



Universidad De Concepción

Facultad de Ingeniería

Departamento de

Ingeniería Química



DESARROLLO DE UN RECUBRIMIENTO INTUMESCENTE PARA PRODUCCIÓN A GRAN ESCALA APROVECHANDO RESIDUOS DE LA AGROINDUSTRIA

Por

Julio Ignacio Flores Arrey

*Memoria de título presentada a la Facultad de Ingeniería de la
Universidad de Concepción para optar al título profesional de
Ingeniero Civil Químico*

Profesores Patrocinantes:

Luis Felipe Montoya R.

Manuel Melendrez C.

Profesor Comisión:

Katherina Fernández E.

Concepción Agosto, 2023

Resumen

La producción de *Pinus radiata* en Chile ha dado lugar a la generación de miles de toneladas de corteza de árboles, un residuo que actualmente carece de un uso significativo. Esto genera el interés de la industria de explorar nuevas aplicaciones para este material, con el objetivo de aumentar su valor y generar alternativas más amigables con el medio ambiente.

Según investigaciones previas, los taninos generados de la corteza del *Pinus radiata*, tienen un alto contenido de fenoles ($0,706 \pm 0,002$ g de ácido galico/ g de extracto) además de poseer una alta reactividad debido a su distribución de pesos moleculares (2986 Da a 3221 Da) (Fondef, 2020). Estas características lo hacen un candidato ideal como agente carbonizante en recubrimientos intumescentes.

En la siguiente investigación, se estudió la factibilidad de utilizar taninos bajo peso molecular y alto peso molecular obtenidos de la corteza de *Pinus radiata* como agente carbonizante y aditivo en recubrimientos intumescentes. Utilizando una formulación sin contenido de tanino "Blanco" como control para la investigación. Las formulaciones generadas fueron evaluadas en sus propiedades resistencia al fuego siguiendo la normativa Nch 935 como guía y las normativas ASTM para sus propiedades mecánicas. Además, seguir la normativa ASTM D3806 de túnel inclinando para evaluar las propiedades de pérdida de masa, índice de carbonización y altura de intumescencia. Los resultados evaluados de esta investigación generaron un recubrimiento intumescente el cual presenta tanino en su composición con una resistencia al fuego F 15, según la norma Nch935, el cual posee una pérdida de masa del 20,22%, una altura de intumescencia 20,22 mm y un índice de carbonización 20,68%. Obteniéndose una alternativa más ecoamigable en comparación con los productos comerciales en el mercado

Summary

The production of *Pinus radiata* in Chile has given rise to the generation of thousands of tons of tree bark, a waste material that currently lacks a significant use. This generates interest in the industry to explore new applications for this material, with the aim of increasing its value and generating more environmentally friendly alternatives.

According to previous research, the tannins generated from *Pinus radiata* bark have a high phenol content (0.706 ± 0.002 g of gallic acid/g of extract) and possess high reactivity due to their distribution of molecular weights (2986 Da to 3221 Da) (Fondef, 2020). These characteristics make it an ideal candidate as a charring agent in intumescent coatings.

In the following research, the feasibility of low molecular weight and high molecular weight tannins obtained from *Pinus radiata* bark as a carbonizing agent and additive in intumescent coatings was studied. A "Blank" formulation with no tannin content was used as a control for the investigation. The generated formulations were evaluated for their fire resistance properties following Nch 935 standards as a guideline and ASTM standards for their mechanical properties. Additionally, ASTM D3806 inclined tunnel standards were followed to assess mass loss properties, carbonization index, and intumescence height. The results of this research yielded an intumescent coating that includes tannin in its composition with a fire resistance rating of F 15, according to Nch935 standards. This coating exhibited a mass loss of 20.22%, an intumescence height of 20.22 mm, and a carbonization index of 20.68%. This provides a more environmentally friendly alternative compared to commercial products in the market.

Índice

Resumen	2
Summary	3
Índice	4
1. Introducción	9
2. Objetivos	11
2.1 Objetivo General	11
2.2 Objetivos Específicos	11
3. Marco teórico	12
3.1 Teoría de intumescencia	12
3.2 Componentes de una pintura intumescente	13
3.3 Taninos	18
3.4 Mecanismo de intumescencia	19
3.6 Propiedades de recubrimientos	22
4. Metodología experimental	28
4.1 Determinación de números de grupos hidroxilos en polioles	28
4.2 Evaluación a pequeña escala de pinturas intumescentes método de túnel inclinado	30
4.3 Métodos de prueba estándar de fuego de materiales y construcción de edificios	31
4.5 Resistencia a la abrasión de recubrimientos orgánicos por taber abraser... 35	
4.6 Método de prueba estándar para la resistencia a la adherencia de recubrimientos utilizando adhesiómetros portátiles.	36
4.7 Métodos de prueba estándar para la prueba de flexibilidad de mandril en revestimientos orgánicos adheridos.	38
4.9 Método de prueba de estándar para deformaciones por golpe de bola en placas de metal	39
5.6 Parametrización de las formulaciones	40
5.6 Proceso de aplicación de pintura	44
5. Resultados y discusión	47
5.6 Determinación de números de grupos hidroxilos en polioles	47
5.8 Pruebas mecánicas: Adherencia	49
5.9 Pruebas mecánicas: Flexibilidad	53

5.10 Pruebas mecánicas: Abrasión.....	55
5.11 Pruebas mecánicas: Embutición	58
5.12 Pruebas de resistencia al fuego mufla.....	59
5.13 Perdida masa: Túnel inclinado y mufla.....	63
5.14 Altura de intumescencia: Túnel inclinado y mufla.....	66
5.15 Índice de carbonización: Túnel inclinado y mufla	70
6. Conclusiones	73
7. Bibliografía.....	75
8. Anexo	78
8.1 Espesor de película seca	78
4.10 Absorción de aceite por pigmento mediante el método GADNER COLEMAN.	40
5.4 Porcentaje de absorción de aceite	49
8.1 Formulaciones ensayo de pruebas preliminares	79
4.4 Prueba preliminar comportamiento de pintura intumescente frente a llama	80
5.1 Pruebas preliminares	80
3.5 Reología de fluidos y semisólidos	82
5.6 Medición de viscosidad a través de viscosímetro	84
5.16 Viscosidad aparente.....	86
4.8 Método de prueba de estándar para contenido de pigmento de pinturas	88
5.3 Contenido de pigmento	90
5.6 Cálculo de propiedades de pintura.....	91
5.2 Propiedades teóricas de pintura.....	93
5.7 Selección de materiales de pintura	94
5.6 Preparación de probetas	95
5.6 Proceso de formulación de pintura.....	96

Índice de figuras

Figura 1 (a) Estructura tanino condensado (b) Estructura tanino hidrolizable	19
Figura 2 descomposición térmica del donador de ácido (elaboración propia)	19
Figura 3 Descomposición térmica del agente carbonizante (elaboración propia) .	20
Figura 4 Esterificación del ácido fosfórico (elaboración propia)	20

Figura 5 Descomposición térmica del ester (elaboración propia)	21
Figura 6 Descomposición térmica del agente productor de gases (elaboración propia)	21
Figura 7 Efecto de la variación del PVC en propiedades de pintura (Yebra & Weinell, 2009).....	23
Figura 8 Monitoreo de temperatura en el tiempo (Da Silveira et al., 2019).....	26
Figura 9 Resistencia al fuego de recubrimiento en sustrato madera (Solis-Pomar et al., 2021b).....	26
Figura 10 Curvas de temperatura tiempo formulaciones de tanino modificados (Marques et al., 2021).....	27
Figura 11 (a) Aumento de temperatura solución de acetilación (b) titulación potenciométrica de taninos	29
Figura 12 Túnel inclinado ASTM D3806-19 ^a	31
Figura 13 Curva normal tiempo-temperatura	34
Figura 14 Taber abraser ensayo abrasión	36
Figura 15 Tipos de fractura prueba de adhesión.....	37
Figura 16 PosiTTest AT Serie.....	38
Figura 17 Mandril cónico prueba flexibilidad	39
Figura 18 Ensayo de embutición Cupping Tester	40
Figura 19 Peine medidor de película húmeda.....	45
Figura 20 Medidor de espesor ELCOMETER 456	46
Figura 21 (a) Muestra tanino alto peso molecular (b) Muestra tanino bajo peso molecular	47
Figura 22 Muestra pentaeritritol	48
Figura 23 (a) Absorción de aceite tanino bajo peso molecular (b) absorción de aceite tanino alto peso molecular.....	50
Figura 24 Carga de tracción máxima ensayo adherencia (elaboración propia)	51
Figura 25 Altura de intumescencia ensayo mufla (a) Blanco (b) 15% eqv (c) 35% eqv (d) 65% eqv (e) 90% eqv (f) 5% adv (g) 10% eqv (h) Ak 7000 (i) Firewall 200	53
Figura 26 Largo de fractura ensayo de flexibilidad (elaboración propia)	54
Figura 27 Ensayo tunel flexibilidad (a) Blanco (b) 15% eqv (c) 35% eqv (d) 65% eqv (e) 90% eqv (f) 5% adv (g) 10% eqv (h) Ak 7000 (i) Firewall 200	55
Figura 28 Índice de desgaste ensayo de abrasión (elaboración propia).....	56

Figura 29 Ensayo abrasión (a) Blanco (b) 15% eqv (c) 35% eqv (d) 65% eqv (e) 90% eqv (f) 5% adv (g) 10% eqv (h) Ak 7000 (i) Firewall 200	57
Figura 30 Altura de copa ensayo de embutición (elaboración propia)	58
Figura 31 Curva de temperatura-tiempo ensayo mufla (elaboración propia)	59
Figura 32 Pérdida de masa ensayo túnel inclinado (elaboración propia)	65
Figura 33 Pérdida de masa ensayo túnel inclinado (elaboración propia)	66
Figura 34 Altura de intumescencia ensayo túnel inclinado (elaboración propia) ..	67
Figura 35 Altura de intumescencia ensayo mufla (elaboración propia)	67
Figura 36 Altura de intumescencia ensayo mufla (a) Blanco (b) 15% eqv (c) 35% eqv (d) 65% eqv (e) 90% eqv (f) 5% adv (g) 10% eqv (h) Ak 7000 (i) Firewall 200 (j) Negativo	68
Figura 37 Altura de intumescencia ensayo tunel inclinado (a) Blanco (b) 15% eqv (c) 35% eqv (d) 65% eqv (e) 90% eqv (f) 5% adv (g) 10% eqv (h) Ak 7000 (i) Firewall 200 (j) Negativo	68
Figura 38 Índice de carbonización ensayo mufla (elaboración propia)	71
Figura 39 Índice de carbonización ensayo túnel inclinado (elaboración propia) ...	72
Figura 40 Espesor seco probeta flexibilidad (elaboración propia)	78
Figura 41 Espesor seco probeta embutición (elaboración propia).....	78
Figura 42 Espesor seco probeta abrasión (elaboración propia)	78
Figura 43 Altura de intumescencia (elaboración propia)	81
Figura 44 Viscosímetro rotacional Fungilab	85
Figura 45 Viscosidad aparente ensayo viscosímetro (elaboración propia)	87
Figura 46 Ensayo contenido de pigmento.....	90
Figura 47 Dispersión digital SCILOGEX	96

Índice de tablas

Tabla 1 Porcentaje de carbono de agentes carbonizante.....	14
Tabla 2 Porcentaje de elemento activo y temperatura de descomposición de fuentes de acido	15
Tabla 3 Temperaturas de descomposición y productos agentes generador de gases.....	16

Tabla 4 Programa térmico Nch 935.....	33
Tabla 5 Clasificación de resistencia al fuego.....	35
Tabla 6 Formulaciones intumescentes en base a tanino de bajo peso molecular	43
Tabla 7 Concentración de grupos hidroxilos.....	48
Tabla 8 Razón de equivalencia de numero de hidróxidos Pentaeritritol / Tanino..	49
Tabla 9 Porcentaje de absorción de aceite	50
Tabla 10 Resultados ensayo de adherencia.....	51
Tabla 11 Resultados ensayo de abrasión	56
Tabla 12 Clasificación de resistencia al fuego ensayo mufla.....	61
Tabla 13 Resultados pérdida de masa ensayo mufla	64
Tabla 14 Resultados pérdida de masa túnel inclinado	65
Tabla 15 Resultados índice de carbonización ensayo mufla	70
Tabla 16 Resultados índice de carbonización ensayo túnel inclinado	71
Tabla 17 Resultados ensayo viscosidad	86
Tabla 18 Contenido de sólidos y pigmentos pinturas comerciales.....	90
Tabla 19 Propiedades formulaciones intumescentes en base a tanino	93
Tabla 20 Materiales seleccionados en la reacción de intumescencia.....	94
Tabla 21 Dimensiones probetas.....	95

1. Introducción

Actualmente las plantaciones forestales cubren una superficie aproximada de 3,11 millones de hectáreas, equivalentes al 17,27% del total de bosques de Chile, según la actualización del Catastro de los Recursos Vegetacionales Nativos de Chile (CONAF, 2021). Aproximadamente el 60% de esta superficie corresponde a *Pinus radiata*.

La producción de *Pinus radiata* ha resultado en la producción de grandes volúmenes de celulosa, lo cual requiere el desprendimiento de la corteza de los árboles. Desafortunadamente, esta corteza se convierte en un residuo sin un uso significativo en la actualidad, lo que conlleva a la generación de miles de toneladas anuales (Luis Lima, 2016). Por esta razón, la búsqueda de alternativas para aprovechar estos residuos de manera beneficiosa se ha vuelto cada vez más urgente. La corteza contiene una gran cantidad de extractivos de naturaleza polifenólica. Los taninos formados de la corteza de *Pinus radiata* seca y molida, mediante la extracción líquido-líquido con disolventes polares, etanol/agua presentan un alto contenido de fenoles (g de ácido galico/g de extracto) y una alta reactividad debido a su distribución de pesos moleculares (Fondef, 2020). Son usualmente utilizados al reaccionar con cantidades de formaldehído, u otros agentes de entrecruzamiento formando productos condensados, aplicables como base para producir adhesivos durables, resistentes a la humedad (Muñoz et al., 2004). Debido a la composición química de estos taninos, particularmente su alto contenido de grupos hidroxilos y su alta reactividad, se convierten en candidatos ideales para la formulación de recubrimientos intumescentes.

Estos recubrimientos tienen la capacidad de proteger contra el fuego diversos materiales estructurales, entre los cuales se destaca el acero. El contacto con el fuego tiene la capacidad de hincharse hasta un espesor doscientas veces mayor que el original, formando una capa esponjosa que asila térmicamente el acero (Juan Castaño, 2003).

El empleo de estos residuos en la formulación de sustratos tiene un elevado valor medioambiental, ya que devuelve al ciclo productivo materiales desechados, y en muchos casos su manejo resulta muy problemático y caro. A su vez, el empleo de este tipo de materiales reduce la presión de explotación sobre recursos naturales (Zapata et al., 2005).

En base a lo mencionado anteriormente, se están explorando nuevas opciones para sustituir compuestos sintéticos utilizados comúnmente en recubrimientos intumescentes, como el pentaeritritol. Con el fin de desarrollar alternativas renovables y sostenibles para reducir o eliminar la dependencia de este material en la industria de recubrimientos. La siguiente investigación tiene como objetivo formular un recubrimiento que incorpore taninos como agente carbonizante y aditivo, analizar sus propiedades mecánicas y de resistencia al fuego, siguiendo normas estandarizadas. Consiguiendo un revestimiento que cumple con los requisitos mecánicos y brinda resistencia frente a altas temperaturas, a la vez que minimiza su impacto al medio ambiente utilizando sustancias renovables.

2. Objetivos

2.1 Objetivo General

Formular un recubrimiento intumescente incorporando taninos de la corteza de *Pinus radiata*, en busca de cumplir con la clasificación F 15 establecida por la norma chilena NCh935 of 97 referente a prevención de incendios y ensayos de resistencia al fuego.

2.2 Objetivos Específicos

1. Caracterizar muestras de taninos de corteza *Pinus radiata* en términos de su composición química y propiedades físicas.
2. Desarrollar un recubrimiento intumescente utilizando materiales convencionales de la industria de los revestimientos, que cumpla con la clasificación F 30 establecida por la norma chilena NCh935 of 97.
3. Caracterizar mecánicamente los parámetros que rigen las propiedades de un recubrimiento intumescente a base de agua.
4. Evaluar la efectividad de recubrimientos intumescentes en sustratos de madera, así como las características comparativas de quemado, mediante la respuesta a la llama en la superficie, siguiendo los estándares establecidos por la norma ASTM D3806-D.

3. Marco teórico

3.1 Teoría de intumescencia

La intumescencia es un fenómeno que se refiere al aumento de volumen o expansión de una sustancia debido al calor. En el contexto de las pinturas, una pequeña capa de pintura puede hincharse hasta 100 veces su tamaño original debido a este efecto. Cuando la temperatura aumenta, ciertos componentes químicos presentes en la pintura reaccionan liberando gases inertes debajo de la superficie de la pintura, lo cual forma una estructura celular similar a una espuma, con una capa exterior rica en carbono.

Esta reacción química es endotérmica, lo que significa que absorbe el calor liberado por el fuego. Esto resulta especialmente útil en situaciones de incendio, ya que ayuda a retardar la propagación del fuego y protege el sustrato sobre el cual se encuentra aplicada la pintura. La capa de espuma en expansión que se forma tiene una estructura porosa compuesta por numerosos bolsillos de gas, lo que da como resultado una baja conductividad térmica y proporciona una buena aislación al sustrato (Dewaghe et al., 2011).

Se tiene que un recubrimiento intumescente es un material que se aplica en las estructuras de acero de las edificaciones y cuya función principal es retardar el efecto de las llamas en caso de incendio, dando tiempo para que se controle la conflagración antes de que la edificación colapse. Las pinturas intumescentes trabajan en altas temperaturas impidiendo que se alteren las propiedades del metal. El propósito es lograr que los elementos estructurales del acero no alcancen los 500°C, porque después de que se logra, empiezan a perderse las propiedades mecánicas comprometiendo la integridad estructural de los edificios, aumentando el riesgo de un eventual colapso (Camino & Lomakin, 2001).

La capacidad de retrasar la propagación del fuego puede salvar vidas y reducir los daños causados por un incendio en un edificio, ya que la pintura utilizada actúa como una barrera protectora para preservar la integridad estructural de la construcción.

3.2 Componentes de una pintura intumescente

En términos generales, los agentes o sistemas intumescentes suelen estar compuestos por cuatro elementos principales: agente carbonizante, catalizador, agente generador de gases y soporte. La mayoría de las formulaciones contienen un ejemplo de cada uno, aunque en algunos casos, dos o más funciones se incluyen en un solo componente (Anderson et al., 1985, 1988). La selección precisa de estos componentes en un recubrimiento intumescente es fundamental para desencadenar una reacción de intumescencia efectiva y segura. En anexo 8.12 se da una descripción de la elección de cada uno de estos componentes.

A continuación, una descripción detallada de la función y requerimientos de estos componentes que generan la reacción de intumescencia,

a) Agente Carbonizante

El agente que provoca la carbonización debe estar compuesto por una gran cantidad de átomos de carbono y presentar muchos sitios esterificables de fosforo en su estructura, los cuales generalmente son grupos hidroxilo. Este agente debe descomponerse a una temperatura más alta que el catalizador para que la intumescencia sea efectiva (Mariappan, 2016).

Estos productos, en estado puro, se descomponen por el calor (quemándose) en óxidos de carbono y vapor de agua, quedando unos residuos combustibles según una reacción del tipo exotérmico. Sin embargo, bajo la acción del calor, pueden reaccionar con ciertos ácidos inorgánicos para producir ésteres según una reacción

de tipo endotérmico en lugar de exotérmico, con lo cual la formación de llama queda prácticamente eliminada, se reduce la propagación del fuego, no se forman residuos inflamables, sino carbón difícilmente inflamable, y queda muy reducida la generación de gases combustibles (Jose Miguel La costa, 1991).

La eficacia de una posible fuente de carbono depende de su contenido de carbono y del número de sitios de hidroxilo reactivo que contenga. La cantidad de carbón generado depende de la cantidad de carbono presente, mientras que la tasa de formación de espuma se ve afectada por el contenido de hidroxilo y su tasa de deshidratación.

Algunos ejemplos de agentes carbonizantes son los hidratos de carbono o alcoholes polifuncionales, como la glucosa, maltosa, aribosa, pentaeritritol, sorbitol y resorcinol. A continuación, en la **tabla 1** se pueden observar sus porcentajes de carbón.

