

Universidad de Concepción
Facultad de Ingeniería
Departamento Ingeniería Materiales

Profesores patrocinantes
Dr. Manuel Meléndrez
Dr. David Rojas Jara



Síntesis y caracterización de poliuretanos basados
en polifenoles condensados y diisocianato para el
desarrollo de recubrimientos resistentes al fuego

Francisco Nicolás Guzmán Dagnino

Informe de Memoria de Título

Para optar al título de

Ingeniero Civil de Materiales

Enero de 2020

Universidad de Concepción
Facultad de Ingeniería
Departamento Ingeniería Materiales

Profesores patrocinantes
Dr. Manuel Meléndrez
Dr. David Rojas Jara

**Síntesis y caracterización de poliuretanos basados
en polifenoles condensados y diisocianato para el
desarrollo de recubrimientos resistentes al fuego**



Francisco Nicolás Guzmán Dagnino

Informe de Memoria de Título

Para optar al título de

Ingeniero Civil de Materiales

Enero 2020

Sumario

En el mundo y en Chile existe un gran problema, la gran cantidad de incendios producidos día a día, ellos pueden ser iniciados por diversos factores, los cuales generan pérdidas de vidas humanas, además de grandes pérdidas monetarias. Por esta razón se quiere innovar en el área de recubrimientos resistentes al fuego y se propone como solución, la modificación de recubrimiento poliuretánico. Se reemplazará el polioli de origen industrial por polifenoles condensados de origen natural, estos son obtenidos de la corteza de *Pinus radiata* y mezclado con un diisocianato comercial para la producción de este recubrimiento poliuretánico. Para esto se realiza las caracterizaciones de los polifenoles condensados mediante cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC), luego de ello se procede a efectuar la síntesis del poliuretano con diferentes diisocianatos y caracterizando esa reacción mediante Espectroscopía infrarroja de la transformada de Fourier (FTIR), luego se formula el recubrimiento realizando posteriormente los ensayos de mecánicos al recubrimiento; embutición, adherencia, flexibilidad y abrasión. Las propiedades resistentes al fuego se caracterizan mediante conductividad térmica, comportamiento intumesciente y comportamiento ignífugo. Se concluye que la mejor opción de utilización de diisocianato que se podría utilizar es el diisocianato de difenilmetano en una relación de rNCO/OH de 0.8 y con un espesor de capa de 150 y 300 μm húmeda, el cual tuvo buenas propiedades en el ensayo de intumescencia, además para el ensayo de resistencia al avance de la llama (ignífugo), los recubrimientos de taninos tuvieron igual y mejores propiedades que los comerciales con valores de pérdida de peso alrededor del 2%.

Agradecimientos

Quiero agradecer inmensamente a toda mi familia por estar siempre apoyándome en todo el transcurso de mi carrera universitaria, siendo un apoyo incondicional frente a cualquier adversidad que la vida colocaba frente de mí, dando siempre palabras de ánimo y apoyo. Se les quiere inmensamente.

También dar gracias a cada uno de mis amigos que de igual forma que la familia está ahí para poner de su disposición, tiempo y cariño para ayudarme cuando lo necesito.

Agradecer al grupo de investigación en nanocompuestos avanzados (GINA) de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Concepción y al Departamentos de Ingeniería de Materiales (DIMAT) de UdeC. Finalmente agradecer a CORFO e Incuba UdeC, por los fondos otorgados para el desarrollo de esta investigación bajo el nombre de “Síntesis y caracterización de recubrimientos intumescentes e ignífugos basados en polifenoles de origen natural y diisocianato” en la línea de emprendimiento (código de proyecto 17CTEBI- 83546).

Contenido

1	Introducción.....	1
2	Hipótesis.....	5
2.1	Objetivo general.....	5
2.2	Objetivo específico.....	5
3	Marco teórico.....	6
3.1	Composición genérica de los recubrimientos.....	6
3.1.1	Reología y formulación.....	8
3.1.2	Concentración volumétrica de pigmento (PVC).....	9
3.2	Pinturas de Poliuretanos.....	11
3.2.1	Modificación de formación de un recubrimiento de poliuretano.....	13
3.2.2	Isocianato.....	14
3.2.3	Polióles.....	16
3.3	Química del poliuretano.....	17
3.4	Mecanismos de reacción.....	20
3.4.1	Reacción en ausencia de un catalizador.....	21
3.4.2	Reacción en presencia de un catalizador.....	22
3.5	Tipos de recubrimientos resistentes al fuego.....	23
3.5.1	Recubrimientos Ignífugos.....	24
3.5.2	Recubrimientos intumescentes.....	25
4	Metodología experimental.....	27
4.1	Extracción y caracterización de extracto de <i>Pinus radiata</i>	27
4.1.1	Extracción de polifenoles (escala piloto).....	27
4.1.2	Determinación del contenido total de fenol.....	28
4.1.3	Determinación de la composición de extractos de polifenoles.....	28
4.2	Síntesis de poliuretano.....	29
4.3	Caracterización de la síntesis de poliuretano.....	30
4.3.1	Espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FTIR).....	30
4.4	Formulación del recubrimiento retardante de llama.....	31
4.5	Preparación de las muestras.....	33
4.5.1	Preparación de probetas de acero.....	34

4.5.2	Preparación de probetas de madera.....	35
4.6	Caracterización de propiedades de pintura en sustrato metálico.....	36
4.6.1	Ensayo de embutición	36
4.6.2	Ensayo de flexibilidad	37
4.6.3	Ensayo de adherencia.....	39
4.6.4	Ensayo de abrasión	40
4.7	Caracterización de recubrimiento con ensayos resistencia al fuego en madera	
	41	
4.7.1	Conductividad térmica	41
4.7.2	Comportamiento intumescente	44
4.7.3	Comportamiento ignífugo.....	45
5	Resultados y discusiones	47
5.1	Caracterización de extracto de <i>Pinus radiata</i>	47
5.2	Síntesis de poliuretanos a base de taninos condensados con distintos	
	diisocianatos.	48
5.2.1	Síntesis de poliuretano con taninos condensados y 4,4-diisocianato de	
	difenilmetano.....	49
5.2.2	Síntesis de poliuretano con taninos condensado y 2,4-diisocianato de	
	tolueno. 50	
5.2.3	Síntesis de poliuretano con taninos condensado y 1,6-diisocianato de	
	hexametileno.....	51
5.3	Caracterización por Espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier	
	(FTIR).....	52
5.4	Formulación utilizada para la formación del poliuretano a partir de taninos	
	solubles y diisocianato.....	56
5.5	Prueba de recubrimiento en cartulina de contraste	58
5.6	Aplicación de recubrimiento sobre sustrato metálico	59
5.7	Caracterización de propiedades mecánicas del recubrimiento sobre sustrato	
	metálico.	65
5.7.1	Ensayo de Adherencia	65
5.7.2	Ensayo de embutición	67
5.7.3	Ensayo de flexibilidad	69
5.7.4	Ensayo de abrasión	71

5.8	Aplicación de recubrimiento sobre sustrato de madera.....	73
5.9	Caracterización propiedades de resistencia al fuego sobre sustrato de madera.....	74
5.9.1	Conductividad térmica	74
5.9.2	Comportamiento intumescente	76
5.9.3	Comportamiento ante el fuego.....	81
6	Conclusiones.....	87
7	Bibliografía.....	89



Índice de figuras

Figura 1. Efecto de un stender sobre el pigmento [13]	7
Figura 2. Morfología del film en función del PVC. [13]	10
Figura 3. Efecto del PVC a medida que cambia su proporción. [15]	11
Figura 4. Polimerización por condensación de un poliuretano entre un bis-cloroformiatos con diamina. [17]	12
Figura 5. Polimerización por adición de un poliuretano entre un diisocianato y un compuesto hidroxilo. [17]	12
Figura 6. Modificación de polimerización de un PU con taninos de origen natural.	13
Figura 7. Isocianatos más comunes en la formación de poliuretanos.[17]	14
Figura 8. Resonancia el isocianato. [17]	15
Figura 9. Resonancia de Isocianato aromático. [17]	16
Figura 10. Reacción de adición primaria de isocianato con (a) amina, (b) agua, (c) alcohol, (d) ácido carboxílico, (e) urea. [17]	18
Figura 11. Reacción de adición secundaria de isocianato con (a) poliuretano, (b) poliuria y (c) poliamida. [17]	19
Figura 12. Reacciones de autoadición del isocianato. [17]	20
Figura 13. Reacción del isocianato en ausencia de un catalizador. [17]	21
Figura 14. Reacción catalizada por aminas terciarias. [17]	22
Figura 15. Reacción catalizada de sales metálicas. [17]	23
Figura 16. Mecanismo de reacción de un recubrimiento ignífugo	25
Figura 17. Mecanismo de protección de un recubrimiento intumesciente	26
Figura 18. Proceso de extracción de polifenoles de la corteza de Pinus radiata. Fuente propia	27
Figura 19. Estructuras químicas. [A] 4,4' diisocianato de difenilmetano, [B] 2,4' diisocianato de tolueno y [C] 1,6' Diisocianato de hexametileno	29
Figura 20. Modelo de agitación óptimo. [22]	33
Figura 21. [A] Máquina de arenado, [B] pistola a presión S-990G. Fuente propia	35
Figura 22. Equipo de embutición. [24]	37
Figura 23. Probador de flexión de mandril tipo 2. [25]	38
Figura 24. Probador de autoalineación Tipo V. [26]	40
Figura 25 Equipo de abrasión Taber Abraser. [27]	41
Figura 26. Equipo de conductividad térmica. Fuente propia	42
Figura 27. Fase uno de toma de datos ensayo conductividad térmica. Fuente propia	43
Figura 28. Fase 2 de calclo de conductividad térmica. Fuente propia	43
Figura 29. Curva tiempo-temperatura requerida por norma ASTM E119. [29]	44
Figura 30. Mufla seleccionada para realizar el ensayo intumesciente. Fuente propia ..	45
Figura 31. Túnel de flama. Fuente propia	46
Figura 32. Fórmula estructural de [A] Taxifolina y [B] Catequina. [31]	48

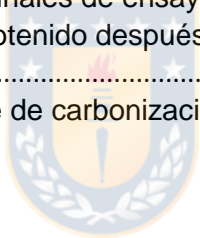
Figura 33. Síntesis de poliuretano a partir de taninos solubles y MDI. [A] Relación NCO/OH= 0.8, [B] Relación NCO/OH= 1.0 y [C] Relación NCO/OH= 1.25. Fuente propia	50
Figura 34. Síntesis de poliuretano a partir de taninos solubles y TDI. [A] Relación rNCO/OH= 0.8, [B] Relación rNCO/OH= 1.0 y [C] Relación rNCO/OH= 1.25. fuente propia	51
Figura 35. Síntesis de poliuretano a partir de taninos solubles y HDI. [A] Relación NCO/OH= 0.8, [B] Relación NCO/OH= 1.0 y [C] Relación NCO/OH= 1.2.....	52
Figura 36. Polimerización de un poliuretano por reacción de adición entre un diisocianato y un polioliol [A] diisocianato, [B] polioliol y [C] poliuretano. [33].....	53
Figura 37. Análisis FT-IR para el Polioliol industrial (Poly LHT 112), Tanino soluble y el Diisocianato de difenilmetano.	54
Figura 38. Análisis FT-IR para poliuretanos a partir de diferentes diisocianatos, [A]Tanino soluble y MDI; [B] Tanino soluble y TDI; [C] Tanino soluble y HDI	55
Figura 39. Prueba en cartulina de contraste con un espesor de 120 μm , con diferentes tiempos de análisis, de izquierda a derecha. Figura [A] tiempo cero, Figura [B] minuto 4 y Figura [C] 24 horas luego de pintado. Fuente propia	58
Figura 40. [A] Probeta 18 horas bajo campana de extracción. [B] probeta 96 horas bajo campana de extracción. [C] Probetas con 216 horas bajo campana de extracción. Fuente propia.....	60
Figura 41. a) Espectro Raman de acero raspado de la capa de tanino y catequina pura (flavonoide); B) Espectro Raman del complejo de tanino-Fe; C) Placa de acero al carbono recubierta con imprimación de tanino y d) Espectro Raman de los puntos negros (Complejo de tanino) formado en B). [47].....	62
Figura 42. [A] Placas pintadas con pintura anticorrosiva alquídica, [B] probeta a las a las 2 horas de secado, [C] probeta en horno por 48 horas a 28°C. Fuente propia	64
Figura 43. Sección de pintura anticorrosiva y recubrimiento desprendido del sustrato. Fuente propia.....	64
Figura 44. Imágenes de la izquierda numeradas, Parte inferior de los Dollys ensayados. Imagen de la derecha, placa base luego de ensayada. Fuente propia.	65
Figura 45. Descripción de la muestra (según norma ASTM D4541)	66
Figura 46. Ensayo N°1 de embutición. [A] Grieta vista con ayuda de lupa X10. [B] Aumento de grieta con computador.	68
Figura 47. Ensayo 2 de embutición. [A] Grieta vista con ayuda de lupa 10X.[B] Aumento de grieta con computador.	68
Figura 48. [A] Segmento rígido, [B] Segmento flexible. [52]	69
Figura 49. Ensayo de flexibilidad [A] Probeta 1 con un tamaño de mandril de 16, [B] Probeta 1 con un tamaño de mandril de 25 y [C] Probeta 2 con un tamaño de mandril de 32. Fuente propia.....	71
Figura 50. Probeta 1 ensayo de Abrasión. [A] Antes del ensayo. [B] Después del ensayo.	72
Figura 51. Sustrato de madera pintado con recubrimiento a base de tanino. [A] tiempo 0, Tiempo 72 horas. Fuente propia	73

Figura 52. Conductividad térmica blanco, taninos y Retardant 77. Fuente propia	75
Figura 53. Probeta de madera sin recubrir usada en el ensayo de intumescencia.....	77
Figura 54. Ensayos de intumescencia a recubrimientos a partir de taninos. [A] espesor de 150 μm , [B] espesor de 300 μm y [C] espesor de 450 μm . Fuente propia.....	78
Figura 55. Ensayo de intumescencia para Retardant 77. [A] espesor de 150 μm , [B] espesor de 300 μm y [C] espesor de 450 μm . Fuente propia.....	79
Figura 56. Gráfico comparativo de los ensayos intumescentes Temperatura V/S tiempo. Fuente propia.....	81
Figura 57. Ensayo ignífugo. [A] Blanco, [B.1] Recubrimiento con taninos espesor 150 μm , [B.2] Recubrimiento con taninos espesor 300 μm , [B.3] Recubrimiento con taninos espesor 450 μm , [C.1] Recubrimiento Retardant 77 espesor 150 μm , [C.2] Recubrimiento Retardant 77 espesor 300 μm , [C.3] Recubrimiento Retardant 77 espesor 450 μm	83



Índice de tablas

Tabla 1. Primera fase de formulación de recubrimientos, reactivos en %peso	31
Tabla 2. Segunda fase de formulación de recubrimiento, reactivos %peso	32
Tabla 3. Ensayos realizados para la caracterización de los recubrimientos	34
Tabla 4. Caracterización de extractos de Pinus radiata	47
Tabla 5. Primera fase de formulación de recubrimientos resistente al fuego, reactivos en %peso.....	56
Tabla 6. Segunda fase de formulación de recubrimiento resistente al fuego, reactivos en %peso.....	57
Tabla 7. Tabla de datos. Ensayo Raman a Acero y Complejo Tanino-Fe	62
Tabla 8. Tipos de falla (según la norma ASTM 4541)	65
Tabla 9. Causa de falla en la prueba de adherencia.....	67
Tabla 10. Profundidad del embolo ensayo de embutición.....	68
Tabla 11. Índice de desgaste para recubrimientos	73
Tabla 12. Datos ensayo conductividad térmica.....	76
Tabla 13. Tabla de espesores finales de ensayo de intumescencia	80
Tabla 14. Diferencia de peso obtenido después de los ensayos de resistencia al fuego	84
Tabla 15. Dimensiones e índice de carbonización	86



Abreviaturas

RP-HPLC	High performance liquid chromatography.
IR	infrared spectroscopy
FTIR	Fourier transform infrared spectroscopy.
PVC	Concentración volumétrica de pigmento.
CPVC	Concentración volumétrica de pigmento crítica.
PU	Poliuretano.
NCO	Isocianato.
FSA	Fracción soluble en agua.
FIA	Fracción insoluble en agua.
DMSO	Dimethyl Sulfoxide.
DAD	Detector de matriz de yodo.
MS	Espectrómetro de masa.
UV-vis	Espectroscopía ultravioleta-visible.
TDI	Toluene diisocyanate.
HDI	Hexamethylene diisocyanate.
RPM	Revoluciones por minuto.
MDF	Medium Density Fibreboard.
μm	Micras
mm	milímetro

1 Introducción

Un incendio es un fuego de grandes proporciones que se produce en forma no deseada, propagándose y destruyendo todo a su paso, estos pueden presentarse de manera instantánea o de manera gradual dependiendo de cómo fue iniciado. Los incendios tienen 2 causas principales de ignición ya sea naturales o provocadas, causando pérdida de vidas, daños materiales, interrupción de procesos de producción, daños medio ambientales entre muchos otros. [1]

Uno de los tipos de incendios que existen son los llamados **Incendios Estructurales**, son los que se producen en casas, edificios, locales comerciales, o en cualquier otro tipo de estructura edificada, lo que conlleva a la pérdida parciales o totales de las estructuras, y esto acarrea pérdidas cuantiosas de dinero. Las causas más frecuentes de este tipo de incendios son causadas por el hombre, pudiendo ser por algún tipo de negligencia, descuidos al momento de manipular el uso de fuegos o por falta de mantenimiento del sistema eléctrico, manipulación inadecuada de líquidos inflamables, fugas de gases combustibles, acumulación de basura, velas y/o cigarrillos mal apagados, artefactos de calefacción en mal estado y niños jugando con fósforos, entre muchas otras causas de menor frecuencia. [2]

Datos entregados por “International Association of Fire and Rescue Services” recopilados por “Comité Technique International de prevention et d'extinction de Feu” (siglas CTIF) expusieron que para los años 2010 al 2015, para un total de 33 países y un promedio de 1,3 billones de personas en las estadísticas por año, sucedieron un total de 3,1 millones de incendios anuales aproximadamente. En los cuales tuvieron como resultado definitivo 29.780 muertes aproximadas al año, en 6 años de estudio. Además, informa que para el año 2015 y para un total de 21 países que dieron información de sus estadísticas relacionadas con incendios, existieron por el carácter de incendios estructurales un exorbitante número de 763.153 incendios estructurales [3]. La Oficina Nacional de Emergencia: Ministerio del Interior y Seguridad Pública (ONEMI), registraron para el año 2016

un total de 4.074 eventos que consisten en llamados a instituciones del Sistema Nacional de Protección Civil, tales como la Corporación Nacional Forestal (CONAF), Comisión Nacional de Seguridad de Tránsito (CONASET), Carabineros de Chile, Bomberos de Chile, entre otros, los cuales arrojaron que el 96% de estos eventos fueron originados por actividad humana (antrópico) y el otro 4% fueron por causas de origen natural. Además de este 96% de eventos que fueron de origen antrópico; los incendios estructurales, incendios forestales, alteraciones de suministro de servicios básicos y accidentes de transporte, fueron los eventos con una mayor recurrencia durante el año 2016, representando en conjunto el 88% del total de los eventos. De los cuales 951 fueron incendios estructurales que tienen una representación del 23,34% de los eventos [4].

Estudios liderados por ingenieros de la Universidad Católica (siglas UC) dieron a conocer de qué tipo de materiales están hechas las estructuras de Chile, entregando resultados muy interesantes. En Chile el 99,5% de las estructuras residenciales del país son casas y el resto que se conforma por el 0,5% son edificios. De este 99,5%, existen aproximadamente 4.260.000 casas construidas, de los cuales el 53% son de albañilería, un 34% de madera, un 8% de hormigón armado, y el resto son de adobe y otros materiales. [5]

Un dato del año 2012 de Bomberos de Chile reportó un total de 591 incendios del tipo industrial y 16.448 incendios estructurales, esto quiere decir que en Chile hubo un total de 46 incendios diarios. [6]

Es por esta razón que a las estructuras se les proporcionan refuerzos que tienen la finalidad de protegerlos contra los incendios, existen dos tipos de formas: “Protecciones pasivas y Protecciones activas”. “**La Protección Pasiva**”, se centra en las medidas que afectan el proyecto o a la edificación para poder facilitar la evacuación de las personas dentro de la estructura y en segundo lugar retardando y confinado el fuego para que no se extienda, acá está en gran medida la utilización de pinturas (**recubrimientos**). “**La Protección Activa**”, son todos los medios para la detección y extinción del fuego [7]

Es por esta razón que se propone como solución, la modificación del recubrimiento poliuretánico, donde se reemplazará el poliol de origen industrial por polifenoles de origen natural. Ellos tendrán la finalidad de ser el agente polimerizante y a la vez un aditivo retardante de llama. Los polifenoles condensados son obtenidos de la corteza de *Pinus radiata*. Así, al mezclarlos con un diisocianato comercial se obtiene el recubrimiento poliuretánico. Para efectuar esto se realiza las caracterizaciones de los polifenoles condensados mediante cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC); a continuación, se procede a realizar la síntesis del poliuretano con diferentes diisocianatos y caracterizando esa reacción mediante Espectroscopía infrarroja de la transformada de Fourier (FTIR), luego se procede a formular el recubrimiento con cargas, aditivos, disolventes. Posteriormente realizando los ensayos mecánicos; embutición, adherencia, flexibilidad y abrasión. Finalizando con la caracterización de las propiedades de resistentes al fuego mediante; conductividad térmica, comportamiento intumescente y comportamiento ignífugo.

En lo que respecta a las pinturas y recubrimientos como método de protección, existe un gran mercado de compra mundial, como lo estima un informe de mercado realizado por Persistence Market Research “Estudio de Mercado Global de Pintura y Revestimientos: Pinturas y Recubrimientos Industriales tendrá el crecimiento más alto en 2020”. En él nos dan datos muy tentativos para lo que respecta al mercado de pinturas, ya que el mercado global de pinturas y recubrimientos tuvo un valor de US\$121,9 mil millones en el año 2013, o sea esto en pesos chilenos (CLP) tiene una cifra de 75.887.626.000.000 CLP y este estima que para el año 2020 tenga un valor de US\$176,5 mil millones o sea 109.878.310.000.000 CLP, los valores los estima ya que el mundo está cambiando día a día, se está sofisticando y este tiene en gran necesidad de comodidad y seguridad en las instalaciones del hogar. [8]

En cuanto al consumo nacional de pinturas, el mercado chileno comprende un consumo de 50 a 60 millones de galones al año (cada galón consta de 3,8 litros

de producto). De ese total, el 60% corresponde a pinturas industriales y el 40% restante es para decoraciones, y dentro del segmento decorativo, solo el 17% es adquirido por los hogares, y el resto es comprado por profesionales y constructoras. Así el consumo de los hogares es de 3,4 millones de galones siendo este el 7% del total del mercado. El mercado de pinturas en Chile tiene grandes proyecciones, ya que el consumo per cápita es muy bajo llegando a ser de 4 litros de pintura decorativa por habitante al año, en contra posición de las naciones desarrolladas que llegan a una cifra de 17 litros por habitante al año. Además, se tiene que cada galón de pintura tiene un valor que fluctúa entre los 13000 y 25000 CLP a particulares, y realizando un cálculo sencillo, que es la multiplicar los 3,4 millones de galones adquiridos por año por el precio medios de cada galón nos da un mercado anual de 64.600.000.000 CLP. Y este valor puede aumentar si estamos considerando el precio de las pinturas intumescentes e ignífugas que tiene un valor aproximado de 60.000 CLP el galón [9], [10]

Existen 3 empresas las que tienen mayor cantidad de ventas que son la marca Sherwin Williams con un 35%, Codelpa con un 20%, Tricolor con un 7% y el resto del mercado está compuesta por marcas más pequeñas. [11]

2 Hipótesis

- 1- Mediante la utilización de polifenoles de origen natural, como son los taninos de *Pinus radiata*, es posible realizar una reacción de polimerización con isocianatos comerciales.
- 2- Mediante los polifenoles de *Pinus radiata* e isocianatos comerciales es posible formular un recubrimiento con propiedades de retardante a la llama y aislante térmico.

2.1 Objetivo general

Desarrollar y evaluar poliuretanos basados en polifenoles condensados y diisocianato para la formulación de recubrimientos resistentes al fuego.

