZA, Marcos. Kinetic modeling of lipase-catalyzed glycerolysis of olive oil [En línea]. En: Biochemical

Engineering Journal. 2011, vol. 56. P.107-115. disponible en internet:
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1369703X10003141>

WIEDERKEHR, P., YOON, S.-J. (1998): Air quality indicators. En: Fenger, J., Hertel, O., Palmgren, F. (Eds.), Urban Air Pollution, European Aspects. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, pp. 403-418

ZAPATA CAMACHO, Luisa Fernanda y MARTÍNEZ CASTRO, Carlos Andrés. Desarrollo de una propuesta de mejora para el proceso de obtención de diglicéridos en Sigra S.A a nivel laboratorio. Bogotá: Fundación Universidad de América. Facultad de ingeniería. Ingeniería Química. 2017.

ANEXOS

ANEXO A

CÁLCULOS ETAPA DE GLICERÓLISIS

- Cálculo para resinas con 35% de aceites

$$500 \text{ mL} \times 0,35 = 175 \text{ mL}$$

$$175 \text{ mL} = A + G$$

$$G = 0,66A$$

$$175 \text{ mL} = A + 0,66A$$

$$A = \frac{175 \text{ mL}}{1,66}$$

$$A = 105,42 \text{ mL}$$

$$G = 175 \text{ mL} - 105,42 \text{ mL}$$

$$G = 69,58 \text{ mL}$$

$$175 \text{ mL} = A + G$$

$$G = 0,64A$$

$$175 \text{ mL} = A + 0,64A$$

$$A = \frac{175 \text{ mL}}{1,64}$$

$$A = 106,71 \text{ mL}$$

$$G = 175 \text{ mL} - 106,71 \text{ mL}$$

$$G = 68,29 \text{ mL}$$

$$175 \text{ mL} = A + G$$

$$G = 0,62A$$

$$175 \text{ mL} = A + 0,62A$$

$$A = \frac{175 \text{ mL}}{1,62}$$

$$A = 108,02 \text{ mL}$$

$$G = 175 \text{ mL} - 108,02 \text{ mL}$$

$$G = 66,98 \text{ mL}$$

- Cálculo para resinas con 40% de aceites.

$$500 \text{ mL} \times 0,4 = 200 \text{ mL}$$

$$200 \text{ mL} = A + G$$

$$G = 0,66A$$

$$200 \text{ mL} = A + 0,66A$$

$$A = \frac{200 \text{ mL}}{1,66}$$

$$A = 120,48 \text{ mL}$$

$$G = 200 \text{ mL} - 120,48 \text{ mL}$$

$$G = 79,52 \text{ mL}$$

$$200 \text{ mL} = A + G$$

$$G = 0,64A$$

$$200 \text{ mL} = A + 0,64A$$

$$A = \frac{200 \text{ mL}}{1,64}$$

$$A = 121,95 \text{ mL}$$

$$G = 200 \text{ mL} - 121,95 \text{ mL}$$

$$G = 78,05 \text{ mL}$$

$$200 \text{ mL} = A + G$$

$$G = 0,62A$$

$$200 \text{ mL} = A + 0,62A$$

$$A = \frac{200 \text{ mL}}{1,62}$$

$$A = 123,46 \text{ mL}$$

$$G = 200 \text{ mL} - 123,46 \text{ mL}$$

$$G = 76,54 \text{ mL}$$

ANEXO B

CÁLCULOS DE CONSTANTES CINÉTICAS DE ETAPA DE POLICONDENSACIÓN

- Resina con 30% de aceite (70 PK – 30 BO)

Acidez inicial (mg KOH/g muestra)	107
Acidez tiempo t (mg KOH/g muestra)	9
Tiempo total (min)	150

$$P = \frac{107 - 9}{107} \quad (1.1)$$

$$P = 0,91588785 \quad (1.2)$$

$$\overline{DP} = (1 - 0,91588785)^{-1} \quad (2.1)$$

$$\overline{DP} = 11,8888 \quad (2.2)$$

- Resina con 30% de aceite (50 PK – 50 BO)

Acidez inicial (mg KOH/g muestra)	100
Acidez tiempo t (mg KOH/g muestra)	7
Tiempo total (min)	150

$$P = \frac{100 - 7}{100}$$

$$P = 0,93$$

$$\overline{DP} = (1 - 0,93)^{-1}$$

$$\overline{DP} = 14,2857$$

- Resina con 30% de aceite (30 PK – 70 BO)

Acidez inicial (mg KOH/g muestra)	101
Acidez tiempo t (mg KOH/g muestra)	9,7
Tiempo total (min)	150

$$P = \frac{101 - 9,7}{101}$$

$$P = 0,90396$$

$$\overline{DP} = (1 - 0,90396)^{-1}$$

$$\overline{DP} = 10,41237$$

- **Resina con 35% de aceite (70 PK – 30 BO)**

Acidez inicial (mg KOH/g muestra)	107
Acidez tiempo t (mg KOH/g muestra)	8
Tiempo total (min)	120

$$P = \frac{107 - 8}{107}$$

$$P = 0,925234$$

$$\overline{DP} = (1 - 0,91588785)^{-1}$$

$$\overline{DP} = 13,375$$

- **Resina con 35% de aceite (50 PK – 50 BO)**

Acidez inicial (mg KOH/g muestra)	100
Acidez tiempo t (mg KOH/g muestra)	8
Tiempo total (min)	120

$$P = \frac{100 - 8}{100}$$

$$P = 0,92$$

$$\overline{DP} = (1 - 0,92)^{-1}$$

$$\overline{DP} = 12,5$$

- **Resina con 35% de aceite (30 PK – 70 BO)**

Acidez inicial (mg KOH/g muestra)	87
Acidez tiempo t (mg KOH/g muestra)	10
Tiempo total (min)	120

$$P = \frac{87 - 10}{87}$$

$$P = 0,885057$$

$$\overline{DP} = (1 - 0,885057)^{-1}$$

$$\overline{DP} = 8,7$$

- **Resina con 40% de aceite (70 PK – 30 BO)**

Acidez inicial (mg KOH/g muestra)	87
Acidez tiempo t (mg KOH/g muestra)	8
Tiempo total (min)	120

$$P = \frac{87 - 8}{87}$$

$$P = 0,908046$$

$$\overline{DP} = (1 - 0,908046)^{-1}$$

$$\overline{DP} = 10,875$$

- **Resina con 40% de aceite (50 PK – 50 BO)**

Acidez inicial (mg KOH/g muestra)	119
Acidez tiempo t (mg KOH/g muestra)	7,6
Tiempo total (min)	120

$$P = \frac{119 - 7,6}{119}$$

$$P = 0,936134$$

$$\overline{DP} = (1 - 0,936134)^{-1}$$

$$\overline{DP} = 15,657894$$

- **Resina con 40% de aceite (30 PK – 70 BO)**

Acidez inicial (mg KOH/g muestra)	92
Acidez tiempo t (mg KOH/g muestra)	8
Tiempo total (min)	120