Tabla 1 Porcentaje de carbono de agentes carbonizante

Agente carbonizante	% carbón
Glucosa	40
Maltosa	42
Aribosa	44
Pentaeritritol	44
Sorbitol	40
Resorcinol	63

b) Fuente de ácido/agente deshidratante

Son sustancias ácidas capaces de descomponerse y proporcionar los productos necesarios para modificar la pirólisis del agente carbonífero.

El agente deshidratante se descompone, liberando ácido fosfórico, que esterifica los grupos hidroxilos del hidrato de carbono, los cuales se transformarán en ésteres fosfóricos que darán lugar a la masa carbonosa (Jose Miguel La costa,

1991). Para ser efectivo, una fuente de ácido debe contener un alto contenido de fósforo y descomponerse para producir un ácido por debajo de la temperatura de descomposición del carbono (Rhys, 1980).

En general, se suelen utilizar sales del ácido fosfórico, fosfatos o compuestos orgánicos derivados de ese ácido, ya que presentan mejor resistencia al envejecimiento.

Ejemplos de estos catalizadores son: polifosfato de amonio, fosfato monoamonio, fosfato de urea, fosfatos de melamina y borato de amonio. En la **tabla 2** se pueden observar sus temperaturas de descomposición junto a su porcentaje de elemento activo.

Tabla 2 Porcentaje de elemento activo y temperatura de descomposición de fuentes de ácido

Fuente de ácido	Elemento activo (%)	Temperatura de descomposición (°C)
Fosfato de urea	14 fósforo	≈300
Fosfato de melamina	20 fósforo	≈130
Fosfato monoamónico	27 fósforo	≈147
Polifosfato de amonio	30 fósforo	≈375
Borato amónico	24 boro	≈130

c) Agente productor de gases

El agente productor de gases es el compuesto orgánico que se descompone para formar un gran volumen de gases (amoníaco, óxidos de nitrógeno, dióxido de carbono, vapor de agua y cloruro de hidrógeno) que hacen que la masa rica en carbono burbujee y se espume, produciendo una capa gruesa de aislamiento (Tesoro, 1978). De acuerdo con esta misión, deben descomponerse simultáneamente, o a una temperatura muy ligeramente superior a la de los agentes carbonizantes (Jose Miguel La costa, 1991).

En ejemplos de agentes productores de gases se encuentran la urea, guanidinia, parafina clorada, diciandiamida y melamina. A continuación, en la **tabla 3** se pueden observar sus temperaturas de descomposición junto a sus productos gaseosos.

Tabla 3 Temperaturas de descomposición y productos agentes generador de gases

Agente productor de gases	Productos gaseosos	Temperatura de descomposición (°C)
Urea	NH ₃ , CO ₂ , H ₂ O	≈130
Guanidinia	NH ₃ , CO ₂ , H ₂ O	≈160
Parafina clorada	ClH, CO ₂ , H ₂ O	≈190
Diciandiamida	NH ₃ , CO ₂ , H ₂ O	≈210
Melamina	NH ₃ , CO ₂ , H ₂ O	≈250

d) Soporte/Aglutinante

El aglutinante forma una capa sobre la espuma y asegura una estructura uniforme y continua en toda la masa. Capa que no debe ser tan rígida que interfiera con la intumescencia, sino más bien termoplástica, para garantizar un efecto óptimo, actúa como agente espumante también, y contribuye a la carbonización con sus residuos (Jose Miguel La costa, 1991).

El aglutinante que se derrite a temperaturas más bajas proporciona una espuma expandida de mejor calidad. Además, cuando la temperatura supera los 200°C, el aglutinante debe tener suficiente viscosidad y flexibilidad para permitir la expansión necesaria de la capa de espuma.

Algunos ejemplos son la resina de caucho clorado, resina fenólica, resina de poliuretano y resinas de epóxidos.

Estos cuatro ingredientes no son únicos en sus funciones y se puede observar que hay una considerable superposición durante las reacciones intumescentes. Por ejemplo, el catalizador libera material gaseoso, como amoníaco,

que puede ayudar en la formación de la espuma, y los agentes de soplado proporcionan algún residuo de carbono adicional (P. Taylor & R. Sale, 1993).

e) Aditivos

Además de los componentes mencionados anteriormente, existen los aditivos para pinturas, que son sustancias químicas agregadas a las formulaciones con el fin de mejorar o modificar sus propiedades. Estos aditivos pueden proporcionar una amplia gama de beneficios, como mejorar la resistencia a la abrasión, la adhesión, la durabilidad, la capacidad de embutición y la resistencia al agua, entre otros.

Existen diferentes tipos de aditivos para pinturas que se pueden utilizar con objetivos específicos, entre los utilizados en el proceso de formulación se encuentran (Dieter Stoye & Werner Freitag, 1998):

1. **Dispersantes:** Ayudan a distribuir las partículas de los pigmentos, de forma fina y uniforme evitando así la sedimentación.
2. **Coalescentes:** Promueven la fusión de las partículas de resina durante el proceso de secado de pintura
3. **Antiespumante:** Previenen la formación de burbujas o espuma durante el proceso de mezcla y aplicación de la pintura.
4. **Biocidas:** Evitan la contaminación por microorganismos durante el proceso de producción y almacenamiento.

Los tipos de aditivos anteriormente nombrados son aquellos que se utilizan en el proceso de formulación de este informe, con el fin de mejorar las propiedades y el rendimiento de los recubrimientos realizados. En sección 4.9 se muestra la elección de estos materiales.

3.3 Taninos

En términos químicos, los taninos son compuestos fenólicos que se acumulan en las frutas y cortezas de diversas plantas y árboles. Estos taninos poseen un olor distintivo y se caracterizan por su sabor amargo y seco en la boca además de poseer un característico color café. La mayor concentración de estos se encuentra en la corteza de los árboles, como el pino y el roble, los cuales se extraen a través de las plantas a través de la mezcla de agua con alcoholes, que luego se decanta y se deja evaporar (Min et al., 2003).

Los taninos se pueden clasificar químicamente en dos grupos principales: hidrolizables y condensados. Los taninos hidrolizables son polímeros heterogéneos formados por ácidos fenólicos, en particular ácido gálico, y azúcares simples. Son más pequeños que los taninos condensados y son hidrolizados con más facilidad, sólo basta ácido diluido para lograrlo. Los taninos condensados que forman parte del grupo más grande dan a lugar a precipitados insolubles. Son polímeros formados por unidades de antocianidina (un flavonoide). Como pueden ser hidrolizados en sus antocianidinas constituyentes si se los trata con ácidos fuertes, a veces son conocidos como proantocianidinas (Troncoso et al., 2012). La presencia del ácido gálico como estructura básica en los taninos hidrolizables lo convierte en un material ideal para la preparación de recubrimientos. En el campo de los bioproductos, la aplicación de estos extractos para preparar recubrimientos, compuestos y componentes de prepolímeros en sistemas poliméricos se ha convertido en un tema candente de investigación (Solis-Pomar et al., 2021^a).

Con el propósito del estudio se evaluó la factibilidad de 2 taninos de *Pinus radiata* para la formulación de recubrimientos intumescentes, el tanino de bajo peso molecular hidrolizable y el tanino de alto peso molecular condensado. A continuación (Sección 5.1), en la **Figura 1** se puede observar un ejemplo de estructura de taninos condensados e hidrolizables.

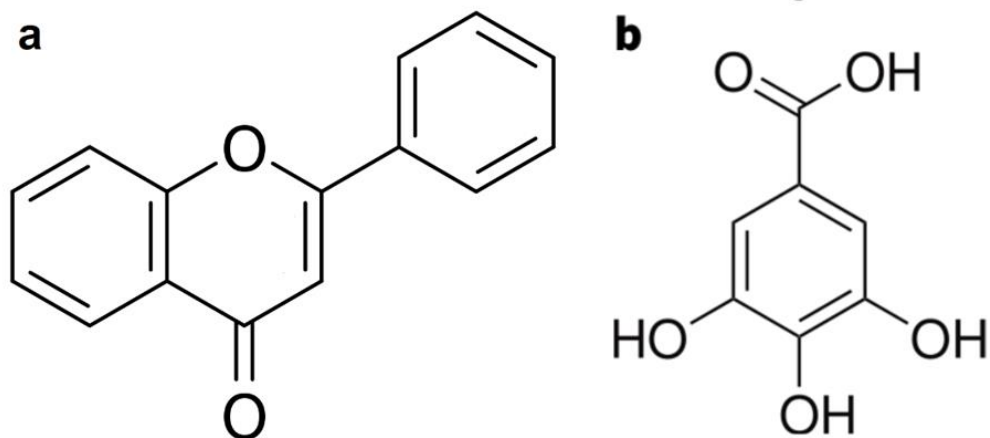


Figura 1 (a) Estructura tanino condensado (b) Estructura tanino hidrolizable

3.4 Mecanismo de intumescencia

El mecanismo de acción de las pinturas intumescentes se presenta de la siguiente manera. En un primer paso, la influencia del calor intenso descompone la sal inorgánica o catalizador para producir el ácido fosfórico (Troitzsch, 1983), cómo se ilustra en la **Figura 2 y 3**.

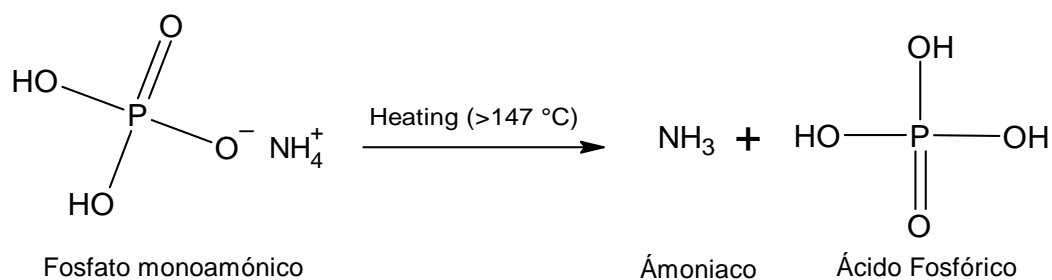


Figura 2 descomposición térmica del donador de ácido (elaboración propia)

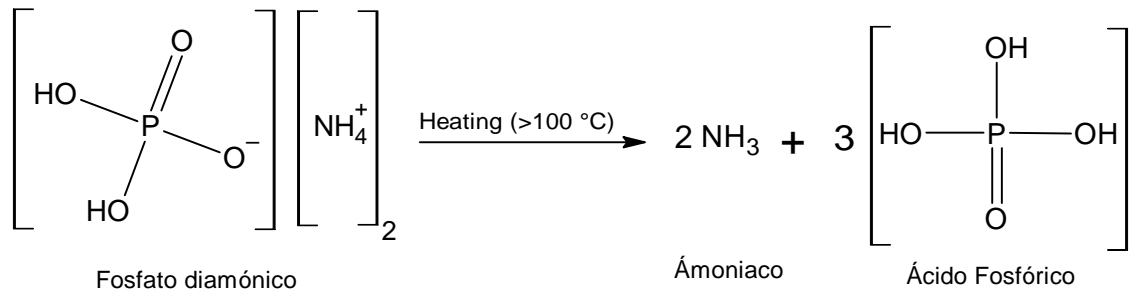


Figura 3 Descomposición térmica del agente carbonizante (elaboración propia)

Los componentes de la composición intumescente comienzan a escapar. El ácido esterifica el compuesto polihidroxlado para formar el poli-éster, como se ilustra en la **Figura 4**.

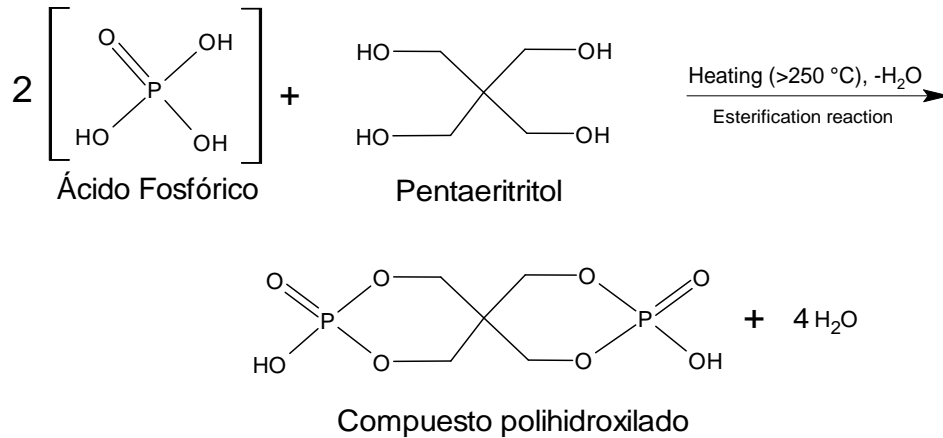
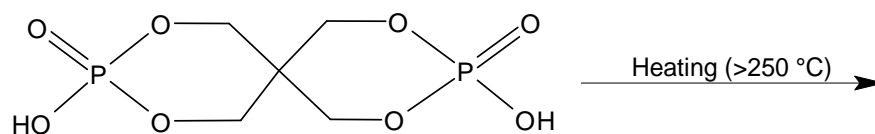


Figura 4 Esterificación del ácido fosfórico (elaboración propia)

La mezcla se derrite y se descompone; el éster de poli-éster se descompone en un ácido, agua y un residuo carbonoso la cual es la masa fundida para la intumescencia, como se ilustra en la **Figura 5**.



Compuesto polihidroxlado

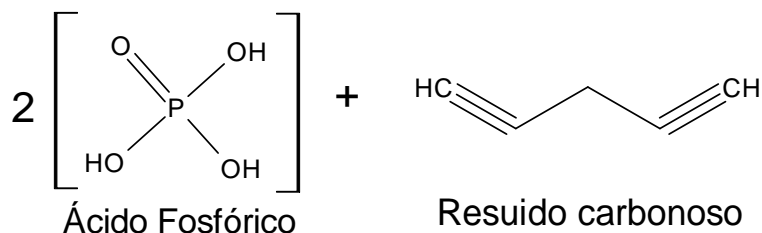


Figura 5 Descomposición térmica del ester (elaboración propia)

Al mismo tiempo, el material que proporciona el agente espumante se descompone; los gases que se generan hacen que la masa fundida se entumezca y expanda (Ullah et al., 2011), como se ilustra en la **Figura 6**.

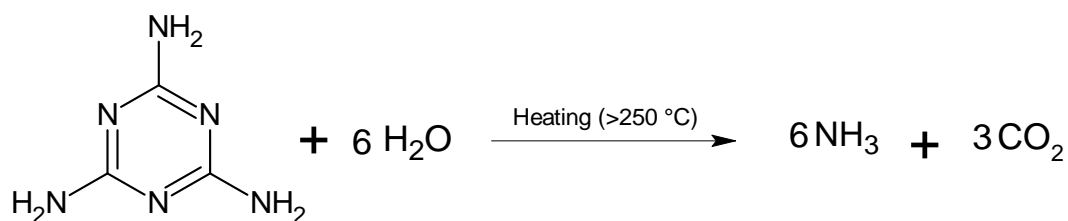


Figura 6 Descomposición térmica del agente productor de gases (elaboración propia)

Finalmente, el aglutinante de resina ablandado forma una capa sobre la espuma y evita que los gases escapen. La viscosidad de la masa espumosa aumenta debido a la reticulación y carbonización, lo que solidifica completamente la espuma. En comparación con el espesor original de la capa intumesciente, la espuma alcanza entre 50 y 100 veces su altura, proporcionando una buena barrera térmica y protegiendo el sustrato de la influencia del calor y la descomposición (OLIVEIRA et al., 2017).

3.5 Propiedades de recubrimientos

PVC: La relación cuantitativa entre el pigmento y el ligante o resina habitualmente se expresa como concentración de pigmento en volumen de la película seca y se lo indica como PVC por sus siglas en ingles pigment volume concentration (Luz Georgina Solano-Doblado et al., 2020).

CPVC: Punto del PVC donde la demanda de ligante por parte del pigmento, en su máximo grado de empaquetamiento, esta exactamente satisfecha y se lo indica como CPVC por sus siglas en ingles critical pigment volume concentration(Luz Georgina Solano-Doblado et al., 2020).

Se pueden identificar 3 relaciones destacadas entre el valor del PVC y el CPV que determinan diferentes propiedades, tal como se puede apreciar a continuación:

- 1) **PVC < CPVC:** En estas condiciones, hay un exceso de resina en comparación con el pigmento. Como resultado, el producto final tendrá un alto brillo y será altamente impermeable.
- 2) **PVC > CPVC:** En este caso, la falta de suficiente resina resultará en la aparición de huecos en el interior. La presencia de aire en el interior crea una falta de conectividad local, lo que conduce a cambios en las propiedades del material, principalmente un aumento de la porosidad.
- 3) **PVC = CPVC:** El pigmento se encuentra impregnado de manera adecuada y todos los huecos están llenos. El polímero y el pigmento están interconectados de forma continua, asegurando una distribución homogénea y una excelente cohesión en el material final.

A continuación, en la **Figura 7** se puede observar el efecto de las relaciones PVC y CPC en las propiedades de pintura.

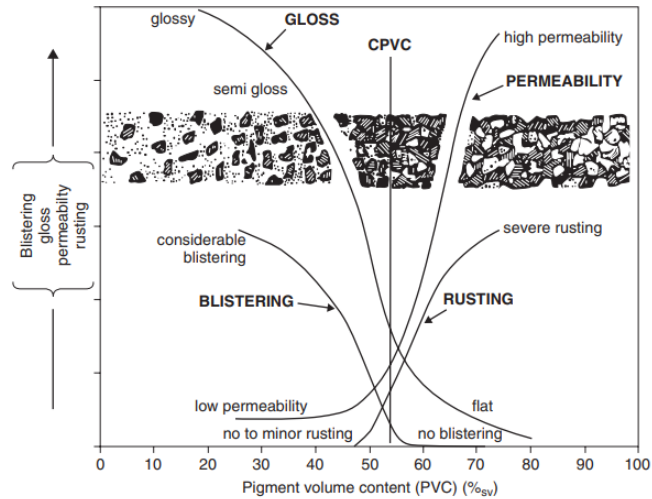


Figura 7 Efecto de la variación del PVC en propiedades de pintura (Yebrá & Weinell, 2009)

VOC: Se hace referencia a sustancias orgánicas volátiles, las cuales presentan altas presiones de vapor y pueden tener un impacto negativo en el medio ambiente y la salud humana. Estos compuestos suelen carecer de toxicidad aguda, pero pueden causar efectos crónicos en la salud. Durante el secado, los VOC (Compuestos Orgánicos Volátiles) se liberan de los recubrimientos y se dispersan en el aire, donde se mezclan con otros productos químicos, como los óxidos de nitrógeno y azufre provenientes de las emisiones industriales y los escapes de los vehículos.

Masividad: Se define como la relación entre el perímetro expuesto del perfil y el área de la sección de dicho perfil. Para perfiles continuos (laminados normalizados) de la misma sección recta.

$$Masividad = \left(\frac{P}{A} \right) \quad (1)$$

Donde:

P: Perímetro expuesto al fuego del perfil (m).

A: Área de la sección del perfil (m²)

Índice de carbonización: El índice de carbonización se define como una medida de daño en sustratos de madera la cual consiste en el porcentaje de carbonización de la probeta sin tener en consideración la intumescencia del recubrimiento. Este cálculo se realiza mediante la siguiente ecuación (Garay & Henriquez, 2009).

$$\% INC = \frac{l_{max} \cdot a_{max} \cdot e_c}{V_{Incial}} \times 100 \quad (2)$$

Donde l_{max} = largo máximo de carbonización superficial; a_{max} = ancho máximo de carbonización superficial; e_c = espesor carbonizado (diferencia entre espesor inicial y el espesor no carbonizado) y V_{Incial} = Volumen inicial de la probeta. Dimensiones en mm y volumen en mm³.