2.2 Objetivo específico

- Caracterizar taninos condensados mediante cromatografía líquida de alto rendimiento en fase inversa (RP-HPLC).
- Sintetizar poliuretanos basados en polifenoles condensados y diisocianato comercial.
- Caracterizar poliuretanos basados en polifenoles condensados y diisocianato comercial mediante ensayos Espectroscopía infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR).
- Formular un recubrimiento resistente al fuego a partir de polifenoles de *Pinus radiata* y diisocianato junto con cargas y aditivos.
- Caracterizar propiedades básicas de pintado del recubrimiento mediante ensayos estandarizados, ISO 1520, ISO 1519, ASTM D4541 y ASTM D4060.
- Caracterizar propiedades resistentes al fuego mediante ensayos estandarizados, ASTM E119, ASTM D3806 y ASTM C518.

3 Marco teórico

3.1 Composición genérica de los recubrimientos

Cuando hablamos de recubrimientos nos referimos a pinturas, temple, barnices, esmaltes, lacas, imprimaciones etc. Estas se pueden definir como “**Una mezcla heterogénea de componentes que una vez aplicada y seca se transforma en una película continua de espesor más o menos uniforme, sin pegajosidad al tacto y con las características o aptitud al uso con la que ha sido diseñada**” [12].

Los componentes de las pinturas pueden variar en gran manera dependiendo de la finalidad que tendrán cada una de ellas, la condición de aplicación y las condiciones de secado.

Los componentes genéricos de una pintura son: [13]

- Ligante, resina, polímero o vehículo
- Cargas, extendedores o fillers
- Pigmentos
- Disolvente o cosolventes
- Aditivos

El ligante, resina, polímero o vehículo son productos que están encargados de mantener unidas las partículas sólidas, pigmentos y cargas, una vez esté seca la pintura. Los polímeros confieren a las pinturas las propiedades que definen los diferentes tipos de producto según su resistencia química, dureza, elasticidad, adherencia, viscosidad, secado, etc. Pueden ser acrílica, vinílica, poliéster, poliuretano, epoxi, etc. [13]

Las cargas, extendedores o fillers son, en general de naturaleza inorgánica, aportan cuerpo, materia sólida, y dan estructura, viscosidad y reología a la pintura. También proporcionan espesor de capa, opacidad, propiedades anticorrosivas, etc. Las cargas son opacas cuando están secas, pero son traslúcidas en estado húmedo. Cabe distinguir entre cargas propiamente dichas

y los extendedores (stenders), como se puede ver en la **Figura 1**. Los primeros aportan materia sólida a la pintura, mientras que los segundos mejoran el rendimiento de los pigmentos cubrientes. También es preciso indicar que en función de la carga utilizada variará de forma ostensible la viscosidad, la reología, el brillo y otras características del producto final. Otra cuestión importante es la diferencia entre los índices de refracción de la carga y el ligante utilizado, cuanto mayor es la diferencia mayor es el poder cubriente de la carga [13]. Estos son generalmente minerales del tipo de Caolín, Talco, Barita, Carbonato de Calcio, Feldespatos, etc. que se agregan a la película con el doble propósito de reforzar la capa (en forma similar a la grava en un hormigón) y también para rebajar en cierta medida los costos [14].

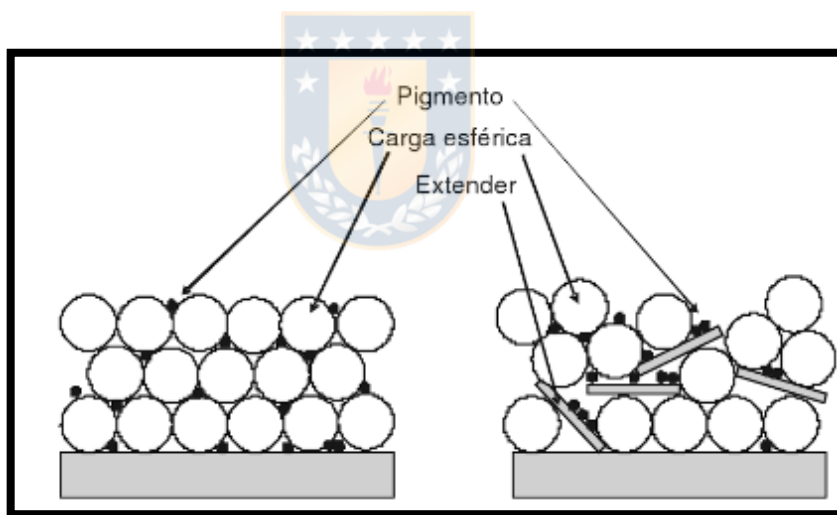


Figura 1. Efecto de un stender sobre el pigmento [13]

Los pigmentos son compuestos orgánicos e inorgánicos cuya función es proporcionar a la pintura color y poder cubriente. Los pigmentos son opacos tanto en seco como en húmedo. Un pigmento muy empleado es el dióxido de titanio (TiO_2) de gran poder cubriente y alta solidez a la degradación ambiental en comparación con otros pigmentos blancos históricamente empleados.

Disolventes suelen ser el agua, alcoholes, cetonas, ésteres aromáticos y otros productos de naturaleza orgánica que proporcionan a la pintura manejabilidad, aplicabilidad, etc. Por medio de su control se varían propiedades como son viscosidad, consistencia, tiempos de secado, etc.

Los disolventes se utilizan además para solubilizar las resinas y regular la velocidad de evaporación. La utilización de disolventes que no disuelven al ligante es frecuente en la formulación de pinturas, se les denomina cosolventes. Las dos características más importantes de los disolventes son su poder solvente (índice kauri-butanol) y velocidad de evaporación (curva de evaporación).

Aditivos son productos que se dosifican en pequeñas cantidades para facilitar el proceso de fabricación de la pintura, aportar unas características concretas a la película de pintura seca, crea las condiciones adecuadas para que el secado se produzca de forma correcta y para estabilizar la pintura en el periodo de almacenamiento. Dentro de este grupo de productos encontramos humectantes y dispersantes cuya función es facilitar el mojado de pigmentos y cargas y su posterior dispersión y estabilización; espesantes que se utilizan para conseguir una consistencia determinada; agentes reológicos para dar un comportamiento determinado a la pintura durante y después del proceso de aplicación, antioxidantes, gelificantes, anti-moho, antiespumantes, etc.

3.1.1 Reología y formulación.

El proceso de fabricación de pinturas es totalmente físico y se efectúa en cuatro fases perfectamente diferenciadas [13]:

Dispersión: en esta fase se homogeneizan disolventes, resinas y los aditivos que ayudan a dispersar y estabilizar la pintura, posteriormente se añaden con agitación los pigmentos y las cargas. Se efectúa una dispersión a alta velocidad con el fin de romper los agregados de pigmentos y cargas.

Molido: el producto obtenido en la fase anterior no siempre tiene un tamaño de partícula homogéneo o suficientemente pequeño para obtener las características

que se desean. En este caso se procede a una molturación en molinos, generalmente de perlas o bolas.

Dilución (let-down): la pasta molida se completa siempre con agitación, con el resto de los componentes de la fórmula. Los componentes se deben añadir uno a uno para evitar posibles reacciones entre ellos.

Ajuste de viscosidad: es el último paso en la elaboración de una pintura, consiste en proporcionar a la pintura fabricada un aspecto de fluidez homogéneo en todas las fabricaciones y que se ajuste a las necesidades de aplicación de esta.

3.1.2 Concentración volumétrica de pigmento (PVC)

Nos da una información importante sobre la composición física del film seco. Esta es la concentración de pigmento, cargas y aditivos expresada en volumen calculada sobre el total del film seco:

$$PVC = \frac{\text{Volumen del pigmento} + \text{Cargas} + \text{Aditivos}}{\text{Volumen del pigmento} + \text{Cargas} + \text{Aditivos} + \text{Volumen de resina}} \times 100$$

En la **Figura 2** se puede observar la morfología del film a medida que cambia la relación resina y porcentaje de sólido. En **Figura 2 [A]** el PVC es igual a 0%, solo existe una película de resina, mientras que en la **Figura 2 [E]** donde el PVC es igual a 100%, solo existe partículas sólidas, siendo estos los extremos. Para la **Figura 2 [D]**, la resina solo es justa para mantener las partículas de pigmento unidas. Para la **Figura 2 [C]**, la resina ha llenado los espacios ocupados inicialmente por aire y en la **Figura 2 [B]** existe un excedente de resina que cubre el exterior de la superficie de partículas. [13]

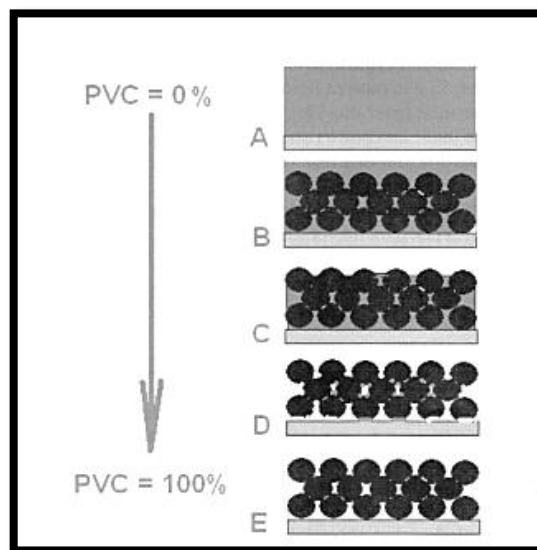


Figura 2. Morfología del film en función del PVC. [13]

Este parámetro da una serie de características del recubrimiento que cambian drásticamente con el cambio de porcentaje de este. En la **Figura 3**, se pueden ver los cambios que se pueden producir como por ejemplo: en la porosidad del film, aumento o disminución de la absorción del agua, pérdida de efecto barrera frente a contaminantes exteriores, pérdida de resistencia al frote en húmedo, pérdida de brillo, pérdida de poder cubriente tanto en seco como en húmedo, etc. Este parámetro es utilizado en las llamadas pinturas plásticas, también es muy importante en las imprimaciones anticorrosivas y de forma generalizada en cualquier tipo de recubrimiento.

Existe una relación intermedia donde ocurre el mayor cambio de propiedades de la pintura, este punto tiene por nombre “Concentración volumétrica de pigmento crítica” (CPVC). Este punto ocurre cuando la relación entre pigmento y resinas es tal que los pigmento están sumergidos completamente por la resina.

Para PVC mayores al CPVC implica que la cantidad de resina no es suficiente para completar los espacios vacíos entre los pigmentos y al contrario un PVC menor al CPVC indica que hay un exceso de resina en la mezcla, esto no quiere decir que está mal. [15][16]

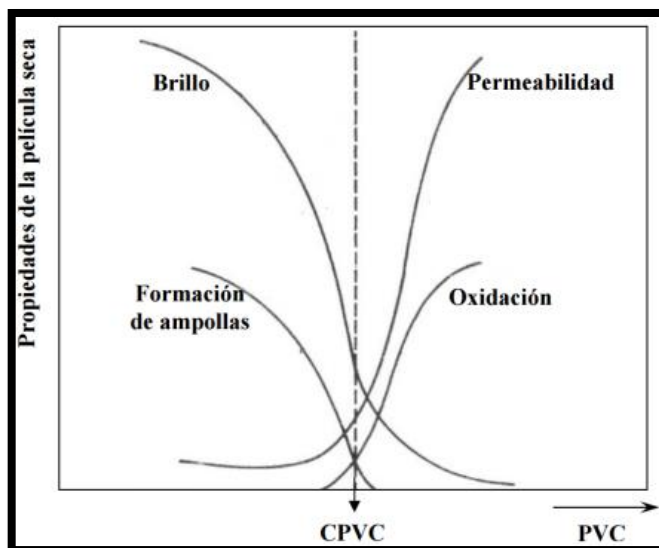


Figura 3. Efecto del PVC a medida que cambia su proporción. [15]

3.2 Pinturas de Poliuretanos

El descubrimiento de poliuretano [PU] se remonta al año 1937 por Otto Bayer y sus colaboradores en los laboratorios de I.G. Farben en Leverkusen, Alemania. [17]

Los PU se forman por la reacción entre un di o poli-isocianato con un diol o polioliol, formando grupos repetitivos de uretanos, en presencia de un extensor de cadena, catalizador y/u otros aditivos.

Los poliuretanos se clasifican en dos grupos, definidos por su estructura química, diferenciados por su comportamiento frente a la temperatura. De esta manera pueden ser de dos tipos: Poliuretanos termoestables o poliuretanos termoplásticos (según si degradan antes de fluir o si fluyen antes de degradarse, respectivamente). [18]

Los poliuretanos se pueden formar de 2 maneras:

- (i) La reacción de polimerización por condensación de bis-cloroformiatos con diamina, **Figura 4**.
- (ii) Reacción de polimerización por adición de diisocianatos con compuestos hidroxilo, di o polifuncionales, u otros compuestos que tienen una pluralidad de átomos de hidrógeno activos, **Figura 5**.

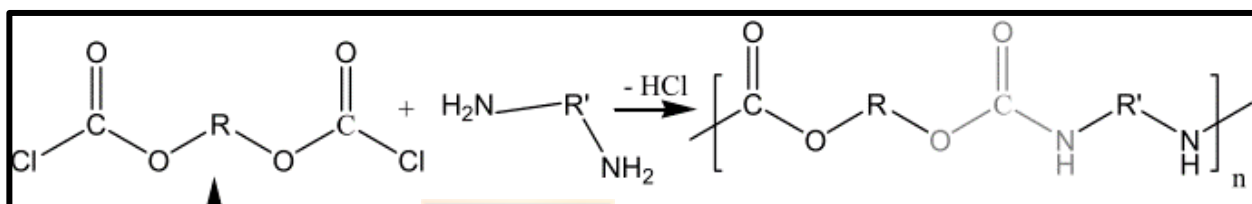


Figura 4. Polimerización por condensación de un poliuretano entre un bis-cloroformiatos con diamina. [17]

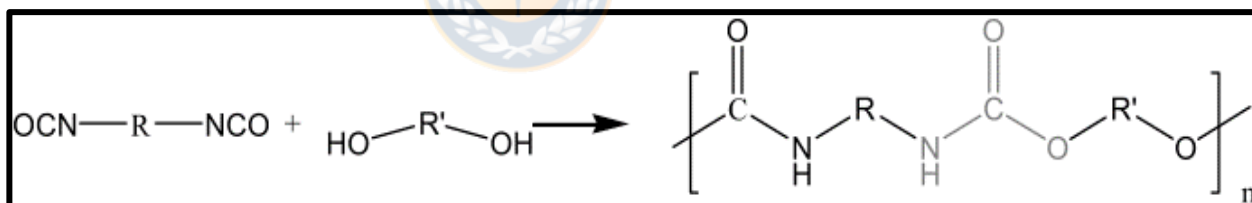


Figura 5. Polimerización por adición de un poliuretano entre un diisocianato y un compuesto hidroxilo. [17]

El último método es más importante desde el punto de vista industrial ya que en el no forman subproductos. [17]

Los poliuretanos se pueden clasificar en 6 clases distintas, las que difieren del número de partes que se mezclan para formar la pintura y/o el mecanismo de reacción.

3.2.1 Modificación de formación de un recubrimiento de poliuretano

Como se muestra en la **Figura 5**, para la polimerización de un poliuretano se necesitan tanto un diisocianato y un polioliol. Para esta tesis, se utiliza polifenoles condensados de origen natural en reemplazo de polioliol comerciales, por ejemplo: Poli LHT 112. Los polifenoles condensados utilizados son procedentes de los taninos condensado obtenidos de la corteza del árbol *Pinus radiata*. Los taninos condensados cumplen con una doble funcionalidad que son: ser uno de los agentes polimerizantes en conjunto con el diisocianatos (NCO), para la polimerización del PU, y además ser un aditivo que tiene la capacidad de brindar al recubrimiento resistencia al fuego, esto se logra ya que la estructura química de los taninos es alta en carbono, y proporciona al recubrimiento la capacidad de generar residuos carbonosos sobre su superficie para su protección al momento de la conflagración de un incendio. Es así como la modificación tendrá la siguiente forma que se observa en la **Figura 6**.

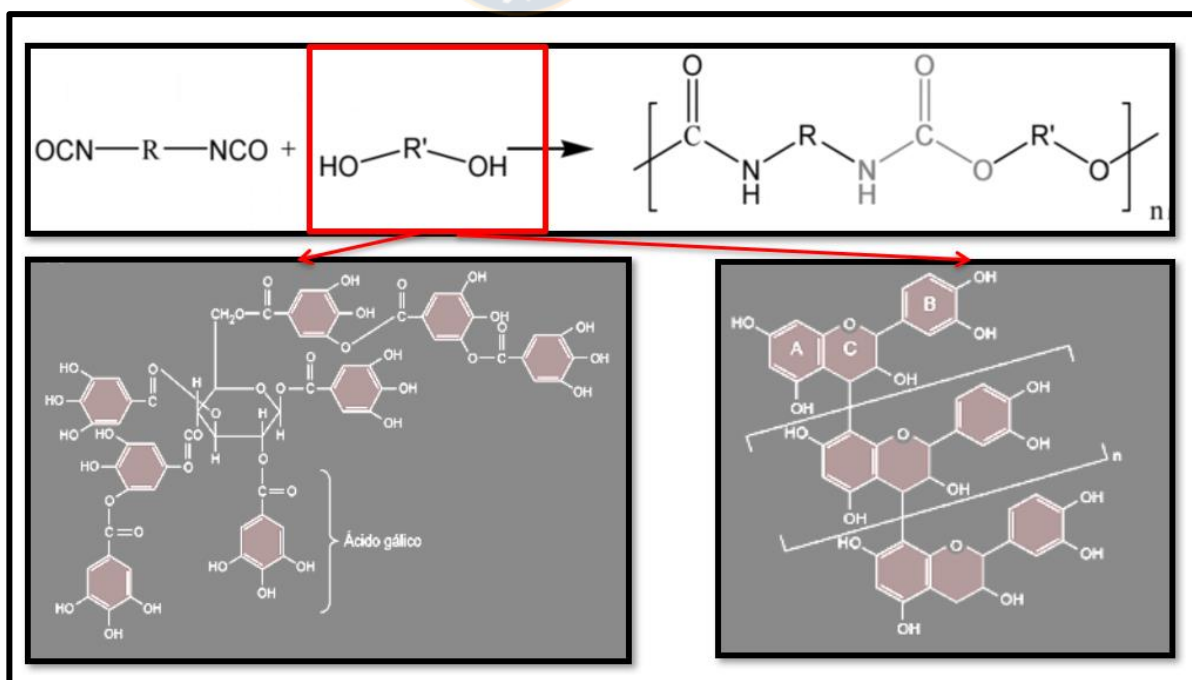


Figura 6. Modificación de polimerización de un PU con taninos de origen natural.

3.2.2 Isocianato

Los isocianatos son componentes esenciales requeridos para la síntesis de PU. Estos son isocianatos di o polifuncionales que contienen dos o más grupos -NCO por molécula. Estos pueden ser de naturaleza alifática, ciclo alifática, policíclica o aromática. En la **Figura 7** se muestran los isocianatos más utilizados para la polimerización del poliuretano.

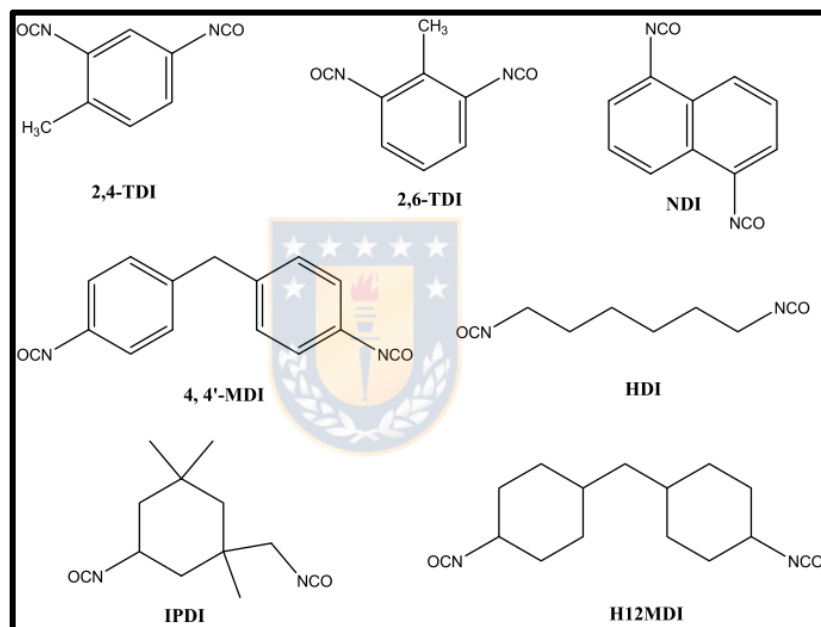


Figura 7. Isocianatos más comunes en la formación de poliuretanos.[17]

El grupo isocianato tiene una secuencia de doble enlace acumulada como $R - N = C = O$, donde la reactividad del isocianato está gobernada por el carácter positivo del átomo de carbono, como se aprecia en la **Figura 8**, que es susceptible de ser atacado por nucleófilos y oxígeno y nitrógeno por electrófilos. [17]

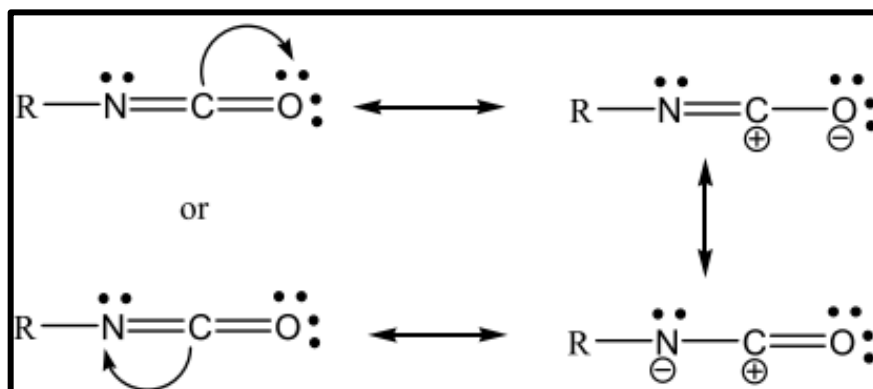


Figura 8. Resonancia el isocianato. [17]

Si R es un grupo aromático, la carga negativa se deslocaliza en R como se observa en la **Figura 9**, por lo tanto, los isocyanatos aromáticos son más reactivos que los isocyanatos alifáticos o ciclo alifáticos. En el caso de isocyanatos aromáticos, la naturaleza del sustituyente también determina la reactividad, es decir, los sustituyentes que atraen electrones en posición “orto” o “para” aumentan la reactividad y los sustituyentes donadores de electrones reducen la reactividad del grupo isocianato. En diisocyanatos, la presencia del segundo isocianato que atrae electrones aumenta la reactividad del primer isocianato; los diisocyanatos aromáticos sustituidos en “para” son más reactivos que sus análogos “orto” principalmente atribuidos al impedimento estérico conferido por la segunda funcionalidad -NCO. [17]

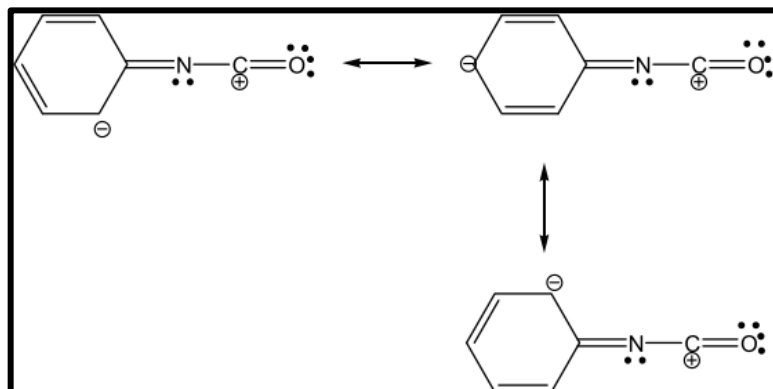


Figura 9. Resonancia de Isocianato aromático. [17]

La elección del isocianato para la producción de PU se rige por las propiedades requeridas para las aplicaciones de uso final. Para preparar PU rígida, se eligen isocianatos aromáticos, sin embargo, PU derivadas de estos isocianatos muestran estabilidades oxidativas y ultravioletas más bajas. [17]

3.2.3 Polioles

Los polioles son alcoholes polihídricos, con varios grupos hidroxilos. También pueden contener éster, éter, amida, acrílico, metal, metaloide y otras funcionalidades. De manera similar, los polioles de bajo peso molecular producen PU rígida mientras que los polioles de cadena larga de alto peso molecular producen PU flexible. [17]

Estos se pueden clasificar en alditoles e inositoles o ciclitoles. Los alditoles son alcoholes polihídricos alifáticos y los inositoles o ciclitoles son derivados del ciclohexano en los cuales un hidrógeno de cada carbono ha sido reemplazado por un grupo hidroxilo. [19]

3.3 Química del poliuretano

El poliuretano se puede formar por dos tipos de mecanismos:

- (i) Reacción de polimerización por condensación de biscloroformatos con diamida **(Figura 4)**
- (ii) Reacción de polimerización por adición de diisocianato con compuestos hidroxí di o polifuncionales, u otro compuesto que tenga la pluralidad de átomo de hidrogeno activos **(Figura 5)**

Este último método es el más importante desde el punto de vista industrial, ya que con él no se forman subproductos.