$$P = \frac{92 - 8}{92}$$

$$P = 0,913043$$

$$\overline{DP} = (1 - P)^{-1}$$

$$\overline{DP} = (1 - 0,913043)^{-1}$$

$$\overline{DP} = 11,5$$

ANEXO C

PERFIL DE ÁCIDOS GRASOS DE ACEITE DE PALMISTE

ACIDO GRASO	PORCENTAJE DE ACIDO GRASO	CONCENTRACION DE ACIDO GRASO	PM ACIDO GRASO (g)		
Caprílico	2,32	0,0232	144,21	3,345672	C8
Cáprico	2,81	0,0281	172,27	4,840787	C10
	0,03	0,0003		0	
Láurico	41,02	0,4102	200,32	82,171264	C12
	0,07	0,0007		0	
Mirístico	16,42	0,1642	228,18	37,467156	C14
Lauroléico	0,03	0,0003	226,36	0,067908	C14:1
Palmítico	11,26	0,1126	256,43	28,874018	C16
Margárico	0,04	0,0004	270,46	0,108184	C17
Palmitoleico	0,05	0,0005	254,41	0,127205	C16:1
Esteárico	3,58	0,0358	284,48	10,184384	C18
Oleico	0,04	0,0004	282,47	0,112988	C18:1
	18,48	0,1848	282,47	52,200456	
Linoleico	0,08	0,0008	280,45	0,22436	C18:2
Linolénico	3,23	0,0323	280,45	9,058535	C18:2
Araquídico	0,19	0,0019	312,54	0,593826	C20
Gamma linoleico	0,35	0,0035	278,44	0,97454	C18 :3
	100	1			

PM promedio aceite

230,351283

ANEXO D

PERFIL DE ÁCIDOS GRASOS DE ACEITE DESOYA

ACIDO GRASO	PORCENTAJE DE ACIDO GRASO	CONCENTRACION DE ACIDO GRASO	PM ACIDO GRASO (g)		
	0,09	0,0009		0	
	0,03	0,0003		0	
	0,09	0,0009		0	
	0,02	0,0002		0	
	0,01	0,0001		0	
	0,02	0,0002		0	
Palmítico	10,69	0,1069	256,43	27,412367	C16
Margárico	0,09	0,0009	270,46	0,243414	C17
Palmitoleico	0,12	0,0012	254,41	0,305292	C16:1
Esteárico	3,99	0,0399	284,48	11,350752	C18
Oleico	21,49	0,2149	282,47	60,702803	C18:1
Linoleico	0,63	0,0063	282,47	1,779561	C18:2
Linoleico	52,51	0,5251	280,45	147,264295	C18:2
Araquídico	0,72	0,0072	312,54	2,250288	C20
Gamma linoleico	0,16	0,0016	278,44	0,445504	C18:3
Gamma linoleico	0,75	0,0075	278,44	2,0883	C18:3
	0,85	0,0085		0	
Linolénico	6,71	0,0671	278,44	18,683324	C18
Linolénico	0,31	0,0031	278,44	0,863164	C18
	0,23	0,0023		0	
	0,12	0,0012		0	
Behénico	0,34	0,0034	340,59	1,158006	C22
	99,97	0,9997		0	

PM promedio aceite
274,54707g

ANEXO E

ARTÍCULO: SÍNTESIS DE RESINAS ALQUÍDICAS A PARTIR DE ACEITES DEHIGUERILLA, DE PALMA Y DE FRITURA, MEZCLADOS CON ACEITE DE SOJA

VER CD

Síntesis de Resinas Alquídicas a partir de Aceites de Higuierilla, de Palma y de Fritura, Mezclados con Aceite de Soja

Fernando Cardeno, Luis A. Rios, Jhon F. Cardona y David Ocampo

Universidad de Antioquia, Sede de Investigación Universitaria, cra. 53 # 61 – 30, Medellín-Colombia.
(e-mail: efec1797@yahoo.com; lariospfa@gmail.com; fredycardona@gmail.com; inso99@hotmail.com)

Recibido Mar. 12, 2013; Aceptado Abr. 18, 2013; Versión final recibida Abr. 29, 2013

Resumen

Se presentan los resultados obtenidos del uso de mezclas de aceites crudos de higuierilla, de palma y de fritura con aceite de soja refinado, blanqueado y desodorizado (RBD) en la síntesis de resinas alquídicas. Se emplearon las técnicas de caracterización índice de iodo, índice de acidez, índice de saponificación, humedad Karl Fisher, índice de hidroxilo, cromatografía gaseosa, transformación de Fourier de la radiación infrarroja (FTIR) y análisis termogravimétrico. Los resultados indican que las mezclas con aceite de soja que contienen 30, 50 y 70% en masa de los aceites mencionados permiten obtener resinas alquídicas que cumplen con los criterios de calidad requeridos para el desarrollo de productos terminados, tales como esmaltes, lacas y selladores para madera. Estos resultados se constituyen en una alternativa tecnológica y económicamente factible para la reducción de costos mediante la incorporación de estos aceites de bajo valor dentro de la industria de resinas poliméricas tipo alquídicas o de poliéster insaturado.

Palabras clave: resinas alquídicas, aceite de palma, aceite de higuierilla, aceite de fritura, aceite de soja

Synthesis of Alkyd Resins from Castor Oil, from Palm Oil and from Frying Oils, Mixed with Soybean Oil

Abstract

Results on the synthesis of alkyd resins from mixtures of castor oil, palm oil and frying oils with refined, bleached and deodorized (RBD) soybean oil are presented. Iodine value, acidity number, saponification number, moisture content, hydroxyl number, gas chromatography, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and thermogravimetric analysis were used to characterize raw materials and products. It was found that mixtures containing 30, 50 and 70% by mass of these oils, balancing with RBD soybean oil, allow obtaining alkyd resins that comply with the quality criteria required for the development of finished products such as sealants and wood coatings. These results represent a technologically and economically feasible alternative for cost reduction by incorporating these crude oils in industries that produce polymeric resins or unsaturated polyester alkyd resins

Keywords: alkyd resin, palm oil, castor oil, frying oil, soybean oil

INTRODUCCIÓN

Las resinas alquídicas son las más importantes resinas sintéticas pues su volumen total utilizado en recubrimientos de superficies supera ampliamente a las demás. Se usan en casi todos los tipos de recubrimientos de superficies, pinturas, esmaltes, lacas y barnices. Las principales materias primas para su producción son aceites refinados y/o ácidos grasos altamente insaturados como el aceite de soja y el aceite de linaza, la mayoría importados para la producción de resinas alquídicas en Colombia. La producción nacional de aceites se basa en aceites poco insaturados como el aceite de palma, que no cumplen los estándares para fabricación de resinas, sin embargo podrían mezclarse parcialmente, previa modificación química, con insaturados (como por ejemplo aceites de soja) sin afectar la calidad de los productos obtenidos (Isaam, et al 2009). Sumado a esto, otros tipos de aceites como el de higuera, que es un aceite con propiedades relativamente importantes en cuanto a su composición en ácidos grasos tan especial (con un alto contenido de ácido ricinoleico), y la posible reutilización de aceites usados comestibles, son alternativas importantes a explotar para la generación de productos de interés comercial a partir de materias primas autóctonas de más bajo costo. (Wallace, 1978; Bakker, et al 2004; Jinkyung, et al 2007)