Determinación de espesor de película seca

Se pueden distinguir dos tipos de espesor de película: el espesor en estado húmedo y el espesor en estado seco. El primero se refiere al espesor de la película en el momento de su aplicación, mientras que el segundo hace referencia al espesor después de un tiempo determinado de secado. La medición del espesor húmedo se utiliza para controlar la cantidad de pintura depositada, de manera que se alcance el espesor deseado una vez que la pintura se haya secado. El medidor de espesor de película húmeda es comúnmente una platina con muescas estandarizadas, que consiste en dos puntos en los extremos que están en el mismo plano y diferentes puntos entre ellos de longitudes progresivas variadas. Al presionar firme y perpendicularmente el instrumento sobre la película de pintura húmeda y retirarlo,

se mancharán los puntos de los extremos y algunos puntos intermedios. El espesor húmedo se considerará entre el último punto manchado y el siguiente punto limpio. Si ninguno de los puntos resulta manchado o si todos lo están, se debe recurrir a otra técnica de medición. Para relacionar las medidas de espesor húmedo y seco, se utiliza la siguiente fórmula matemática la que permite calcular la cantidad de pintura necesaria para para aplicar para conseguir un espesor seco determinado.

$$Espesor\ seco = \left(\frac{Espesor\ Humedo}{\% Sólidos} \right) \quad (3)$$

Recientemente, algunos investigadores han centrado su atención en el estudio de retardantes de llamas de origen biológico como los taninos, los cuales pueden ser obtenidos de la corteza, semillas y otra partes de muchas especies de árboles. Este es un componente no toxico, barato y abundante en polifenoles caracterizado en la presencia de grupos hidroxilos unido a anillos de benceno. Los taninos presentan estabilidad química y térmica y una baja conductividad térmica. Lo que lo hace un candidato ideal como material en recubrimientos intumescentes.

En el estudio de estos recubrimientos, autores como Da Silveira et al (2019), utilizo tanino de acacia negra como fuente de carbono, en concentraciones de 5% y 10%, aplicando el recubrimiento en placas metálicas y exponiéndolas al fuego por 30 minutos en un rango de temperatura de 25 a 900 °C con un incremento de 20°C/min. Los resultados mostraron que el compuesto de tanino podría ser utilizado como fuente de carbono para recubrimientos intumescentes. La temperatura de las muestras que contenían un 10% de este compuesto fue casi 300 °C más baja en comparación con la placa de acero sin recubrimiento, el cual se ilustra en la **Figura 8** (Da Silveira et al., 2019).

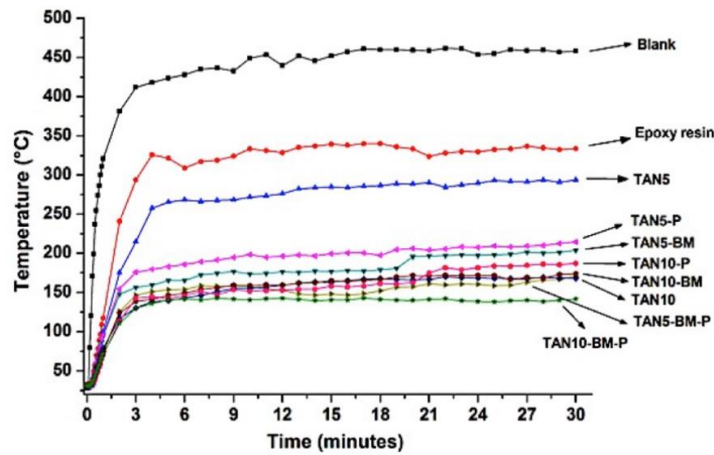


Figura 8 Monitoreo de temperatura en el tiempo (Da Silveira et al., 2019)

Solís-Pomar F et al (2021) utilizó taninos condensados procedentes de la corteza de *Pinus radiata* en sus formulaciones, incorporando concentraciones del 13% y 2.5% del peso total. A altas concentraciones, se obtuvieron recubrimientos con propiedades ignífugas, mientras que, a bajas concentraciones, se logró un efecto intumescente debido a la formación de una capa carbonosa. Obteniendo valores de propiedades mecánicas en adhesión de 0,76 Mpa y un índice de abrasión del 54,7% a 1000 ciclos. Mostrando propiedades de resistencia al fuego comparable a productos comerciales como se observa en la **Figura 9**.

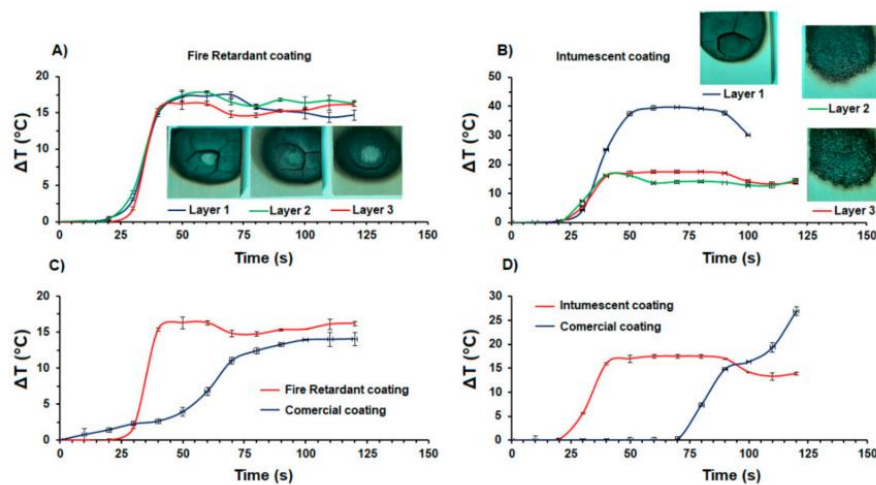


Figura 9 Resistencia al fuego de recubrimiento en sustrato madera (Solis-Pomar et al., 2021b)

Finalmente, los autores Marques J et al (2021) evaluó el uso de taninos modificados químicamente con pentóxido de fósforo y ácido fítico, en el uso de recubrimientos intumescentes como donador de carbono, exponiéndolas al fuego por 30 minutos en un rango de temperatura de 25 a 900 °C con un incremento de 60°C/min. Mostrando excelentes resistencias al fuego, siendo el mejor resultado la pintura con tanino modificado con pentóxido de fosforo, ilustrado en la **Figura 10** (Marques et al., 2021).

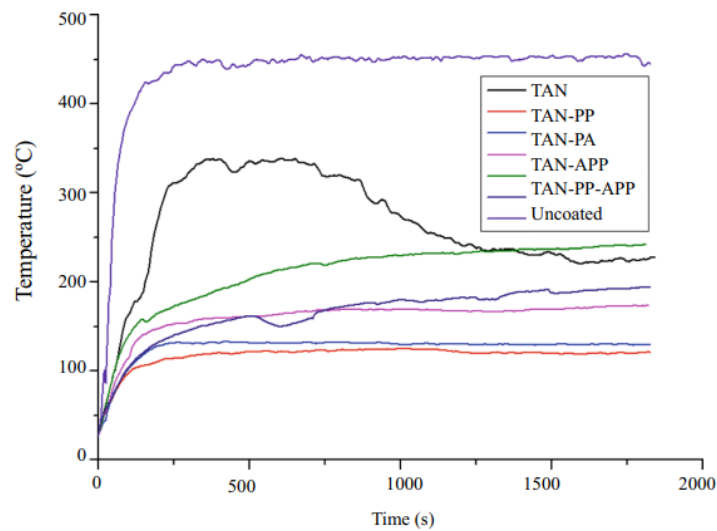


Figura 10 Curvas de temperatura tiempo formulaciones de tanino modificados (Marques et al., 2021).

4. Metodología experimental

A continuación, se presenta la metodología utilizada para alcanzar los objetivos planteados en la investigación, considerando el tipo de estudio realizado.

4.1 Determinación de números de grupos hidroxilos en polioles

Las muestras de taninos proveniente de *Pinus radiata* y pentaeritritol han sido caracterizadas a mediante la técnicas estandarizadas según la norma ASTM D4274-21. Este método mide concentración de grupos hidroxilo en polioles y poliéter que contienen grupos hidroxilos primarios y secundarios. Además de ser aplicable en otras sustancias que contienen hidroxilos.

El método consiste en acetilar una muestra compuesta en una razón de 2,4 mL de anhídrido acético a 17,6 mL de piridina y 1 gramo del poliol a evaluar, en este caso, el tanino de alto y bajo peso molecular. Se utilizaron 20 mL de esta solución en matraces Erlenmeyer y se llevó a una temperatura de 98°C durante al menos 2 horas. Posteriormente, se permitió que la muestra se enfriara hasta temperatura ambiente por un período de 1 día.

Una vez que se inició el experimento, se agregó 1 mL de indicador de fenolftaleína a la solución del agente de acetilación. De manera inmediata, se inició una titulación con solución de NaOH al 0,5 N, asegurándose de mantener la solución en constante agitación. La titulación continuó hasta que se produjo el primer cambio de color a rosado que persistió durante al menos 15 segundos.

La concentración de grupos hidroxilo se calcula a partir de la diferencia de volumen utilizado en la titulación de los experimentos con muestras y los blancos, como se expresa en la **fórmula 4**.

$$\text{Hydroxyl number} = [(B - A)N \times 56,1]/W \quad (4)$$

Donde:

A = NaOH requerido para la titulación de la muestra, mL.

B = NaOH requerido para la titulación del Blanco, mL.

N = Normalidad NaOH.

W = Muestra utilizada, g.

Con el fin de obtener una pintura de calidad, es crucial determinar la cantidad de grupos hidroxilo presentes en las muestras de taninos. Esto permite preparar la formulación de la pintura de acuerdo con la relación molecular correcta entre ácidos fosfóricos y grupos hidroxilos activos, relación que posee un gran efecto en las propiedades intumescentes de la pintura. En la **Figura 11** se ilustra los equipos utilizados en la acetilación de los taninos en los ensayos realizados

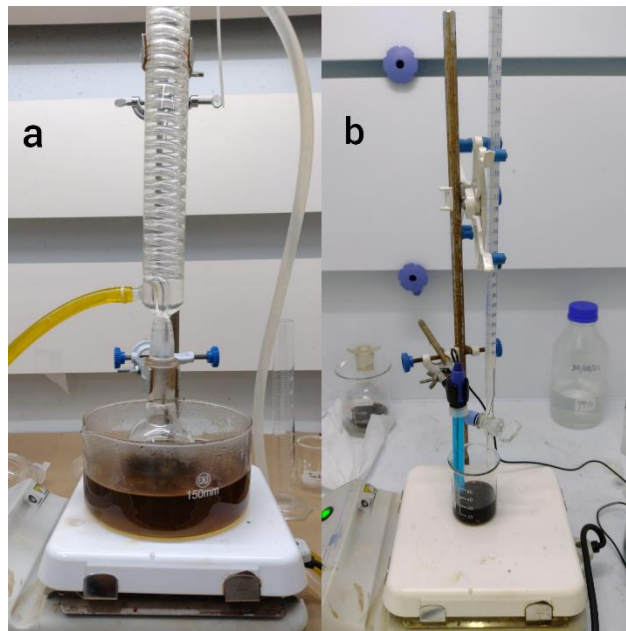


Figura 11 (a) Aumento de temperatura solución de acetilación (b) titulación potenciométrica de taninos

4.2 Evaluación a pequeña escala de pinturas intumescentes método de túnel inclinado

Con el fin de comparar las distintas pinturas formuladas con los taninos extraídos de *Pinus radiata* se utilizó las técnicas estandarizadas según la norma ASTM D3806-19^a.

Este método de prueba determina la protección que un recubrimiento proporciona a su sustrato, así como las características comparativas de quemado de los recubrimientos mediante la evaluación de la propagación de llama sobre la superficie cuando se enciende bajo condiciones controladas en un túnel inclinado. Adicionalmente también se pueden medir otras variables como el peso del panel consumido, el tiempo de posflama y posluminiscencia, las dimensiones y el índice de carbón, y la altura de la intumescencia.

El método descrito consiste en pruebas de 4 minutos, durante las cuales se somete una probeta a fuego directo proporcionado por un mechero. Donde el lado expuesto al fuego debe estar cubierto con pintura intumescente. A lo largo de la prueba, se toman notas del avance de la llama en intervalos de 15 segundos. Además, de realizar mediciones de masa antes y después del experimento, así como mediciones de las dimensiones de intumescencia y carbonización al finalizarlo.

El equipo experimental consta de un marco de madera que posee porta muestra de dimensiones 645 x 245 mm, inclinado 28° a la horizontal y que esta elevado 185 mm desde la base, como se muestra en la **Figura 12**. Como fuente de fuego se utiliza un mechero a gas, el quemador es colocado a 57 mm desde el extremo de incendio del túnel y 25 mm por debajo del lado inferior del porta muestras.



Figura 12 Túnel inclinado ASTM D3806-19^a

4.3 Métodos de prueba estándar de fuego de materiales y construcción de edificios.

Con el fin de comparar las distintas pinturas formuladas con los taninos extraídos de *Pinus radiata* en sustrato madera se utilizó las técnicas estandarizadas según la norma ASTM E119-20, la cual es análoga la norma chilena Nch 935 (Nch935/2.of97, 1984).

Este estándar se utiliza para medir y describir la respuesta de materiales, productos o ensamblajes al calor y llama bajo condiciones controladas, pero no por sí mismo incorporar todos los factores necesarios para el peligro de incendio o el riesgo de incendio evaluación de los materiales, productos o conjuntos bajo condiciones reales del fuego.

El método consiste en exponer un sustrato representativo de materiales de construcción cubierto por pintura intumescente en una de sus caras, a temperaturas específicas, en el desarrollo de este experimento se eligieron los sustratos de madera terciada mueblista de espesor 9 mm y acero galvanizado de espesor 1 mm,

debido a su alto uso en construcciones. La resistencia al fuego del elemento a evaluar debe juzgarse en función del menor tiempo determinado por según los criterios de término del experimento, los cuales son:

1. Aislamiento térmico en madera: Temperatura cara no expuesta no exceda los 190 °C.
2. Estanquidad a la llamas.
3. Emisión de gases inflamables.

Las mediciones de temperatura son realizadas a través de un termómetro infrarrojo de la empresa UNI-T modelo PRO UT309, ubicado en la cara no expuesta para el registro de temperatura en el sustrato, el cual se calibra previo a las evaluaciones.

El criterio de falta estanquidad, es medido a través del ensayo de mota algodón el cual consiste en acercar un mota de algodón a alguna grieta formada por el contacto al fuego con el sustrato, la mota de algodón no debe estar en contacto con el elemento, pero debe mantenerse como mínimo 10 segundos y como máximo 30 segundos, separada entre 20 y 30 mm del centro de las fisuras, cuando la mota no prende se considera estanca a las llamas. En caso contrario se anotará cuando esto ocurra y se termina el experimento.

El criterio de emisión de gases inflamables es medido acercando una llama cualquiera por la cara no expuesta para comprobar posible inflamación de los gases emitidos la distancia será de 20 a 30 mm, sobre la zona que se muestre susceptible a emitir gases, los gases emitidos se consideraran inflamables si arden 20 segundos después de retirada la llama.

Las temperaturas del horno se controlarán para que sigan la curva estándar de tiempo-temperatura que se muestra en la **Figura 13**, las cual está definida por la

fórmula 5 y cuyos puntos se expresan en la **Tabla 4**. Estas temperaturas buscan imitar los acontecimientos en caso de incendio.

$$T - T_0 = 345 \log_{10}(8t + 1) \quad (5)$$

En que:

t = tiempo expresado en minutos contando desde el inicio del ensayo.

T = la temperatura del horno en el instante t , medida en °C.

T_0 = la temperatura inicial del horno, medida en °C, la que estará comprendida entre 0 y 40 °C.

Tabla 4 Programa térmico Nch 935

Tiempo, t en min	Elevación de la temperatura del horno ($T - T_0$)
0	0
1	329
3	482
4	525
5	556
10	658
15	719
30	822
60	925
90	986
120	1029
150	1062
180	1090
240	1133
360	1194

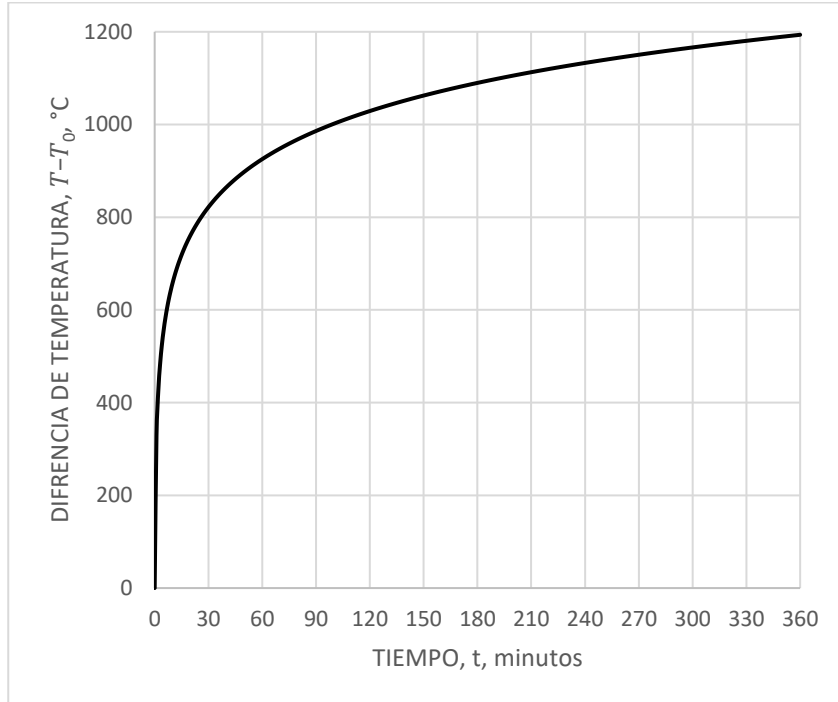


Figura 13 Curva normal tiempo-temperatura

Se registra que en los primeros 5 minutos se necesita un aumento de temperatura de 556 °C sobre la temperatura inicial, seguido de un aumento adicional a 719°C por encima de la temperatura inicial en los siguientes 10 minutos. Ninguna de las muflas disponibles puede alcanzar rampas de esta magnitud, lo que llevo a conformarse con utilizar una temperatura fija de 700 °C. la cual permite dar una idea clara para procesos de experimentación cercanos a los 15 minutos.

El método estandarizado, requiere muestras de tamaño de 9,3 m² por cara, lo cual es imposible de realizar con las muflas disponibles, además de necesitar grandes cantidades de pintura, por lo que se optó por elegir las dimensiones de 170 x 170 mm las cuales se acomodan a la entrada de la mufla.

Finalmente, las pinturas intumescentes una vez sometidas al ensayo de resistencia al fuego se clasifican en diferentes categorías, las cuales se basan en la

duración que mantienen durante la prueba del horno especializado. Los resultados se expresan en F, según lo indicado **Tabla 5**.

Tabla 5 Clasificación de resistencia al fuego

Clase	Tiempo, t en min
F 0	$\geq 0 < 15$
F 15	$\geq 15 < 30$
F 30	$\geq 30 < 60$
F 60	$\geq 60 < 90$
F 90	$\geq 90 < 120$
F 120	$\geq 120 < 150$
F 150	$\geq 150 < 180$
F 180	$\geq 180 < 240$
F 240	≥ 240

4.4 Resistencia a la abrasión de recubrimientos orgánicos por taber abraser.

El objetivo del estándar ASTM 4060-19 es evaluar la resistencia de los recubrimientos orgánicos a la abrasión causada por el Taber Abraser en una superficie plana y rígida, como un panel metálico, como se ilustra en la **Figura 14**. Para llevar a cabo el experimento, se aplica una capa uniforme de pintura intumescente en probetas metálicas de 100 x 100 mm con un hoyo en el centro de 6,5 mm de diámetro.

Antes de la prueba, se calcula la masa y el espesor de las probetas en 4 puntos diferentes, utilizando la media de estos espesores como valor de referencia. Durante la prueba, los cabezales de prueba del equipo Taber Abraser se hacen girar sobre la superficie de la muestra durante un número específico de ciclos, aplicando

una carga y una velocidad determinadas, hasta que se observe el desgaste de la pintura.

Es necesario medir el espesor y la masa cada 250 ciclos. Después de completar la prueba, se mide la pérdida de masa para evaluar la resistencia del recubrimiento orgánico a la abrasión.



Figura 14 Taber abraser ensayo abrasión

4.5 Método de prueba estándar para la resistencia a la adherencia de recubrimientos utilizando adhesiómetros portátiles.

El método de prueba descrito en el estándar ASTM 4541-22. Cubre un procedimiento para evaluar la fuerza de tracción (comúnmente referida como adherencia) de un sistema de recubrimiento en sustratos de metal.