En general, las reacciones de isocianato se dividen en dos clases,

- (i) reacción de adición (primaria y secundaria) con compuesto que contiene hidrógeno activo **(Figura 10 y Figura 11)**
- (ii) reacción de autoadministración **(Figura 12)**.

En algunas de las reacciones, CO_2 se libera, lo que ayuda a la formación de espumas de PU.

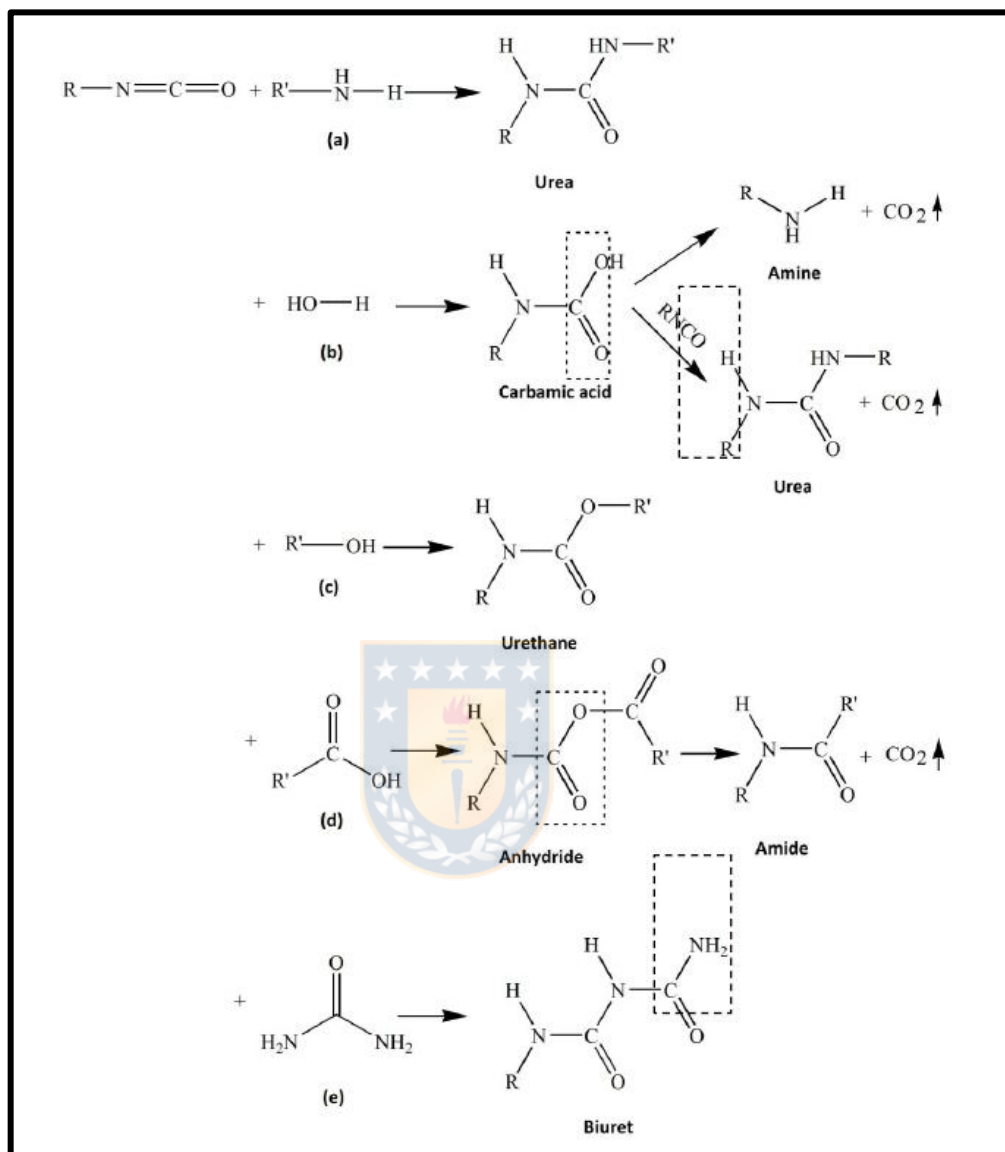


Figura 10. Reacción de adición primaria de isocianato con (a) amina, (b) agua, (c) alcohol, (d) ácido carboxílico, (e) urea. [17]

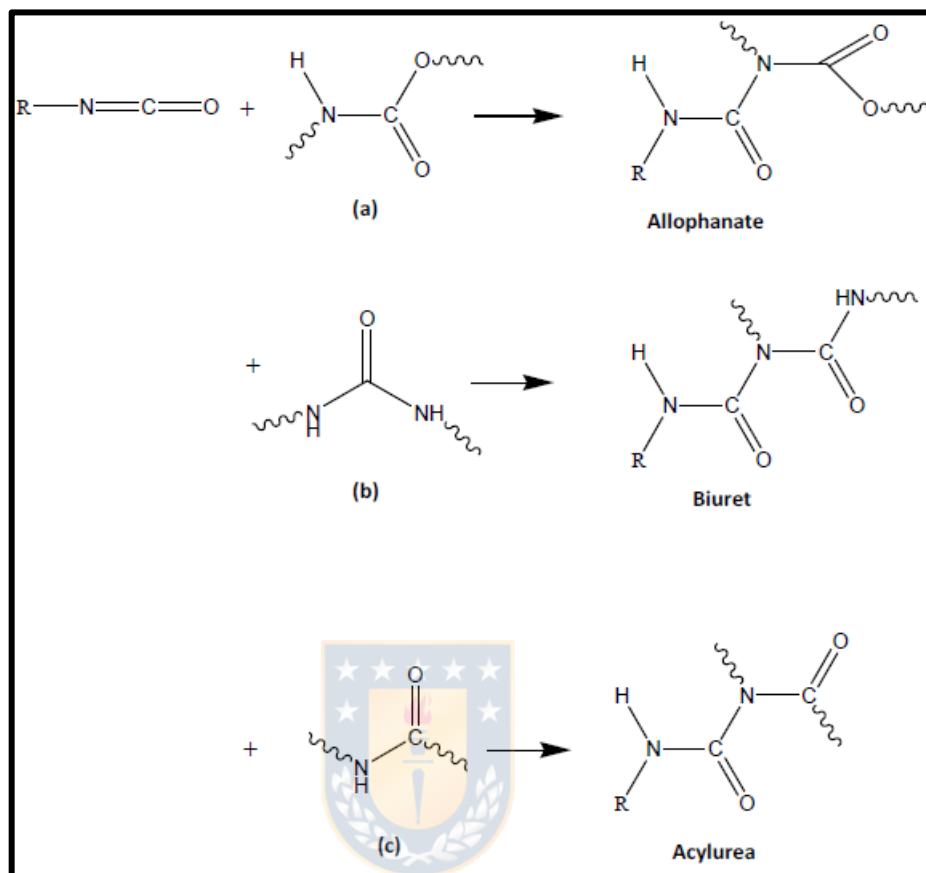


Figura 11. Reacción de adición secundaria de isocianato con (a) poliuretano, (b) poliuria y (c) poliamida. [17]

Se forma un PU lineal cuando un diisocianato reacciona con diol mientras que un PU ramificado o reticulado resulta con la reacción de un compuesto polihidroxílico (poliol). El PU ramificada o reticulada también se forma cuando un compuesto que contiene tres o más grupos isocianato reacciona con un diol; sin embargo, este enfoque tiene una importancia comercial limitada.

3.4.1 Reacción en ausencia de un catalizador

El propio compuesto activo actúa catalíticamente en la reacción como sigue en la **Figura 13**

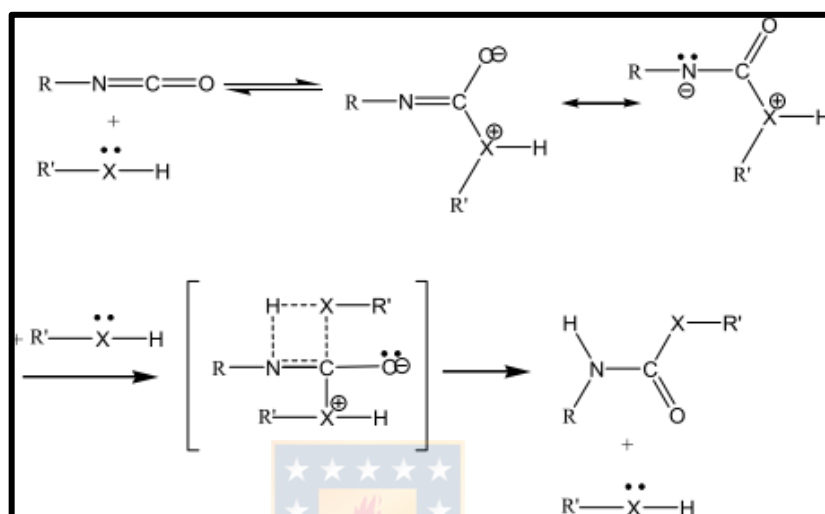


Figura 13. Reacción del isocianato en ausencia de un catalizador. [17]

En las reacciones que tienen lugar en ausencia de un catalizador, el carbono electrofílico del isocianato es atacado por el centro nucleófilo del compuesto de hidrógeno activo; se agrega hidrógeno al grupo $-NCO$. La reactividad de grupo $-NCO$ se incrementa debido a la presencia de los grupos de extracción de electrones, y disminuye por los grupos de donación de electrones. Mientras que los isocianatos aromáticos son más reactivos que los isocianatos alifáticos, el impedimento estérico en los grupos $-NCO$ o HXR' reduce la reactividad.

El orden de reactividad de los compuestos de hidrógeno activo con isocianatos en sistemas no catalizados es el siguiente:

Aminas alifáticas > aminas aromáticas > alcoholes primarios > agua > alcohol secundario > alcohol terciario > fenol > ácido carboxílico > ureas > amidas > uretanos.

3.4.2 Reacción en presencia de un catalizador

Las reacciones de isocianato por adición (primaria y secundaria) también son extremadamente susceptibles a la catálisis. Las diversas reacciones de isocianato están influenciadas en diferentes grados por diferentes catalizadores. Muchas aplicaciones comerciales de isocianatos utilizan reacciones catalizadas. Las aminas terciarias, los compuestos metálicos como los compuestos de estaño son los catalizadores más ampliamente utilizados para la reacción (**Figura 14**; **Figura 15**). Los mecanismos son similares a los de la reacción no catalizada (**Figura 13**).

Las aminas terciarias y las sales metálicas catalizan la reacción de la siguiente manera:

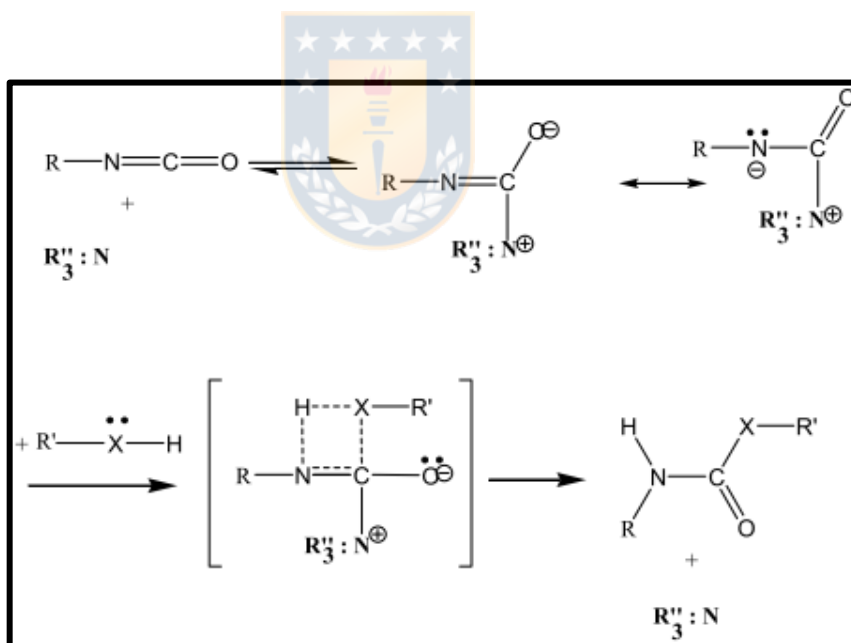


Figura 14. Reacción catalizada por aminas terciarias. [17]

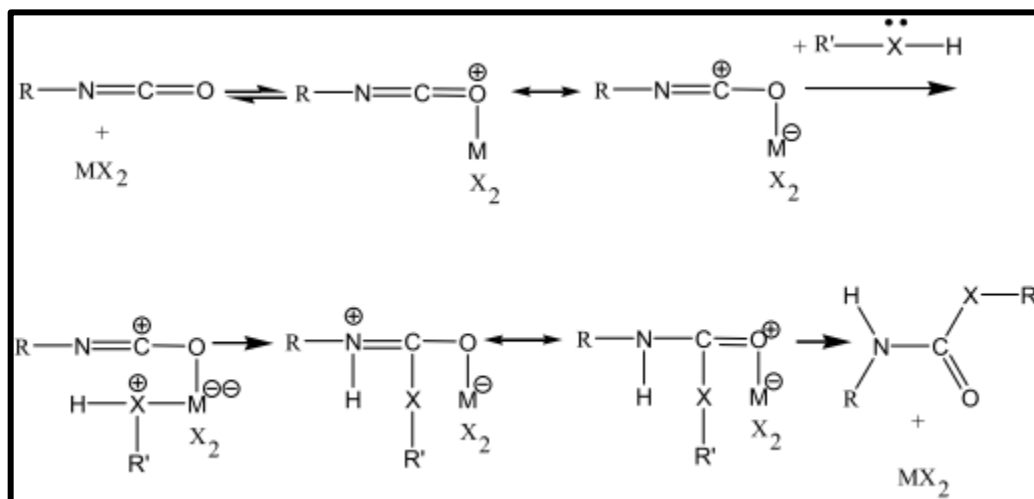


Figura 15. Reacción catalizada de sales metálicas. [17]

La actividad catalítica de aminas es muy similar a la fuerza de base de las aminas, excepto cuando el impedimento estérico se vuelve pronunciado. Este catalizador también es efectivo para reacciones de autoadministración, mientras que los compuestos de sales metálicas generalmente tienen menos influencia; los compuestos de estaño son catalizadores particularmente pobres en estas reacciones.

3.5 Tipos de recubrimientos resistentes al fuego

Los tratamientos superficiales con películas orgánicas pueden desempeñar una acción importante durante un incendio: favorecer la propagación del fuego, presentar inercia o sólo ligeras características ignífugas, retardar la evolución de la conflagración o bien extinguir el fuego.

Las pinturas resistentes al fuego se pueden clasificar, según su mecanismo de acción en:

- Recubrimientos ignífugos.
- Recubrimientos intumescentes.

3.5.1 Recubrimientos Ignífugos

Estos recubrimientos están basados en productos halogenados, que, por acción del fuego, se descomponen generando radicales libres que reaccionan con el oxígeno del aire, impidiendo de esta manera su acceso a la interfaz sustrato-aire durante la conflagración. Generalmente estos recubrimientos están basados en resinas alquídicas cloradas, epoxídicas, POLIURETÁNICAS, vinílicas, etc.

El mecanismo de acción se complementa con la eliminación de gases incombustibles que contribuyen a disminuir significativamente el aporte de oxígeno.

Su performance se complementa con una acción en fase sólida dado que incrementa el residuo carbonoso aislante durante su pirólisis, el cual se comporta como capa aislante desde un punto de vista térmico y como una barrera a la transferencia de materia, el mecanismo de reacción se puede observar en la **Figura 16**.

El pigmento más usado es el trióxido de antimonio por su capacidad para favorecer las citadas reacciones de radicales libres en la fase gaseosa. La relación cuantitativa entre este pigmento y el contenido de cloro proveniente de la resina en la película seca influye significativamente en la eficiencia retardante del fuego.

Estos recubrimientos se formulan con altos valores de concentración de pigmento en volumen ya que presentan mayor eficiencia debido a su elevado contenido de componentes inorgánicos (no combustibles) en la película seca. En general presentan menor eficiencia que las pinturas intumescentes, pero con mejores propiedades decorativas en un amplio rango de colores; son igualmente aptas para su empleo en interiores y exteriores.

Las películas orgánicas son fáciles de aplicar y de remover, además de ofrecer la posibilidad de aplicarse en estructuras ya instaladas. Además, tienen un elevado efecto sobre la inflamabilidad, el cual es un fenómeno superficial y no

presentan consecuentemente incidencias sobre las propiedades fisicomecánicas del sustrato [20].

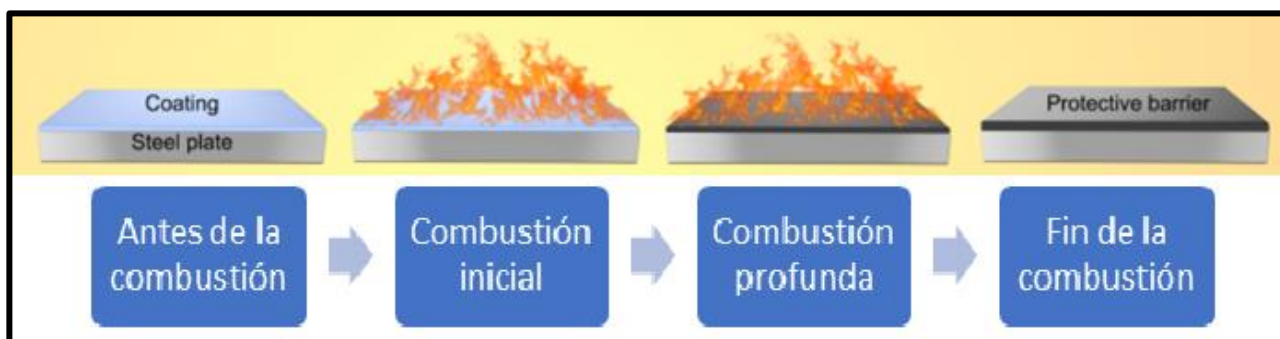


Figura 16. Mecanismo de reacción de un recubrimiento ignífugo.

3.5.2 Recubrimientos intumescentes

Las películas secas de estas pinturas, sometidas a la acción del calor, primeramente, se ablandan y luego se hinchan debido a un desprendimiento interno de gases incombustibles que permanecen en parte retenidos, llegando a alcanzar un espesor de más de 100 veces superior al original

La capa intumescente solidifica en forma de masa esponjosa incombustible que protege el material recubierto, dificultando el aumento de la temperatura e impide el acceso de aire.

Estos productos se aplican sobre sustratos diversos tales como papel, cartón, madera, plásticos, metales, mampostería, etc.

Durante la acción del fuego, la película de pintura absorbe energía térmica para formar la capa esponjosa; esta última se comporta además como un excelente aislante térmico (baja conductividad) y como barrera para controlar el acceso del aire a la interface [20].

En la **Figura 17** se observa el mecanismo de reacción de un recubrimiento intumescente. Durante la primera etapa, el acero se calienta monótonicamente hasta 200 ± 50 ° C. El revestimiento en forma sólida funciona como aislamiento.

Entonces comienza el proceso de intumescencia. La etapa II continúa hasta que la temperatura es de 400 ° C. El proceso es endotérmico. Las capas exteriores que se calentarán más se van "alejando" gradualmente de la superficie de acero. En la tercera etapa, el revestimiento intumescente funciona como aislamiento. La velocidad de calentamiento del acero está aumentando.

Bajo la intensa presión y el calor del fuego, los recubrimientos intumescentes funcionan produciendo una sustancia similar a la espuma a partir de los químicos que reaccionan y liberan un vapor. Tras la carbonización, la espuma se solidificará en un material negro. El carbón es un mal conductor del calor, y no permite que el calor pase a través de la capa de recubrimiento y llegue al miembro estructural. Potencialmente evita que la temperatura del acero alcance la temperatura crítica de 500 °C.

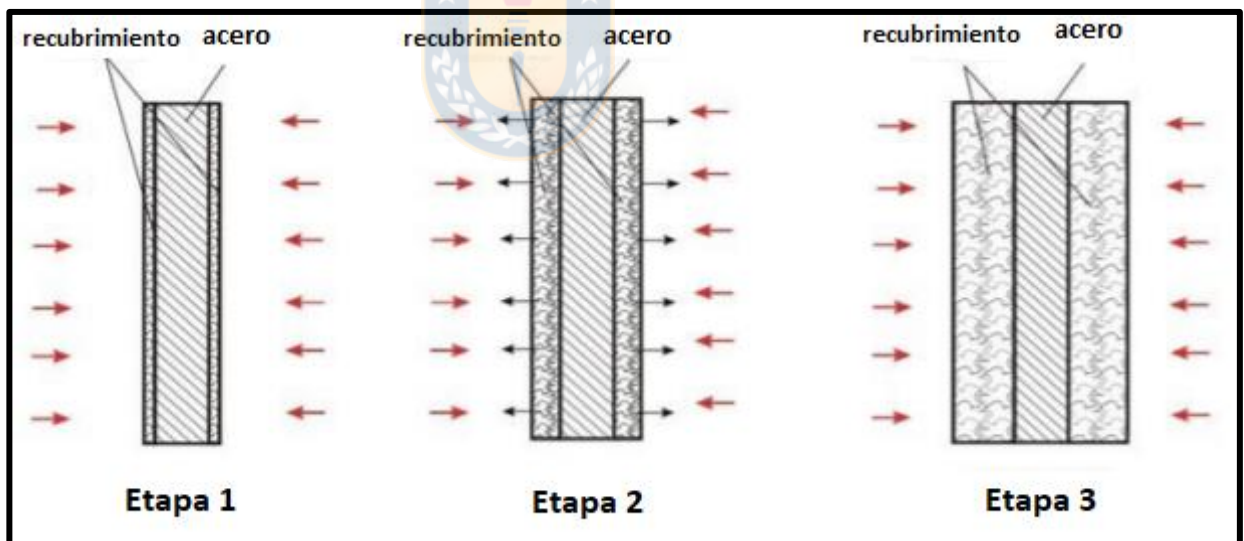


Figura 17. Mecanismo de protección de un recubrimiento intumescente.

4 Metodología experimental

4.1 Extracción y caracterización de extracto de *Pinus radiata*

4.1.1 Extracción de polifenoles (escala piloto)

En un reactor de 4 m³, se realiza una extracción de los polifenoles condensados provenientes de los taninos condensados de la corteza de *Pinus radiata* de 25 años de vida aproximadamente, luego de ello pasaron al proceso de molienda obteniendo un tamaño de astilla de 10 a 20 mm, los cuales pasaron al proceso de extracción piloto. Durante la extracción se mezclaron 100 Kg (peso en seco) de corteza con la solución de etanol/agua en una relación de 1:20 (p/v) durante un periodo de 120 min a una temperatura constante de 120°C. Una vez obtenido el extracto, se seca a una presión de vacío de 5 kPa y a temperatura ambiente para eliminar el etanol utilizado [21]. Luego por el proceso de sedimentación en agua, se separaron los taninos de bajo peso molecular y taninos de alto peso molecular. Terminando con el proceso de liofilización, para luego almacenarlas y preservarlas. Todo el proceso antes mencionado se puede observar en la **Figura 18**.



Figura 18. Proceso de extracción de polifenoles de la corteza de *Pinus radiata*.
Fuente propia

4.1.2 Determinación del contenido total de fenol

Para poder realizar la determinación del contenido total de fenoles se utiliza una modificación del método propuesto por Bocalandro et al. [21]. Se prepararon soluciones de extracto de 0.1 g/L. para la fracción de taninos de bajo peso molecular, se utiliza agua y dimetilsulfóxido puro (DMSO) proporcionado por Sigma- aldrich (St. Louis, MO, EE. UU) y para los taninos de alto peso molecular, se mezclan 0.5 mL de las mismas soluciones con un compuesto de 2,5 mL de Folin-Ciocaltea (2 mol equiv./L) diluido al 10% usando 2 mL de una solución de carbonato de sodio de 75 g/L. Luego la mezcla se incubó a 45°C por un periodo de 15 min, para su lectura a 765 nm usando un espectrofotómetro Lambda 2 Perkin Elmer. Las soluciones de control se prepararon de los extractos con 2.5 mL de agua Molli-Q. la curva de calibración se crea usando una solución acuosa estándar de ácido gálico de 0-60 mg/L. El contenido total de fenol de cada extracto se expresa usando los gramos equivalentes de ácido gálico por gramo de extracto seco.