Como otra alternativa para reducir los costos y el impacto ambiental se ha investigado la obtención de resinas alquídicas utilizando PET (poli etileno tereftalato) reciclado, el cual se genera en una gran cantidad a nivel mundial. El uso del PET ha permitido producción de resinas alquídicas en emulsión, buscando la disminución de las emisiones de compuestos orgánicos volátiles, principalmente en países con alto desarrollo industrial en la comunidad Europea en general. (Karayannidis, et al 2005; Torlakoglu, et al 2009; Dullius, et al 2006; Murillo, et al 2011)

Hoy en día, la mayoría de los aceites de fritura se vierten en el sistema de alcantarillado de las ciudades. Esta práctica contribuye a la contaminación de ríos, lagos, mares y aguas subterráneas, lo cual es muy perjudicial para el medio ambiente y la salud humana (Lapuerta, et al 2008). Estos aceites podrían ser una materia prima con muy buenas perspectivas para las industrias de los biocombustibles y los polímeros, ya que es una materia prima más barata y se evitan los costos de eliminación como residuo. Estudios realizados en la Unión Europea muestran que se recolectan 400.000 toneladas por año de aceites de fritura o aceites usados y se piensa que puede llegar a las 700.000 toneladas por año (Lafont, et al 2011; Quiñonez, et al 2003).

La palma africana es considerada un cultivo de alto rendimiento, no solo por la cantidad de aceite que su fruto produce por hectárea sino también por la variedad de productos que del mismo y de otras partes de la planta se generan y por su utilización (actual o esperada) en la industria. En condiciones ideales, los cultivos pueden producir hasta 20 toneladas de racimos por hectárea y por año, de los cuales se puede extraer hasta el 25% de aceite de palma (cinco toneladas) y el 5% de aceite de palmiste (una tonelada). Esta cantidad es mayor que la cantidad producida por cualquier otra fuente de aceite vegetal. Algunas fuentes citan además una posible utilidad de la palma africana como sumidero de fuente de carbono y consecuentemente su posible empleo para atenuar la emisión de gases del efecto invernadero.

El aceite de higuera se usa ampliamente en la industria oleoquímica. Se usa para la producción de lubricantes, bases para tintas y barnices así como para la producción de adhesivos y polímeros. Este aceite ha sido considerado como una buena materia prima para la industria oleoquímica por que no se usa para alimentos y porque no requiere condiciones agrícolas exigentes para su cultivo y porque la productividad de las plantas de higuera es muy alta en los países tropicales. El aceite de higuera es químicamente muy diferente a los otros aceites considerados en este estudio, porque tiene grupos hidroxilo (-OH) pegados a la cadena hidrocarbonada. Estos grupos hidroxilo le confiere propiedades fisicoquímicas muy diferentes e interesantes (Zuleta et al 2012).

La posible utilización del aceite de palma, de higuera y de aceites recuperados contribuiría a disminuir las importaciones de insumos para la fabricación de resinas alquídicas de grado comercial en Colombia, con lo cual las múltiples empresas que en nuestro país se encargan de comercializar o de procesar resinas alquídicas para su posterior aplicación en pinturas y recubrimientos se harían más competitivas frente a los retos que imponen los tratados comerciales entre los países latinoamericanos y a nivel mundial. (Hlaing, et al 2008).

Las resinas alquídicas son materiales poliméricos derivados de la reacción de polioles y poliácidos, y modificados con aceites y ácidos grasos naturales (principalmente insaturados) o sintéticos que se

caracterizan por su secado oxidativo a temperatura ambiente en presencia de catalizadores (Panda, 2010). En general, en la elaboración de recubrimientos, las resinas alquídicas se mezclan con frecuencia con otros productos tales como las amino-resinas eterificadas (resinas derivadas de la reacción entre el formol, el isobutanol y la urea) o son modificadas con resinas poliuretánicas, poliamidas, siliconas, monómeros acrílicos y estirénicos o reducibles en agua por emulsificación para mejorar su velocidad de curado, la dureza y el aspecto, generándose productos de bajo costo, fácil aplicación y buen desempeño (Marrion, 2004)

En el presente artículo, se evalúa la sustitución total o parcial del aceite de soja por diferentes aceites crudos y usados de bajo costo, en la elaboración de las resinas alquídicas. Se determinó el efecto de dicha sustitución en las propiedades finales de la resina polimérica. Los aceites de bajo costo evaluados fueron el de higuera, palma y el aceite de fritura. Se buscó la obtención de resinas alquídicas que cumplan con los estándares de calidad para Colombia (NTC 1651).

MATERIALES Y MÉTODOS

Reactivos

Se emplearon como aceites para la reacción de glicerólisis: palma crudo, higuera crudo, residual de fritura, y soja refinado; los polioles empleados fueron: Pentaeritritol (BellChem), etilenglicol (Merk) y glicerina comercial grado USP; se emplearon Anhídridos (Panreac) ftálico y maleico, como fuente de poliácidos; como catalizador para la reacción de glicerólisis se empleó hidróxido de sodio (Merk)

Equipos

Para analizar las materias primas y los productos se emplearon: Un equipo infrarrojo (Shimadzu Prestige 21), un cromatógrafo de gases (Agilent 7890), un analizador termogravimétrico (LINSEIS STA Platinum Series), un medidor de brillo (BYK Micro-Tri-gloss 1088865), un titulador automático (Titrimo 848Plus, Metrohm), un colorímetro Gárdner (BYK TKD8-02) y un viscosímetro Gárdner (BYK ,ASTM D1725)

Adecuación y caracterización de aceites

El aceite crudo de higuera fue sometido a un proceso de desgomado a 80 °C con agua acidulada con H_3PO_4 , con una etapa posterior de neutralización con solución alcalina de NaOH, seguida de centrifugación a 8000 rpm por 30 min y lavado con agua y posterior secado por evaporación (Sevim, et al 2005). El aceite de palma crudo fue sometido a un proceso de neutralización de la acidez libre empleando solución alcalina de NaOH (hasta pH 7-8), el aceite de fritura fue sometido a un proceso de desecación con agitación constante empleando NaCl y Na_2SO_4 (0.5% en peso del aceite) a una temperatura entre 75-80°C durante una hora con posterior decoloración con carbón activado, decantación y filtración de las impurezas sólidas usando carbón activado como material absorbente y finalmente neutralizando la acidez remanente. Los productos obtenidos fueron caracterizados de acuerdo a la Tabla 3.

Preparación y caracterización de las resinas alquídicas

Etapas de glicerólisis

La preparación de la resina se realizó una etapa previa de glicerólisis (Fig. 1), empleando las mezclas de aceites, para lo cual se utilizó como catalizador hidróxido de sodio en una cantidad de 0.05 %mol con respecto al aceite (Patton, 1962; Cardona, et al 2010). La relación molar glicerol/aceite fue 2.4 para todos los ensayos. Para determinar la composición de los productos obtenidos en la etapa de glicerólisis se utilizó un cromatógrafo de gases con detector FID y una columna DB-5HT de 15 metros; en la preparación de las muestras se utilizaron como agente derivatizante MSTFA (Sigma Aldrich), tetradecano (Merk) como estándar interno y como patrones de referencia (Sigma Aldrich) el gliceril palmitato, gliceril estearato, gliceril oleato y glicerol monoricinoleato. También se verificó una prueba cualitativa evaluando la solubilidad completa de producto en una relación 1:3(v/v) en metanol (Cardona, et al 2010).