La prueba general de desprendimiento se realiza asegurando un accesorio de carga normal a la superficie del recubrimiento con un pegamento, el cual se ilustra en la **Figura 16**. Después de que el pegamento se ha curado, se adhiere un

aparato de prueba al accesorio de carga y se alinea para aplicar tensión normal a la superficie de prueba. La fuerza aplicada al accesorio de carga se incrementa gradual y uniformemente, y se supervisa hasta que se desprenda el accesorio de carga o se alcance un valor de carga específico y se termine la prueba.

Cuando se desprende el accesorio de carga, la superficie expuesta representa el plano de resistencia límite dentro del sistema. La forma en que se produce la fractura en el plano del material se evalúa según el porcentaje de fallos que se hayan presentado en la adhesión y cohesión del recubrimiento, así como las interfaces y capas que estén involucradas en el proceso. La carga reportada se calcula en función de la carga máxima indicada, los datos de calibración del instrumento y el área de superficie original estresada. De acuerdo con esto se clasifican dentro de 3 tipos de fracturas, las cuales se ilustran en la **Figura 15**:

Fractura cohesiva: la fractura tiene lugar en una capa de recubrimiento (mismo recubrimiento en la cara de dolly y la superficie recubierta).

Fractura adhesiva: la fractura ocurre en la zona de contacto entre capas (el recubrimiento en la cara de dolly difiere del recubrimiento de la superficie).

Fallo de cohesión: separación visible del propio adhesivo en la capa o la Dolly (no hay capa visible en la dolly).

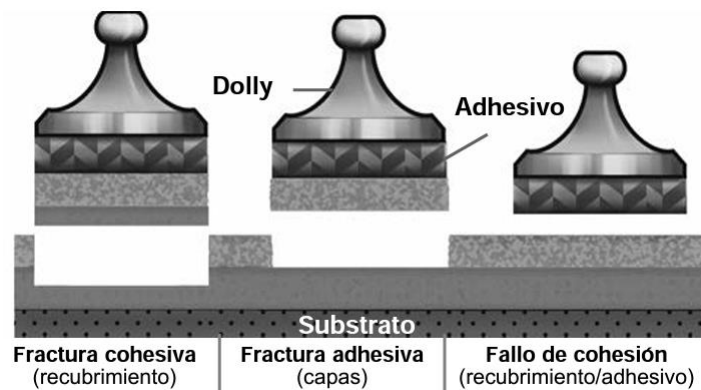


Figura 15 Tipos de fractura prueba de adhesión



Figura 16 PosiTest AT Serie

4.6 Métodos de prueba estándar para la prueba de flexibilidad de mandril en revestimientos orgánicos adheridos.

El métodos de prueba ASTM D522/522M – 17. Cubre la determinación de la resistencia al agrietamiento (flexibilidad) de recubrimientos orgánicos adheridos a sustratos de láminas metálicas.

La prueba implica flexionar una muestra recubierta a través de un mandril cónico de diámetro creciente y observar si el revestimiento se agrieta o se desprende del sustrato. El resultado de la prueba se utiliza para evaluar la calidad y la durabilidad de los revestimientos y su capacidad para resistir la flexión y el agrietamiento en condiciones de uso real. El largo de la grieta después del procedimiento se toma como el valor de resistencia al agrietamiento. En la **Figura 17** se ilustra el mandril cónico utilizado en los ensayos.



Figura 17 Mandril cónico prueba flexibilidad

4.7 Método de prueba de estándar para deformaciones por golpe de bola en placas de metal

El método de prueba ASTM E643-15, establece un método de prueba estandarizado para evaluar la resistencia al desprendimiento o al agrietamiento al ser deformado gradualmente a fuerzas biaxiales.

El ensayo se lleva a cabo colocando la lámina metálica recubierta en la ranura del dispositivo de embutido, asegurándose de que quede firmemente ajustada, el cual se ilustra **Figura 18**. A continuación, se utiliza un punzón de bola para aplicar una carga en el reverso sin pintura de la lámina. Este proceso genera una deformación en forma de copa en el material. Se evalúa y registra esta deformación para determinar la capacidad del material para soportar la deformación sin experimentar desprendimiento o agrietamiento. El ensayo concluye cuando se produce una ruptura en el recubrimiento.



Figura 18 Ensayo de embutición Cupping Tester

4.8 Absorción de aceite por pigmento mediante el método GADNER COLEMAN.

El método Gardner Coleman es una técnica utilizada para determinar la capacidad de absorción de un material sólido, específicamente en relación con la absorción de aceites. Este método se encuentra asociado a la normativa ASTM D1483, la cual establece los procedimientos estándar para llevar a cabo esta medición. En el contexto de la absorción de aceites, el índice de absorción se refiere a la cantidad de aceite en mililitros que se requiere para formar una pasta o bola con una masa específica de pigmento seco.

A continuación, se describe el procedimiento utilizado para llevar a cabo el método de determinación de la absorción de aceite:

1. Pesar 10 gramos de pigmento en el beaker.
2. Añadir el aceite desde la bureta a una velocidad de una gota por segundo, mientras se agita vigorosamente, plegando el pigmento continuamente con la espátula durante la adición.

3. Probar para prevenir que el aceite del pigmento se seque, golpeándolo. No restringir o triturar.
4. Como el procedimiento de incorporación reduce la velocidad de añadidura del aceite, el punto final se alcanza cuando los grumos son coleccionados en uno solo o un exceso de aceite permanezca en la pared del beaker.

Tras la realización del experimento para determinar la absorción de aceite en un material sólido, es posible calcular su porcentaje de absorción utilizando la siguiente fórmula:

$$A = \frac{M \cdot 0,93}{P} \cdot 100 \quad (6)$$

Donde:

A = Porcentaje de absorción de aceite

M = Milímetros de aceite gastado

P= Gramos de pigmento utilizado

4.9 Parametrización de las formulaciones

Con el objetivo de estudiar diferentes funciones del Tanino soluble de bajo peso molecular obtenido de *Pinus radiata*, se desarrollaron siete formulaciones distintas. De estas, cinco se crearon para evaluar la posibilidad de utilizar el tanino como sustituto de agente carbonizante, debido a sus propiedades polifenólicas, su alto contenido de átomos de carbono y su capacidad de esterificación. Las otras dos formulaciones tenían como objetivo verificar la viabilidad del tanino como aditivo, el cual mejoraría las propiedades mecánicas de la pintura y, al mismo tiempo, actuaría como complemento de agente carbonizante.

Sustitución del agente carbonizante por tanino en razón equivalencia

Utilizando la relación de equivalencia entre los grupos hidroxilo reactivos del agente carbonizante Pentaeritritol y el tanino, la cual es calculada en el **subcapítulo 5.1**, es posible establecer una proporción de sustitución entre ambos compuestos. Esta proporción permite ajustar la formulación para mantener una relación adecuada entre los grupos hidroxilo reactivos presentes en la formulación y los demás componentes de la reacción química de intumescencia. En concreto, se ha determinado que 1,82 gramos de tanino de bajo peso molecular son equivalentes a 1 gramo de Pentaeritritol. Dado que se requiere una mayor cantidad de tanino en comparación con el Pentaeritritol, es necesario realizar ajustes en las cargas para mantener un porcentaje de sólidos constante en todas las formulaciones.

Se realizaron evaluaciones utilizando cinco porcentajes diferentes de sustitución del tanino, lo que nos brinda un amplio rango de evaluación de sus propiedades en diferentes proporciones cuyos valores son: 0%, 15%, 35%, 65% y 90%. La formulación con un 0% de sustitución se considera nuestra formulación de referencia, también conocida como formulación “Blanco”.

Formulaciones de tanino como aditivo

Manteniendo los porcentajes de los compuestos relacionados en la reacción química de intumescencia iguales a los de la formulación “Blanco”, se agregó tanino en porcentajes fijos de 5% y 10% del total de la masa. La elección de estos valores se basó en pruebas preliminares con soplete, las cuales mostraron mejores propiedades de intumescencia a niveles más bajos de tanino. Para acomodar esta adición, se realizaron ajustes en las cargas para mantener un porcentaje de sólidos constante en todas las formulaciones.

En la **Tabla 6** se presentan los porcentajes en peso de los diferentes componentes que conforman las formulaciones de las pinturas intumescentes.

Tabla 6 Formulaciones intumescentes en base a tanino de bajo peso molecular

Materia prima (%p/p)	Blanco	15% eqv	35% eqv	65% eqv	90% eqv	5% adv	10% adv
Agua	11,3	11,4	11,2	11	10,9	10,9	10,7
Poliacrilato de sodio	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Dowanol DPBN	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6
Propilenglicol técnico	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3
Proclear 756	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Tanino soluble	0,0	2,7	6,9	10,7	14,3	5,0	10
Dióxido de titanio	7,8	7,8	7,8	7,8	7,8	7,8	7,8
Nonil fenol	1,5	1,7	2,0	2,3	2,5	2,0	2,3
Pentaeritritol	10	8,4	5,7	3,2	0,9	9,0	7,8
Melamina	9,2	9,0	8,6	8,3	7,9	8,1	7,1
Agua	6,3	6,4	6,3	6,2	6,1	6,1	6,0
Fosfato monoamónico	25,6	25,2	24,1	23,1	22,2	22,7	19,9
Mowilith DM 230	23,4	22,6	22,6	22,6	22,6	23,4	23,4
Proxel 109	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
total	100	100	100	100,0	100,0	100,0	100,0

A continuación, se presenta un listado de las funciones que desempeñan cada material dentro de la formulación:

- Base de la pintura: Agua
- Dispersante: Poliactilato de sodio y Propilenglicol técnico
- Coalescente: Propilenglicol técnico y Dowanol DPBN
- Antiespumante: Proclear 756

- Biocida: Proxel 109
- Humectante: Nonil fenol
- Agente carbonizante: Tanino Soluble y Pentaeritritol.
- Fuente de ácido: Fosfato monoamónico
- Agente productor de gases: Melamina y Dióxido de titanio
- Soporte: Mowilith DM 230

Además, con el objetivo de obtener datos comparativos con productos industriales, se realizaron los experimentos utilizando dos pinturas comerciales la pintura Ak 7000 y el producto Firewall 200, este último perteneciente a la empresa Tricolor. Las cuales son pinturas intumescentes formuladas en base a agua.

4.10 Proceso de aplicación de pintura

Para la aplicación de la pintura en este proyecto, se optó por utilizar brocha y rodillo debido a la alta viscosidad y consistencia densa del producto. Estas características hicieron que el uso de pistolas de aplicación mediante compresor no fuera viable, ya que no generan la presión necesaria para esparcir adecuadamente este tipo de pintura. Además, debido a la mencionada alta viscosidad y consistencia densa, se requirió diluir cada formulación en un 5% de su peso en agua para facilitar su aplicación. Esta dilución permitió que la pintura se extendiera de manera más uniforme y se adhiriera adecuadamente a las superficies.

Dado este enfoque de aplicación, fue necesario adoptar una metodología diferente. En lugar de aplicar la pintura en pasadas de pistola convencionales, se utilizó un gramaje por metro cuadrado de probeta. Específicamente, se aplicó un gramaje de 0,173 gramos por centímetro cuadrado en cada probeta el cual fue comprobado en cada probeta con mediciones antes y después de la aplicación con una tolerancia de 5% de peso.

El objetivo de este método fue obtener un espesor medio de 1000 micras en cada probeta, asegurando así un recubrimiento uniforme en toda la superficie a pintar.

La medición de espesor de película húmeda se realizó a través peine de medición de espesor de la marca BEVS modelo 1701/2, el cual consiste en dos puntos en los extremos que están en el mismo plano y diferentes puntos entre ellos de longitudes progresivas variadas, el cual, al presionar firme y perpendicularmente, se manchan los puntos intermedios y esto nos genera un resultado aproximado del espesor aplicado de pintura, el cual se ilustra en la **Figura 19**.



Figura 19 Peine medidor de película húmeda

Posterior al secado pintura, se llevó a cabo una medición del espesor en cada probeta utilizando el medidor de espesor de recubrimiento ELCOMETER 456, ilustrado en la **Figura 20**. Con el objetivo de verificar si la aplicación de la pintura alcanzó el espesor requerido. Es importante destacar que el medidor de espesor de recubrimiento utilizado solo es adecuado para mediciones en superficies metálicas. Por lo tanto, para las probetas de madera, fue necesario utilizar un método alternativo basado en mediciones de masa antes y después del secado del recubrimiento.



Figura 20 Medidor de espesor ELCOMETER 456

5. Resultados y discusión

5.1 Determinación de números de grupos hidroxilos en polioles

Se encontró que en las muestras que contenían tanino, la identificación del punto de neutralización durante la titulación fue problemática debido al fuerte color oscuro que este a la solución, lo que impidió identificar cambios de color durante el experimento para ensayos que poseían tanino a diferencia del ensayo con pentaeritritol, esta diferencia de colores entre las muestra se ve ilustrado en la **Figura 21 y 22**.

A pesar de haber disminuido a la mitad la cantidad de muestra a evaluar, no se logró disminuir la intensidad del color oscuro de la muestra. Ante esta situación, se optó por realizar una titulación potenciométrica utilizando un medidor de pH, el cual permite observar un cambio gradual en el potencial eléctrico hasta que se alcanza un punto en el que el cambio es muy brusco. Este punto se conoce como punto de equivalencia, el cual es equivalente al punto de neutralización en una titulación ácido-base.

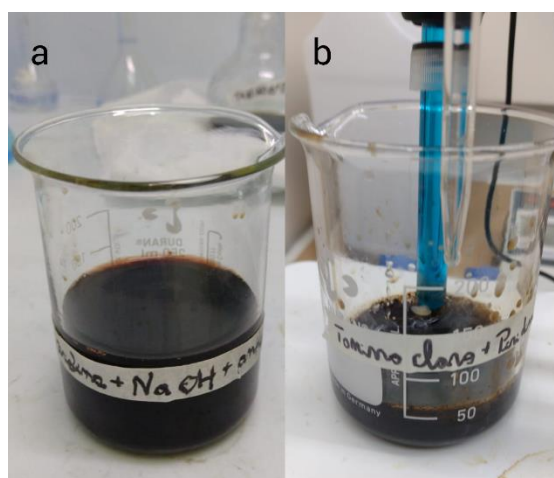


Figura 21 (a) Muestra tanino alto peso molecular (b) Muestra tanino bajo peso molecular

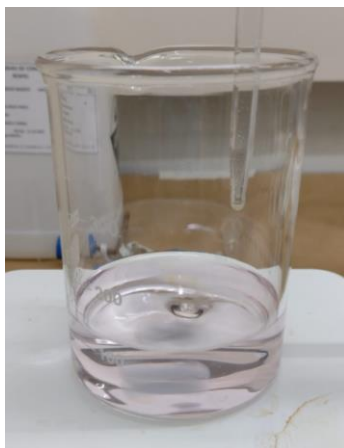


Figura 22 Muestra pentaeritritol

Durante el proceso experimental, se identificó una complicación relacionada con la corrosividad de la solución de acetilación, la cual contiene piridina, una sustancia altamente corrosiva. Por lo tanto, se recomienda utilizar electrodos que sean resistentes a la corrosión para evitar daños en el equipo. En caso de no disponer de este tipo de electrodos, se sugiere reducir la corrosividad de la solución agregando NaOH hasta niveles aceptables, siempre y cuando se conozca un aproximado del punto de equivalencia. De esta manera, se puede minimizar el riesgo de dañar el electrodo y garantizar una titulación efectiva.

Luego de realizar el procedimiento correspondiente para las muestras blanco, pentaeritritol, tanino de bajo peso molecular y tanino de alto peso molecular, y empleando la **fórmula 4**, se obtuvieron los siguientes resultados:

Tabla 7 Concentración de grupos hidroxilos

Muestra	Numero de hidróxido
Blanco	-
Tanino BP	558,2
Tanino AP	224,2
Pentaeritritol	1014

Utilizando los datos obtenidos, se ha establecido una relación entre el número de hidróxidos equivalentes presentes en el Pentaeritritol, los taninos de bajo y alto peso molecular. Esta relación permite generar un equivalente para reemplazar el Pentaeritritol en la formulación como agente carbonizante por parte de los taninos.

Tabla 8 Razón de equivalencia de numero de hidróxidos Pentaeritritol / Tanino

Razón Pentaeritritol /Tanino alto peso molecular	4,52
Razón Pentaeritritol /tanino bajo peso molecular	1,82

La relación establecida indica que la cantidad de taninos necesaria para lograr el mismo efecto de carbonización que el pentaeritritol otorga utilizando su equivalente en taninos. Esta información es valiosa para la industria en la búsqueda de alternativas más sostenibles y respetuosas con el medio ambiente para la formulación de materiales intumescentes.

Finalmente, para los propósitos de este estudio se decidió trabajar con los taninos de bajo peso molecular, debido a su mayor contenido de grupos hidroxilos y además de sus cualidades hidrosolubles lo cual facilita el proceso de formulación, además de hacerlo más reactivo con los otros componentes de intumescencia.

5.2 Porcentaje de absorción de aceite

Para la realización del ensayo se utilizó la normativa ASTM D1483 como referencia para llevar a cabo la determinación del porcentaje de absorción de aceite de los taninos bajo y peso molecular, ilustrando el proceso en la **Figura 23**. A continuación, en la **Tabla 9**, se muestra los resultados:

Tabla 9 Porcentaje de absorción de aceite

Material	Masa de muestra (g)	Absorción de aceite (%)
Tanino de bajo peso molecular	1,25	109
Tanino de alto peso molecular	1,02	55,0

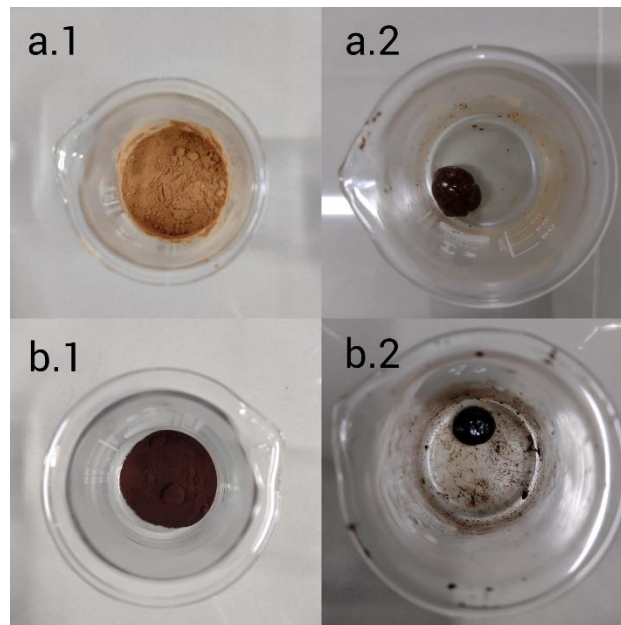


Figura 23 (a) Absorción de aceite tanino bajo peso molecular (b) absorción de aceite tanino alto peso molecular

Los resultados obtenidos muestran a los taninos como sustancias que pueden absorber altas cantidades de aceite, en el proceso de formulación esto se ve reflejado en altos valores de CPV y una gran variación en el λ entre formulaciones

5.3 Pruebas mecánicas: Adherencia

El ensayo se llevó a cabo siguiendo los estándares establecidos por la norma ASTM D4541, utilizando el equipo PosiTest AT y dollys de aluminio. Se realizaron

duplicados del ensayo para asegurar la precisión de los resultados. Los datos obtenidos se presentan en la **Tabla 10** y la **Figura 24**.