4.1.3 Determinación de la composición de extractos de polifenoles

Para determinar la composición de los extractos, se utiliza la técnica de cromatografía líquida de alto rendimiento en fase inversa (RP-HPLC) con un detector de matriz de diodos (DAD) y un espectrómetro de masas (MS) Para adaptar el procedimiento ambos extractos, se modificó el tiempo de análisis y el gradiente de fase móvil. Se utiliza un RP-HPLC-DAD-MS equipado con una bomba binaria y una columna de núcleo fundido de Kinetex C18 (100 mm x 4,6 mm x 2,6 μ m). Primero, se filtraron 10 μ L de la muestra usando un filtro Phenex-RC de inyección de 15 mm. Luego se pesaron 2 mL por triplicado usando una fase móvil de ácido acético 1 % (fase A) y acetonitrilo (fase B) que fluía a 0,8 mL/min. La fase móvil se programó de acuerdo con el método del autor por Bocalandro et al. [21]. Los compuestos de los extractos se identifican usando

espectroscopía ultravioleta-visible (UV-vis) y datos de MS, y se cuantifican usando un detector DAD. La cuantificación se realiza comparando las curvas de calibración de catequina (0,10-1,00 g/L) y taxifolina (0,06-1,00g/L).

4.2 Síntesis de poliuretano

Luego de caracterizar los taninos de *Pinus radiata*, se procede a efectuar el estudio de 3 distintos isocianatos para la síntesis de PU, estos son: 4,4'-diisocianato de difenilmetano (4,4' MDI), 2,4'-diisocianato de tolueno (2,4' TDI) y 1,6'-diisocianato de hexametileno (1,6' HDI), representados en la **Figura 19**. Además, se estudia en paralelo 3 distintas concentraciones de rNCO/OH=0,8; 1,0; 1,25, con la finalidad de encontrar cual es la mejor combinación de ellos para la síntesis de PU. Así, se tiene un total de 9 muestras para el análisis. Se caracterizan mediante los siguientes ensayos: 1. Ensayo visual; 2. Espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FT-IR).

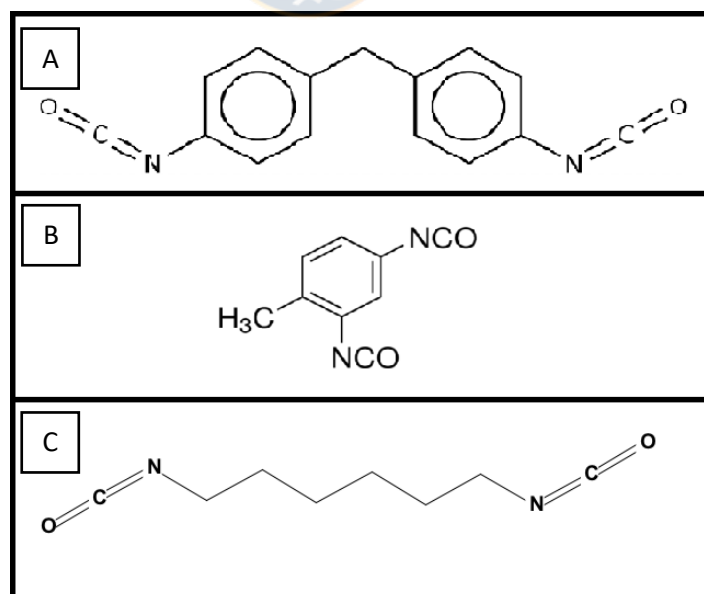


Figura 19. Estructuras químicas. [A] 4,4' diisocianato de difenilmetano, [B] 2,4' diisocianato de tolueno y [C] 1,6' Diisocianato de hexametileno.

Para realizar la sinterización se utilizan los siguientes reactivos: como polioli: taninos condensados, como solvente: acetato de etilo junto a dimetilsulfóxido (DMSO), como diisocianato: 4,4'- diisocianato de difenilmetano (4,4' MDI), 2,4' diisocianato de tolueno (2,4' TDI) y 1,6' diisocianato de hexametileno (1,6' HDI). Se procede a agregar cada uno de los componentes de la siguiente manera: polioli, solvente y diisocianato.

Primero se realiza la disolución de los taninos de *Pinus radiata* con los solventes en las siguientes relaciones en porcentaje: 13,6% de polifenoles condensados, 30,5% de acetato de etilo y 55,9% de dimetilsulfoxido. La solución se deja en un agitador vortex por 1 min para homogenizar la dispersión y luego se agrega el diisocianato, dejándolo nuevamente en el agitador vortex por 5 segundos, a partir de ese momento se observa cómo ocurre la reacción de sinterización.

Luego de las síntesis de poliuretano a partir de diferentes diisocianatos, estos se dejaron en una cámara de secado Binder serie FD 23 secando a una temperatura de 40 grados Celsius por un periodo de 24hrs para poder eliminar cualquier resto de humedad y monómero residual en ellos y posteriormente realizar los análisis de espectroscopía infrarroja en el equipo de "Espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier" (FTIR) del Laboratorio de Materiales Híbridos y Polímeros, para corroborar que existe polimerización entre el polioli y el diisocianato.

4.3 Caracterización de la síntesis de poliuretano

4.3.1 Espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FTIR)

Los espectros FTIR se obtienen usando un espectrómetro infrarrojo Perkin-Elmer SPECTRUM 2 (1720X) usando la función de reflexión total atenuada (ATR) y cristal de ZnSe. Cada espectro se obtiene mediante exploraciones consecutivas con una resolución de 4 cm^{-1} en el rango de $4000\text{-}500\text{ cm}^{-1}$.

Para cada síntesis se extrajo una fracción representativa de la muestra para su caracterización en el equipo FT-IR, este tiene la función de hacer vibrar los enlaces de cada molécula para realizar la identificación de ellas, estas vibraciones son características para cada tipo de enlace. Mediante el análisis de datos del equipo, a través de la transformada de Fourier, se obtienen gráficos de %transmitancia V/S número de onda [cm^{-1}]. De esta manera, se puede corroborar que existe la síntesis PU.

Esto debería coincidir al observar la desaparición de las bandas del grupo $O - H$ que vienen del polioliol y aparecer las bandas de $N - H$ en la misma posición de las bandas de $O - H$, pero con la característica que serán bandas más estrechas y menos intensas. Además, tampoco se apreciará las bandas del diisocianato y aparecerán las señales de los grupos carbonilos.

4.4 Formulación del recubrimiento retardante de llama

Luego de seleccionado el diisocianato y la concentración de rNCO/OH mediante las caracterizaciones realizadas, se procede a formular el recubrimiento con los demás reactivos utilizados de la siguiente manera:

Primero se realiza la dispersión de taninos condensados, acetato de etilo y dimetilsulfóxido, en un envase de capacidad de 1 litro en las siguientes proporciones representadas en la **Tabla 1**.

Tabla 1. Primera fase de formulación de recubrimientos, reactivos en %peso

Reactivos	%Peso
Taninos condensados	13.6
Acetato de etilo	30.5
Dimetilsulfóxido	55.9
Total	100.00

Dejándolos en un agitador mecánico vertical con aspas, en conjunto con perlas de agitación, que tiene la función de obtener una mejor molienda de los polvos mediante esfuerzos cortantes, estos se dejan por un periodo suficiente para una correcta dispersión. Obtenida la dispersión homogénea se empiezan a agregar los demás reactivos en el orden y cantidad que están expresados en la **Tabla 2**, y por último añadir el diisocianato seleccionado en una relación de rNCO/OH ya designada con la caracterización anterior.

Tabla 2. Segunda fase de formulación de recubrimiento, reactivos %peso

Reactivos	%Peso
Poliol Tanino + Solventes	59.95
Antiterra U-100	0.94
Aerosil 200	0.70
ZnO	1.00
Caolín Calcinado	5.00
Carbonato de Calcio	22.41
Purmol	10.00
Total	100.00

Los reactivos se agregan uno a uno para que no haya una reacción entre los mismos antes de que estén en solución. El agitador mecánico funciona a una velocidad promedio de 1500 revoluciones por minuto (RPM), cumpliendo el modelo de agitación de la **Figura 20**, con esto se logra una molienda más eficiente que produce el mayor esfuerzo de corte entre la partícula. El envase se ubica sobre un contenedor con agua fría que dispersa el calor generado por la

molienda y evitando un aumento de temperatura que pueda generar un problema de coagulación de emulsión que produzca deficientes propiedades en la mezcla. Se dejó funcionando la agitación mecánica hasta obtener un tamaño de partícula menor a 5 Hegman (40 μm).

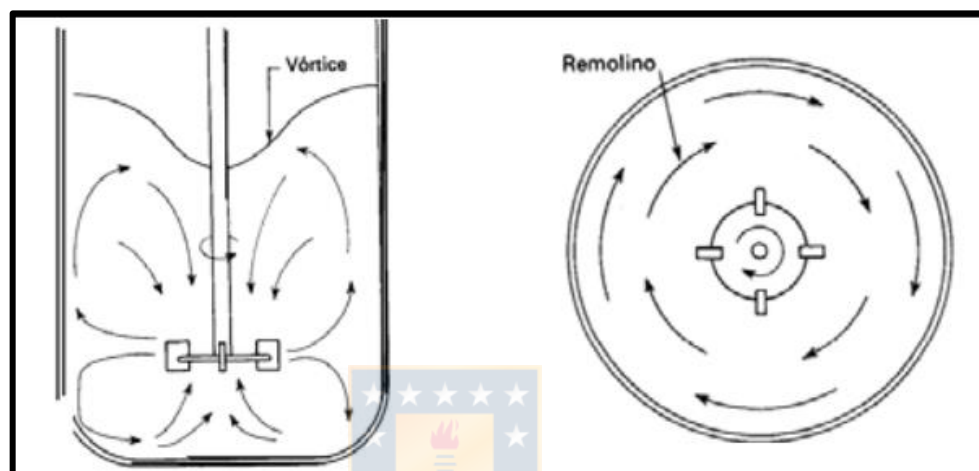


Figura 20. Modelo de agitación óptimo. [22]

4.5 Preparación de las muestras

Se utilizaron 2 tipos de materiales para realizar los ensayos; acero AISI 1020 y madera de fibra de densidad media (MDF). Estas se dimensionan a las medidas necesarias para realizar las pruebas básicas de pintura y de resistencia al fuego. Los ensayos y las dimensiones de las probetas se muestran en la **Tabla 3**. Se requieren esta cantidad de probetas para realizar los ensayos por duplicado y tener resultados más fidedignos.

Tabla 3. Ensayos realizados para la caracterización de los recubrimientos

N°	Ensayo	N° de Probetas de acero	Dimensión [mm*mm]	N° de Probetas de Madera	Dimensión [mm*mm]
1	Embutición	2	100 * 100	-	-
2	Flexibilidad	2	150 * 75	-	-
3	Adherencia	2	100 * 100	-	-
4	Abrasión	2	100 * 100	-	-
5	Conductividad Térmica	-	-	26	205 * 205
6	Ensayos ignífugos	-	-	14	200 * 605
7	Ensayos intumescentes	-	-	14	193 * 130

4.5.1 Preparación de probetas de acero

Luego de tener las muestras ya dimensionadas, se procede a limpiar la superficie para que no tengan imperfecciones y posean la mejor adherencia posible entre sustrato y recubrimiento, esto se realiza con una máquina de arenado (**Figura 21**) siguiendo la **Norma SSPC-SP5** (chorro abrasivo granallado a metal blanco). Después del arenado son sopladas con una **pistola a presión S-990G**, para quitar el exceso de polvo que tengan las placas al término del arenado, luego son limpiadas con solvente por **Norma SSPC-SP1**, y secadas con la utilización de una pistola a presión con la finalidad de exponerla a aire forzado y evapore todo el disolvente sobre la superficie.

Para realizar la medida del espesor de películas seco se utiliza el equipo ELCOMETER ferromagnético 456 a través de la **Norma SSPC-PA2**

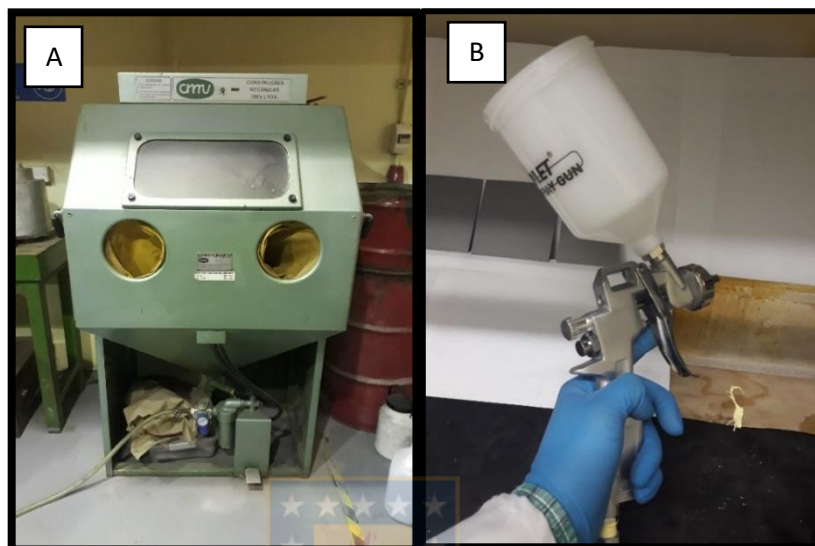


Figura 21. [A] Máquina de arenado, [B] pistola a presión S-990G. Fuente propia

4.5.2 Preparación de probetas de madera

Luego de tener las muestras dimensionadas se realiza el acondicionamiento de las probetas de madera, dejando secar por un periodo de 6 horas en una cámara de secado marca Binder serie FD 23 a temperatura isotérmica de 37°C, finalizado el secado se procede con la limpieza de la superficie con un paño con acetato de etilo y este se dejó secar por 5 minutos para que se evaporara por completo el solvente de la superficie.

Para realizar la medida del espesor de películas en húmedo se utiliza un peine hexagonal que tiene medidas estandarizadas a través de la Norma **ASTM D4414**.

[23]

4.6 Caracterización de propiedades de pintura en sustrato metálico

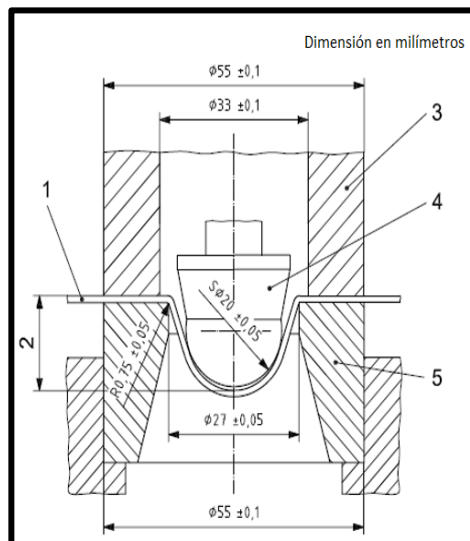
4.6.1 Ensayo de embutición

Se utiliza la norma **ISO 1520** para la realizar el ensayo de embutición, que sirve para la evaluación de la resistencia de un revestimiento de pintura, Barniz o producto relacionado para craqueo y/o desprendimiento de un sustrato metálico cuando se somete a un proceso gradual de deformación bajo condiciones estándar. El procedimiento utilizado es: ubicar el panel revestido entre dos anillos del equipo (anillo de retención) y la matriz. Luego el panel es empujado por un embolo el cual se mueve a una velocidad constante en el troquel para formar una cúpula en el recubrimiento por la parte exterior (**Figura 22**).

La deformación se incrementa a una profundidad hasta que el recubrimiento se agriete y/o se desprende del sustrato, y luego se evalúa el resultado.

Esta prueba ofrece dos protocolos de prueba: [24]

- Protocolo 1 "aprobar/reprobar", determina si la superficie recubierta permanece intacta en un criterio de penetración definida.
- Protocolo 2, Determinar la mayor profundidad de embutición que puede soportar el recubrimiento antes de su agrietamiento y/o desprendimiento.



Datos

1. Panel de prueba
2. Profundidad de sangría
3. Anillo de retención
4. Indentador y bola
5. Matriz

Figura 22. Equipo de embutición. [24]

4.6.2 Ensayo de flexibilidad

Se utiliza la norma **ISO 1519** para realizar el ensayo de flexibilidad. Esta norma especifica un procedimiento de prueba empírico para evaluar la resistencia de un revestimiento de pintura, barniz o producto relacionado al agrietamiento y/o desprendimiento de un sustrato de metal o plástico cuando se somete a doblado alrededor de un mandril cilíndrico en condiciones estándar.

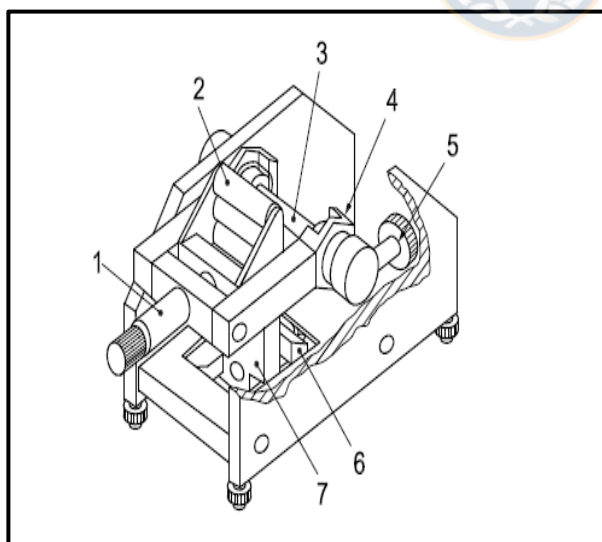
Para un sistema de múltiples capas, cada capa puede probarse por separado o se puede probar el sistema completo.

Esta prueba ofrece dos protocolos de prueba:

- Protocolo 1 "aprobar/reprobar", determina si la superficie recubierta permanece intacta en un criterio de utilización de mandril definida.
- Protocolo 2, Determinar el tamaño del menor mandril que puede soportar el recubrimiento antes de su agrietamiento y/o desprendimiento.

El procedimiento utilizado es: insertar un panel de prueba, desde la parte superior, entre la pieza de flexión y el mandril, así como entre el cojinete de empuje y la mordaza de sujeción, con el revestimiento que se va a probar mirando hacia afuera del mandril. Se tira del tornillo de ajuste para mover el cojinete de empuje de modo que el panel de prueba se coloque en posición vertical, tocando el mandril. Luego se fija el panel de prueba en esta posición con la mordaza de sujeción girando el tornillo de ajuste. Usando el mango de tornillo, se mueve la pieza doblada hasta que toque el revestimiento. El procedimiento de doblado real se lleva a cabo bajando el mango del tornillo a una velocidad constante, durante un período de 1 s a 2 s, doblando así el panel de prueba a 180°.

Si no se ha producido el agrietamiento, se repite el procedimiento utilizando mandriles de diámetro sucesivamente más pequeños en áreas de una muestra previamente no analizadas hasta que se produzca el fallo o hasta que se haya utilizado el mandril de diámetro más pequeño. [25]



Datos

1. mango de tornillo
2. piezas dobladas
3. mandril
4. Rodamiento mandril
5. tornillos de ajuste
6. mordaza de sujeción
7. cojinetes de empuje

Figura 23. Probador de flexión de mandril tipo 2. [25]

4.6.3 Ensayo de adherencia

Se utiliza la norma **ASTM D4541** para realizar el ensayo de adherencia. Este método de prueba cubre un procedimiento para evaluar la resistencia de extracción (comúnmente conocida como adherencia) de un sistema de recubrimiento a partir de sustratos metálicos. Esta prueba ofrece dos protocolos de prueba:

- El Protocolo 1 (prueba de fractura) determina la mayor fuerza perpendicular (en tensión) que puede soportar una superficie antes de que se desprenda un tapón de material.
- El Protocolo 2 (aprobación/falla) determina si la superficie recubierta permanece intacta en un criterio de carga definido.

La fractura ocurrirá a lo largo del plano más débil dentro del sistema que comprende el accesorio de prueba, el pegamento, el sistema de recubrimiento y el sustrato, y estará expuesta por la superficie de la fractura. Este método de prueba maximiza el esfuerzo de tracción en comparación con el esfuerzo de cizallamiento aplicado por otros métodos, como la adherencia al rasguño o la cuchilla, y los resultados pueden no ser comparables.

Procedimiento utilizado: lijar suavemente la superficie donde se colocan los Dollys para que tengan una buena adherencia con el recubrimiento. A los Dollys (nombre en inglés) se le coloca un pegamento de 2 componentes en la parte posterior, ellos son posicionados en la superficie de la probeta como se observa en la **Figura 24**. Luego sobre ellos, se posiciona un peso para que haya una buena adherencia al momento del secado, el secado consta de estar 24 horas a una temperatura de alrededor de $23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$. Posterior al secado del adhesivo se procede a utilizar el probador de extracción de autoalineación y tomar los datos expuestos por el equipo. [26]

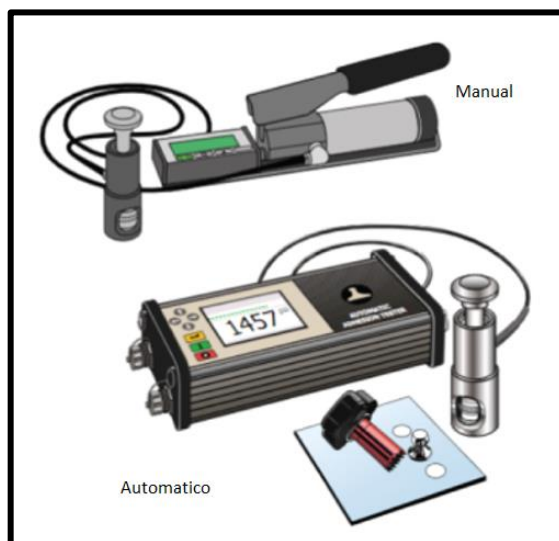


Figura 24. Probador de autoalineación Tipo V. [26]

4.6.4 Ensayo de abrasión

Se utiliza la norma **ASTM D4060** para la realización del ensayo de Abrasión. Este método de prueba cubre la determinación de la resistencia de los recubrimientos orgánicos a la abrasión producida por el equipo Taber Abraser, el cual se representa en **Figura 25**, en los recubrimientos aplicados a una superficie plana y rígida, como un panel metálico.