Etapas de policondensación:

Las diferentes síntesis de las resinas se realizaron empleando una formulación basada en criterios de funcionalidad promedio (Patton, 1962). Inicialmente se adecuaron los aceites para el proceso de glicerólisis. El proceso de glicerólisis se llevó a cabo como se muestra en la

Fig. 2. Se fija una agitación mayor a 80 rpm, luego de alcanzar una temperatura de 160 °C se adiciona la glicerina, posteriormente se lleva a 190 °C y se adiciona el catalizador, luego el sistema se calienta

lentamente a 230 °C y se mantiene de 30 a 40 minutos, se toma una muestra y se determina la solubilidad en metanol (1 ml de muestra en 3 ml de metanol); si el sistema no solubiliza se debe mantener a 230°C por 15 minutos más y repetir la prueba; cuando sea soluble se procede a enfriar el sistema a 150 °C y se adicionan los otros reactivos: anhídrido ftálico, pentaeritritol, anhídrido maleico y etilenglicol, en las concentración mostradas en la Tabla 2.

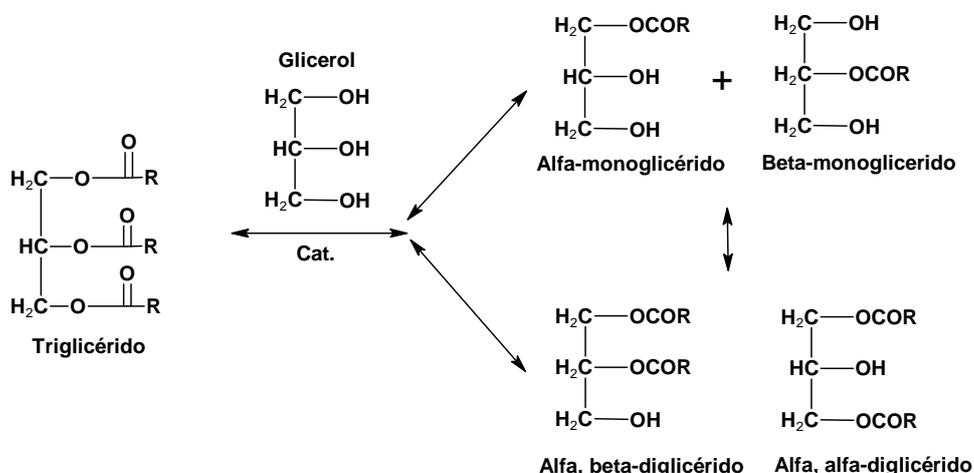


Fig. 1. Reacción de alcoholisis de aceites vegetales

Para llevar a cabo esta reacción se realizaron las siguientes mezclas de aceites de acuerdo a la Tabla 1.

Tabla 1: Porcentajes de mezclas de aceite de soja con otros aceites como palma, higuera y fritura.

Ensayo	Aceite soja %	Otro aceite (%)
1	0	100 (Higuera)
2	70	30 (Fritura)
3	70	30 (Higuera)
4	70	30 (Palma)
5	50	50 (Fritura)
6	50	50 (Palma)
7	50	50 (Higuera)
8	100	0
9	0	100 (Palma)
10	0	100 (Fritura)
11	30	70 (Fritura)
12	30	70 (Palma)
13	30	70. (Higuera)

Tabla 2: Formulación de resinas alquílica

Materia prima	% Peso	Estructura genérica de la resina alquílica
Aceites	20-25	
Etilenglicol	3-6	
Anhídrido ftálico	20-22	
Pentaeritritol	7-12	
Anhídrido Maleico	0,5-2	
Xilol	2-5	
Solvente de dilución Xilol	40	

Luego de cargar las materias primas se debe mantener a 150 °C hasta homogenización del sistema, se aumentan lentamente la temperatura hasta 220 °C para que se dé la poli- condensación y periódicamente

se chequea la acidez con el fin de conocer el estado del proceso, luego de que la resina está en una acidez menor de 10 mg KOH/g muestra y presenta una viscosidad Gardner mayor de Z3, se procede al descargue de la resina lo cual se realiza en el solvente de dilución (xilol) y disminuyendo la temperatura; posterior al proceso de polimerización, la identificación y control de estos valores de acidez y viscosidad son la evidencia de la formación de un poliéster alquílico constituido fundamentalmente por cadenas que enlazan di-ácidos, polioles y los productos de la reacción de glicerólisis; en la Tabla 2 se presenta la estructura genérica de una resina alquílica con esta formulación.

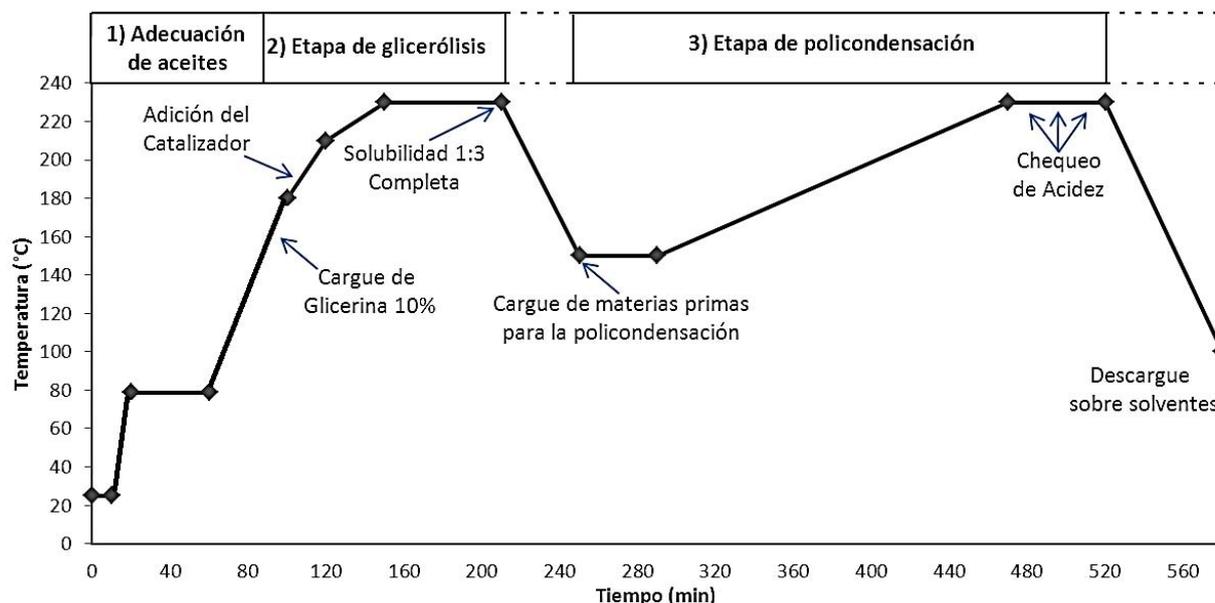


Fig. 2. Proceso general para la producción de una resina alquílica.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización fisicoquímica de los aceites vegetales

Las características fisicoquímicas de los aceites crudos y de fritura empleando normas ASTM son presentadas en la Tabla 3. Así mismo se muestra la composición típica de cada aceite, expresado como perfil de metilésteres.