Tabla 10 Resultados ensayo de adherencia

Formulación	Carga De Tracción Máxima (Mpa)	Tipo De Falla	% De Fractura
Blanco	0,50	Cohesiva	80
15% Eqv	0,52	Cohesiva	75
35% Eqv	0,57	Cohesiva	91
65% Eqv	0,82	Cohesiva	90
90% Eqv	0,84	Cohesiva	81
5% Adv	0,49	Cohesiva	80
10% Adv	0,63	Cohesiva	76
Firewall 200	0,50	Cohesiva	60
Ak 7000	0,79	Cohesiva	80

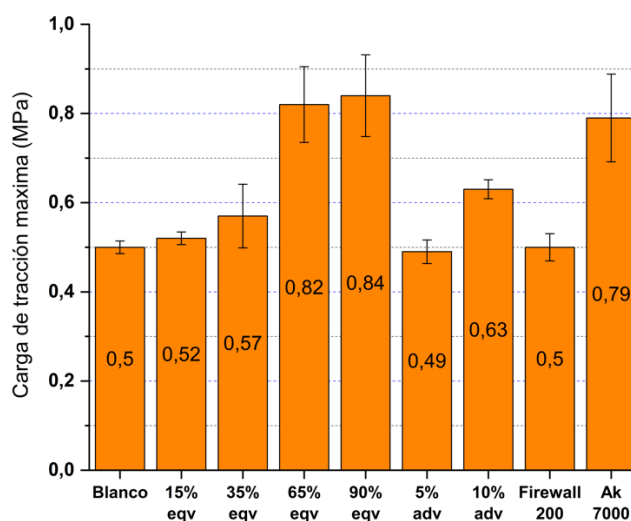


Figura 24 Carga de tracción máxima ensayo adherencia (elaboración propia)

Como se puede apreciar en los resultados y lo ilustrado **Figura 25**, todas las fallas de fracturas se presentan como cohesivas, lo cual no es ideal en las pinturas. Esto se debe a que la capa de pintura se separa o rompe internamente debido a la debilidad en la unión entre las moléculas o partículas del material de pintura. Por lo tanto, podemos decir que la cohesión de una pintura es deficiente y los

componentes que forman la película no se mantienen adecuadamente unidos, lo que puede ocasionar problemas de descamación o desprendimiento en la superficie pintada. Estos resultados son consistentes con el encontrados por el autor Solis-Pomar en recubrimientos intumescentes a base de taninos condensados (Solis-Pomar et al., 2021b).

A pesar de esto, no es un problema exclusivo de las formulaciones de tanino. Esto se evidencia en los resultados de las pinturas comerciales, las cuales presentan el mismo tipo de falla y, además, cargas máximas de tracción de menor magnitud. Posibles razones de este problema se pueden asociar al alto espesor utilizado para la capa de pintura, la que puede hacer que no se adhiera completamente al sustrato e internamente (Jayson L. Helsel, 2018), una falta control de la humedad dependiendo si está muy baja o alta la pintura puede empezar a crackear y formar laminaciones en la superficie donde la adherencia no puede ocurrir (eziil, 2023).

Como posible solución para mejorar la adherencia en las formulaciones, se pueden seguir algunas medidas, tales como: una mejor capa de imprimación que considere una mayor adherencia entre sus capas, una menor espesor por capa aplicada, realizar las aplicación y secado de la pintura en ambiente controlado con una humedad adecuada y un mejor método de aplicación utilizando herramientas recomendadas, como las pistolas de pintura airless, que generan acabados más uniformes al atomizar la pintura en partículas pequeñas, logrando una cobertura uniforme.

Es importante destacar que se ha observado una correlación positiva entre el incremento de la cantidad de tanino en las formulaciones y el aumento en la carga máxima de tracción. A medida que se aumenta la concentración de tanino en la mezcla, se evidencia un correspondiente incremento en la resistencia a la adhesión. La formulación con la mayor concentración de tanino, es decir, el 90% de equivalencia, ha demostrado una resistencia a la adhesión superior en comparación

con las demás formulaciones. Los resultados muestran que es un 68% mejor que el blanco y supera en un 68% y 6,3% a las pinturas comerciales Firewall 200 y Ak 7000 respectivamente.

Estos resultados sugieren que el tanino actúa como un aditivo beneficioso al promover una mejor interacción entre la pintura y la superficie, logrando una adhesión más eficiente y uniforme. Como resultado, se obtiene una mayor durabilidad y resistencia al desgaste.

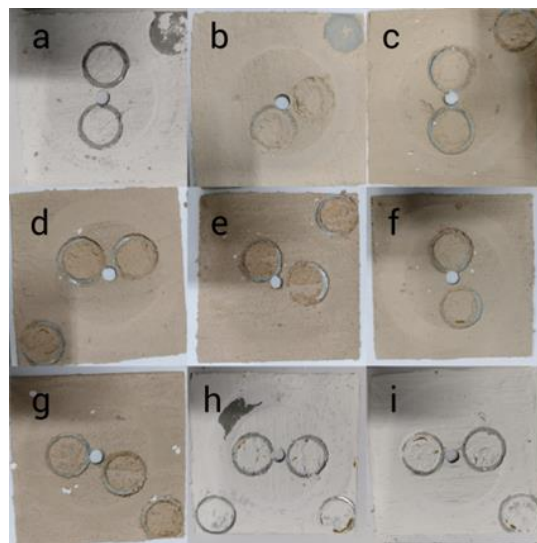


Figura 25 Altura de intumescencia ensayo mufla (a) Blanco (b) 15% eqv (c) 35% eqv (d) 65% eqv (e) 90% eqv (f) 5% adv (g) 10% eqv (h) Ak 7000 (i) Firewall 200

5.4 Pruebas mecánicas: Flexibilidad

El ensayo se llevó a cabo siguiendo los estándares establecidos por la norma ASTM D522/522M - 17, utilizando el método A con un equipo de mandril cónico. Se realizaron duplicados del ensayo para asegurar la precisión de los resultados. Los datos obtenidos se presentan en la **Figura 26**.

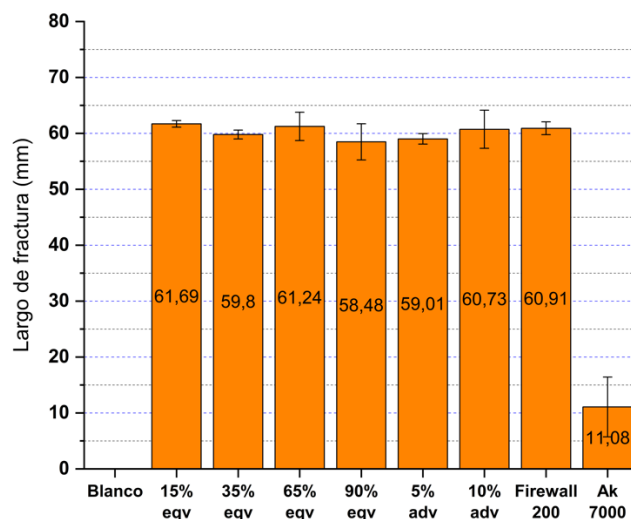


Figura 26 Largo de fractura ensayo de flexibilidad (elaboración propia)

Como se observar en la **Figura 27**, las pinturas en base a tanino presentan un largo de fractura casi total en todas las formulaciones, esto nos indica que el tanino como material no puede adaptarse o mantener su integridad a fuerzas de deformación. Esto puede afectar negativamente las formulaciones generando agrietamiento o descamación de la pintura cuando el sustrato o la pintura son deformados lo que puede llegar a provocar que no cumpla su función de protección contra el fuego de manera eficiente, ya que puede dejar áreas desprotegidas.

Por lo otro lado, los resultados de la pintura blanco que no posee tanino no presento una fractura en su superficie. Esto nos puede indicar que el Pentaeritritol actúa como un agente plastificante, lo que significa que puede mejorar la flexibilidad de las pinturas y recubrimientos. Ayudando a disminuir la fragilidad de las películas. Lo que permite una mejor capacidad de adaptación a los movimientos y deformaciones en la superficie o sustrato.

Cabe destacar que los resultados obtenidos para la pintura comercial Firewall 200 muestran un valor similar al de las pinturas a base de tanino. Esto sugiere que este valor no es concluyente para evaluar la calidad de la pintura, ya que puede

depender del tipo de sustrato en el que se pretenda utilizar. Un ejemplo de esto es su aplicación en interiores, donde se espera que la pintura no presente deformaciones en su superficie. Por lo tanto, es necesario considerar las características específicas del sustrato y las condiciones de uso previstas al evaluar la idoneidad de una pintura.

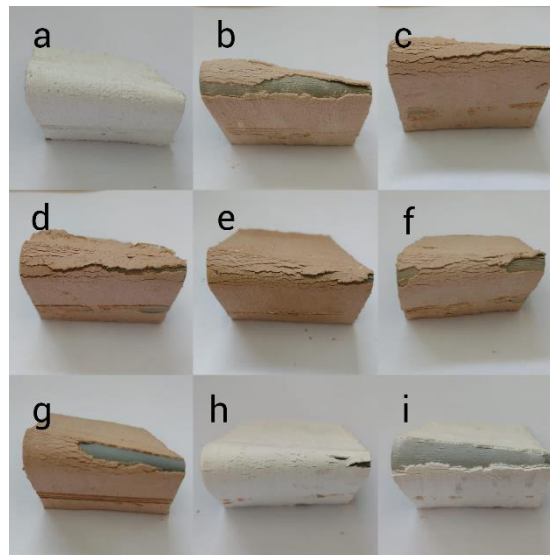


Figura 27 Ensayo tunel flexibilidad (a) Blanco (b) 15% eqv (c) 35% eqv (d) 65% eqv (e) 90% eqv (f) 5% adv (g) 10% eqv (h) Ak 7000 (i) Firewall 200

5.5 Pruebas mecánicas: Abrasión

El ensayo se llevó a cabo siguiendo los estándares establecidos por la norma ASTM D4060 - 19, utilizando el equipo Taber Abraser y las masas auxiliares de un kilogramo en ambos lados. Cada ensayo fue realizado hasta el fallo estructural de la pintura o hasta que el recubrimiento llegue a los 1000 ciclos. los datos obtenidos se presentan en la **Figura 28** y en la **Tabla 11**.

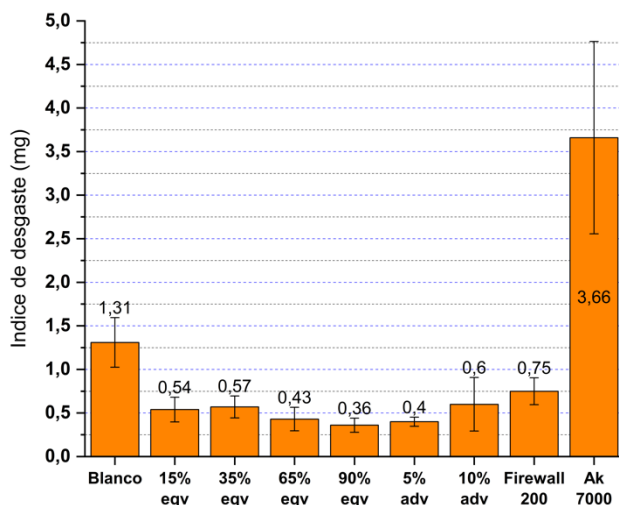


Figura 28 Índice de desgaste ensayo de abrasión (elaboración propia)

Tabla 11 Resultados ensayo de abrasión

Formulación	Numero De Ciclos
Blanco	1000
15% Eqv	1000
35% Eqv	1000
65% Eqv	1000
90% Eqv	1000
5% Adv	1000
10% Adv	1000
Firewall 200	1000
Ak 7000	467

De acuerdo con los resultados obtenidos, se pudo determinar que las formulaciones que incluían tanino en su composición demostraron un desempeño superior en comparación con las demás. Específicamente, la formulación con un 90% de equivalencia de tanino mostró el menor porcentaje de pérdida de peso en comparación con las demás formulaciones. Esta formulación superó significativamente a la formulación base en un aumento de 228%, y superó a los productos comerciales Ak 7000 y Firewall 200 en porcentajes de 815% y 108%,

respectivamente. Es importante destacar que la pintura Ak 7000 fue la única que no alcanzó los 1000 ciclos de abrasión debido a la separación de la capa del sustrato.

Se atribuye estos resultados a un aumento a la estabilidad y la durabilidad de la capa, proporcionado por el tanino el cual ayuda a fortalecer la superficie de la pintura, haciéndola más resistente a la abrasión y al desgaste. Al fortalecer la superficie de la pintura, el tanino ayuda a prevenir daños prematuros y desprendimientos que podrían comprometer la eficacia de la protección contra incendios. Esta mejora en la resistencia a la abrasión y al desgaste permite que la pintura mantenga su integridad estructural durante un tiempo prolongado, sin necesidad de mantenimiento o repintado frecuentes.

A continuación, en la **Figura 29** se muestra las probetas después de la realización del ensayo.

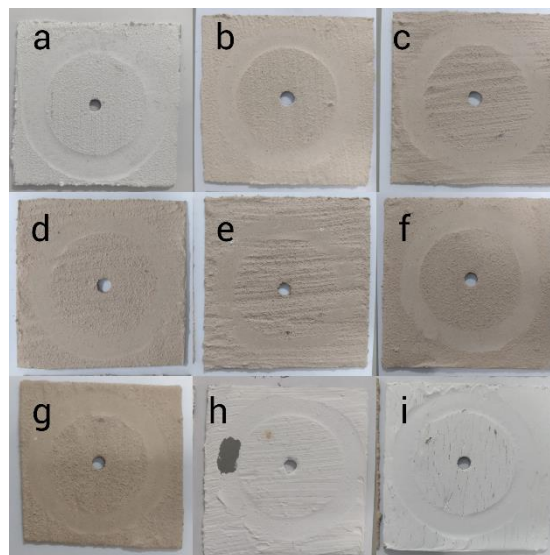


Figura 29 Ensayo abrasión (a) Blanco (b) 15% eqv (c) 35% eqv (d) 65% eqv (e) 90% eqv (f) 5% adv (g) 10% eqv (h) Ak 7000 (i) Firewall 200

5.6 Pruebas mecánicas: Embutición

El ensayo se llevó a cabo siguiendo los estándares establecidos por la norma ASTM E643 - 15, utilizando el equipo Cupping Tester. Cada ensayo fue realizado hasta la generación de una grito sobre el recubrimiento. Los datos obtenidos se presentan en la **Figura 30**.

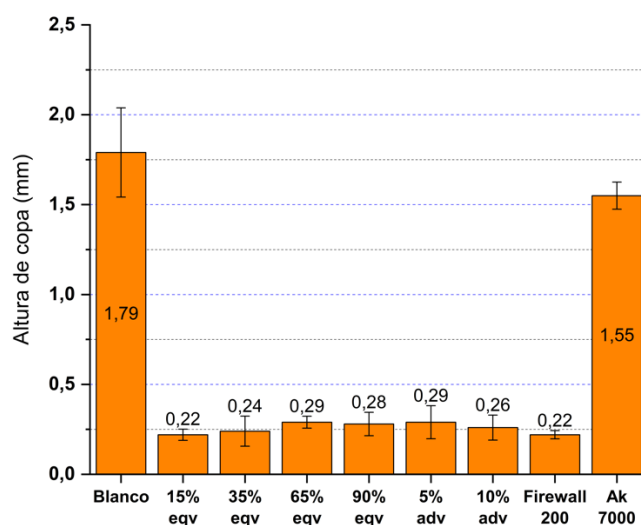


Figura 30 Altura de copa ensayo de embutición (elaboración propia)

Los resultados obtenidos indican que las formulaciones que contenían tanino presentan una menor resistencia a la embutición, lo cual es consistente con los resultados de las pruebas de flexibilidad. Esto demuestra que el tanino presenta problemas en su superficie ante las deformaciones en recubrimientos.

La formulación que mostró un mejor rendimiento fue la formulación "Blanco", la cual no contiene tanino en su composición y en su lugar utiliza pentaeritritol como agente carbonizante. Esto se debe a las propiedades plastificantes mencionadas anteriormente del pentaeritritol, que permiten que la superficie resista fuerzas de deformación. Al comparar esta formulación con las formulaciones comerciales, se

observa que es un 15,5% y 713,6% más resistente a las deformaciones biaxiales que las formulaciones "Firewall 200" y "Ak 7000", respectivamente.

En cuanto a las formulaciones que contenían tanino en comparación con los productos comerciales, se observa que presentan valores iguales o superiores en altura de copa a la pintura "Firewall 200".

5.7 Pruebas de resistencia al fuego mufla

Para los ensayos de resistencia a resistencia al fuego se realizó modificaciones a la normativa NCh 935/2.Of84 utilizando un horno mufla a 700°C. En la entrada del horno se colocó una probeta de madera de 17 x 17 cm con recubrimiento intumescente, mientras que se dejó el lado sin recubrimiento expuesto hacia el exterior del horno para poder realizar mediciones de temperatura hasta el término del experimento a los 190°C. En la **Figura 31** se representan las curvas de temperatura en función del tiempo durante el ensayo.

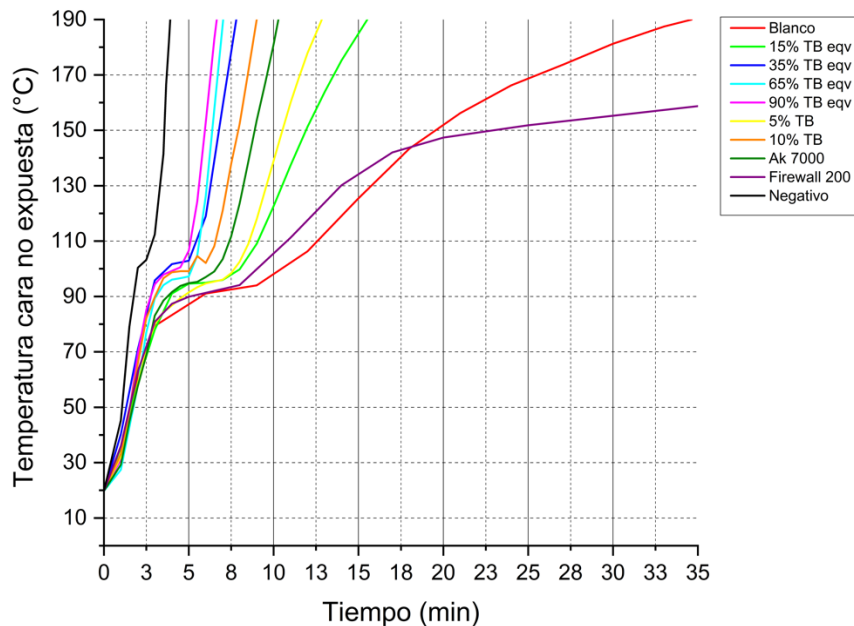


Figura 31 Curva de temperatura-tiempo ensayo mufla (elaboración propia)

Se puede observar un comportamiento similar en todas las formulaciones estudiadas. Este comportamiento consiste en un aumento abrupto de la temperatura hasta alcanzar aproximadamente los 95 °C. A partir de ese punto, la temperatura se estabiliza y se llega a un punto de estancamiento. Este punto de estancamiento es donde la temperatura del recubrimiento alcanza el nivel requerido para iniciar la reacción de intumescencia. En esta etapa, se forma una espuma carbonosa que actúa como una barrera aislante y se liberan gases refrigerantes, los cuales ayuda a reducir la transferencia de calor hacia el sustrato.

Después de esta fase inicial, se observa un aumento constante en la temperatura. Sin embargo, la pendiente de este aumento puede ser menos pronunciada y variar dependiendo de la calidad de la capa carbonosa formada y su tamaño de intumescencia. En otras palabras, la rapidez con la que aumenta la temperatura después de la formación de la espuma carbonosa esta influenciada por la calidad y el espesor de la capa protectora.

Además, se puede indicar que el comportamiento de la probeta sin recubrimiento intumescente, denominada "Negativo", exhibe un aumento constante y significativo de la temperatura. Esto se refleja claramente en una curva de tiempo-temperatura pronunciada, debido a la ausencia de un sistema protector contra el fuego. Como resultado, se observa una resistencia al fuego muy baja, apenas de 3,9 minutos.

De acuerdo con la normativa, las formulaciones desarrolladas pueden ser clasificadas en función de su tiempo de resistencia al fuego, como se puede apreciar en la **Tabla 12**.

Tabla 12 Clasificación de resistencia al fuego ensayo mufla

Formulación	Resistencia al fuego (minutos)	Clasificación	% de tanino en composición
Blanco	34,6	F 30	0,00
15% eqv	15,5	F 15	2,70
35% eqv	7,80	F 0	6,89
65% eqv	7,03	F 0	10,7
90% eqv	6,65	F 0	14,3
5% adv	12,8	F 0	5,00
10% adv	9,02	F 0	10,0

Según los datos obtenidos, se ha demostrado que las formulaciones con menor contenido de tanino en su composición presentaron una mayor resistencia al fuego. Específicamente, la formulación que no contenía tanino, conocida como formulación “Blanco”, resultó ser la más efectiva. Esto indica que el tanino no posee buenas propiedades como agente carbonizante, a pesar de su alto contenido de grupos hidroxilos. Estos grupos hidroxilos no reaccionan adecuadamente con los otros componentes de intumescencia, lo cual se traduce en una menor resistencia al fuego y en la formación de una capa carbonosa de menor tamaño. Existen posibles razones por las cuales este componente no resulta efectivo como agente carbonizante, una hipótesis de estas podría ser las siguientes:

Dificultad de acceso: Las largas cadenas de carbono del tanino, pueden generar una estructura voluminosa. La cual puede dificultar el acceso de los reactivos a los grupos hidroxilos y la formación de enlaces químicos en lugares específicos de la molécula (Zhang et al., 2002).