Procedimiento utilizado: se pesan las muestras de prueba con un rango de especificación de 0,1 mg más cercano, luego de eso se montó la muestra de prueba en la plataforma giratoria del abrasivo con el lado a desgastar hacia arriba. Asegurando la utilización de la placa de sujeción y la tuerca. Se colocan los cabezales de abrasión sobre la muestra de prueba y la boquilla de recogida de vacío en la posición y ajustándola a una distancia de $3 \pm 1,0$ mm, por encima del disco abrasivo. Además, se colocaron las masas auxiliares de 1000gr por rueda y finalizando con el ajuste de succión de vacío en 100. El equipo de abrasión se puede observar en la **Figura 25**. [27]

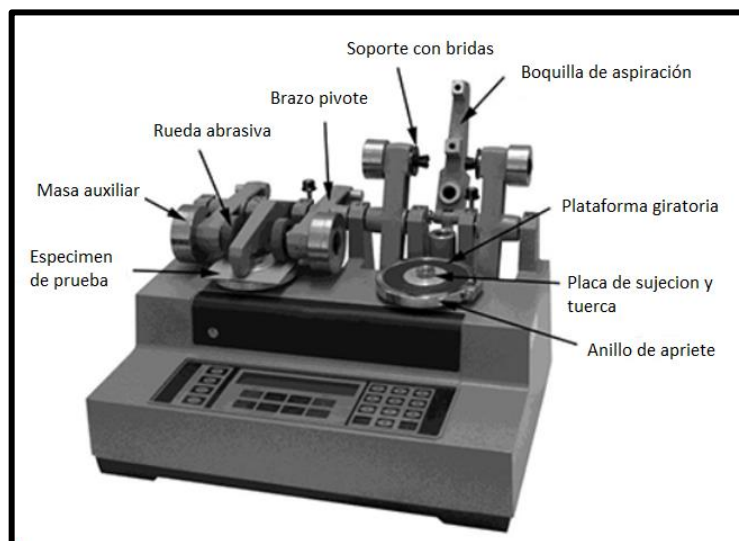


Figura 25 Equipo de abrasión Taber Abraser. [27]

4.7 Caracterización de recubrimiento con ensayos resistencia al fuego en madera

4.7.1 Conductividad térmica

Se utiliza la norma **ASTM C518** para la realización del ensayo de conductividad térmica. Este ensayo permite determinar la conductividad térmica en un material a través de la medición de la transmisión térmica en estado estable en muestras planas utilizando un aparato medidor de flujo de calor, **Figura 26.** [28]

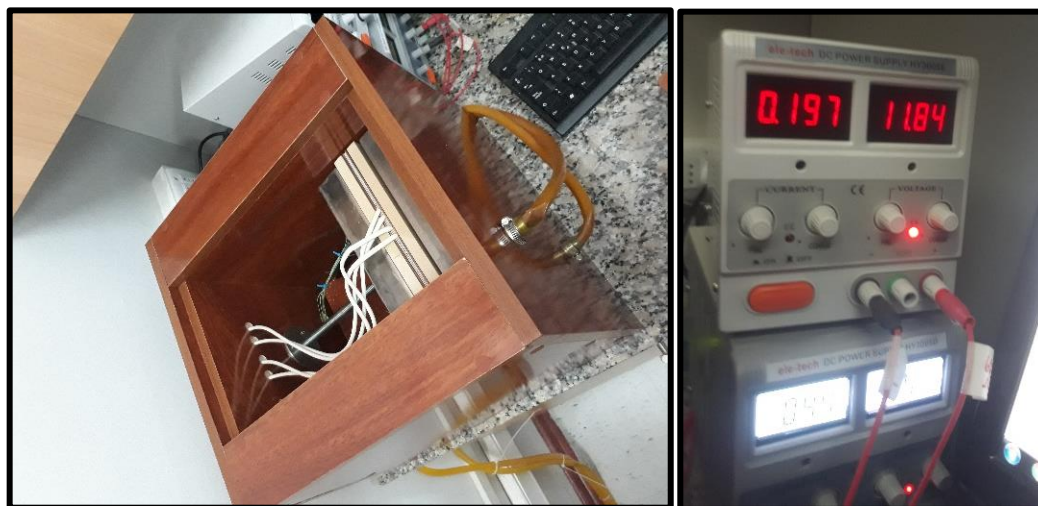


Figura 26. Equipo de conductividad térmica. Fuente propia

Procedimiento: se colocan las muestras en el equipo con el cuidado que no tengan imperfecciones sobre la superficie para que exista contacto uniforme entre la muestra y los sensores del equipo. Luego se programan los parámetros de voltaje y amperaje con los cuales se realiza el ensayo. Estos datos son obtenidos mediante una tabla Excel que tiene fórmulas preinscritas para realizar los cálculos necesarios para entregarnos los valores. Los datos que toma en cuenta para el cálculo de ello son: Área del calefactor central, el coeficiente de conductividad térmica del sustrato, variación de temperatura máxima con la que se trabaja, espesor de sustrato y resistencia del calefactor central **Figura 27 [A]**. siguiendo con el ensayo que tiene una duración de 4 horas cuyos datos son guardados por un programa computacional el cual nos da la temperatura en el transcurso del tiempo (**Figura 27 [B]**). Además, nos da el valor del coeficiente térmico de la muestra sin pintar, cuando analizamos la madera sola, y también el conjunto de madera y recubrimiento **Figura 28 [A]**. Y por último se calcula la conductividad térmica de la pintura con la siguiente formula:

$$\frac{\text{Espesor capa de pintura}}{\text{Resistencia termica muestra pintada} - \text{resistencia termica muestra sin pintar}}$$

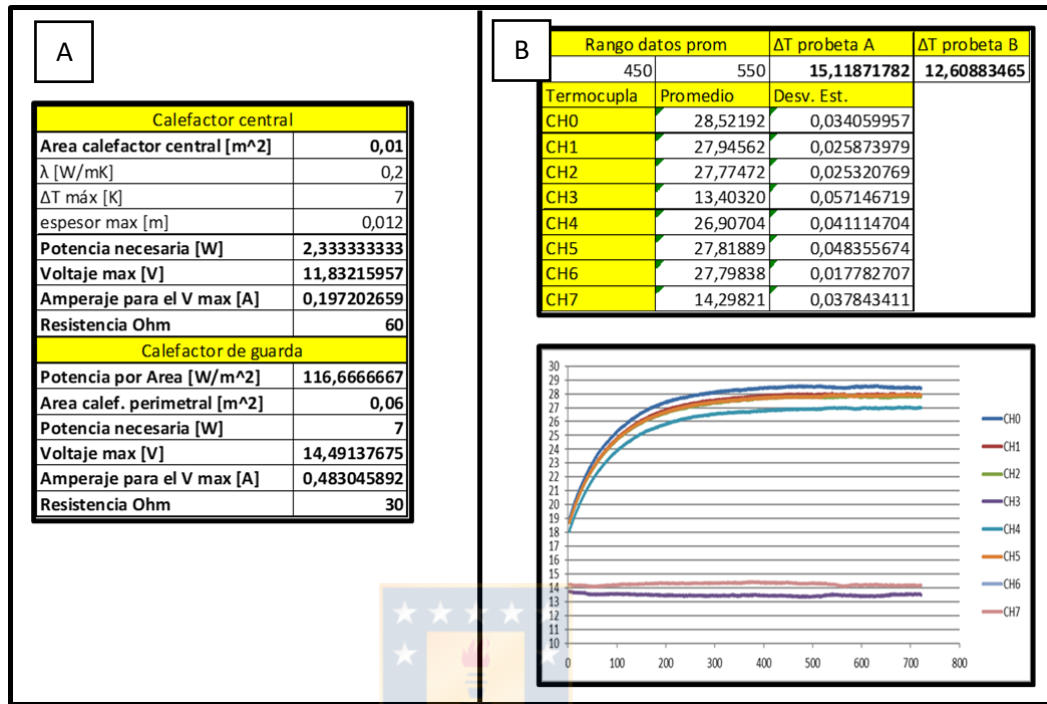


Figura 27. Fase uno de toma de datos ensayo conductividad térmica. Fuente propia

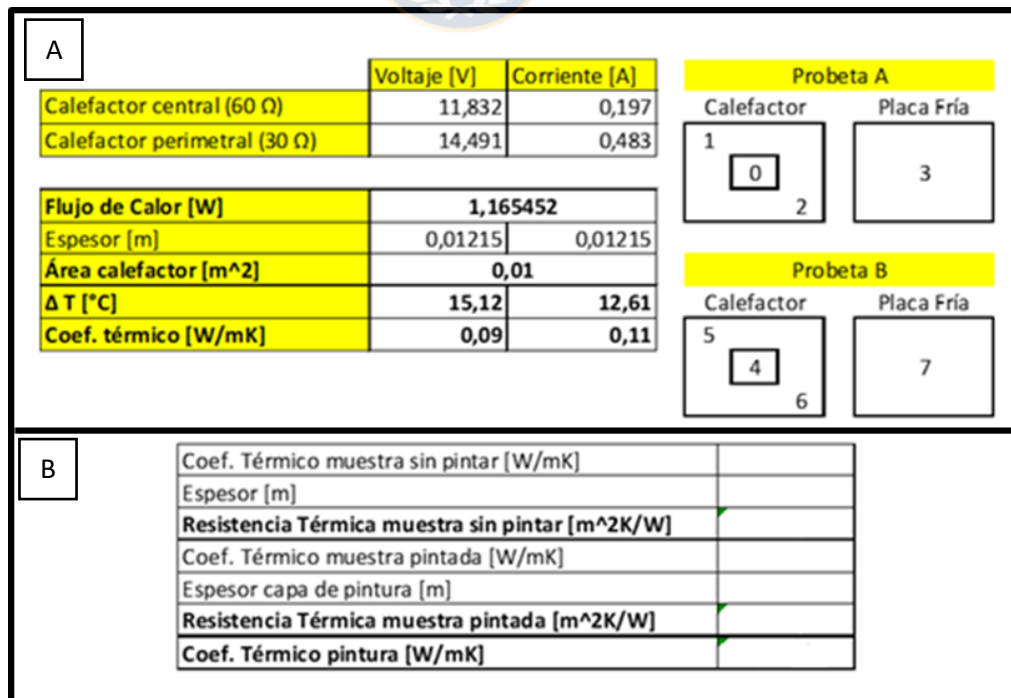
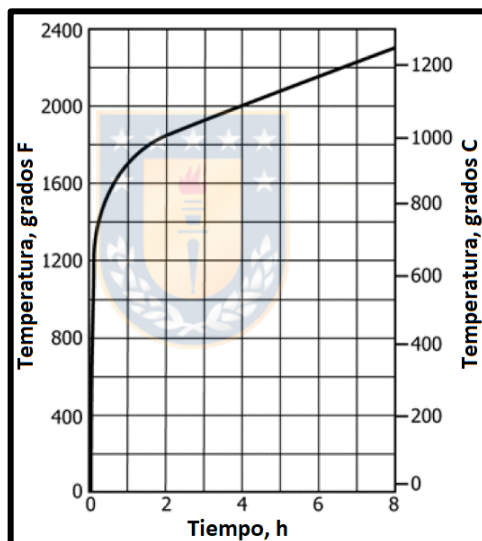


Figura 28. Fase 2 de calclo de conductividad térmica. Fuente propia

4.7.2 Comportamiento intumescente

Se utiliza la norma **ASTM E119** [29] para la realización del ensayo de comportamiento intumescente que es similar a la norma chilena 935. Esta norma se utiliza para medir y describir la respuesta de materiales, productos o conjuntos al calor y la llama en condiciones controladas. El método consiste en exponer una superficie frente a un ambiente con temperaturas específicas por un periodo de tiempo. La rampla de temperatura que se debe cumplir se observa en la **Figura 29**, el cual busca imitar las condiciones de temperatura de un incendio.



1000°F (538°C)	at 5 min
1300°F (704°C)	at 10 min
1550°F (843°C)	at 30 min
1700°F (927°C)	at 1 h
1850°F (1010°C)	at 2 h
2000°F (1093°C)	at 4 h
2300°F (1260°C)	at 8 h o mas

Figura 29. Curva tiempo-temperatura requerida por norma ASTM E119. [29]

El método estandarizado requiere el uso de muestras con un tamaño mínimo de 9 m^2 por cara, imposible de efectuar en las muflas disponibles. Es así como se

conformó con utilizar las dimensiones de las muestras tal que pueda acoplarse en la puerta de la mufla seleccionada **Figura 30**.



Figura 30. Mufla seleccionada para realizar el ensayo intumescente. Fuente propia

Ninguna de las muflas disponibles lograba esta rampla de temperatura requerida, por lo cual se trabajó dejando la mufla a una temperatura constante de 630°C y luego colocar la probeta en el equipo. Se utiliza un termómetro digital conectado a una termocupla tipo K (rangos de medición entre -200 y 1250 °C) para el registro de la temperatura sobre la cara no expuesta.

Las pérdidas de espesor producidas por el ensayo son medidas con la herramienta micrómetro digital.

4.7.3 Comportamiento ignífugo.

El ensayo está basado en la norma **ASTM D3806** [30], que trata sobre un método que determina la protección que brinda un recubrimiento a su sustrato, y las características de combustión comparativas de los recubrimientos al evaluar la propagación de la llama sobre la superficie cuando se enciende en condiciones controladas en un túnel pequeño. Esto establece una base para comparar las

características de quemado de la superficie de diferentes recubrimientos sin tener en cuenta específicamente todos los parámetros de uso final que pueden afectar las características de quemado de la superficie en condiciones reales de incendio.

Esto se llevó a cabo mediante la fabricación de modelo de equipo (**Figura 31**) que se presenta en la norma **ASTM D3806**, y este se lleva a cabo de la siguiente manera: la muestra se posiciona en un ángulo de 45° con respecto a la horizontal con la superficie que tiene el recubrimiento hacia abajo. Luego se enciende una llama controlada que está ubicada a 6 cm del extremo inferior y centrado en tabla, por un periodo de 4 minutos realizando observaciones cada 15 segundos de la punta extrema del avance de la llama en la superficie del panel. Se mide el tiempo de resplandor que se observa luego de apagada la llama, el peso preliminar y posterior de la probeta ensayada, las dimensiones de sección quemada y el índice de carbonización.

Las pérdidas de espesor producidas por el ensayo son medidas con la herramienta micrómetro digital.



Figura 31. Túnel de flama. Fuente propia

5 Resultados y discusiones

5.1 Caracterización de extracto de *Pinus radiata*

Los resultados obtenidos se muestran en la **Tabla 4**, muestran los contenidos totales de fenoles ($\text{g}_{\text{ácido gálico}}/\text{g}_{\text{extracto}}$) fueron 0.528 ± 0.003 y 0.603 ± 0.002 para taninos de alto y bajo peso molecular respectivamente. De igual forma se detallan las cantidades de catequina y taxifolina que son las estructuras químicas preponderantes en los taninos condensados de *Pinus radiata*.

Se obtuvo un rendimiento para los taninos de bajo peso molecular de 2.45% y para los de alto peso molecular de 5.7 % en base a la masa de corteza seca (b.c.s).

Tabla 4. Caracterización de extractos de *Pinus radiata*

Propiedad	Alto peso molecular	Bajo peso molecular
Fenoles totales ($\text{g}_{\text{ácido gálico}}/\text{g}_{\text{extracto}}$)	0.528 ± 0.003	0.603 ± 0.002
Catequina ($\text{mg}/\text{g}_{\text{extracto}}$)	44.9 ± 2.60	15 ± 0.15
Taxifolina ($\text{mg}/\text{g}_{\text{extracto}}$)	19.5 ± 1.90	21 ± 0.17

El contenido de fenoles totales, catequina y taxifolina, es un indicativo de la cantidad de grupos O-H presentes en los polifenoles, la cual brinda una idea de la reactividad. La **Figura 32** muestra la estructura de la taxifolina y catequina para la síntesis de poliuretanos en la reacción.

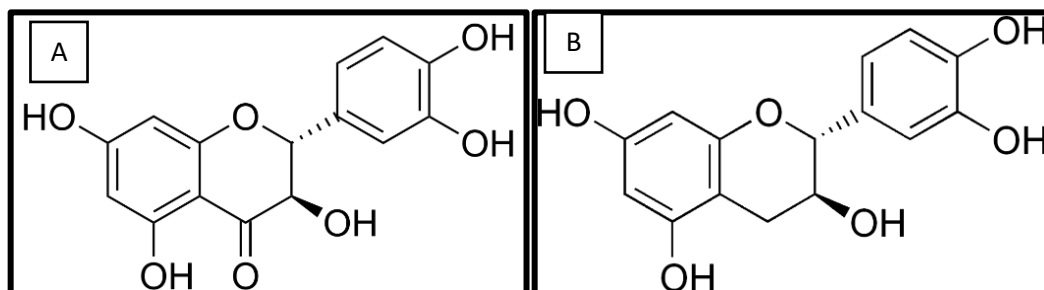


Figura 32. Fórmula estructural de [A] Taxifolina y [B] Catequina. [31]

De acuerdo con los resultados presentados de la caracterización de extracto de *Pinus radiata*, el uso de los polifenoles naturales podría permitir la reacción de polimerización con isocianatos comerciales, ya que el contenido de fenoles totales en la fracción de alto y bajo peso molecular son altos para la formación de recubrimientos de PU. De esta manera el estudio de investigación solo considera el uso de taninos de bajo peso molecular para generar recubrimientos de poliuretanos con propiedades de retardo a llama y aislante térmico, debido a que estos tienen una mayor cantidad de fenoles totales que viene unido a una mayor cantidad de grupos hidroxilos (O-H) que son los necesarios para poder realizar la síntesis del PU.

5.2 Síntesis de poliuretanos a base de taninos condensados con distintos diisocianatos.

A continuación, se presenta los resultados de los barridos experimentales de los distintos diisocianatos utilizados para la sinterización del poliuretano, los cuales son: 4,4 - diisocianato de difenilmetano (4,4' MDI), 2,4 - diisocianato de tolueno (2,4' TDI) y 1,6 - diisocianato de hexametileno (1,6' HDI). En conjunto con la variación de la relación de $r_{\text{NCO/OH}}=0.8\%$; 1.0% ; 1.25% .

5.2.1 Síntesis de poliuretano con taninos condensados y 4,4-diisocianato de difenilmetano.

En la **Figura 33 [A]-[C]**, se observa la síntesis de poliuretano a base de taninos condensados de bajo peso molecular y 4,4-diisocianato de difenilmetano. Al momento de la agitación de la solución con todos los componentes, se aprecia un aumento de temperatura al tacto en el tubo de ensayo y un aumento paulatino de la viscosidad a la vista, además al término de la síntesis observan cavidades en su periferia. El tiempo de sinterización al momento de agregar el componente final de diisocianato es de 30 segundos para las 3 muestras ensayadas y al momento de destapar los tubos de ensayos se percibió un sonido de liberación de gases desde el interior. En la **Figura 33 [A]**, la síntesis del poliuretano tiene un aumento de un 50% aproximado de su volumen, en la **Figura 33 [B]-[C]** la síntesis del poliuretano tienen un aumento de un 100% aproximado, los cuales fueron observados en el tubo de ensayo a partir de sus medidas estandarizadas. Esto probablemente es por la formación de CO_2 en la reacción de polimerización. Debido factiblemente a la existencia de humedad en los extractos o que al momento de abrir el tubo de ensayo al ambiente este absorbe humedad, o sea H_2O el cual al reaccionar con el diisocianato forma el producto de $R - NH_2$ (amina) más CO_2 (dióxido de carbono) como se observa en la ecuación N°1 [32].

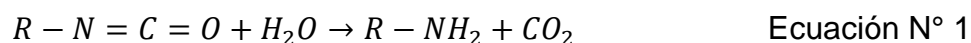




Figura 33. Síntesis de poliuretano a partir de taninos solubles y MDI. [A] Relación NCO/OH= 0.8, [B] Relación NCO/OH= 1.0 y [C] Relación NCO/OH= 1.25. Fuente propia

5.2.2 Síntesis de poliuretano con taninos condensado y 2,4-diisocianato de tolueno.

En la **Figura 34 [A]-[C]**, se observa la síntesis de poliuretano a base de taninos condensados de bajo peso molecular y 2,4-diisocianato de tolueno. De igual forma que el trabajado con 4,4-MDI, al momento de agitación se aprecia un aumento de temperatura en el interior del tubo de ensayo y una liberación de gases. El tiempo de sinterización al momento de agregar el componente final de diisocianato es de 6 minutos para las 3 muestras ensayadas y al momento de destapar los tubos de ensayos se percibe un sonido de liberación de gases desde el interior. La morfología de la muestras es de una apariencia más uniforme que la trabajada con el MDI y HDI mostrada en la **Figura 33** y **Figura 35**, de igual forma que en el MDI esta formación de gases es una causa del H_2O , que reacciona con el isocianato, generando los gases de CO_2 como se observa en la **Ecuación N° 1**, con la diferencia que este tuvo más tiempo para remover el CO_2 de su superficie y no dejó cavidades en su exterior ni interior.



Figura 34. Síntesis de poliuretano a partir de taninos solubles y TDI. [A] Relación $r_{\text{NCO/OH}}= 0.8$, [B] Relación $r_{\text{NCO/OH}}= 1.0$ y [C] Relación $r_{\text{NCO/OH}}= 1.25$. fuente propia

5.2.3 Síntesis de poliuretano con taninos condensado y 1,6-diisocianato de hexametileno.

En la **Figura 35 [A]-[C]**, se observa la síntesis de poliuretano a base de taninos condensados de bajo peso molecular y 1,6-diisocianato de hexametileno. El tiempo de sinterización al momento de agregar el componente final de diisocianato es superior a 1 hora para las 3 muestras ensayadas. Las 3 muestras tuvieron secciones claramente diferentes, la sección superior es más clara y no uniforme, en contra posición con la sección inferior que es más oscura y más uniforme. Para este diisocianato la reacción fue menos intensa que las otras, ya que en ella no hubo un calentamiento al momento agregar el diisocianato y tampoco se ve a simple vista que este haya generado algún tipo de gases. Lo más probable es que si haya generado gases solo que a una menor escala, ya que tuvo una reactividad mucho más lenta en comparación de las otras 2.

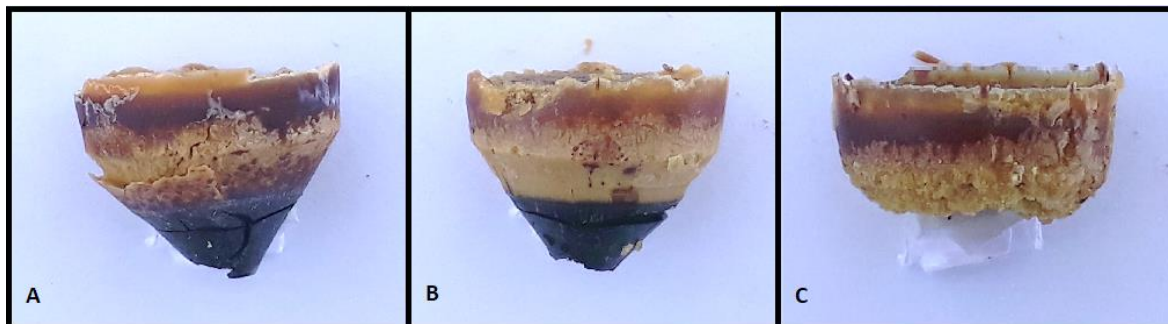


Figura 35. Síntesis de poliuretano a partir de taninos solubles y HDI. [A] Relación NCO/OH= 0.8, [B] Relación NCO/OH= 1.0 y [C] Relación NCO/OH= 1.2.

5.3 Caracterización por Espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FTIR).

Se realizaron los ensayos de espectroscopía infrarroja para las 9 síntesis de PU con diferentes diisocianatos antes mencionados, y además se realizó la caracterización de cada materia prima, para el poly LHT 112 (poliol industrial), taninos de bajo peso molecular, acetato de etilo, DMSO, MDI, TDI y HDI.

Hay que tener presente que si ocurre producción de PU debería de ser eliminada tanto la banda del enlace $O - H$ (alcoholes, intervalo de 3450 a 3300 cm^{-1}) del componente utilizado como poliol, así como la banda del grupo $N = C = O$ (isocianato, valores cercanos a 2250 cm^{-1}). Al mismo tiempo formando enlaces $N - H$ presente en aminas y amidas (intervalo de 3340 a 3279 cm^{-1} y 1600 cm^{-1}) y $C = O$ presentes en ésteres y amidas (en valores cercanos a 1735 a 1750 cm^{-1} para ésteres y 1640 a 1690 cm^{-1} para amidas) la **Figura 36** muestra la polimerización de un poliuretano por reacción de adición de un diisocianato y un poliol.

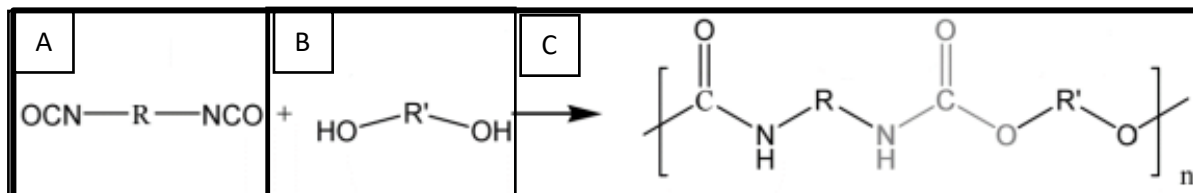


Figura 36. Polimerización de un poliuretano por reacción de adición entre un diisocianato y un polioliol [A] diisocianato, [B] polioliol y [C] poliuretano. [33]

En la **Figura 37**, se muestran los espectros de FTIR correspondientes a poly LHT 112, polifenoles de bajo peso molecular y 4,4'-diisocianato de difenilmetano, donde para el Polioliol industrial (Poly LHT 112 con estructura química alifática).

Para los polifenoles de bajo peso molecular, se puede apreciar una banda ancha característica de grupos $O - H$ en alcoholes en frecuencia de vibración cercanas a los 3400 cm^{-1} , además se encuentra las bandas correspondientes al enlace $C - O$ primario en la frecuencia de vibración cercana a los 1090 cm^{-1} y bandas correspondientes a las vibraciones simétricas de los grupos CH_2 que están presente en alcano, ubicados a una frecuencia de vibración de los 2976 cm^{-1} y las bandas de CH_2 asimétrico ubicada a una frecuencia de vibración de los 2862 cm^{-1} que es consecuente a la estructura química alifática de la molécula [25]–[27].