Tabla 3: Composición química y propiedades fisicoquímicas de aceites después de tratamiento.

Índice	Norma aplicada	Fritura	Palma	Higuera	Soja RBD
Yodo (g I/100 g muestra)	ASTM D5554	100,2	56,5	88,5	139,1
Saponificación (mg KOH/g muestra)	ASTM D5558	191,40	198,3	181,5	193,3
Acidez (mg KOH/g muestra)	ASTM D1980	1,65	0,35	0,53	1,02
Hidroxilo (mg KOH/g muestra)	ASTM D1957	n.a	n.a	162,5	n.a
Humedad (% peso)	ASTM D4377	0,076	0,084	0,082	0,906
	Láurico	0,00	0,07	0,00	0,00
	Mirístico	0,54	0,83	0,00	0,08
	Palmítico	16,36	41,72	0,87	11,34
	Palmitoléico	0,85	0,13	0,00	0,08
	Esteárico	5,87	4,77	0,63	3,87
Composición química en términos de ácidos grasos Método interno (cromatografía gaseosa)	Oléico	37,45	41,31	4,09	22,63
	Linoléico	37,56	10,09	3,87	55,23
	Linolénico	0,86	0,90	0,45	6,77
	Ricinoleico	0,38	0,00	89,93	0,00
	Eicosanoico	0,05	0,07	0,06	0,00
	Eicosenoico	0,08	0,11	0,10	0,00
	Saturados	22,82	47,46	1,56	15,29

	Monoinsaturados	38,38	41,55	94,12	22,71
	Poliinsaturados	38,80	10,99	4,32	62,00

n.a=No aplica.

Caracterización de las resinas alquílicas

Las propiedades fisicoquímicas de las resinas alquílicas obtenidas de las mezclas propuestas son presentadas en la Tabla 4.

Tabla 4: Propiedades fisicoquímicas finales de las resinas alquílicas

Ensayo ¹	No volátiles. (%, ASTM D1644)	Viscosidad Gardner (ASTM D1725)	Color Gardner comparativo (BYK TKD8-02)	Índice Acidez (ASTM D1639)
1	57,01	Q-R	1	4,20
2	56,85	Z9-Z10	7-8	6,1
3	56,41	Z2-Z3	5-6	5,1
4	57,43	Z2-Z3	6	7,8
5	57,55	Z4-Z5	5-6	5,2
6	55,26	Z2	5-6	2,8
7	57,81	Z4	6	3,2
8	58,36	Z4-Z5	3	4,4
9	54,09	W-X	5-6	5,6
10	56,96	Z-Z1	7-8	7,0
11	57,25	Z6-Z7	6-7	0,71
12	57,03	Z1-Z2	5-6	0,97
13	57,00	Z6	4-5	0,92

¹Condiciones indicadas en la tabla 1

En cuanto al porcentaje de volátiles, el valor recomendado para resinas alquílicas es de $57,0 \pm 2,0$ %, según los requerimientos de calidad de las normas técnicas NTC 1651. El porcentaje de volátiles de todos los ensayos de la tabla 4 cumple con este criterio de calidad.

Para recubrimientos alquílicos la viscosidad se establece según requerimientos de la norma NTC 996, que busca garantizar la calidad en la aplicación de recubrimientos (diluir hasta Y-Z1) tipo alquílicos (nivelación y chorreo); de esta manera los ensayos 1 y 9 tienen viscosidades muy bajas que nos son favorables para la aplicación.

El parámetro de color debe tener un valor no mayor a 3, en escala de color Gardner, para aplicaciones en lacas, barnices y esmaltes para acabados; mientras que valores más altos de color se pueden usar en preparadores de superficie como anticorrosivos para metales y selladores para madera. Este punto por lo general es establecido por criterios de calidad de las empresas y se referencia en el numeral 3.4. de la norma NTC 1651. Solo los ensayos 1 y 8 conducen a resinas aptas para lacas, barnices y esmaltes para acabados.

El rango de acidez se estableció de acuerdo a la experiencia propia y a la consulta de otros autores (Khurshid, 2006). El índice de acidez se mide con base en la resina solventada (no en base seca) y se recomiendan índices de acidez no mayores a 10. Los índices de acidez de todos los ensayos están por debajo de este valor.

De acuerdo a la tabla 6 y a los valores reportados en la literatura técnica (Valencia, 2005 y Khurshid, 2006) la mayoría de las resinas sintetizadas cumplen con los parámetros de calidad establecidos en la industria de las resinas alquílicas; se exceptúa el valor de la viscosidad del ensayo 1 que pueden ocasionar problemas de aplicación como chorreo y mala nivelación del recubrimiento debido a su baja viscosidad.

Análisis Termogravimétrico (TGA)

Se realizó análisis TGA sobre condiciones de aire atmosférico a una velocidad de calentamiento de 3°C/min en un equipo LINSEIS STA Platinum Series. Los resultados de la Fig. 3 presentan pérdidas de peso mayores en la resina con 100% de aceite de soja y menores para las mezclas con los aceite de palma, fritura e higuera. Este comportamiento es esperado debido a que el aceite de soja 100% presenta mayor contenido de ácidos grasos poli-insaturados (Tabla 3) que las mezclas referidas en la Fig. 3. En general los aceites son más inestables térmicamente, a mayores contenidos de ácidos grasos poli-insaturaciones. En cuanto a la pérdida de peso de la mezcla con aceite de higuera se deberá tener en cuenta la influencia del

grupo hidroxilo que tiene en su estructura; es conocido que el aceite de higuera 100% tiene mayor estabilidad térmica y oxidativa que los aceites de palma y soja (Zuleta, et al 2012); esto puede explicar la menor pérdida de peso de la resina que empleó la mezcla de aceite de higuera con soja