Bajo contenido carbono al descomponerse: Debido a su estructura condensada, los taninos condensados produjeron una menor cantidad de

materiales volátiles y una mayor cantidad de carbón que los taninos hidrolizables (Sebestyén et al., 2019). Esto puede indicar pese a su menor reactividad y contenido de grupos hidroxilos comparado con los taninos hidrolizables, existe la posibilidad que los taninos condensados contengan una mayor capacidad de crear capas carbonosas debido a su menor pérdida de masa al exponerse a altas temperaturas generando una mayor intumescencia. Se recomienda estudios relacionados con este componente en siguientes investigaciones.

Al comparar las dos metodologías utilizadas para estudiar las propiedades del tanino, tanto como agente carbonizante y como aditivo, se observa que, para porcentajes de tanino similares, la función de aditivo muestra tiempos de resistencia al fuego superiores. Por ejemplo, consideremos las formulaciones 10% adv y 65% eqv, las cuales tienen aproximadamente el mismo porcentaje de tanino en su composición. Sin embargo, presentan diferentes proporciones de sus otros componentes, específicamente la formulación 10% adv, tiene un mayor porcentaje de pentaeritritol. Esto resulta en un aumento del 28,89% en el tiempo de resistencia al fuego comparada a la formulación de 65% eqv. Esto indica que el tanino cumple una mejor función como aditivo, ya que no presenta buenas propiedades como agente carbonizante. Además, esto nos señala que formulaciones como la de 15% eqv, que presentó mejores tiempos de resistencia al fuego entre todas las formulaciones que contenían, podría mejorarse si se ajustan los porcentajes de sus otros componentes siguiendo la misma proporciones que las formulaciones de tanino como aditivo.

Al comparar las formulaciones creadas con las pinturas comerciales, se observa que las pinturas 5% ADV, 15% EQV y Blanco mostraron un tiempo de resistencia superior en un 24,76%, 50,86% y 236,43%, respectivamente. Sin embargo, ninguna pintura logró superar la resistencia de la pintura Firewall 200. La formulación más cercana fue el Blanco, que en el mismo periodo de prueba registró una diferencia de temperatura de 31,25 °C.

Adicionalmente, durante el ensayo realizado se identificaron parámetros relevantes que no estaban contemplados en la norma NCh 935/2.Of84, pero que proporcionan una perspectiva más completa sobre el tema. A continuación, se presentan junto con los valores obtenidos de la prueba de túnel inclinado según la normativa ASTM D3806-98:

5.8 Perdida masa: Túnel inclinado y mufla

Para determinar el porcentaje de pérdida de masa, es necesario tener en cuenta el peso inicial de la probeta pintada y el peso final después de realizar el ensayo. Este cálculo se realiza mediante la siguiente ecuación.

$$\% \text{ Perdida de masa} = \frac{\text{Peso inicial} - \text{Peso final}}{\text{Peso inicial}} \times 100 \quad (7)$$

De acuerdo con los resultados obtenidos en las **Tablas 13 y 14**, que se presentan **Figuras 32 y 33**, se puede decir que las formulaciones presentan baja pérdida de masa en condiciones de altas temperaturas. Presentando valores similares o mejores que las formulaciones comerciales evaluadas. Esto nos indica que las pinturas mantienen su integridad física y no se descomponen ante altas temperaturas lo que ayuda a conservar sus propiedades de resistencia al calor.

En ambos ensayos la formulación que mostró las menores pérdidas de masa fue la formulación Firewall 200. La cual presentó valores similares a la formulación comercial Blanco, con una diferencia mínima del 0,35% y 0,44% en los experimentos del horno mufla y túnel inclinado respectivamente. Además, la formulación 15% eqv también mostró buenos resultados, diferenciándose solo en un 0,96% y 0,03% de la formulación. Esto sugiere que las pérdidas de peso son menores en contenidos bajos de tanino, pero las propiedades se mantienen similares hasta alcanzar aproximadamente un 3% de contenido de taninos en su composición.

Además, es importante destacar la muestra "negativo", que corresponde a un ensayo sin recubrimientos. Esta muestra presenta pérdidas de masa únicamente en la probeta, lo cual indica un daño significativo en el material, con una pérdida de masa del 27,38% y 3,89% los cuales son los valores más altos en los experimentos de mufla y túnel inclinado respectivamente.

Al comparar los resultados de los ensayos, se puede observar que los valores obtenidos en el experimento de túnel inclinado son significativamente más bajos. Esto se debe a que la duración y la temperatura del experimento son considerablemente inferiores. No obstante, estos resultados muestran un comportamiento similar, demostrando una mayor conservación de masa en niveles bajos de tanino. Estos hallazgos están en concordancia con los valores obtenidos de resistencia al fuego, lo cual indica que las formulaciones que presentan resultados superiores son la Blanco y 15% eqv.

Tabla 13 Resultados pérdida de masa ensayo mufla

Formulación	Peso inicial (g)	Peso final (g)	Pérdida de masa (%)
Blanco	171,06	137,54	19,6
15% eqv	177,57	141,74	20,2
35% eqv	173,03	127,10	26,6
65% eqv	175,30	130,28	25,7
90% eqv	175,10	132,27	24,5
5% adv	169,67	129,28	23,8
10% adv	173,13	130,21	24,8
Firewall 200	166,52	134,46	19,3
Ak 7000	168,64	118,98	29,5
Negativo	136,89	99,430	27,4

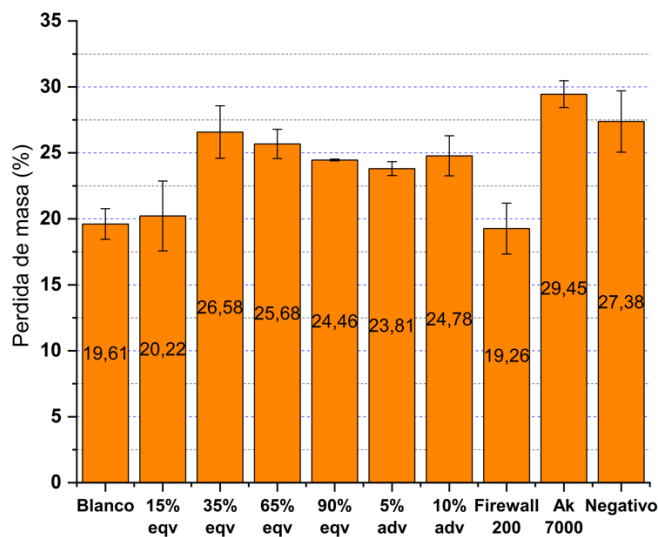


Figura 32 Pérdida de masa ensayo túnel inclinado (elaboración propia)

Tabla 14 Resultados pérdida de masa túnel inclinado

Formulación	Peso inicial (g)	Peso final (g)	Pérdida de masa (%)
Blanco	971,25	956,05	1,56
15% eqv	1008,5	997,57	1,09
35% eqv	953,19	936,44	1,76
65% eqv	951,86	933,08	1,97
90% eqv	951,53	931,78	2,08
5% adv	933,70	921,24	1,33
10% adv	942,22	926,38	1,68
Firewall 200	975,12	964,77	1,06
Ak 7000	922,96	906,17	1,82
Negativo	725,58	697,38	3,89

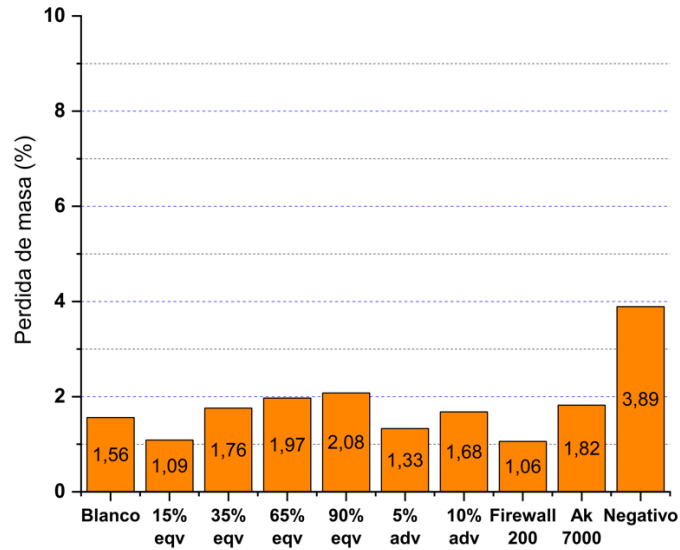


Figura 33 Pérdida de masa ensayo túnel inclinado (elaboración propia)

5.9 Altura de intumescencia: Túnel inclinado y mufla

La altura de intumescencia se define como la medida de expansión vertical que experimenta un recubrimiento intumescente cuando se expone al calor o al fuego (*Standard Test Method of Small-Scale Evaluation of Fire-Retardant Paints (2-Foot Tunnel Method)* 1, 1998). Esta medida indica las propiedades para formar una capa protectora que aisle y proteja al sustrato. A continuación, se muestran los resultados de los ensayos en la **Figura 34 y 35**, lo cuales se ilustran en las **Figuras 36 y 37**.

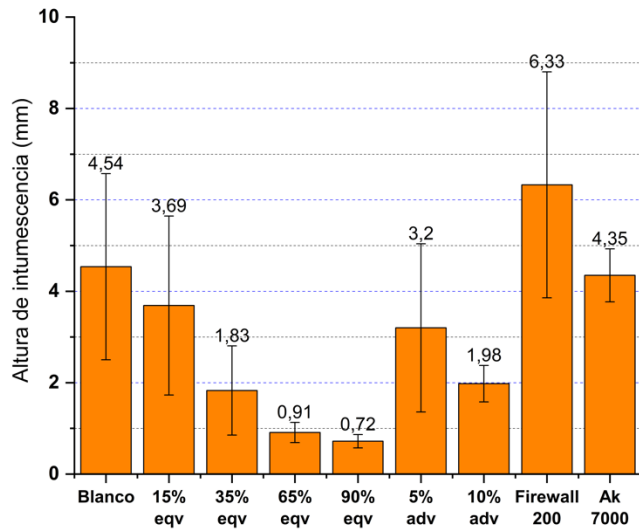


Figura 34 Altura de intumescencia ensayo túnel inclinado (elaboración propia)

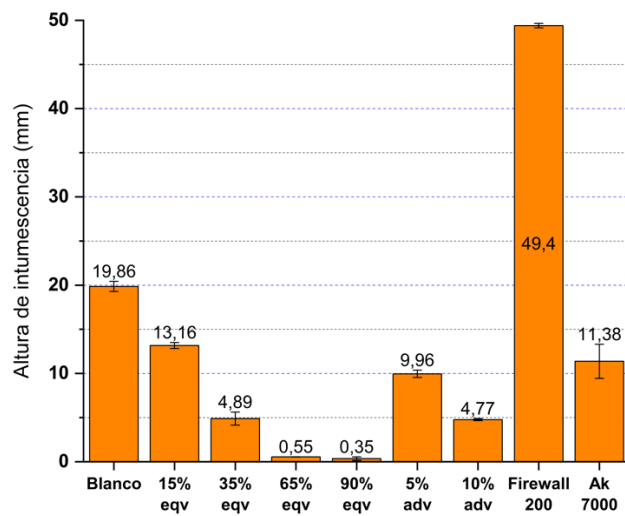


Figura 35 Altura de intumescencia ensayo mufla (elaboración propia)

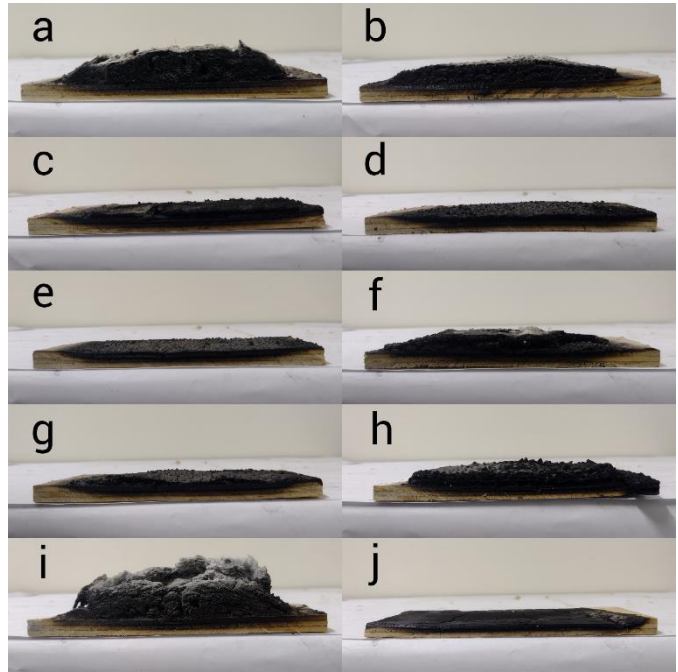


Figura 36 Altura de intumescencia ensayo mufla (a) Blanco (b) 15% eqv (c) 35% eqv (d) 65% eqv (e) 90% eqv (f) 5% adv (g) 10% eqv (h) Ak 7000 (i) Firewall 200 (j) Negativo

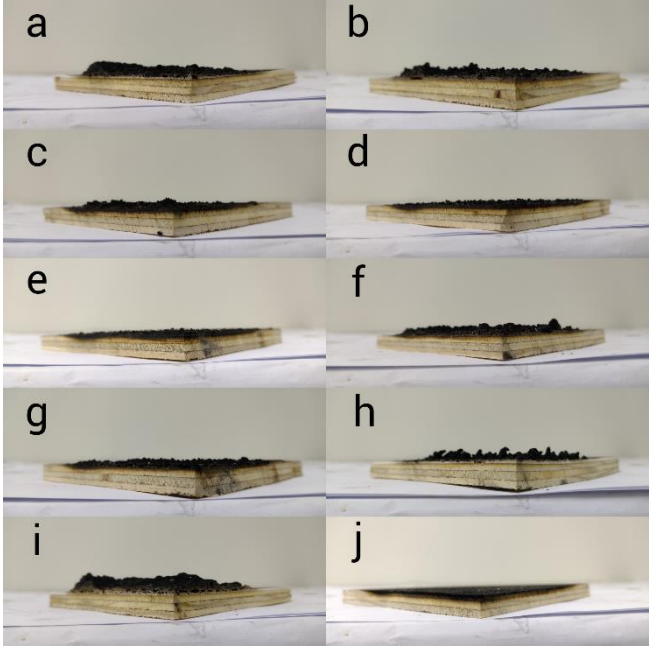


Figura 37 Altura de intumescencia ensayo tunel inclinado (a) Blanco (b) 15% eqv (c) 35% eqv (d) 65% eqv (e) 90% eqv (f) 5% adv (g) 10% eqv (h) Ak 7000 (i) Firewall 200 (j) Negativo

La pintura comercial Firewall 200 presento la altura de intumescencia más grande, alcanzando los 49,44 y 6,33 mm de altura en los ensayos de horno mufla y túnel inclinado. Este resultados se relacionar pueden con su alta resistencia al fuego, que resultó ser la más elevada entre todas las formulaciones evaluadas. Por lo tanto, se puede establecer una relación positiva entre ambas propiedades. La segunda mejor formulación fue la formulación blanco, la cual posee una altura de 19,86 y 5,44 mm la cual es superior en un 74,5% y 4,37%, comparada con la pintura comercial Ak 7000.

Se puede observar una relación inversa entre la concentración de tanino en las formulaciones y la altura de intumescencia. Esta relación negativa se puede atribuir a la falta de eficacia del tanino como agente carbonizante, tal como se mencionó previamente. Debido a que reaccionar con los otros componentes de la formulación, no se genera la capa carbonosa intumescente requerida.

Al comparar estos resultados con las formulaciones que cumplen función de aditivo, se puede apreciar una diferencia significativa. Para concentraciones similares de tanino en las formulaciones de 65% eqv y 10% adv, se observa que la altura de intumescencia en la formulación del 10% adv es un 765,45% y 117,03% mayor en comparación con la formulación del 65% eqv en lo experimentos de horno mufla y túnel inclinado respectivamente.

Finalmente, se puede observar un comportamiento similar en ambos experimentos, ya que siguen el mismo orden de altura entre las distintas formulaciones. Esto reafirma los resultados previamente establecidos. La única diferencia notable es que, al presentar menores temperaturas y tiempos de residencia, se observan alturas considerablemente menores en el ensayo de túnel inclinado

5.10 Índice de carbonización: Túnel inclinado y mufla

De acuerdo con los resultados presentados en las **Tablas 15 y 16**, así como en las **Figuras 38 y 39**, las formulaciones que presentan menor índice de carbonización fueron las formulaciones Firewall 200, Blanco y 15% eqv con valores respectivos de 14,67%, 20,19% y 20,68% en el ensayo de horno mufla y de 0% en el ensayo de túnel inclinado en el cual no se mostró ninguna carbonización o daño en el sustrato. Estos valores concuerdan con el análisis previo de resistencia al fuego respecto a la temperatura en el tiempo demostrando que una alta resistencia al fuego conlleva un menor daño en el sustrato.

Al comparar estos resultados con la muestra sin recubrimiento "negativo", que presentó un índice de carbonización del 68,17% y 19,53% para los ensayos de horno mufla y túnel inclinado respectivamente, se evidencia una reducción significativa en el daño al sustrato. Las formulaciones de Firewall 200, Blanco y 15% eqv, en particular, lograron reducciones del 78,44%, 70,41% y 69,68%, respectivamente en el ensayo de mufla, en comparación con la muestra negativo. Estos resultados demuestran que las formulaciones desarrolladas aumentan considerablemente la capacidad de resistir altas temperaturas del sustrato.

Tabla 15 Resultados índice de carbonización ensayo mufla

Formulación	Volumen inicial (cm³)	Largo máximo (mm)	Ancho máximo (mm)	Espesor carbonizado (mm)	Índice de carbonización (%)
Blanco	264	135	150	2,6	20,2
15% eqv	264	144	148	2,6	20,7
35% eqv	264	150	151	5,1	44,1
65% eqv	264	160	153	5,6	51,5
90% eqv	264	154	153	5,1	45,5
5% adv	264	141	145	5,1	39,6

10% adv	264	153	153	5,9	51,7
Firewall 200	264	140	149	1,9	14,7
Ak 7000	264	144	148	6,1	49,2
Negativo	264	159	167	6,8	68,2

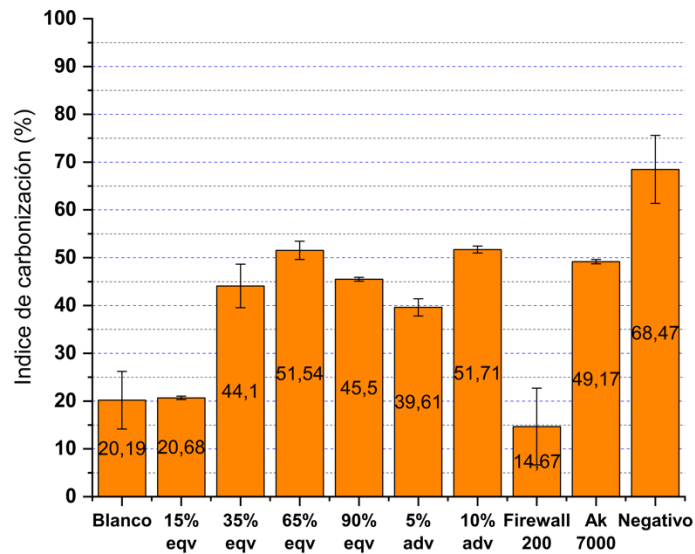


Figura 38 Índice de carbonización ensayo mufla (elaboración propia)

Tabla 16 Resultados índice de carbonización ensayo túnel inclinado

Formulación	Volumen inicial (cm³)	Largo máximo (mm)	Ancho máximo (mm)	Espesor carbonizado (mm)	índice de carbonización (%)
Blanco	1443	244	116	0,00	0,00
15% eqv	1443	217	126	0,00	0,00
35% eqv	1443	283	169	2,04	6,76
65% eqv	1443	276	184	2,86	10,1
90% eqv	1443	336	186	2,89	12,5
5% adv	1443	239	126	5,70	11,9
10% adv	1443	313	157	1,83	6,23

Firewall 200	1443	25,1	11,7	0,000	0,00
Ak 7000	1443	26,8	13,7	0,000	0,00
Negativo	1443	37,3	21,1	0,358	19,5

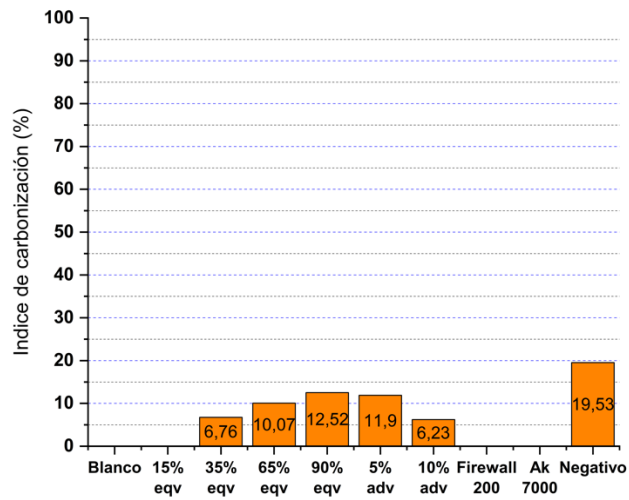


Figura 39 Índice de carbonización ensayo túnel inclinado (elaboración propia)

6. Conclusiones

Se desarrollo un recubrimiento intumescente 15% eqv incorporando tanino de bajo peso molecular en su fórmula, permitiendo alcanzar una clasificación de resistencia al fuego F 15, según la norma Nch 935 of 97, gracias al uso del tanino como agente carbonizante. Este avance representa una alternativa más ecoamigable en comparación con los productos comerciales disponibles en el mercado.