Adicionalmente en el polifenol se puede identificar la banda asociada al enlace $N - H$ en aminas y amidas, en frecuencia de vibración centrado en 1608 cm^{-1} . De la misma manera se caracterizó 4,4'-diisocianato de difenilmetano encontrándose grupos $N = C = O$ en la frecuencia de vibración cercana a los $2270\text{--}2100\text{ cm}^{-1}$, además de picos agudos en una frecuencia de vibración cercanos a los 1520 cm^{-1} correspondientes de bandas de estiramiento de enlaces $C = C$ de los anillos de benceno. [34]–[36]

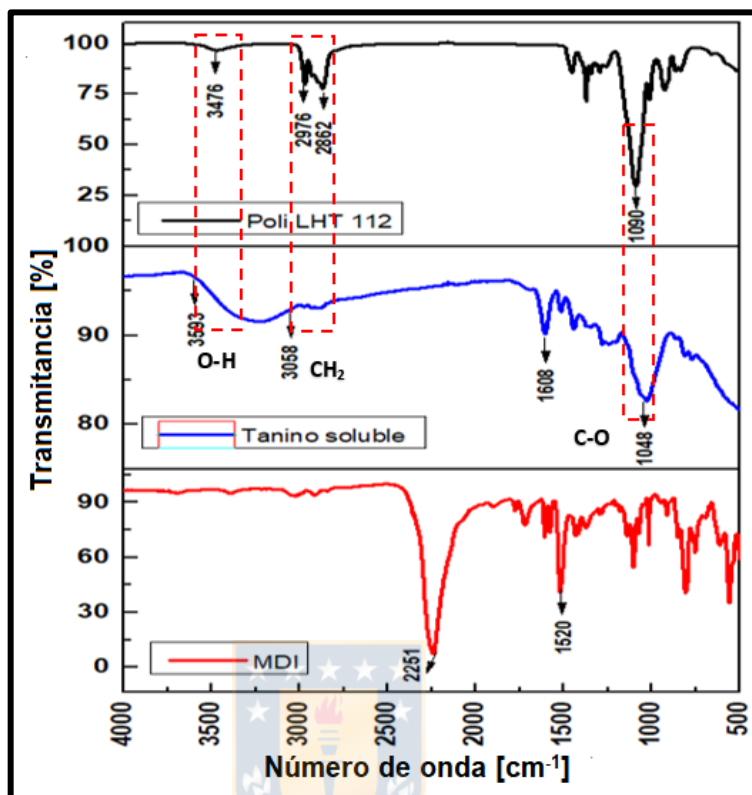


Figura 37. Análisis FT-IR para el Polirol industrial (Poly LHT 112), Tanino soluble y el Diisocianato de difenilmetano.

En la **Figura 38 [A]-[C]**, se observan los espectros FT-IR para la síntesis de PU a partir de polifenoles de bajo peso molecular y distintos diisocianatos. Existe la aparición de las bandas correspondientes a los grupos $N-H$ de las aminas ubicados en la frecuencia de vibración cercanos a los 3450 cm^{-1} , en donde antes de la síntesis del PU estaban los grupos $O-H$, esto se identifica porque las bandas ubicadas en esa sección son más estrechas y de menor intensidad que las bandas correspondientes a los grupos $O-H$. También, en todos los casos hay una desaparición de la banda correspondiente a los grupos isocianatos $N=C=O$ ubicados en la frecuencia de vibración de onda cercanos a los $2270\text{-}2100\text{ cm}^{-1}$, por lo tanto, a partir de la desaparición de los grupos diisocianatos en la síntesis, se puede inferir que ellos reaccionaron con otros grupos, los cuales en

este caso son los correspondientes a los polifenoles de bajo peso molecular que tienen los grupos $O - H$ y así corroborar la síntesis del PU en la reacción [36].

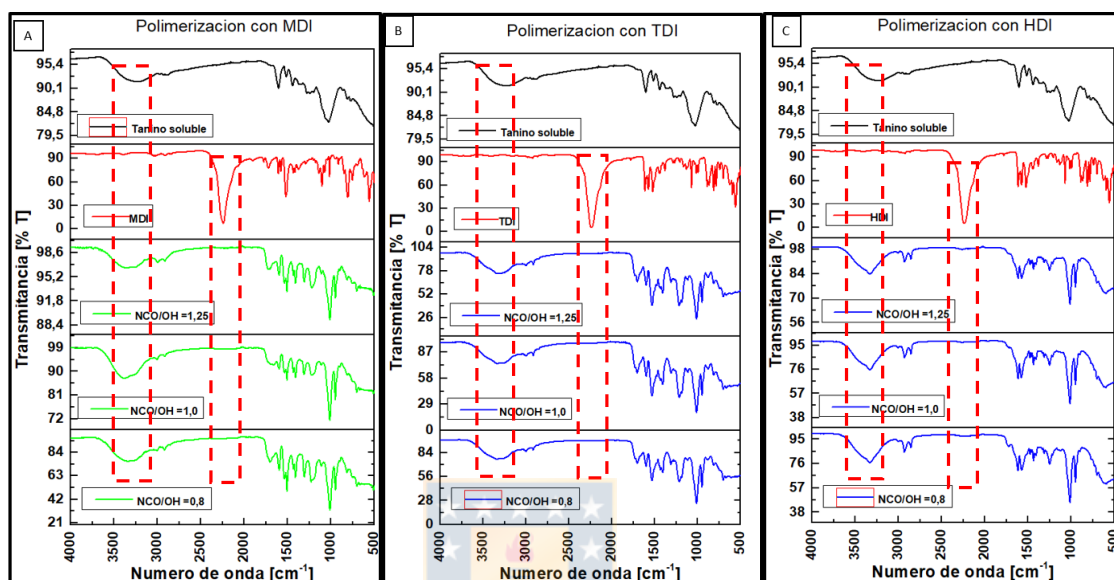


Figura 38. Análisis FT-IR para poliuretanos a partir de diferentes diisocianatos, [A] Tanino soluble y MDI; [B] Tanino soluble y TDI; [C] Tanino soluble y HDI

A partir de los barridos experimentales, utilizando taninos condensados de bajo peso molecular con distintos diisocianatos, la variación de $rNCO/OH$ y caracterizados con FT-IR, se concluyó que la mejor opción para seguir con el estudio es utilizar diisocianato de difenilmetano (MDI) en una relación de $rNCO/OH$ igual a 0.8, porque este no tiene un aumento considerable de volumen al momento de la síntesis, y así no tener problemas de variación de espesor de capa al momento de realizar el pintado con el recubrimiento sobre el sustrato. Se tiene un tiempo de síntesis de PU de 30 segundo, el cual no es el mejor tiempo óptimo para poder realizar un pintado de sustrato de forma cómoda, aun así sigue siendo la mejor en comparación con las otras 2 opciones, ya que las demás propiedades como la estructura del material PU formado con TDI es quebradiza al momento de retirarlo del tubo de ensayo (**Figura 34**) y el formado con HDI tenía una estructura no uniforme (**Figura 35**), con lo cual no se podrá tener un

acabado superficial satisfactorio, lo que conllevará a generar recubrimientos con pobres propiedades de película y mal poder cubriente. En consideración con los ensayos de FT-IR estos se observa que en todos ellos hubo una reacción de polimerización, ya que la señal de los grupos $O - H$ desapareció y apareció la banda correspondiente del grupo amida $N - H$ en la frecuencia de vibración cercanas a los 3450 cm^{-1} . Además, en todos los gráficos de la **Figura 38** desapareció la banda correspondiente al diisocianato ubicado en la frecuencia de vibración cercanas a 2250 cm^{-1} .

5.4 Formulación utilizada para la formación del poliuretano a partir de taninos solubles y diisocianato

A partir de los ensayos antes realizados; que fueron la caracterización de los extractos de *Pinus radiata* y síntesis de poliuretanos a base de taninos condensados de bajo peso molecular con distintos diisocianatos, se determinó que se trabajará con el diisocianato de difenilmetano en una relación de $rNCO/OH$ igual a 0,8. Se procedió a la formulación de un recubrimiento resistente al fuego. Los reactivos y sus porcentajes utilizados se presentan en las **Tabla 5** y **Tabla 6**.

Tabla 5. Primera fase de formulación de recubrimientos resistente al fuego, reactivos en %peso.

Reactivos	%Peso
Polifenoles condensados de bajo peso molecular	13.6
Acetato de etilo	30.5
Dimetilsulfoxido	55.9
Total	100.0

Tabla 6. Segunda fase de formulación de recubrimiento resistente al fuego, reactivos en %peso.

Reactivos	%Peso
Poliol Tanino + Solventes	59.95
Antiterra U-100	0.94
Aerosil 200	0.70
ZnO	1.00
Caolín Calcinado	5.00
Carbonato de Calcio	22.41
Purmol	10.00
Total	100

El acetato de etilo y el dimetilsulfóxido fueron utilizados como solventes, el ANTI-TERRA-U 100 tiene la finalidad de actuar como un aditivo humectante y dispersante para recubrimientos industriales y arquitectónicos a base de solventes para la estabilización de pigmentos inorgánicos, aerosil 200 es utilizado para el control de la reología y propiedades anti-sedimentación, control espesamiento y anti-descuelgue. El óxido de zinc le confiere propiedades anticorrosivas al recubrimiento para la utilización en sustratos metálicos. El caolín calcinado tiene la finalidad de ser un agente que brinda un alto poder cubriente una vez que el recubrimiento esté seco, además de generar una capa más resistente y sólida que la que formaría cualquier otro recubrimiento. El carbonato proporciona mayor poder cubriente, aumentando el rendimiento del recubrimiento, contribuyendo a su opacidad y que cubra de mejor manera sin escurrir en las superficies, y por último el purmol que tiene como función la

eliminación de la humedad de los sistemas de polímeros de poliuretano con el fin de evitar la formación de dióxido de carbono. [37]–[40]

5.5 Prueba de recubrimiento en cartulina de contraste

En la **Figura 39 [A]-[C]**, se observan la realización de la prueba de contraste con la utilización de las cartulinas de contraste, ellas tienen un fondo mitad negro y otro blanco con los cuales se puede verificar el poder cubriente de los recubrimientos, opacidad de película, calidad de película formada entre otras cualidades.

En la **Figura 39 [A]**, se puede observar la aplicación del recubrimiento en el tiempo cero, en el cual se aprecia que no hay una buena opacidad en húmedo. En la **Figura 39 [B]**, se presenta el recubrimiento con 4 min luego de aplicado. En ese periodo de tiempo se presencia una exudación de algún tipo de componente. Se propone que este componente pudiera ser alguno de los 2 solventes utilizados, acetato de etilo o DMSO, que se están evaporando y alojando en la superficie del recubrimiento luego de su polimerización.

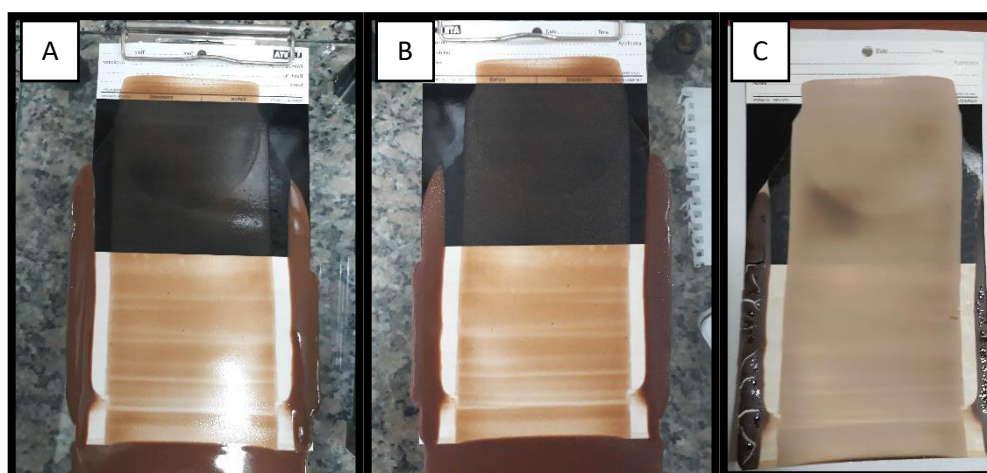


Figura 39. Prueba en cartulina de contraste con un espesor de 120 μm , con diferentes tiempos de análisis, de izquierda a derecha. Figura [A] tiempo cero, Figura [B] minuto 4 y Figura [C] 24 horas luego de pintado. Fuente propia

La evaporación de los solventes o mejor dicho la velocidad de evaporación de ellos depende de un gran número de factores algunas veces contradictorios entre sí [41]. La presión de vapor del DMSO es de 56 Pa (a 20°C) y la del acetato de etilo es 9700 Pa (a 20°C), además sus temperaturas de ebullición son 189°C para el DMSO y 77°C para el acetato de etilo [42], [43], por lo tanto como el acetato de etilo tiene una presión de vapor mucho mayor y además una temperatura de ebullición mucho menor que la del DMSO, el acetato de etilo tendrá una evaporación mucho más rápida en comparación con el DMSO, que tiene una presión de vapor baja y una temperatura de ebullición muy alta, lo que provoca que el DMSO no se evapore con facilidad y quede sobre la superficie del recubrimiento. Además, se realizó un ensayo de FT-IR a una porción de la exudación para poder hallar que sustancia se está alojando en la superficie del recubrimiento, se determinó que este era DMSO a través de las señales en común de vibración encontradas y además también se encontró la banda de vibración correspondiente a H_2O , que se atribuye a la humedad ambiente existente. Por otro lado, en **Figura 39 [C]**, a las 24 horas de la aplicación del recubrimiento, se aprecia que este está casi completamente seco en la superficie de la cartulina de contraste, obteniendo así una opacidad media, ya que se puede distinguir en parte el fondo blanco y negro de la cartulina.

5.6 Aplicación de recubrimiento sobre sustrato metálico

En la **Figura 40 [A]-[C]** se presentan los resultados obtenidos después de la aplicación del recubrimiento a diferente tiempo de permanencia bajo campana extractora. En la **Figura 40 [A]**, se presentan las probetas después de 18 horas de aplicado el recubrimiento, muestra una película húmeda de DMSO y pequeñas circunferencias oscuras sobre la superficie metálica. En la **Figura 40 [B]**, se presentan las probetas a 96 horas de aplicado el recubrimiento, existe una

disminución de la capa de humedad de DMSO en las secciones donde se produce a manchas oscuras y al cabo 216 horas se completa la eliminación de la película de humedad de DMSO, pero adicionalmente existe un aumento de manchas oscuras en las periferias y centro de la probeta (**Figura 40 [C]**). Estas áreas oscuras podrían ser la formación de productos originados por la reacción del sustrato metálico en conjunto con unos de los componentes de la formulación base, ya que esto no ocurrió en el caso trabajado con la cartulina de contraste. Por lo cual se sospecha que pueden ser tanatos férricos formados por la reacción entre el óxido de hierro que se forma en la superficie de la muestra y los complejos de taninos, ya que está demostrado que los taninos forman complejos con el hierro a distintos pH [44]–[46].

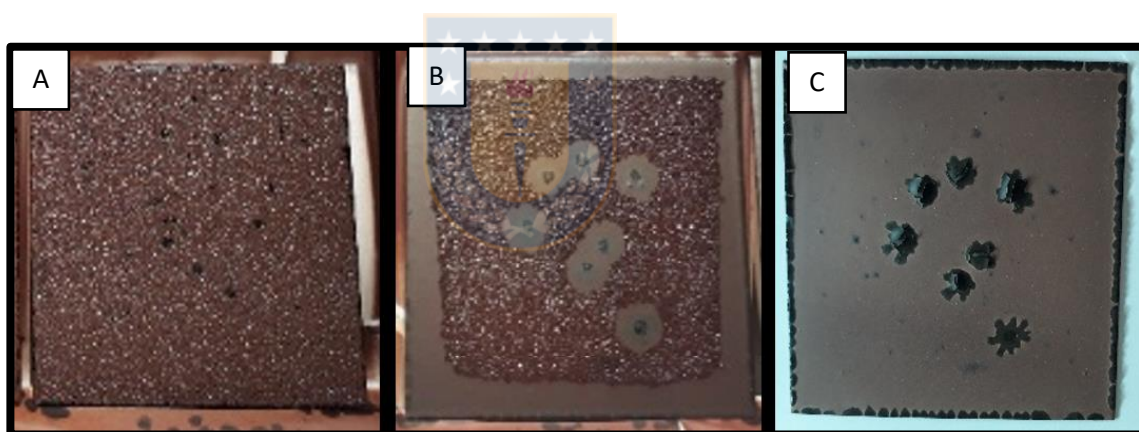


Figura 40. [A] Probeta 18 horas bajo campana de extracción. [B] probeta 96 horas bajo campana de extracción. [C] Probetas con 216 horas bajo campana de extracción. Fuente propia

Para comprobar que las manchas oscuras son tanatos férricos, se realiza espectroscopía RAMAN, realizado por L.F Montoya para su tesis doctoral [47], los espectros son conseguidos utilizando un microscopio confocal LabRamHR Evolution Horiba Jobin Yvon de alta resolución, con una fuente de excitación de línea de láser de 633 nm con una potencia de 13,3 mW. El punto láser se enfocó

en la muestra utilizando una cámara óptica Objectus Olympus 100x VIS y NUV (B / S UV 50/50 + Lens F125 D25).

El análisis de la manchas oscura se dividió en 2 secciones, una sección sin tomar en cuenta la mancha oscura (**Figura 41 [C]**), y la otra en el segmento de la mancha oscura (**Figura 41 [D]**). Como parte del estudio se analizó las señales características de la catequina para poder comparar con los resultados que se obtienen en el sustrato.

Las señales obtenidas para las diferentes secciones se muestran en la **Tabla 7**. Los resultados para la sección sin tomar en cuenta la mancha oscura se muestran en la **Figura 41 [A]**, corresponden a hematita y su fórmula química es Fe_2O_3 , Los espectros Raman para la hematita que debieran aparecer son 2 modos para A1g (225 y 498 cm^{-1}) y cinco Eg (247, 293, 299, 412 y 613 cm^{-1}). De los cuales se observan todos y además se presentada un pico característico muy intenso a los 1320 cm^{-1} atribuido a la dispersión de 2 magnones. La pequeña señal a los 655 cm^{-1} es proveniente de los hidróxidos de los residuos de los procesos de corrosión [48]. De lo anterior, no se observan señales correspondientes al tanino ni al complejo de tanino-Fe. Para la sección del compuesto oscuro **Figura 41 [B]** se presenta el espectro Raman, que probablemente corresponden al complejo formado entre el tanino y el hierro. Los espectros muestran bandas Raman a 1560 cm^{-1} , 1490 cm^{-1} , 1310 cm^{-1} , 1145 cm^{-1} , 825 cm^{-1} , 630 cm^{-1} , 540 cm^{-1} y 340 cm^{-1} . Las bandas a 630 cm^{-1} , 540 cm^{-1} y 340 cm^{-1} no aparecen en el espectro Raman de la catequina presentada en la **Figura 41 [A]**; sin embargo, las otras señales aparecen relativamente desplazadas. Esto se debe a que los grados de libertad de un monómero son diferentes cuando está solo o formando un polímero, como es el caso de la catequina en la molécula de tanino. Por lo tanto, se confirma que las manchas oscuras en la placa de acero corresponden a un complejo de tanino-Fe.

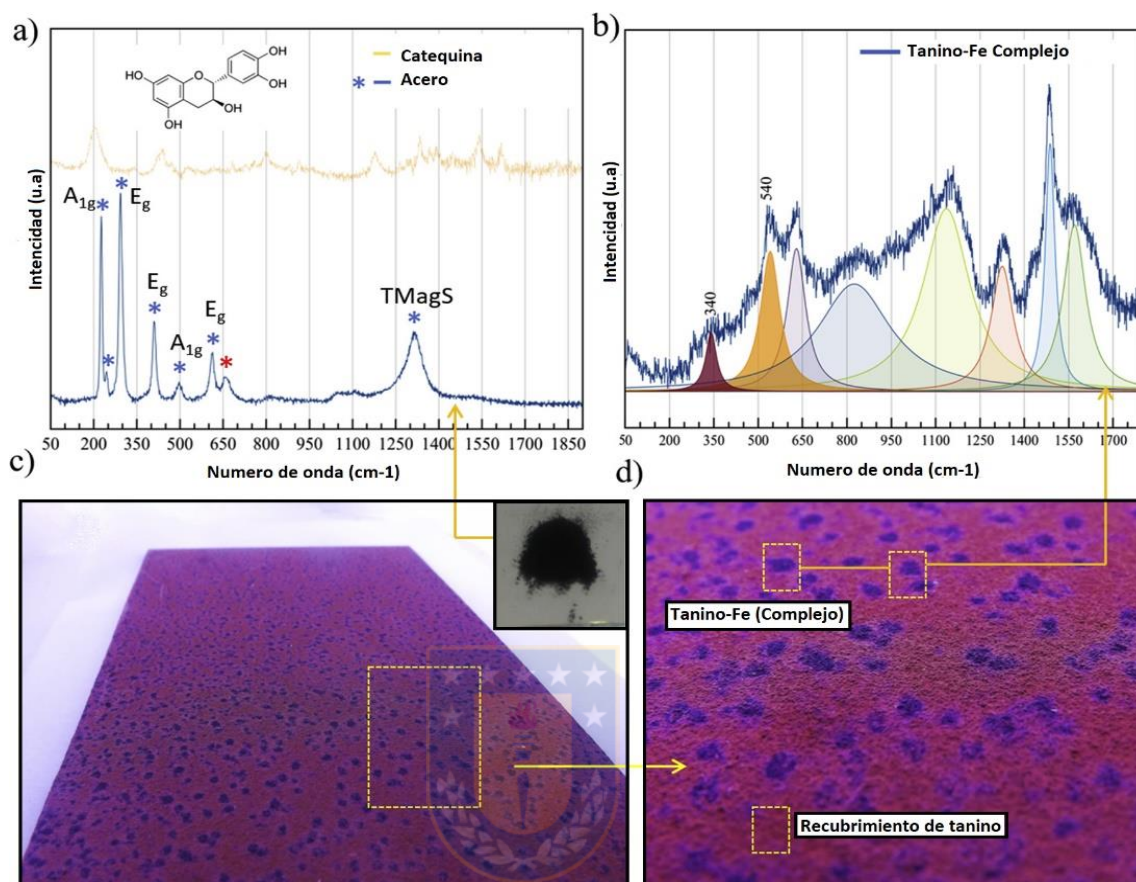


Figura 41. a) Espectro Raman de acero raspado de la capa de tanino y catequina pura (flavonoide); B) Espectro Raman del complejo de tanino-Fe; C) Placa de acero al carbono recubierta con imprimación de tanino y d) Espectro Raman de los puntos negros (Complejo de tanino) formado en B). [47]

Tabla 7. Tabla de datos. Ensayo Raman a Acero y Complejo Tanino-Fe

Muestra	Numero de onda (cm^{-1})	Asignación
acero	225	A_{1g}
	299	E_g
	412	E_g
	498	A_{1g}

	613	E_g
	1320	Dispersión de 2 magnones (TMagS)
	655	α , δ , o γ -FeOOH
Tanino-Fe (complejo)	340	δ O-Fe-O
	630	δ Fe-O-H
	1100-1500	Región de vibración del anillo de catecol
	1560	C-O-Fe

Ahora, para evitar la formación de tanato de hierro se decidió realizar nuevamente los ensayos de pintado, pero ahora se aplicará una pintura anticorrosiva, para lo cual se utiliza una pintura anticorrosiva de la marca '**Pinturas Marbella**'.

En la **Figura 42 [A]**, se puede apreciar la placa de acero AISI 1020 con una capa de pintura anticorrosiva alquídica con un espesor de capa aproximado de 150 μm , que tiene la finalidad de no producir tanatos en la superficie, a través de la no formación de óxido y este no reaccione con los taninos del recubrimiento. En la **Figura 42 [B]**, se tiene el recubrimiento a base de taninos condensado de bajo peso molecular sobre la superficie de pintura anticorrosiva, en el cual se observa al cabo de 2 horas la formación pequeños punto de tanato férrico y con la continua exudación de DMSO. En la **Figura 42 [C]**, a un tiempo de 48 horas bajo campana extractora, se observa que este se craqueló en gran medida y también se observa en la parte superior derecha una parte desnuda del acero, existe el desprendimiento de las capa de anticorrosivo y del recubrimiento. Este problema se adjudicó a los solventes que se están utilizado para la formulación del recubrimiento, por la fuerte reacción de remover la pintura anticorrosiva utilizada.