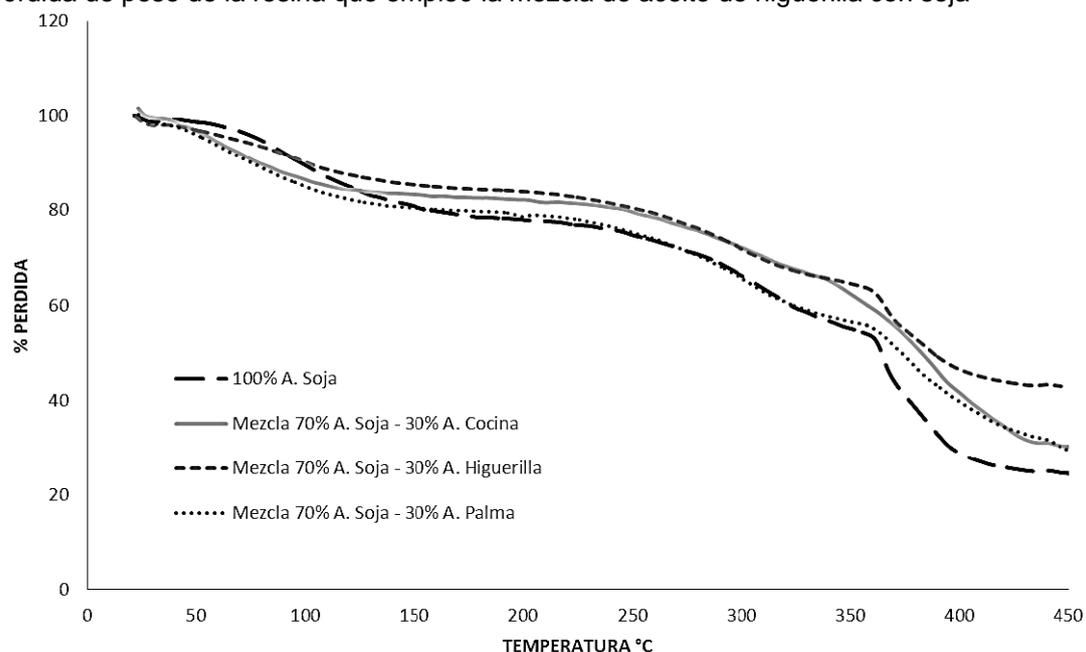


Fig. 3. Análisis TGA de resinas alquílicas con mezclas de aceite con soja al 70%

Se concluye que las resinas fabricadas a partir de las mezclas de aceite de soja RBD y los aceites de palma, higuera y fritura 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%; pero será necesario evaluar un estudio más detallado con otros parámetros de calidad en estas resinas (mezclas del aceite de soja y otros aceites) para definir su viabilidad técnica.

Análisis FT-IR

En la Fig. 4 se presentan los espectros infrarrojo de las resinas alquílicas con sustitución total del aceite de soja RBD por los aceites de palma, higuera y fritura. Estos análisis sólo se muestran para este tipo de resinas y no para las de sustitución parcial, pues los cambios observados en estas últimas no son apreciables para su análisis.

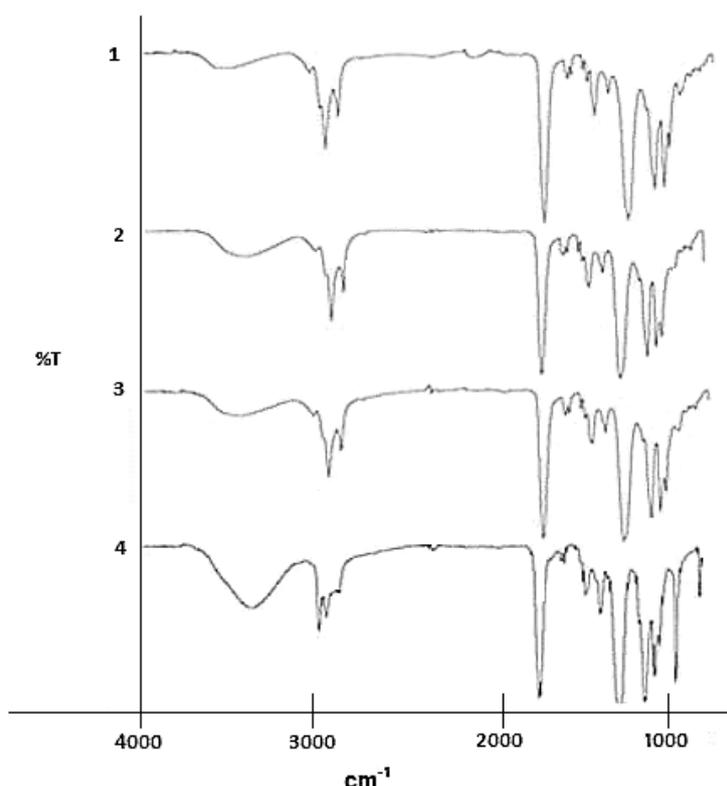


Fig. 4. Espectros FT-IR para las resinas alquílicas: (1) soja 100%, (2) palma 100%, (3) fritura 100% y (4) higuierilla 100%.

En el caso de la resina que empleó la mezcla con aceite de higuierilla, el grupo O-H secundario de la molécula en la cadena carbonada puede presentar mayor impedimento estérico que lo hace menos reactivo frente al di-ácido, esto se ve reflejado en una intensidad mayor de la banda de los hidroxilos mostrada en el espectro 4 (3380 cm^{-1}), en comparación con la de los espectros 1, 2 y 3. De la misma forma los hidroxilos secundarios de los monoglicéridos y diglicéridos (véase figura 1) pueden tener el mismo comportamiento tal como se evidencia en los espectros 1, 2 y 3 en la banda 3380 cm^{-1} , las cuales tienen una menor intensidad que la resina con aceite de higuierilla.

CONCLUSIONES

Las resinas alquílicas obtenidas a partir de mezclas de aceite de palma, higuierilla y fritura con aceite de soja RBD (30%-70%, 50%-50%, 70%-30%, respectivamente) cumplen con los parámetros de calidad exigidos a las resinas poliméricas del tipo poliéster insaturado para su uso y aplicación como materias primas en la fabricación de recubrimientos de preparación de superficie y acabados. Por tanto se considera que el desarrollo es viable técnicamente para la sustitución parcial y/o total del aceite insaturado de soja por aceites de higuierilla, palma e incluso aceites de fritura en la fabricación de resinas alquílicas tipo poliéster para el desarrollo de recubrimientos de superficie.

Los resultados del análisis de TGA, FTIR y color Gardner muestran que los productos obtenidos contienen las estructuras químicas necesarias para llevar a cabo los procesos de curado oxidativo que requiere la resina e incluso algunas sustituciones favorecen la estabilidad oxidativa y la degradación de la película al someterla a condiciones extremas de temperatura. Estos resultados hacen interesante evaluar estas resinas para la fabricación de recubrimientos de alto desempeño como esmaltes horneables para sistemas especiales sometidos a altas temperaturas.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecemos al COLCIENCIAS y a la Universidad de Antioquia (programa Estrategia de Sostenibilidad de Grupos) por su apoyo financiero.

REFERENCIAS

ASTM D5558-95: Standard Test Method for Determination of the Saponification Value of Fats and Oils. West Conshohocken, PA, United States (2011).