Se caracterizaron muestras de taninos de bajo peso molecular y de alto peso molecular procedentes de la corteza Pinus radiata, mediante ensayos de concentración de grupos de hidroxilos y porcentaje de absorción de aceite. Los resultados mostraron que los taninos de bajo peso molecular poseen un alto contenido de numero de hidróxidos comparable con agentes carbonizante convencionales como el pentaeritritol y una alta absorción de aceite la cual se ve reflejado en bajos valores de CPVC. Los taninos de alto peso molecular presentaron menores contenidos de numero de hidróxidos lo que sugiere que son opciones menos viables como agente carbonizante, además de presentar menores valores de absorción de aceite que los taninos de bajo peso molecular.

Se elaboro un recubrimiento intumescente “Blanco” utilizando materiales convencionales de la industria de revestimientos, permitiendo alcanzar una clasificación de resistencia al fuego F 30, según la norma NCh 935 of 97, el cual presenta resistencia al fuego comparable a productos comerciales.

Se caracterizaron mecánicamente los parámetros que rigen las propiedades de un recubrimiento intumescente a base de agua. Los resultados mostraron que la resistencia a la abrasión y la adherencia se incrementaron con el aumento de la concentración de taninos, mientras que la flexibilidad y la embutición disminuyeron. Es importante destacar que los valores de las propiedades mecánicas de todas las formulaciones desarrolladas son comparables a los de los productos comerciales.

Se evaluó la efectividad de los recubrimientos intumescentes en sustratos de madera mediante la respuesta de llama en la superficie. Los resultados mostraron que los recubrimientos formulados fueron capaces de reducir significativamente el índice de carbonización y pérdida de masa de los sustratos de madera. Los recubrimientos formulados con una concentración de taninos menor mostraron resultados superiores que aquellos con mayores concentraciones.

7. Bibliografía

- Anderson, C. E., Dziuk, J., Mallow, W. A., & Buckmaster, J. (1985). Intumescent reaction mechanisms. *Journal of Fire Sciences*, 3(3), 161–194.
<https://doi.org/10.1177/073490418500300303>
- Anderson, C. E., Ketchum, D. E., & Mountain, W. P. (1988). Thermal Conductivity of Intumescent Chars. *Journal of Fire Sciences*, 6(6), 390–410.
<https://doi.org/10.1177/073490418800600602>
- Camino, G., & Lomakin, S. (2001). Intumescent materials. In *Fire Retardant Materials* (pp. 318–336). Elsevier. <https://doi.org/10.1533/9781855737464.318>
- CONAF. (2021). *Platanos Forestales*.
- Da Silveira, M. R., Peres, R. S., Moritz, V. F., & Ferreira, C. A. (2019). Intumescent coatings based on tannins for fire protection. *Materials Research*, 22(2).
<https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2018-0433>
- Dewaghe, C., Lew, C. Y., Claes, M., Belgium, S. A., & Dubois, P. (2011). Fire-retardant applications of polymer–carbon nanotubes composites: improved barrier effect and synergism. In *Polymer–Carbon Nanotube Composites* (pp. 718–745). Elsevier. <https://doi.org/10.1533/9780857091390.3.718>
- Dieter Stoye, & Werner Freitag. (1998). *Paints, Coatings and Solvents* (Second). eziil. (2023). *Intumescent Paint: Types and Fireproofing Standards!*
- Fondef. (2020). *Desarrollo de recubrimientos ignífugos e intumescentes para la protección de materiales*.
- Garay, R., & Henriquez, M. (2009). *COMPORTAMIENTO FRENTE AL FUEGO DE TABLEROS Y MADERA DE PINO RADIATA CON Y SIN PINTURA RETARDANTE DE LLAMA FIRE PERFORMANCE OF BOARDS AND PINE RADIATA WOOD WITH AND WITHOUT FLAME RETARDANT PAINT*.
- Jayson L. Helsel. (2018). *Diagnosing Failure in Fireproofing [Intumescent Coatings]*.
- Jose Miguel La costa. (1991). *Introducción a la tecnología de los materiales intumescentes*.
- Juan Castaño. (2003). *Protección de materiales estructurales mediante pinturas intumescentes: una lucha desigual contra el fuego*.
- Lic. Hermes Alfaro. (2014). *DESARROLLO DE UN RECUBRIMIENTO INTUMESCENTE UTILIZADO COMO PROTECTOR DE ESTRUCTURAS DE ACERO*.
- Luis Lima, J. (2016). *ESTUDIO DE CARACTERIZACIÓN DE LA CADENA DE PRODUCCIÓN Y COMERCIALIZACIÓN DE LA INDUSTRIA FORESTAL: ESTRUCTURA, AGENTES Y PRÁCTICAS ODEPA Ministerio de Agricultura*.
www.odepa.gob.cl
- Luz Georgina Solano-Doblado, Liliana Alamilla-Beltrán, & Cristian Jiménez-Martínez. (2020). B. RELACIÓN PIGMENTO/MATERIAL FORMADOR DE PELÍCULA. In *Capítulo VI. Principios de formulación de pinturas base solvente orgánico*.

- Mariappan, T. (2016). Recent developments of intumescent fire protection coatings for structural steel: A review. In *Journal of Fire Sciences* (Vol. 34, Issue 2, pp. 120–163). SAGE Publications Ltd. <https://doi.org/10.1177/0734904115626720>
- Marques, J. F., Baldissera, A. F., Silveira, M. R., Dornelles, A. C., & Ferreira, C. A. (2021). Performance of phosphorylated tannin-based intumescent coatings in passive fire protection. *Journal of Coatings Technology and Research*, 18(3), 899–910. <https://doi.org/10.1007/s11998-020-00440-2>
- Min, B. R., Barry, T. N., Attwood, G. T., & McNabb, W. C. (2003). The effect of condensed tannins on the nutrition and health of ruminants fed fresh temperate forages: A review. In *Animal Feed Science and Technology* (Vol. 106, Issues 1–4, pp. 3–19). Elsevier. [https://doi.org/10.1016/S0377-8401\(03\)00041-5](https://doi.org/10.1016/S0377-8401(03)00041-5)
- Muñoz, F., Freer, J., Rodríguez, J., & Baeza, J. (2004). Biotratamiento de taninos condensados con *Saccharomyces cerevisiae* Biotreatment of condensed tannins with *Saccharomyces cerevisiae*. In *Kurú: Revista Forestal (Costa Rica)* (Vol. 1, Issue 1).
- Nch935/2.of84. (1984). *Prevención de incendio en edificios - Ensayo de resistencia al fuego - Parte 1: Elementos de construcción en general.*
- Nch3040.Of2007. (2007). *Prevención de incendio en edificios - Pinturas intumescentes aplicadas en elementos estructurales de acero - Inspección.*
- OLIVEIRA, R. B. R. S., MORENO JUNIOR, A. L., & VIEIRA, L. C. M. (2017). Intumescent paint as fire protection coating. *Revista IBRACON de Estruturas e Materiais*, 10(1), 220–231. <https://doi.org/10.1590/s1983-41952017000100010>
- Orlando Rojas, Marai Isabel Briceño, & Jorge Avedaño. (2012). *FUNDAMENTOS DE REOLOGIA.*
- P. Taylor, A., & R. Sale, F. (1993). Thermoanalytical studies of intumescent systems. *Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia*, 74(1), 85–93. <https://doi.org/10.1002/masy.19930740110>
- Rhys, J. A. (1980). *Intumescent Coatings and Their Uses.*
- Roth GmbH, C. (2021). *SECCIÓN 1: Identificación de la sustancia o la mezcla y de la sociedad o la empresa 1.1 Identificador del producto.* www.carlroth.de
- Sebestyén, Z., Jakab, E., Badea, E., Barta-Rajnai, E., Şendrea, C., & Czégény, Z. (2019). *Thermal degradation study of vegetable tannins and vegetable tanned leathers.*
- Solis-Pomar, F., Díaz-Gómez, A., Berrío, M. E., Ramírez, J., Jaramillo, A. F., Fernández, K., Rojas, D., Melendrez, M. F., & Pérez-Tijerina, E. (2021a). A dual active-passive coating with intumescent and fire-retardant properties based on high molecular weight tannins. *Coatings*, 11(4). <https://doi.org/10.3390/coatings11040460>
- Solis-Pomar, F., Díaz-Gómez, A., Berrío, M. E., Ramírez, J., Jaramillo, A. F., Fernández, K., Rojas, D., Melendrez, M. F., & Pérez-Tijerina, E. (2021b). A dual active-passive coating with intumescent and fire-retardant properties based on high molecular weight tannins. *Coatings*, 11(4). <https://doi.org/10.3390/coatings11040460>

- Standard Test Method of Small-Scale Evaluation of Fire-Retardant Paints (2-Foot Tunnel Method) 1.* (1998). www.astm.org
- Tesoro, G. C. (1978). *Chemical Modification of Polymers with Flame-Retardant Compounds.*
- Troitzsch, J. H. (1983). METHODS FOR THE FIRE PROTECTION OF PLASTICS AND COATINGS BY FLAME RETARDANT AND INTUMESCENT SYSTEMS. In *Progress in Organic Chemistry, II.*
- Troncoso, C., Becerra, J., Perez, C., Hernandez, V., Martin, A. S., Sanchez-Olate, M., & Rios, D. (2012). Induction of Defensive Responses in *Eucalyptus globulus* (Labill) Plants, against *Ctenarytaina eucalypti* (Maskell) (Hemiptera: Psyllidae). *American Journal of Plant Sciences*, 03(05), 589–595. <https://doi.org/10.4236/ajps.2012.35071>
- Ullah, S., Ahmad, F., Megat-Yuso, P. S. M., & binti Azmi, N. H. (2011). A Study of Bonding Mechanism of Expandable Graphite Based Intumescent Coating on Steel Substrate. *Journal of Applied Sciences*, 11(9), 1630–1635. <https://doi.org/10.3923/jas.2011.1630.1635>
- Van Canneyt, K., & Verdonck, P. (2014). Mechanics of Biofluids in Living Body. In *Comprehensive Biomedical Physics* (pp. 39–53). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53632-7.01003-0>
- Yebra, D. M., & Weinell, C. E. (2009). Key issues in the formulation of marine antifouling paints. In *Advances in Marine Antifouling Coatings and Technologies* (pp. 308–333). Elsevier. <https://doi.org/10.1533/9781845696313.2.308>
- Zapata, N., Guerrero, F., & Polo, A. (2005). *EVALUACIÓN DE CORTEZA DE PINO Y RESIDUOS URBANOS COMO COMPONENTES DE SUSTRATOS DE CULTIVO* *Evaluation of pine bark and urban wastes as components of plant growth media.*
- Zhang, Y.-J., Tanaka, T., Betsumiya, Y., Kusano, R., Matsuo, A., Ueda, T., & Kouno, I. (2002). Association of Tannins and Related Polyphenols with the Cyclic Peptide Gramicidin S. In *Fig. 1. Structure of Gramicidin S* (Vol. 50, Issue 2).

8. Anexo

8.1 Espesor de película seca

A continuación, se muestran los espesores obtenidos de las probetas metálicas utilizando el equipo ELCOMETER 456, en las **Figuras 40, 41 y 42**.

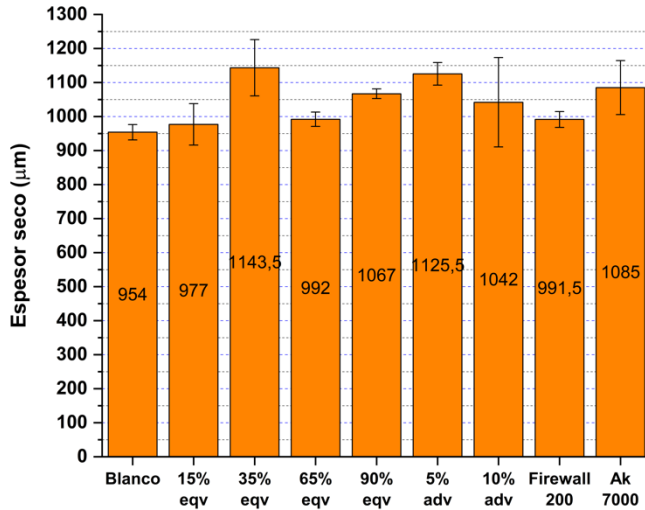


Figura 41 Espesor seco probeta embutición (elaboración propia)

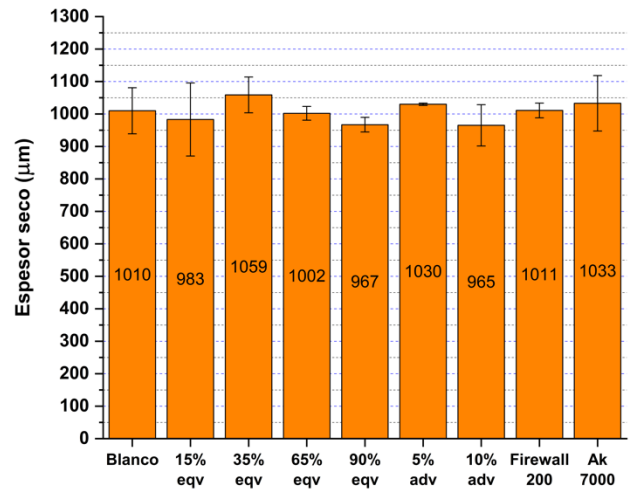


Figura 40 Espesor seco probeta flexibilidad (elaboración propia)

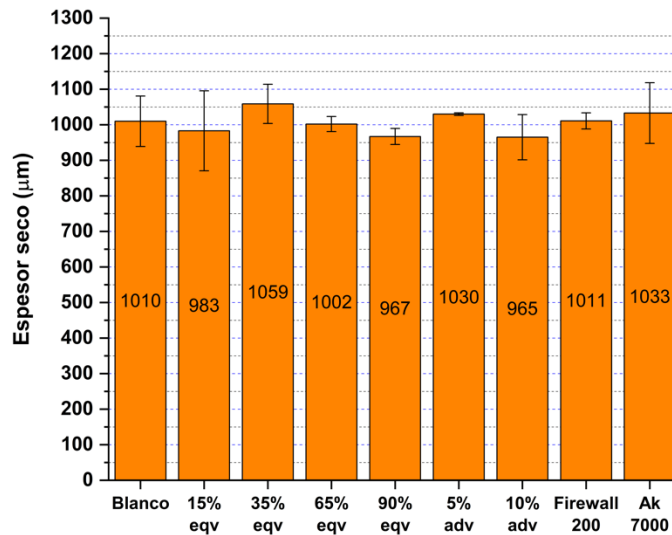


Figura 42 Espesor seco probeta abrasión (elaboración propia)

De acuerdo con los resultados, los espesores secos obtenidos fueron consistentes y presentaron valores similares entre todos los ensayos, además de ser acordes con el valor planteado de un espesor de 1000 μm para todos los ensayos validando la preparación de la probeta para las próximas pruebas.

8.2 Formulaciones ensayo de pruebas preliminares

Tabla 24 Formulaciones ensayo preliminar

Materia prima (%p/p)	Blanco	25% eqv	50% eqv	75% eqv	100% eqv
Agua	11,81	12,46	12,46	12,46	12,46
Proevap 500	1,51	1,51	1,51	1,51	1,51
Dowanol DPNB	1,63	1,63	1,63	1,63	1,63
Propilengicol tecnico	1,30	1,30	1,30	1,30	1,30
Procear 756	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
Tanino Soluble	0,00	4,42	8,47	12,19	15,63
Dioxido de titanio	7,84	7,84	7,84	7,84	7,84
Pentaeritritol	10,09	7,30	4,67	2,24	0,00
Melamina	9,15	8,84	8,47	8,12	7,81
Agua	6,65	7,02	7,02	7,02	7,02
Polifosfato de amonio	25,59	24,71	23,67	22,72	21,84
Mowilith DM 230	22,56	22,56	22,56	22,56	22,56
Proxel 109	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
Lancryl TC 435	1,45	0,00	0,00	0,00	0,00
Total	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

8.3 Prueba preliminar comportamiento de pintura intumescente frente a llama

Con el propósito de estudiar la respuesta de las pinturas a la tensión térmica y ver la viabilidad inicial del recubrimiento, se decidió realizar una prueba primaria piloto utilizando el método de prueba de intumescencia de la Norma Chilena 3040-2007 (Nch3040.Of2007, 2007). Este método consiste en evaluar la intumescencia de pinturas comerciales sometidas a una fuente de calor controlada, para determinar su capacidad de resistir y evitar la propagación de llamas en situaciones de incendio.

Para realizar la prueba, se coloca la muestra, pintada por una de sus caras, en un ángulo de 45° con respecto a la superficie horizontal. La muestra tiene unas dimensiones de 200 x 200 mm. A continuación, se acerca una llama controlada proporcionada por un soplete a gas licuado a la cara pintada, a una distancia de 150 mm del centro de la probeta.

El experimento tiene una duración de 1 minuto, Asimismo, se medirá el tiempo de llama residual, el cual se refiere al período de tiempo en el cual una llama continúa ardiendo después de retirada la fuente de ignición. Una vez completada la prueba, se procederá a medir las dimensiones de la intumescencia después de 24 horas del experimento.

8.4 Pruebas preliminares

Para llevar a cabo el ensayo, se tomó como referencia la normativa Nch 3040-2007, que proporciona los lineamientos necesarios para identificar la ocurrencia de la reacción de intumescencia y determinar la altura resultante. Para este experimento en particular, se utilizaron formulaciones diferentes a las

mencionadas previamente, cuyos parámetros se adjuntan en el **Anexo 8.1** para mayor detalle.

A continuación, se presentan los resultados obtenidos en la **Figura 43**.

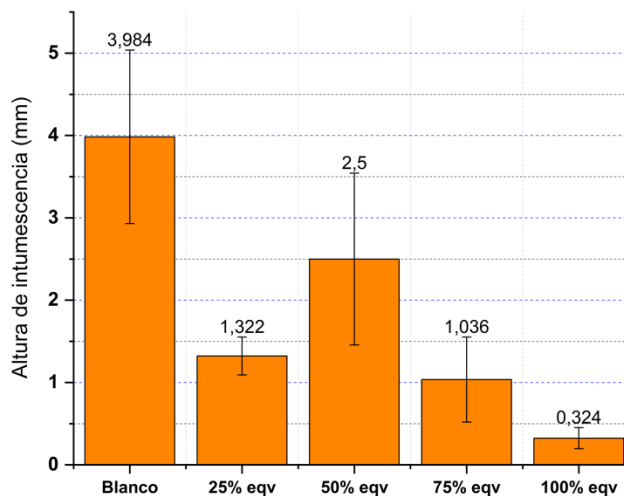


Figura 43 Altura de intumescencia (elaboración propia)

De acuerdo con los resultados obtenidos, podemos identificar que al agregar tanino como agente carbonizante se genera la reacción de intumescencia, pero con una reducción de altura principalmente para porcentajes mayores. Estos resultados sugieren que las formulaciones con mejores propiedades de intumescencia serán aquellas que contengan porcentajes de tanino inferiores a la formulación 50% eqv.