Esto se puede observar en la **Figura 43**. Por lo tanto, se decidió seguir trabajando solo con el recubrimiento sin la aplicación de una capa de pintura anticorrosiva para los estudios de ensayo mecánico del recubrimiento.

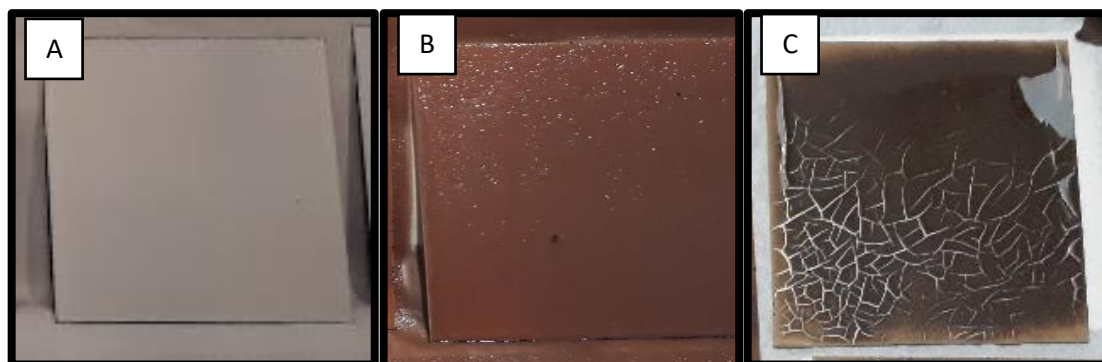


Figura 42. [A] Placas pintadas con pintura anticorrosiva alquídica, [B] probeta a las a las 2 horas de secado, [C] probeta en horno por 48 horas a 28°C. Fuente propia



Figura 43. Sección de pintura anticorrosiva y recubrimiento desprendido del sustrato. Fuente propia

5.7 Caracterización de propiedades mecánicas del recubrimiento sobre sustrato metálico.

5.7.1 Ensayo de Adherencia

En la **Figura 44**, se observa los resultados de la prueba de adherencia para una placa con un espesor de recubrimiento de 305 μm , en los cuales se demuestra que el recubrimiento tiene pobres propiedades de cohesión (interior del recubrimiento), como se aprecia en la clasificación de los tipos de falla en la **Tabla 8** y **Figura 45**, por otro lado se puede decir que este tiene una buena propiedad de adherencia entre el sustrato y el recubrimiento.

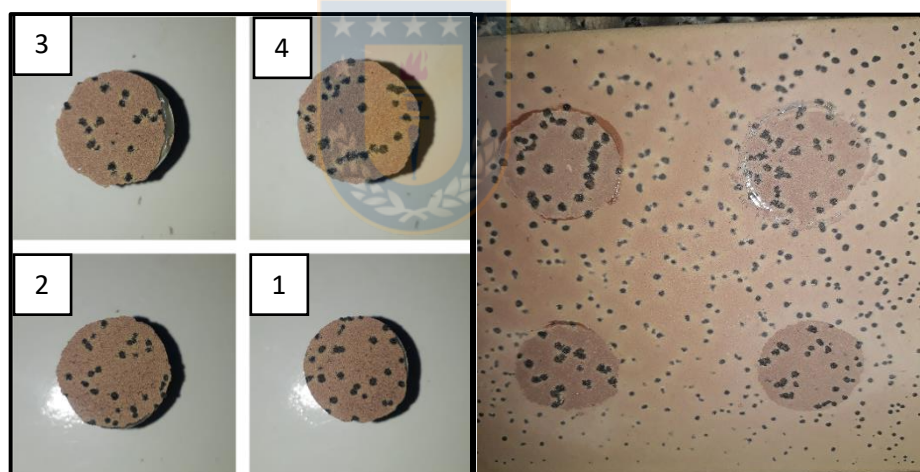


Figura 44. Imágenes de la izquierda numeradas, Parte inferior de los Dollys ensayados. Imagen de la derecha, placa base luego de ensayada. Fuente propia.

Tabla 8. Tipos de falla (según la norma ASTM 4541)

Modo de falla	Posición de falla
A / B	Falla adhesiva: entre sustrato y recubrimiento
B, C, D, E, F	Falla cohesiva: interior de recubrimiento

A/B, B/C, C/D, D/E y E/F	Falla adhesiva: entre capas de recubrimiento
F/Y	Falla adhesiva: entre recubrimiento y pegamento
Y/Z	Falla adhesiva: entre pegamento y dolly

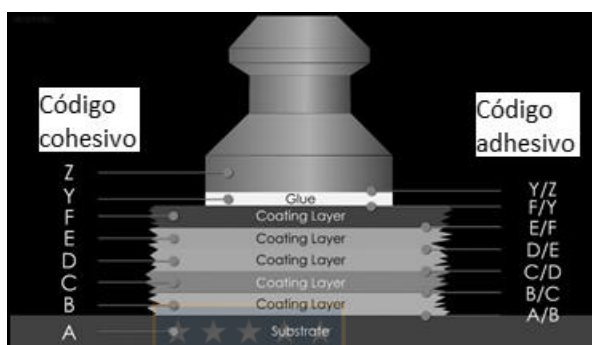


Figura 45. Descripción de la muestra (según norma ASTM D4541)

En la **Tabla 9** se muestra las fuerzas y tipo de falla que tiene cada una de las probetas ensayadas. En ella se muestra que para las probetas 1 y 2 existe una pésima cohesión dentro del recubrimiento ya que con tan solo intentar colocar el equipo para realizar el ensayo se desprendieron sin el más mínimo esfuerzo y luego para las probetas 3 y 4 tienen una resistencia a la unión de 0.24 y 0.74 MPa respectivamente, dando unos valores bastante bajos comparados con trabajos realizados por otros autores que tienen una resistencia mayor a las obtenidas, para PU resistencias máximas de 3.58 MPa siendo esto casi 5 veces mejor que nuestro recubrimiento; para recubrimientos epóxicos con una resistencia máxima de 5.97 MPa esto es casi 8 veces mejor que el mejor resultado con el recubrimientos a partir de taninos[49]–[51]. Esta falla cohesiva viene de la formación de la película de PU, ya que como se dijo en la sección de síntesis de PU, existe una reacción exotérmica en el proceso de polimerización, lo que provoca una evaporación acelerada del acetato de etilo (solvente), que ya tiene una evaporación rápida, y esto evita que exista un tiempo suficiente para

un entrecruzamiento adecuado de los monómeros de uretano en el proceso de polimerización y así formar cadenas largas de poliuretano que formen un recubrimiento continuo en estructura.

Tabla 9. Causa de falla en la prueba de adherencia

Probeta	Fuerza de tracción [MPa]	Modo de falla
1	Se despegó al colocar el probador	Falla cohesiva: Interior del recubrimiento
2	Se despegó al colocar el probador	Falla cohesiva: Interior del recubrimiento
3	0.24	Falla cohesiva: Interior del recubrimiento
4	0.74	Falla cohesiva: Interior del recubrimiento

5.7.2 Ensayo de embutición

En la **Figura 46 [A]-[B]**, se observa el ensayo N°1 de embutición con un espesor de capa de 315 μm en seco, en la superficie sin tanato-férrico, presenta un avance del émbolo de 0,29 mm de profundidad antes de que el recubrimiento empiece a agrietarse. En la **Figura 47 [A]-[B]**, se observa el ensayo N°2 de embutición con un espesor de capa de 320 μm en la superficie que tiene tanato-férrico (secciones circulares negras), presenta un avance del émbolo de 0,93 mm de profundidad antes de que el empieza a agrietarse, estos valores se observan en la **Tabla 10**.

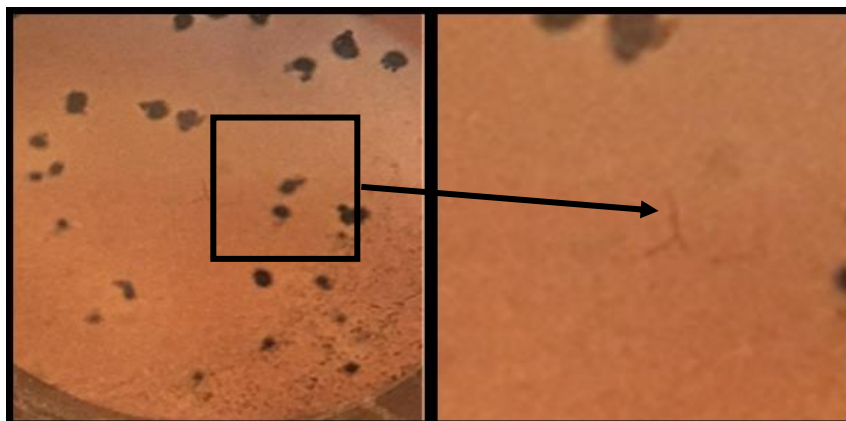


Figura 46. Ensayo N°1 de embutición. [A] Grieta vista con ayuda de lupa X10. [B] Aumento de grieta con computador.

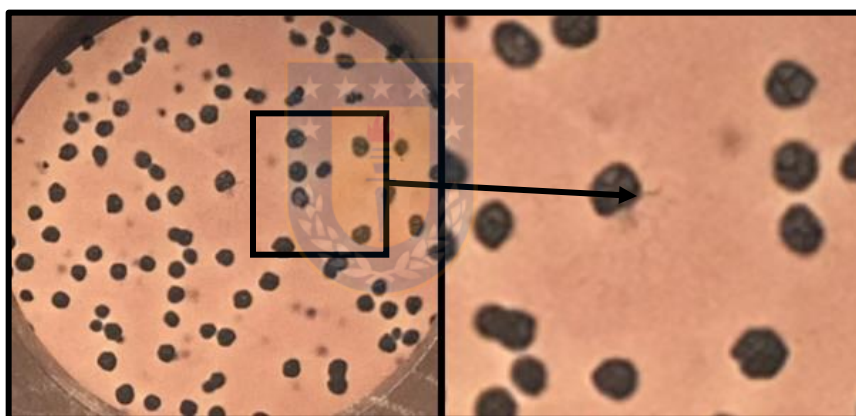


Figura 47. Ensayo 2 de embutición. [A] Grieta vista con ayuda de lupa 10X.[B] Aumento de grieta con computador.

Tabla 10. Profundidad del embolo ensayo de embutición

Ensayo N°	Profundidad de penetración del émbolo [mm]
1	0.29
2	0.93

La variabilidad entre estos dos ensayos es de 0.64 mm de profundidad del émbolo. Esta diferencia de valores es debido a la posición en donde se realiza el ensayo, ya que para la prueba N°1 este se ubica sobre una zona que no tiene

tanatos férricos, en cambio para la prueba N°2 se ubica encima de una zona con tanato férrico, es sus cercanías. Además, tiene una gran influencia el largo de la cadena de PU. El recubrimiento está formado por un diisocianato aromático, en este caso el MDI, en conjunto con los tanatos condensados de bajo peso molecular, ellos forman una estructura PU con cadenas cortas, lo que provoca segmentos rígidos como se puede observar en la **Figura 48 [A]** [52], en conjunto con la estructura de doble enlace del MDI que limita el movimiento rotacional. Por estas razones es que el recubrimiento posea bajas propiedades en lo que respecta al ensayo de embutición.

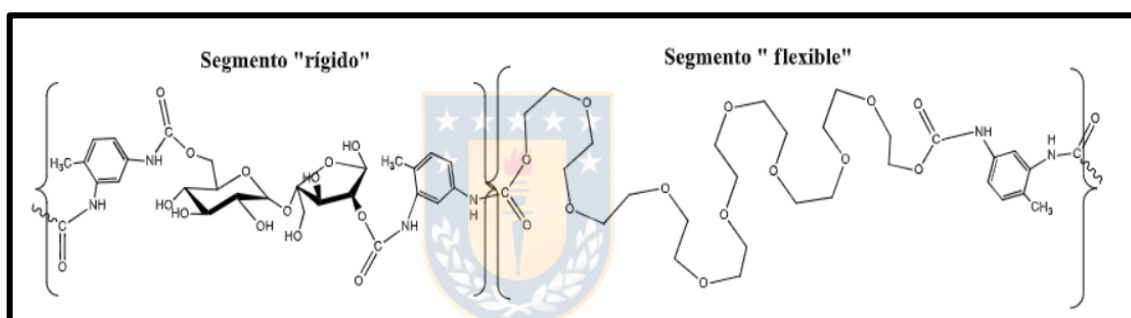


Figura 48. [A] Segmento rígido, [B] Segmento flexible. [52]

5.7.3 Ensayo de flexibilidad

En la **Figura 49 [A]-[C]**, se observa los ensayos realizados a 2 placas recubiertas con espesores de capa de 325 y 368 μm , para la probeta N°1 y N°2 respectivamente. En la **Figura 49 [A]-[B]**, se observa el ensayo realizado con 2 mandriles diferentes de números 16 y 25. Para las 2 probetas se obtienen resultados negativos por formación de grieta en la superficie del recubrimiento. En la **Figura 49 [C]**, se realiza el ensayo con el mandril N°32. De igual manera que en los ensayos anteriores, se producen pequeñas grietas en la superficie y además se observa un tipo de falla llamado tizado. Este tipo de falla es causada principalmente por la acción de los rayos actínicos del sol sobre el aglutinamiento orgánico, además también puede deberse a la humedad y el oxígeno del aire que

también juegan un papel importante en este fenómeno[53]. Nuestro recubrimiento solo estuvo expuesto al secado en horno y no estuvo expuesto a radiación del sol, lo cual nos lleva a que esto es una falla directa de los elementos utilizados para la formulación del recubrimiento. Como se menciona en el ensayo de embutición, esto es provocado por tener cadenas cortas en el recubrimiento causando baja flexibilidad el recubrimiento.

El cambio de falla producido para las probetas con mandril N° 25 y 32, es debido al aumento de espesor de capa, ya que para las probetas N°1 tiene un espesor de 325 μm y para el N°2 tiene un espesor de 368 μm . Con respecto de la flexibilidad esta puede deberse a la estructura química de los segmentos blandos (polieter, poliéster o policarbonato) que determinan la flexibilidad y la temperatura de transición vítrea [54]. , de igual forma con lo mencionado en el ensayo de embutición.



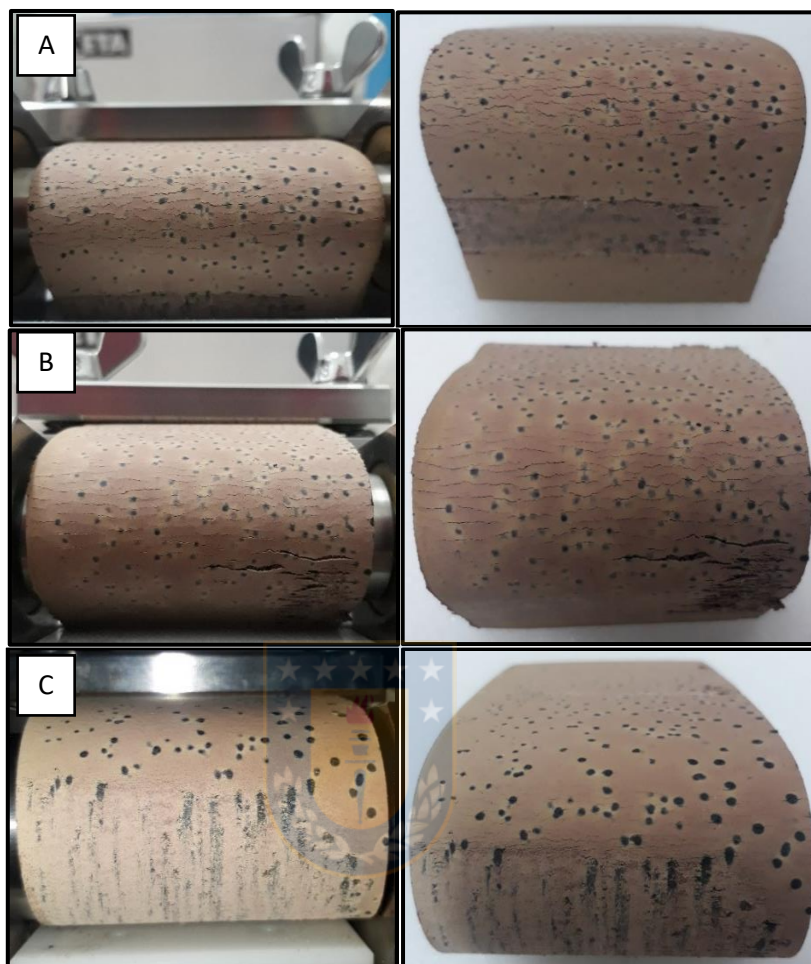


Figura 49. Ensayo de flexibilidad [A] Probeta 1 con un tamaño de mandril de 16, [B] Probeta 1 con un tamaño de mandril de 25 y [C] Probeta 2 con un tamaño de mandril de 32. Fuente propia

5.7.4 Ensayo de abrasión

En la **Figura 50 [A]-[B]**, se observa el ensayo de desgaste abrasivo en el cual para el ensayo N°1 con un espesor de capa de 161 μm , se tiene una pérdida de peso de 343.2 mg con una cantidad de 40 ciclos hasta llegar al sustrato metálico. Para el ensayo N°2 con un espesor de capa de 191 μm , se tiene una pérdida de peso de 394.6 mg con una cantidad de 45 ciclos hasta llegar al sustrato metálico.

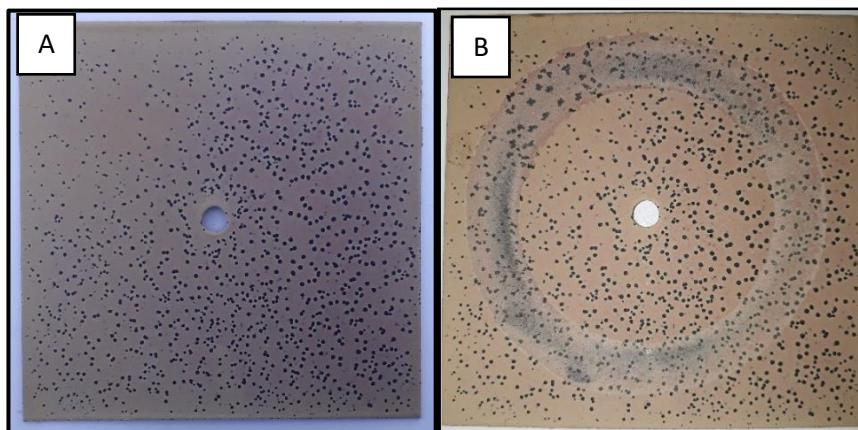


Figura 50. Probeta 1 ensayo de Abrasión. [A] Antes del ensayo. [B] Después del ensayo.

Luego de estos se procedió a realizar el cálculo del índice de desgaste el cual se obtiene a partir de la siguiente ecuación:

Índice de desgaste (I):

$$I = \frac{(A - B) * 1000}{C}$$

A=peso de la muestra de ensayo antes de la abrasión, mg,

B=peso de la muestra de ensayo después de la abrasión, mg y

C=Número de ciclos de abrasión registrados.

En la **Tabla 11** se muestran los resultados obtenidos para el ensayo de resistencia a la abrasión, en estos se puede detallar que los índices de desgastes son altos en el orden de 8580 en comparación a recubrimientos comercial que tienen valores aproximados del índice de desgaste de 30 [55]–[58], de igual manera el número de ciclos obtenidos en este ensayo es bajo, lo cual indica que el recubrimiento formulado posee deficientes propiedades mecánicas. Estas propiedades mecánicas deficientes proviene de los análisis realizados en el ensayo de adherencia, el cual dice que como no existe un tiempo suficiente para el entrecruzamiento, no existe una película completamente continua y este provoca que tengas malas propiedades superficiales, induciendo una capa de

recubrimiento fácil de remover como en lo observado en los resultados de la **Tabla 11** y expuestos en la **Figura 50 [B]**.

Tabla 11. Índice de desgaste para recubrimientos

Probeta	Peso inicial [mg]	Peso final [mg]	Ciclos realizados	Pérdida de peso [mg]	Índice de desgaste
1	64818,2	64475,0	40	343,2	8580
2	63429,9	63035,3	45	394,6	8768

5.8 Aplicación de recubrimiento sobre sustrato de madera

La evaluación del recubrimiento también se realizó sobre el sustrato de madera para lo cual se cortaron probeta de las siguientes dimensiones 205 × 205 mm para los ensayos de conductividad térmica y los ensayos ignífugos y 199 × 130 mm para los ensayos intumescentes, antes de aplicar el recubrimiento se preparó la superficie limpiando con solvente (acetato de etilo). La **Figura 51** muestra las probetas luego de aplicación del recubrimiento, en esta se detalla que el secado completo de la probeta se logró a las 72 horas.

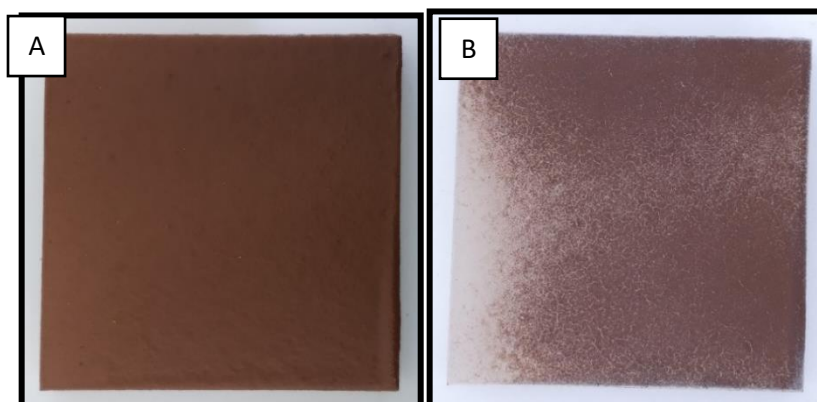


Figura 51. Sustrato de madera pintado con recubrimiento a base de tanino. [A] tiempo 0, Tiempo 72 horas. Fuente propia

5.9 Caracterización propiedades de resistencia al fuego sobre sustrato de madera

5.9.1 Conductividad térmica

La **Figura 52** muestra los resultados de los ensayos de conductividad térmica para: el blanco, recubrimiento a base de tanino y Retardant 77. El blanco es una madera MDF de espesor de 12 mm. Se obtuvo una conductividad térmica cercana al 0.1 W/mK que corresponde a valores muy similares a los datos entregados por la ficha técnica de Masisa, que da valores de conductividad de 0.095 W/mK [59]. Para realizar los cálculos de las conductividades térmicas de los recubrimientos formulados a base taninos condensados de bajo peso molecular y el recubrimiento comercial (Retardant 77), se tomó un valor estándar conductividad térmica para la madera sin pintar de 0.095 W/mK. Para los recubrimientos a base de taninos, los valores fueron muy variados al igual que los resultados para el recubrimiento de Retardant 77, ya que estos a medida aumenta el espesor de capa de 150 μm húmedo hasta los 450 μm , los valores de conductividad térmica son 0.131 W/mK para el espesor de 150 μm y 0.035 W/mK para espesores de 450 μm .

Para el recubrimiento Retardant 77 se obtiene valores de 0.044 W/mK para espesores de 150 μm y 0.124 W/mK para espesores de 450 μm , los cuales se observan en la **Tabla 12**.

El valor de conductividad térmica no debería variar mucho, como fue el caso de las tablas en blanco estudiadas. Esta variación de conductividad térmica se atribuye a las propiedades mecánicas del recubrimiento referidas a la aplicación sobre el sustrato, ya que estos no tienen buena aplicabilidad y una de las fallas que tiene el recubrimiento es una mala cohesión, que se atribuye a que es un material poroso en su interior, el cual afecta las mediciones de conductividad térmica, esto es debido a que si tenemos un material poroso al momento de

realizar el ensayo la transmisión de calor de la placa caliente hacia la placa fría, los datos son afectados por los espacios vacíos que genera la porosidad del recubrimientos, y así a medida que aumenta el espesor de película aumenta la porosidad, provocando que el valor de conductividad térmica disminuya. Aun así estos valores no son considerados malos ya que son cercanos a recubrimientos aislantes térmico, comparables con tipos de recubrimientos como Poliestireno expandido o extruido, la lana de roca o de vidrio y las espumas de poliuretano los cuales son utilizados como revestimientos aislantes para fachadas con valores de 0.029 hasta 0.053 W/mK para el poliestireno, valores de 0.03 a 0.05 W/mK para la lana y valores de 0.019 a 0.040 W/mK para la espuma de poliuretano [60], [61].