- ASTM D5554: Standard test method for determination of the iodine value of fats and oils. West Conshohocken, PA, United States (2011).
- ASTM D1980-87: Standard Test Method for Acid Value of Fatty Acids and Polymerized Fatty Acids. West Conshohocken, PA, United States (1998).
- ASTM D1957-86: Standard Test Method for Hydroxyl Value of Fatty Oils and Acids. West Conshohocken, PA, United States (2001).
- ASTM D4377-11: Standard Test Method for Water in Crude Oils by Potentiometric Karl Fischer Titration. West Conshohocken, PA, United States (2011).
- ASTM D1644-12: Standard Test Methods for Nonvolatile Content of Varnishes. West Conshohocken, PA, United States (2012).
- ASTM D1725-12: Standard Practice for Preparing Resin Solutions for Viscosity Measurement by Bubble Time Method. West Conshohocken, PA, United States (2012).
- ASTM D1639-90: Standard Test Method for Acid Value of Organic Coating Materials. West Conshohocken, PA, United States (1990).
- Bakker, P., J. Baltussen y M. Bolin, *Emulsification Strategy of Alkyd Resins. Russian Coatings Scientific association*, 1, 1-12 (2004).
- Cardona, S.M. y otros cuatro autores, *Production of monoglycerides from castor oil using crude and refined glycerin: Study of the main variables of the process*, Alimentos: Ciencia, Tecnología E Ingeniería, ISSN 0121-4004 (2010-en línea),
- Dullius, J. y otros cuatro autores, *Chemical recycling of post-consumer PET: Alkyd resins synthesis*. Progress in Organic Coatings 57, 123–127 (2006).
- Hlaing, N.N. y M.M. Oo, *Manufacture of alkyd resin from castor oil*. Proceedings of World Academy of Science, Engineering and Technology: 36, 928-934, (2008).
- Isaam, A.M. y C.Y. Cheun, *A study of the effect of Palm Oil on the properties of a new Alkyd Resin*. Malaysian Polymer Journal, 4(1), 42-49 (2009).
- Jinkyung K., y otros cinco autores, *Synthesis and applications of unsaturated polyester resins based on PET waste*, Korean Journal of Chemical Engineering: 24(6), 1076-1083 (2007).
- Karayannidis, G.P., y otros tres autores, *Alkyd resins derived from glycolized waste poly(ethylene terephthalate)*. European Polymer Journal, 41, 201–210 (2005).
- Khurshid, M., Production of alkyd resin. Dhahran: Summer training report, King Fahd University of petroleum and minerals. (2006)
- Lafont, Jennifer y otros dos autores, *Análisis Químico de Mezclas Biodiésel de Aceite de Cocina Usado y Diésel por Espectroscopía Infrarroja*. Información Tecnológica, vol.22, no.4, p.35-42. (2011)
- Lapuerta, M., R. Fernández, y J. Agudelo, *Diesel particulate emissions from used cooking oil biodiesel*, Bioresource Technology: 99, 731-740 (2008).
- Marrion A., *Film formation. The Chemistry and Physics of Coatings*, Segunda edición, Published by The Royal Society of Chemistry, 49-59, Northampton, UK, (2004).
- Murillo, E.A. y B.L. López., *Novel waterborne hyperbranched acrylated-maleinized alkyd resins*. Progress in Organic Coatings: 72, 731– 738 (2011)
- NTC 996: Pinturas y productos afines. Aplicación en láminas de ensayo, Bogotá DC, Colombia (1975).
- NTC 1651: Pinturas. Imprimantes anticorrosivos con vehículo alquídico, Bogotá DC, Colombia (1997).
- Panda, H., *Alkyd Resins Technology Handbook*. Asia Pacific Business Press Inc, 1, New Delhi, India (2010).

Patton, T.C., *Alkyd resin technology, formulating techniques and allied calculations*. Manual # 8. New York: Interscience: 197, (1962).

Quiñonez, L., *Dimensionamiento y Montaje de un Reactor Piloto Para la Obtención de Biodiesel a partir de Aceites Vegetales Gastados*. Tesis de grado ingeniero químico, Universidad Nacional de Colombia UNAL sede Bogotá, Facultad de Ingeniería, (2003).

Sevim, Z.E., L. Zengshe y X. Jingyuan, *Preparation characterization and mechanical properties of epoxidized soybean oil/clay nanocomposites*, *Polymer*: 46(23), 10119-10127, (2005).

Torlakoglu, A. y G. Guclu, *Alkyd-amino resins based on waste PET for coating applications*, *Waste Management*: 29, 350-354. (2009)

Valencia, S.A., *Memorias "Seminario sobre Polimerización, Reactores y Aceros Inoxidables, Seminario ofrecido por la Sociedad de Ingenieros Químicos de la UPB*. Medellín, Colombia, septiembre 19 a octubre 7 de (2005).

Wallace, J.G., *Encyclopedia of Chemical Technology*, 3rd ed., John Wiley & Sons, Vol. 9, pp 795-830, New York (1978).

Zuleta, E.C., L.A. Rios y P.N. Benjumea, *Oxidative stability and cold flow behavior of palm, sachu-inchi, jatropha and castor oil biodiesel blends*. *Fuel Processing Technology* 102, 96–101 (2012).

Copyright of Información Tecnológica is the property of Centro de Informacion Tecnologica (CIT) and its content may not be copied or emailed to multiple sites or posted to a listserv without the copyright holder's express written permission. However, users may print, download, or email articles for individual use.

ANEXO F

NORMA ASTM D – 1639

VER CD



Designation: D 1639 – 90 (Reapproved 1996)^{e1}

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.

^{e1} NOTE—Keywords were added editorially in October 1996.

1. Scope

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

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

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

2. Referenced Documents

2.1 *ASTM Standards:*

D 362 Specification for Industrial Grade Toluene²

D 770 Specification for Isopropyl Alcohol³

D 1259 Test Methods for Nonvolatile Content of Resin Solutions⁴

D 1644 Test Methods for Nonvolatile Content of Varnishes⁴

D 1960 Test Method for Loss on Heating of Drying Oils⁵

3. Terminology

3.1 *Definitions:*

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

4. Significance and Use

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

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

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

5. Reagents and Solvents

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

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

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

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

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

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

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

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

³ *Annual Book of ASTM Standards*, Vol 06.04.

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

⁵ *Annual Book of ASTM Standards*, Vol 06.03.

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

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

6. Procedure

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

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

6.3 Repeat with a second specimen.

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

TABLE 1 Specimen Size

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

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

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

7. Calculation

7.1 Calculate the acid value *A* as follows:

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

where:

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

K = weight of KOH per 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 D – 1725

VER CD



Designation: D1725 – 12

Standard Practice for Preparing Resin Solutions for Viscosity Measurement by Bubble Time Method¹

This standard is issued under the fixed designation D1725; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reapproval. A superscript epsilon (ϵ) indicates an editorial change since the last revision or reapproval.

1. Scope

1.1 This practice provides instructions for preparing resin solutions viscosity measurement by bubble time method.

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 specific hazard statements, see Section 7.*

2. Referenced Documents

2.1 *ASTM Standards:*²

D154 Guide for Testing Varnishes

D1545 Test Method for Viscosity of Transparent Liquids by Bubble Time Method

D6440 Terminology Relating to Hydrocarbon Resins

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

2.2 *Other Document:*

OSHA Regulations, 29 CFR, paragraphs 19.10.1000 and 1910.1200³

3. Terminology

3.1 For definitions related to hydrocarbon resins see Terminology D6440.

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

Current edition approved July 15, 2012. Published September 2012. Originally approved in 1960. Last previous edition approved in 2004 as D1725 – 04. DOI: 10.1520/D1725-12.