8.5 Reología de fluidos y semisólidos

La reología es la ciencia del flujo y la deformación de la materia, describe la interrelación entre fuerzas, deformaciones y tiempo. La reología es aplicable a todos los materiales, desde los gases hasta los sólidos (Orlando Rojas et al., 2012). En particular, se centra en la forma en que fluidos y otros materiales se comportan bajo la influencia de fuerzas externas.

La reología de fluidos es usada para describir la consistencia de diferentes fluidos, normalmente mediante dos componentes, la viscosidad y la elasticidad. Por viscosidad se entiende la resistencia a fluir o el “espesamiento” y por elasticidad la “pegajosidad” o “estructura”.

El principio involucrado es el siguiente: imaginemos un plato cuadrado, metálico, anclado (para evitar su movimiento) y cubierto con una capa delgada de grasa. Ahora imaginemos otro plato del mismo tamaño que el primero, colocado sobre la superficie opuesta de la capa de grasa a una distancia “h”. Para deslizar el plato superior se debe aplicar sobre él una fuerza.

La fuerza F requerida para mover el plato superior se relaciona con el área en contacto con la sustancia y para llegar a una medida específica es necesario dividir la fuerza total necesaria para el movimiento por el área en contacto con la sustancia. A esta relación se le denomina Esfuerzo de Corte τ (el movimiento entre planos es siempre referido como “corte” o “cizalla”). La fórmula que relaciona esto es:

$$\tau = \frac{F}{A} \quad (8)$$

Tipos de comportamiento del flujo de fluidos

Los fluidos newtonianos son aquellos que siguen la ley de viscosidad de Newton, donde la viscosidad es constante independientemente de la velocidad de corte. En un fluido newtoniano, como el agua, la viscosidad se mantiene constante a medida que se aplica una fuerza. Esto significa que la relación entre la velocidad de deformación y el esfuerzo cortante es lineal y constante.

. Por otro lado, los fluidos no newtonianos tienen un comportamiento viscoso que varía con la velocidad de corte o la fuerza aplicada. La viscosidad en los fluidos no newtonianos puede aumentar o disminuir con el esfuerzo aplicado, lo que puede resultar en propiedades de flujo interesantes y útiles en muchas aplicaciones. Estos fluidos se encuentran en una amplia gama de sistemas, como alimentos líquidos, pinturas, geles, lodos de perforación y muchos otros productos de uso diario. En este tipo de sistemas, el término "viscosidad" puede resultar inconsistente debido a la naturaleza no newtoniana del fluido. Por lo tanto, para una mejor comprensión, se utilizará el término "viscosidad aparente". La viscosidad aparente se refiere a la medida o percepción de la viscosidad en un sistema no newtoniano bajo condiciones de flujo específicas. Dentro de esta clasificación existen 2 grupos distintos:

Fluidos no newtonianos independientes del tiempo: La viscosidad de un fluido no newtoniano independiente del tiempo depende de la temperatura y del gradiente de velocidad. Donde se encuentran (Van Canneyt & Verdonck, 2014):

1. Pseudo pseudoplasticos: La viscosidad disminuye cuando el gradiente de velocidad aumenta.
2. Fluidos Dilatantes: La viscosidad aumenta con el gradiente de velocidad.

3. Fluidos Plásticos: Estos fluidos solo comienzan a fluir después de haber sido sometidos a una cierta fuerza (fuerza de corte). Se comportan como sólidos en condiciones estáticas.

Fluidos no newtonianos dependientes del tiempo: La viscosidad de los fluidos no newtonianos dependientes del tiempo está influenciada por la temperatura, el gradiente de velocidad y el tiempo.

1. Fluidos tixotrópicos: En estas sustancias, la viscosidad disminuye con el tiempo cuando el fluido se somete a un gradiente de velocidad constante. Estas sustancias tienden a volver a su viscosidad anterior una vez que se deja de aplicar el gradiente de velocidad.
2. Fluidos reopécticos: En estos fluidos, la viscosidad aumenta con el tiempo cuando el fluido se somete a un gradiente de velocidad constante. Estas sustancias tienden a volver a su viscosidad anterior una vez que se deja de aplicar el gradiente de velocidad.

Finalmente, en la sección 8.8 se evaluará viscosidad de recubrimientos intumescentes clasificándolos de acuerdo con su comportamiento frente a fuerzas de deformación y el tiempo.

8.6 Medición de viscosidad a través de viscosímetro

La medición de viscosidad se realiza siguiendo las indicaciones proporcionadas en el manual del viscosímetro rotacional modelo Fungilab MASTER SMART. Este instrumento utiliza la medición del torque generado por un eje giratorio en una muestra a una velocidad determinada. El viscosímetro abarca un amplio rango de medidas de viscosidad, lo que permite determinar la resistencia que presenta la pintura a fluir. Cada ensayo se realizó con un

tiempo de 3 minutos de duración en el cual se reporta el valor final. El viscosímetro utilizados en los ensayos se ilustra en la **Figura 44**.



Figura 44 Viscosímetro rotacional Fungilab

8.7 Viscosidad aparente

Las mediciones de viscosidad se realizaron en el viscosímetro rotacional Fungilab Smart Series, el cual entrega datos de viscosidad mediante el torque de rotor giratorio en una muestra a una velocidad especificada. Los resultados de medición de viscosidad se muestran en la **Tabla 17** y el **Figura 45**.

Tabla 17 Resultados ensayo viscosidad

Formulación	RPM	Torque (%)	Viscosidad aparente (P)
Blanco	1,0	93,5	35332
15% eqv	1,0	34,5	13811
35% eqv	1,0	95,3	38130
65% eqv	1,0	82,3	32927
90% eqv	1,0	80,0	31991
5% adv	1,0	95,2	38081
10% adv	1,0	86,1	34443
15% eqv	5,0	88,9	7117
Blanco	2,5	95,0	15193

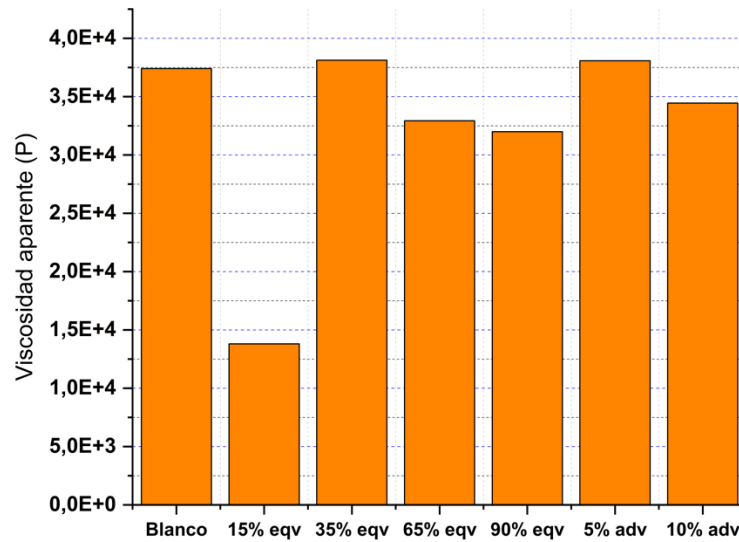


Figura 45 Viscosidad aparente ensayo viscosímetro (elaboración propia)

Además de la tabla y el gráfico presentados, es importante destacar que el ensayo realizado no arrojó resultados para las RPM de 2,5 y 5 en el caso de las demás formulaciones y que durante el ensayo la viscosidad no cambio y se mantuvo constante.

De acuerdo con los resultados obtenidos podemos observar que las formulaciones presentan una alta resistencia a fluir que se refleja en su alta viscosidad, un comportamiento de fluido no newtoniano al observar que se reportan diferentes valores de viscosidad dependiendo de la velocidad de revolución utilizada, la necesidad de una fuerza específica de corte para poder obtener valores de viscosidad aparente y que el comportamiento del fluido no es dependiente del tiempo. Debido a estas cualidades se puede clasificar las formulaciones como un fluido no newtonianos no dependiente del tiempo específicamente como un fluido plástico. Esto explica su comportamiento como sólido y su resistencia inicial al flujo hasta superar un umbral de corte en el cual baja su viscosidad considerablemente

Esta información nos brinda recomendaciones para la aplicación de la pintura, las cuales incluyen la necesidad de aplicar una fuerza de corte o diluir la pintura con otro fluido, como el agua, para reducir su viscosidad y facilitar así el proceso de pintado de la superficie.

Al comparar los valores de viscosidad de las formulaciones, se puede indicar que la formulación con 15% eqv presentó los mejores valores de fluidez con un porcentaje de reducción de 60,96% comparado con la formulación blanco. Entre las demás formulaciones se puede observar viscosidades similares con una tendencia a una reducción al incorporar tanino en la composición.

8.8 Método de prueba de estándar para contenido de pigmento de pinturas

El métodos de prueba ASTM D2371 – 19 cubre un procedimiento para la determinación del contenido de pigmento en pinturas a base de agua. Es aplicable únicamente a pigmentos que no se descomponen ni pierden peso a temperaturas inferiores a 500 °C.

El procedimiento implica mezclar la pintura a evaluar con una cantidad conocida de agua en una placa resistente a altas temperaturas. Posteriormente, se seca la muestra en un horno a una temperatura de 105 ± 2 °C durante aproximadamente una hora, con el fin de eliminar los componentes volátiles. Luego, se transfiere la muestra a un horno de mufla y se calienta a una temperatura de 450 ± 25 °C durante aproximadamente una hora, para determinar el contenido de pigmentos presente en la pintura. En la **Figura 46** se puede observar el horno utilizado en lo ensayos.

El cálculo del contenido de no volátiles en la composición de la pintura se realiza con la **fórmula 9**:

$$N = \frac{A - B}{S} \times 100 \quad (9)$$

Donde:

A = Peso de la placa y la muestra después del calentamiento a 105 °C.

B = Peso de la placa.

S = Peso del espécimen.

N = Porcentaje de no volátiles a 105 °C.

Finalmente, el cálculo del contenido de pigmentos en la composición de la pintura se realiza con la **fórmula 10**:

$$P = \frac{C - B}{S} \times 100 \quad (10)$$

Donde:

C = Peso de la placa y la muestra después de la ignición a 450 °C.

B = Peso de la placa.

S = Peso del espécimen.

P = Porcentaje de pigmentos a 450 °C.



Figura 46 Ensayo contenido de pigmento

8.9 Contenido de pigmento

Para la realización del ensayo se utilizó la normativa ASTM D3723-22 como referencia para llevar a cabo la determinación del contenido de no volátiles y sólidos en pinturas comerciales. A continuación, en la **Tabla 18**, se muestra los resultados:

Tabla 18 Contenido de sólidos y pigmentos pinturas comerciales

Formulación	Contenido de no volátiles (%)	Contenido de pigmentos (%)
Firewall 200	63,52	39,04
Ak 7000	68,66	41,19

Los resultados obtenidos revelan que las formulaciones comerciales de pinturas presentan valores de contenido de sólidos que oscilan entre el 63% y el 68%. Estos hallazgos proporcionan una guía para la creación de las formulaciones, respaldando la elección de un contenido de sólidos del 65%. Por otro lado, el contenido de pigmentos revela la presencia de cargas que no se evaporan a una temperatura de 450 °C, cuyo valor fue aproximadamente del 40%. Esta información es especialmente relevante en el caso de las pinturas

intumescentes, ya que indica el porcentaje de componentes que participan en la reacción de intumescencia. Estos datos se tuvieron en cuenta durante el proceso de creación de las formulaciones, para asegurar composición similar a las formulaciones comerciales.

8.10 Cálculo de propiedades de pintura

Para llevar a cabo el proceso de calculo de propiedades de pinturas se emplearon las siguientes relaciones teóricas:

Concentración de pigmento en volumen (Luz Georgina Solano-Doblado et al., 2020), representada en la ecuación 11.

$$PVC = \left(\frac{\text{Volumen de pigmento}}{\text{Volumen de pigmento} + \text{Volumen de resina solida}} \right) \quad (11)$$

Concentración critica de pigmento en volumen (Luz Georgina Solano-Doblado et al., 2020), representada en la ecuación 12.

$$CPVC = \left(\frac{\text{Volumen de pigmento}}{\text{Volumen de pigmento} + \text{Volumen de aceite}} \right) \quad (12)$$

Concentración de compuestos volátiles (Lic. Hermes Alfaro, 2014), representada en la ecuación 13.

$$VOC = \left(\frac{\text{Masa de volatiles}}{\text{Volumen de volatiles}} \right) \quad (13)$$

Contenido de solidos en pintura, representada en la ecuación 14.

$$\text{Contenido de solidos (\%)} = \left(\frac{\text{Masa de solidos secos}}{\text{Masa total de la pintura}} \times 100\% \right) \quad (14)$$

Concentración de pigmento, representada en la ecuación 15.

$$\text{Concentración de pigmento (\%)} = \left(\frac{\text{Masa de pigmento}}{\text{Masa total de pintura}} \times 100\% \right) \quad (15)$$

Volumen de pigmento, representada en la ecuación 16.

$$\text{Volumen de pigmento (\%)} = \left(\frac{\text{Concentración de pigmento} \times \text{Densidad de pigmento}}{\text{Densidad de pintura}} \times 100\% \right) \quad (16)$$

Volumen de pigmento, representada en la ecuación 17.

$$\text{Volumen de Resina Solida (\%)} = \left(\frac{\text{Masa de resina sólida}}{\text{Densidad de resina solida} \times \text{Masa total de pintura}} \times 100\% \right) \quad (17)$$

8.11 Propiedades teóricas de pintura

A continuación, la **Tabla 19** muestra la información relacionada con las propiedades de cada formulación, la cual se obtiene a partir de las hojas de datos técnicos de cada producto, así como de la caracterización de los elementos y la relaciones teóricas planteadas en la **sección 8.19**. Con el fin de establecer un marco comparativo entre las diferentes formulaciones, se decidió igualar el contenido de sólidos en masa en cada formulación a un valor de 65%. Esto se debe a que igualar el valor de λ (relación PVC/CPVC) en todas las formulaciones resultaría imposible debido al alto volumen de aceite presente en el tanino, el cual tiene un impacto significativo en el valor de CPVC.

Tabla 19 Propiedades formulaciones intumescentes en base a tanino

Propiedades	Blanco	15% eqv	35% eqv	65% eqv	90% eqv	5% adv	10% adv
Densidad (g/mL)	1,34	1,34	1,33	1,33	1,32	1,33	1,32
Contenidos de sólidos (%p/p)	0,65	0,65	0,65	0,65	0,65	0,65	0,65
Contenidos de sólidos (%v/v)	0,54	0,54	0,55	0,55	0,55	0,55	0,55
% Volumen de pigmento	29,3	29,7	30,1	30,3	30,6	30,0	30,7
% Volumen de resina (sólido)	11,1	10,6	10,6	10,6	10,6	11,1	11,1
% Volumen de aceite	14,7	16,9	20,1	23,0	25,7	19,1	23,4
PVC	0,73	0,74	0,74	0,74	0,74	0,73	0,74
CPVC	0,67	0,64	0,60	0,57	0,54	0,61	0,57
VOC	1,03	1,03	1,03	1,03	1,03	1,03	1,03
λ	1,09	1,15	1,23	1,30	1,37	1,19	1,30

8.12 Selección de materiales de pintura

La selección de materiales utilizados fue en base a los requerimientos planteados en la **sección 3.2**. De acuerdo con esto los materiales seleccionados para maximizar la reacción de intumescencia fueron (**Ver tabla 20**):

Tabla 20 Materiales seleccionados en la reacción de intumescencia

Componente de intumescencia	Selección	Razón
Agente carbonizante	<ol style="list-style-type: none"> 1. Pentaeritritol 2. Tanino de bajo peso molecular 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Alto porcentaje de carbono y no presenta toxicidad (Ver tabla 1) (Roth GmbH, 2021). 2. Alto contenido de fenoles (g de ácido galico/g de extracto) y una alta reactividad debido a su distribución de pesos moleculares (Fondef, 2020)
Fuente de ácido	<ul style="list-style-type: none"> • Fosfato monoamónico 	<ul style="list-style-type: none"> • Alto contenido de fósforos y temperatura de descomposición menor al agente carbonizante (ver tabla 2)..
Agente productor de gases	<ul style="list-style-type: none"> • Melamina 	<ul style="list-style-type: none"> • Alta temperatura de descomposición similar a los agentes carbonizantes (ver tabla 3).
Soporte	<ul style="list-style-type: none"> • Mowilith DM 230 	<ul style="list-style-type: none"> • Soporte compatible con recubrimientos a base agua especializado en recubrimientos intumescentes.

8.13 Preparación de probetas

Para determinar las propiedades de película de las formulaciones realizadas se utilizó probetas metálicas de acero de SE 1010 laminado con un espesor de 1 mm. Para ensayos de pruebas contra fuego se utilizaron probetas de madera TERC MUEBLERIA espesor 9 mm.. El tamaño y cantidad de probetas utilizadas se pueden ver en la **Tabla 21**.

Tabla 21 Dimensiones probetas

Probeta	Largo (mm)	Ancho (mm)	Espesor (mm)	Cantidad por formulación	Total, de probetas
Túnel inclinado	245	645	9,00	1	9
Flexibilidad	150	60,0	1,00	2	18
Abrasión	100	100	1,00	2	18
Adhesión	100	100	1,00	2	18
Embutición	160	50,0	1,00	2	18
Ensayo soplete madera	200	200	9,00	1	5
Ensayo de mufla	170	170	9,00	2	18

Previo a la aplicación de la pintura, se siguió el estándar establecido en la normativa SSPC-SP10, que implica el decapado mediante chorro abrasivo de arena para lograr superficies uniformes y libres de impurezas. Además, considerando que las pinturas utilizadas son a base de agua, se decidió aplicar una capa anticorrosiva previa de la capa de pintura para prevenir problemas de corrosión en las placas. Para este propósito, se utilizó el producto comercial Tricolor mastic 4500 base. La capa anticorrosiva se aplicó utilizando un compresor de aire y una pistola modelo S-990 G a una presión de 6 bar a un espesor medio de 100 micras en cada placa.

8.14 Proceso de formulación de pintura

Para llevar a cabo el proceso de formulación, se empleó una metodología que garantizó la integración de ingredientes y tiempos de residencia idénticos en todas las formulaciones, con el fin de obtener resultados comparables y replicables. Para ello, se utilizó el equipo de dispersión digital SCIOLOGEX OS20-S en las etapas de dispersión y molienda, el cual se ilustra en la **Figura 47**.



Figura 47 Dispersión digital SCIOLOGEX

A continuación, se presenta un listado de los pasos utilizados para llevar a cabo todas las formulaciones:

1. Agrega el 64% del agua total de la formulación, el poliacrilato de sodio y el Dowanol a un recipiente adecuado, luego, agitar la mezcla a 380 rpm durante 5 minutos.
2. Añadir el propilenglicol y el Proclearn a la mezcla anterior. Continuar agitando a 380 rpm durante 10 minutos.

3. Agregar el dióxido de titanio a la mezcla y aumenta la velocidad de agitación de 500 rpm por 10 minutos.
4. Incorporar el pentaeritritol a la mezcla agitando a 500 rpm durante 5 minutos.
5. Agregar el monofosfato de amonio y el 20% restante del agua requerida, aumentar la velocidad de agitación a 900 rpm y continuar agitando durante 10 minutos.
6. Añadir 550 gramos de perlas al recipiente y comenzar la molienda a una velocidad de 1200 rpm por 3 horas.
7. Agregar el agua restante y la melamina a la mezcla a una velocidad de agitación a 1200 rpm durante 15 minutos.
8. Utilizar un colador para quitar las perlas de la formulación y masar la cantidad de pintura obtenida
9. Ajustar la cantidad de resina de acuerdo con el masa total de pintura obtenida.
10. Incorporar manualmente la resina a la pintura utilizando una espátula hasta lograr una mezcla homogénea.