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 Available from U.S. Government Printing Office Superintendent of Documents, 732 N. Capitol St., NW, Mail Stop: SDE, Washington, DC 20401, http://www.access.gpo.gov.

4. Summary of Practice

4.1 Solid resins are dissolved in organic solvents by cold-cut or hot-cut methods in the laboratory. The viscosity of such prepared solutions, or of commercial solutions of resins is then determined by the bubble time method (Test Method D1545). The bubble seconds are approximately equal to stokes.

5. Apparatus

5.1 *Bath*, constant-temperature, consisting of a cylindrical glass jar of about 5-gal capacity, or an aquarium tank with controls capable of maintaining the temperature at $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ with water as the bath medium.

5.2 *Bottles*, 225-mL (8-oz), wide-mouth, screw cap.

5.3 *Cellophane*, sheet, cut into 102 or 127-mm (4 or 5-in.) squares.

5.4 *Corks*, No. 2 short taper, to fit viscosity tubes.

5.5 *Holder for Viscosity Tubes*, preferably a mechanical holder⁴ with rack and pinion for inverting the tubes. The holder should be checked with a small level and T-square to make certain it holds the tubes in an exact vertical position after being placed in the constant-temperature bath.

5.6 *Bottle Shaker*, preferably one which will give end-over-end agitation.

5.7 *Timing Device*, such as a stopwatch or electric stop clock capable of being read to a precision of 0.1 s.

5.8 *Viscosity Tubes*, of clear glass and flat bottoms, having 10.65 ± 0.025 -mm inside diameter and 114 ± 1 -mm outside length. Plainly legible lines shall be located on the tubes as follows:

27 ± 0.5 mm
 100 ± 0.5 mm
 108 ± 0.5 mm

All distances shall be measured from the bottom outside of the tube. The distance between the first and second lines shall be 73 ± 0.5 mm.

⁴ Suitable mechanical viscosity tube holders are available from various laboratory supply companies.

6. Solvent

6.1 The solvent used should be mutually agreed upon between the purchaser and the manufacturer. Toluene, xylene, mineral spirits, alcohols, etc., are used for the preparation of solutions of resins. For a given resin, the viscosity obtained will depend on the solvent used. In case of dispute, both laboratories should use portions of the same batch of solvent.

7. Hazards

7.1 Consult current OSHA regulations, supplier's Material Safety Data Sheets, and local regulations for all materials used in this practice.

8. Preparation of Resin Solutions

8.1 The procedure employed for dissolving solid resins will be dependent upon the chemical nature of the resin under test. Some resins will dissolve readily in cold solvent with moderate agitation, while others must be hot-cut in order to effect solution. The method of solution shall be agreed upon mutually between the purchaser and the seller since there may be differences in solubility or viscosity between solutions prepared with and without heat. The solvent concentration may vary from 30 to 90 % and is generally selected to give a solution having a viscosity between 5 and 300 s. With hard resin use only material taken from freshly broken lumps. Do not use crushed or powdered material from the resin sample container.

8.2 *Cold-Cut Solutions*—Because it is not easy to tell when solution of the resin is complete, proceed exactly in accordance with the following directions, unless experience has shown that short cuts can be safely taken:

8.2.1 Prepare 100 g of solution as follows: Weigh an 225-mL (8-oz), screw-cap bottle, cap, and cellophane sheet to the nearest 0.05 g. Weigh into the bottle to the nearest 0.05 g the appropriate amount of solvent (40 g for a 60 % solution).

8.2.2 Weigh into a beaker to the nearest 0.05 g the correct amount (60 g for a 60 % solution) of the freshly crushed resin, passing a No. 10 (2000- μ m) sieve.

8.2.3 Pour the resin slowly into the bottle containing the solvent, swirling gently so as to wet the resin as thoroughly as possible as it is added. Place the cellophane sheet over the mouth of the bottle and screw on the cap tightly.

8.2.4 Immediately shake vigorously by hand and place on a shaker to give end-over-end agitation for an overnight period.

8.2.5 Check the weight of the bottle, cap, cellophane and solution to make certain that none was lost during the mixing. If appreciable loss has occurred, discard the solution and prepare a fresh one.

8.3 Hot-Cut Solutions:

8.3.1 Prepare 100 g of solution as follows: Weigh a 250-mL Erlenmeyer flask with a ground joint to the nearest 0.05 g. Weigh into the flask to the nearest 0.05 g the appropriate amount of solvent (40 g for a 60 % solution).

8.3.2 Weigh into the flask to the nearest 0.05 g the correct amount (60 g for a 60 % solution) of the freshly crushed resin passing a No. 10 (2000- μ m) sieve. Connect the flask to a suitable air or water condenser and warm gently on a hot plate with swirling as necessary to prevent any charring or scorching of the resin. Usually, the solution will be complete in 15 or 20 min.

8.3.3 When the solution is complete, cool the flask, disconnect, and weigh. If over 0.1 g of solvent has been lost, add the necessary amount and swirl to mix.

8.3.4 If any air bubbles are present, allow the solution to stand until they disappear.

8.4 *Resins Supplied in Solution*—These resins ordinarily can be tested for viscosity as received. However, if modification is necessary, such as a reduction to a specified solids content, use a solvent or solvent combination suitable for use with resin under test, as agreed upon between the manufacturer and the purchaser.

9. Procedure

9.1 Determine the viscosity of the resin solution in accordance with Test Method **D1545**, repeating the timing determination until three readings are obtained that agree within 10 s or 3 % relative, whichever is larger.

9.2 For viscosities of solutions which have a timed bubble travel of 5 s or less, more precise results can be obtained by comparison against reference standards having predetermined viscosity (Guide **D154**) or timed bubble travel (Test Method **D1545**).

10. Report

10.1 Report the following information:

10.1.1 The mean bubble travel time, in seconds, as the viscosity at 25°C, including:

10.1.1.1 Solution concentration,

10.1.1.2 Solvent used, and

10.1.1.3 Whether cold- or hot-cut solutions were used.

11. Keywords

11.1 bubble time; resin solutions; viscosity

APPENDIX**(Nonmandatory Information)****X1. INTERLABORATORY STUDY**

X1.1 An interlaboratory study using this standard practice in conjunction with Test Method **D1545** was conducted when the practice was originally approved in 1960.

X1.2 *Repeatability and Reproducibility*—Two results, each the mean of three readings, should be considered suspect if they differ by more than 7 % relative (95 % confidence level). See Practice **E691**.

NOTE X1.1—This estimate of precision is based on an interlaboratory study.⁵ Because the data showed no significant difference for between laboratory and within laboratory variances, the precision estimates for repeatability and reproducibility were pooled and a single value reported.

⁵ For the results of the interlaboratory study, see Report of Committee D01, *Proceedings*, ASTM Vol 60, 1960.

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

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

This standard is copyrighted by ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States. Individual reprints (single or multiple copies) of this standard may be obtained by contacting ASTM at the above address or at 610-832-9585 (phone), 610-832-9555 (fax), or service@astm.org (e-mail); or through the ASTM website (www.astm.org). Permission rights to photocopy the standard may also be secured from the ASTM website (www.astm.org/COPYRIGHT).