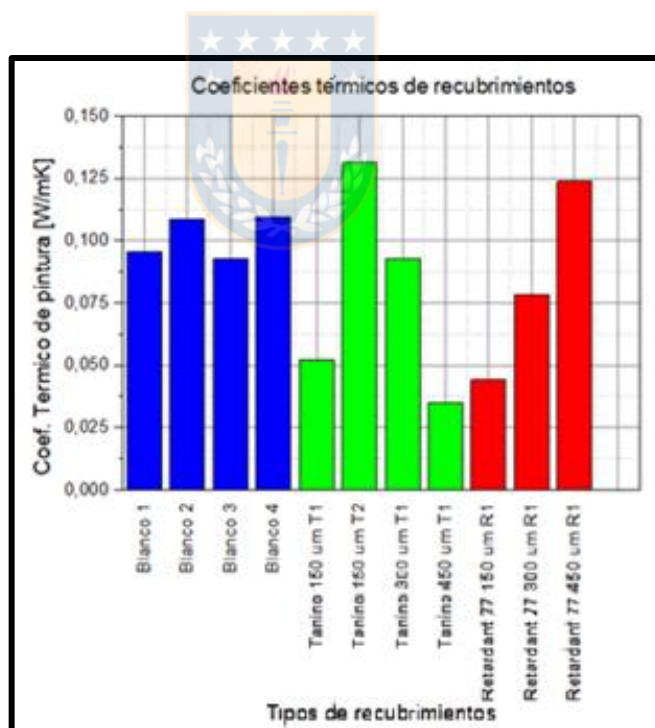


Figura 52. Conductividad térmica blanco, taninos y Retardant 77. Fuente propia

Tabla 12. Datos ensayo conductividad térmica

Tipo de recubrimientos	Conductividad térmica muestra sin pintar [W/mK]	Resistencia térmica muestra sin pintar [mK/W]	Resistencia térmica muestra pintada [mK/W]	Conductividad térmica pintura [W/mK]
Blanco 1	0,095	0,126	-	-
Blanco 2	0,109	0,110	-	-
Blanco 3	0,093	0,129	-	-
Blanco 4	0,109	0,109	-	-
Tanino 150 µm T1	0,095	0,126	0.129	0,052
Tanino 150 µm T2	0,095	0,126	0.127	0,131
Tanino 300 µm T1	0,095	0,126	0.130	0,093
Tanino 450 µm T1	0,095	0,126	0.139	0,035
Retardant 77 150 µm R1	0,095	0,126	0.130	0,044
Retardant 77 300 µm R1	0,095	0,126	0.130	0,078
Retardant 77 450 µm R1	0,095	0,126	0.130	0,124

5.9.2 Comportamiento intumescente

En la **Figura 53** se muestran las probetas ensayadas para el blanco, ella tuvo una formación de grieta en el centro de la muestra provocada por la exposición del choque térmico y a la descomposición superficial que tuvo el sustrato, además tuvo una pérdida de espesor total de 0.02 mm, indexado en la **Tabla 13**.

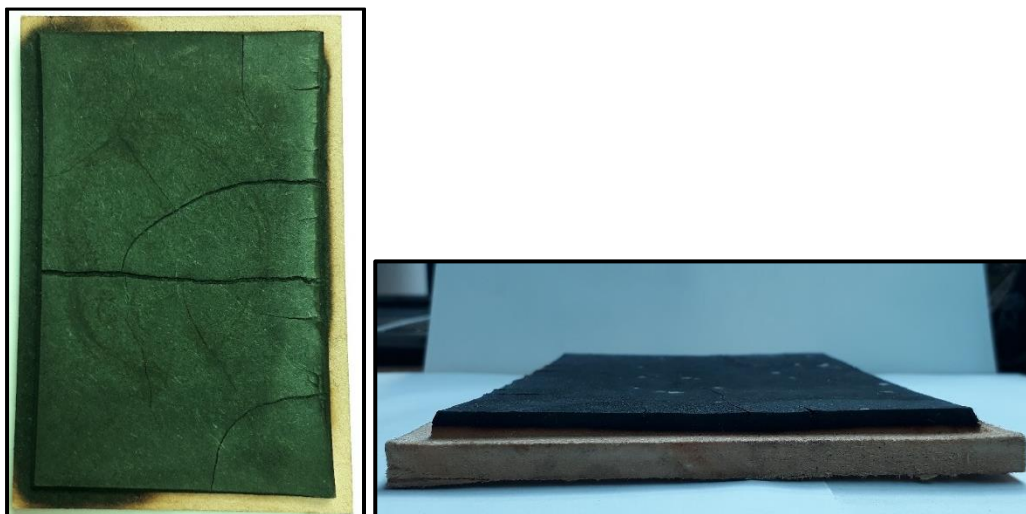


Figura 53. Probeta de madera sin recubrir usada en el ensayo de intumescencia.

En la **Figura 54 [A]-[C]** se muestran los ensayos de intumescencia para la evaluación del recubrimiento formulado a partir de taninos condensados de bajo peso molecular a diferentes espesores de capa, 150 μm , 300 μm y 450 μm húmedo respectivamente, en estos se observa que el mayor daño superficial debido a la carbonización del recubrimiento lo tuvo la muestra con un espesor de 450 μm **Figura 54 [C]**, esto se atribuye a que a mayor cantidad de capas aplicada al sustrato él tiene cada vez peores propiedades estructurales, como se menciona en los ensayos mecánicos del recubrimiento formado por cadenas cortas y de esta manera una película discontinua estructuralmente. Provocando de esta manera que a mayor espesor de capa este tenga un mayor desprendimiento de la superficie al momento de finalizar el ensayo.

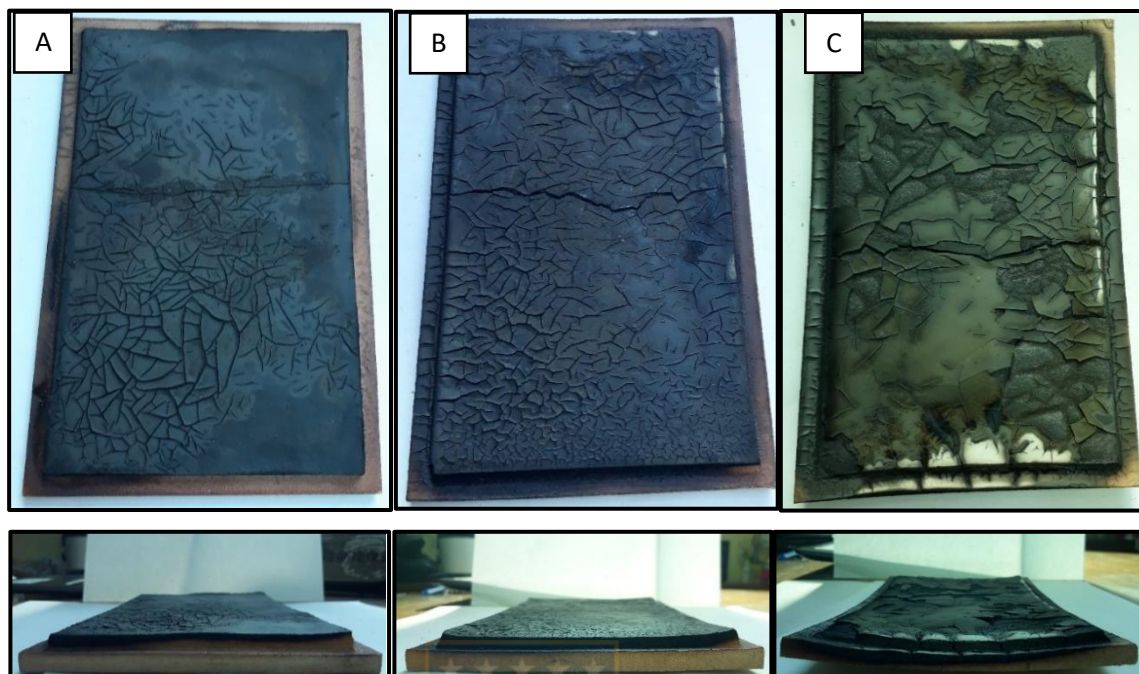


Figura 54. Ensayos de intumescencia a recubrimientos a partir de taninos. [A] espesor de 150 μm , [B] espesor de 300 μm y [C] espesor de 450 μm . Fuente propia

En la **Figura 55[A]-[C]**, se muestran los ensayos de intumescencia para evaluación del recubrimiento con Retardant 77 a diferentes espesores de capa de 150 μm , 300 μm y 450 μm . En ella se expone que el mayor daño superficial fue la muestra con espesor de 300 μm **Figura 55 [B]**, en el cual se aprecia que tuvo una mayor cantidad de grietas con una pérdida de espesor de 0,29 mm en comparación con las muestras de 150 y 450 μm **Figura 55 [A] y [C]**, ella tuvieron un pequeño aumento de 0.1 mm de espesor, los cuales se atribuyen a la formación de una pequeña capa carbonosa al momento de la aplicación de la llama. Estos resultados de pérdida y ganancia de espesor son esperados para este recubrimiento ya que él no está creado para intumescer, su finalidad es no contribuir a la propagación de la llama, esto mediante a no aportar material combustible a la conflagración de la llama.

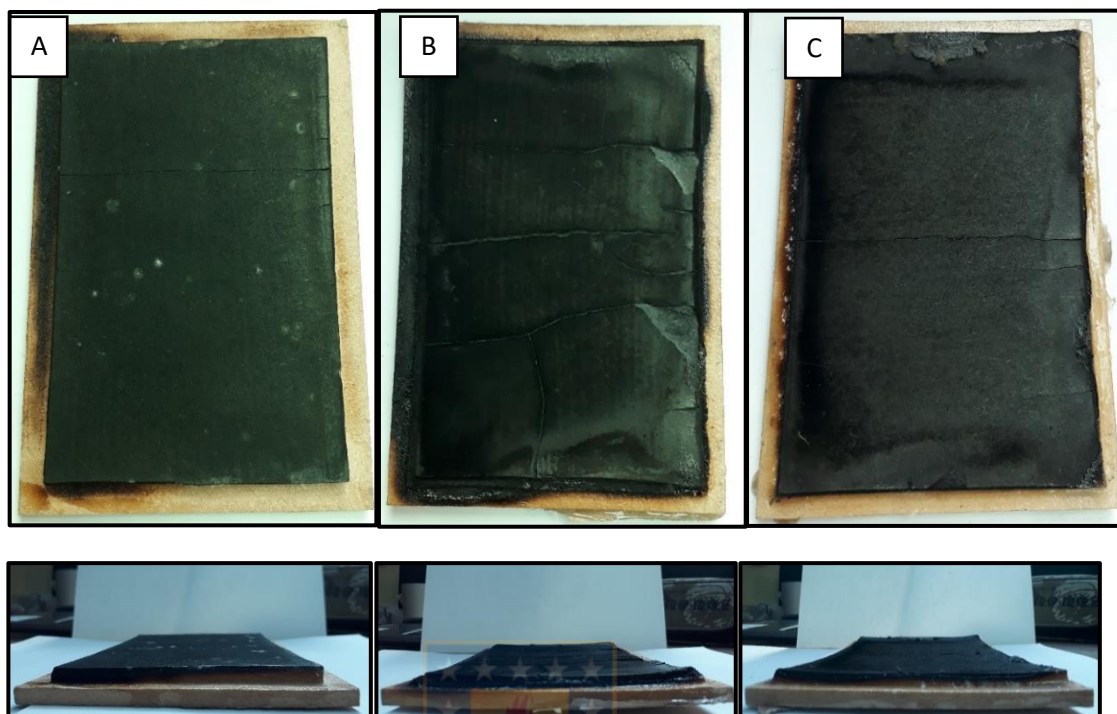


Figura 55. Ensayo de intumescencia para Retardant 77. [A] espesor de 150 μm , [B] espesor de 300 μm y [C] espesor de 450 μm . Fuente propia

La **Tabla 13** muestra los espesores iniciales y finales de las muestras ensayadas. Para el recubrimiento formado por taninos condensados de bajo peso molecular el que tuvo un mayor aumento de capa protectora fue el recubrimiento con 150 μm de espesor, el cual creó una capa carbonosa de 0.72 mm (720 μm), en cambio para un espesor de capa de 450 μm el cual debió tener un mayor aumento de capa protectora por tener un mayor espesor de recubrimiento, este solo aumentó 0.45 mm (450 μm). Esto se atribuye a que existe una obstrucción entre las capas de recubrimiento aplicadas cuando se pinta el recubrimiento para aumentar el espesor desde 150 μm hasta los 450 μm , como se explicó anteriormente en los ensayos mecánicos del recubrimiento, en específico los ensayos de adherencia y flexibilidad, en ellos se tiene una cohesión deficiente en conjunto con cadenas cortas de PU, por lo tanto, no existió una creación de una capa continua de recubrimiento de PU.

Tabla 13. Tabla de espesores finales de ensayo de intumescencia

Tipo de recubrimiento	Espesor inicial [mm]	Espesores finales [mm]	Diferencia de espesor [mm]
Blanco	12,00	11,98	-0,02
Tanino espesor 150 μm	12,15	12,87	0,72
Tanino espesor 300 μm	12,30	12,48	0,18
Tanino espesor 450 μm	12,45	12,90	0,45
Retardant 77 espesor 150 μm	12,15	12,26	0,11
Retardant 77 espesor 300 μm	12,30	12,01	-0,29
Retardant 77 espesor 450 μm	12,45	12,55	0,1

En la **Figura 56**, se muestra una comparación de todas las muestras trabajadas; blanco, recubrimiento base de taninos condensados y recubrimiento Retardant 77. En el cual se aprecia que el que tuvo un mejor comportamiento ante el aumento de temperatura en el ensayo intumescente fue la muestra protegida con el recubrimiento formado por taninos condensados de bajo peso molecular con un espesor de capa de 300 μm , él tuvo un tiempo de permanencia a baja temperatura más extenso que las demás muestras ensayadas. Ello se atribuye a la alta concentración de carbonos en la estructura química de los taninos condensado de bajo peso molecular, al momento de la descomposición del recubrimiento por acción de las altas temperaturas expuestas, forma una capa carbonosa sobre la superficie protegiéndolo del aumento de temperatura por el lado no expuesto.

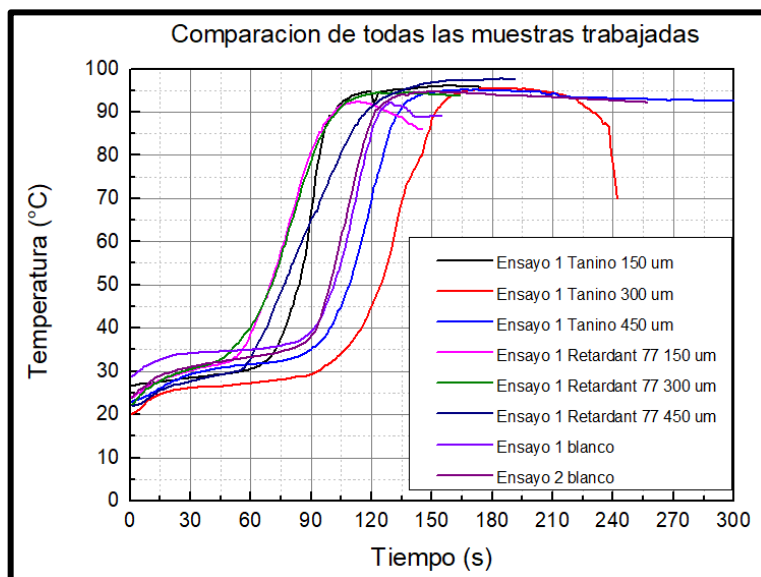


Figura 56. Gráfico comparativo de los ensayos intumescentes Temperatura V/S tiempo. Fuente propia

5.9.3 Comportamiento ante el fuego

En la **Figura 57 [A]**, se muestra el ensayo ignífugo para el blanco, el cual es el que tiene una mayor superficie dañada, además de ser el que tuvo la mayor pérdida de peso de todos los ensayos realizados, con una pérdida de 3.41%, como se puede observar en la **Tabla 14**.

En la **Figura 57 [B.1]-[B.3]**, se puede observar los resultados de las muestras ensayadas con recubrimiento conformado con taninos condensados de bajo peso molecular a diferentes espesores de capa 150 μm , 300 μm y 450 μm . Se observa que ellos tienen un quemado de su superficie no uniforme en comparación con el blanco y los ensayados con el recubrimiento Retardant 77. Esto viene de la aplicabilidad del recubrimiento, al formar una capa no uniforme en toda la superficie del sustrato.

En la **Figura 57 [C.1]-[C.3]**, se puede observar las muestras con recubrimiento Retardant 77 ensayadas, en ellas se ve un quemado mucho más uniforme que los trabajados con los recubrimientos a partir de taninos. De las 3 muestras ensayadas la que tuvo mejores prestaciones de propiedades de resistencia al fuego fue el trabajado con recubrimiento con un espesor de capa de 150 μm , este tuvo una pérdida de peso 2,35% y un índice de carbono 54.16%, en comparación con 2,47% y 2,58% de pérdida de peso y de 54.34 y 54.16 de índice de carbono para los recubrimientos de 300 y 450 μm de espesor respectivamente.



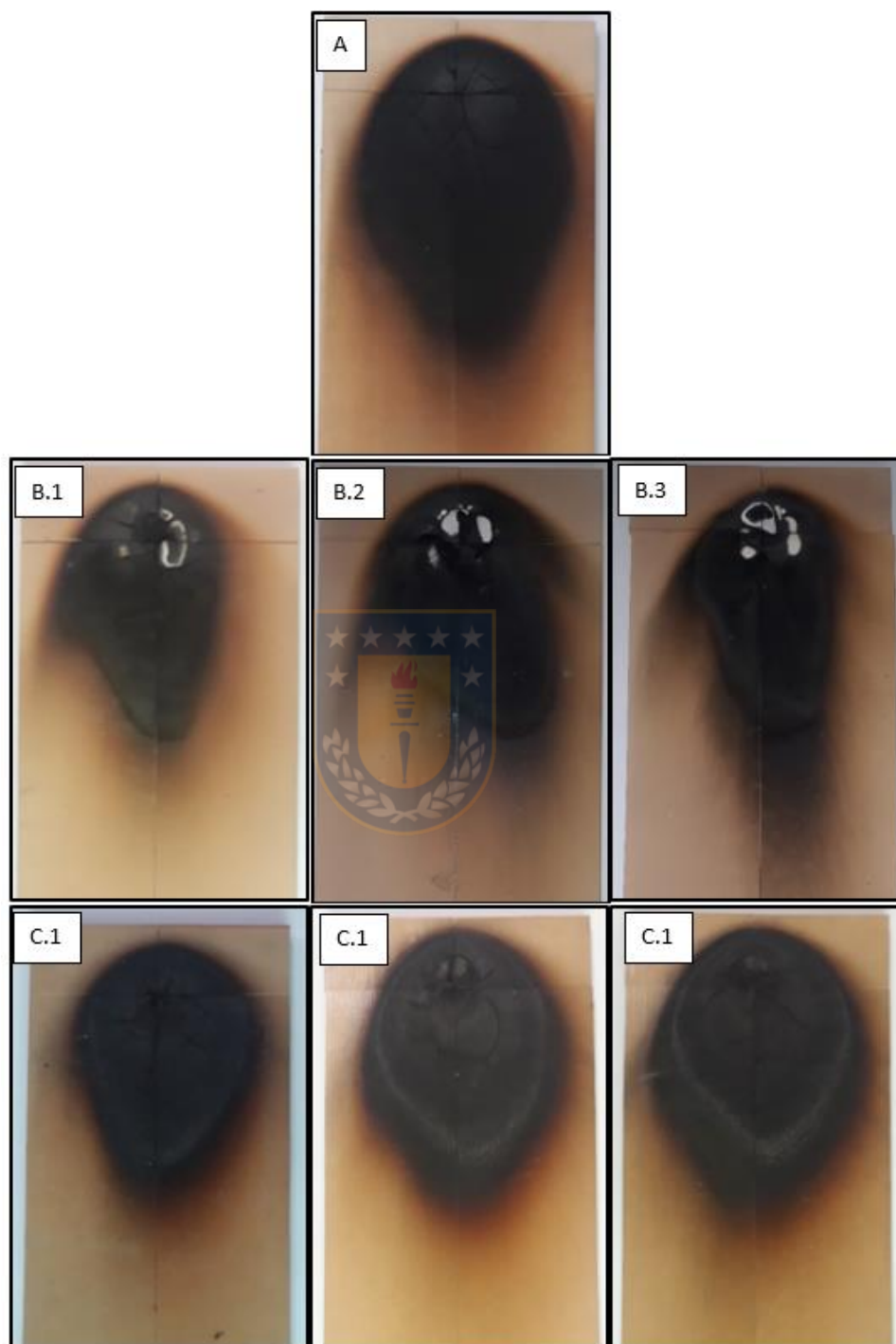


Figura 57. Ensayo ignífugo. [A] Blanco, [B.1] Recubrimiento con taninos espesor 150 μm , [B.2] Recubrimiento con taninos espesor 300 μm , [B.3] Recubrimiento con taninos espesor 450 μm , [C.1] Recubrimiento Retardant 77 espesor 150 μm , [C.2] Recubrimiento Retardant 77 espesor 300 μm , [C.3] Recubrimiento Retardant 77 espesor 450 μm .

La **Tabla 14** muestra los resultados obtenidos para el ensayo de resistencia al fuego donde se reportan las pérdidas de peso después de realizar el ensayo. Para el blanco se tiene la mayor pérdida de peso reportada de 3,41%. Esto es debido a que no está protegida con ningún tipo de recubrimiento. Por otro lado, se tiene el recubrimiento a partir de taninos condensados de bajo peso molecular tuvieron un promedio de pérdida de pesos de un 2.1% que es un poco mejor a los tratados con recubrimiento resistente al fuego comercial (Retardant 77) con una pérdida de peso promedio de 2.46%. De esto se desprende que los taninos condensados de bajo peso molecular están aportando una resistencia ante el fuego, lo cual proviene de la estructura rica en carbono que está generando una capa carbonosa sobre la superficie y no deja que se siga propagando el fuego y así destruyendo más el material.

De la misma manera se determinó el índice de carbonización para cada caso donde de igual forma los mayores valores de índice de carbonización se obtuvieron para la madera sin recubrimiento y en el caso del recubrimiento formulado es comparable o cercano al comercial esto permite deducir que el recubrimiento estudiado presenta buenas propiedades con respecto al retardo de fuego.

Tabla 14. Diferencia de peso obtenido después de los ensayos de resistencia al fuego

Muestra	Peso inicial [g]	Peso final [g]	Diferencia [g]	% Pérdida de peso
Blanco 1	999,70	965,62	34,08	3,41
Blanco 2	1001,58	967,31	34,27	3,42
E1 Tanino Espesor 150 µm	1079,34	1063,12	16,22	1,50
E2 Tanino Espesor 150 µm	1051,53	1028,68	22,85	2,17
E1 Tanino Espesor 300 µm	1051,19	1026,11	25,08	2,39

E2 Tanino Espesor 300 µm	1040,60	1015,11	25,49	2,45
E1 Tanino Espesor 450 µm	1100,25	1082,21	18,04	1,64
E2 Tanino Espesor 450 µm	1070,58	1046,92	23,66	2,21
E1 Retardant 77 Espesor 150 µm	1007,79	984,10	23,69	2,35
E1 Retardant 77 Espesor 300 µm	1027,37	1001,95	25,42	2,47
E1 Retardant 77 Espesor 450 µm	1036,55	1009,85	26,70	2,58

En la **Tabla 15**, se presentan los resultados del avance de la llama en diferentes direcciones, longitudinal, transversal profundidad de avance de la llama. Con estos datos y el volumen total de la probeta se puede calcular el índice de carbonización de la siguiente manera:

$$\text{Cálculo del índice de carbonización: } = \frac{A * B * H}{V}$$

A: ancho máximo de carbonización

B: longitud máxima de carbonización

H: profundidad máxima de carbonización

V: Volumen inicial de la probeta

De esta manera con lo que respecta al índice de carbonización, se observa que tanto la madera sin ningún recubrimiento y la tratada con Retardant 77 tienen un índice de carbonización muy parecido con un índice de carbonización de 53% aproximado. Por otro lado, las maderas recubiertas con taninos condensados de bajo peso molecular tuvieron un mejor resultado que los utilizados con Retardant 77. Con valores promedios aproximados de 40%, y la probeta con espesor de película de 150 µm, es el que tiene el más bajo índice de carbonización de 33%.

Tabla 15. Dimensiones e índice de carbonización

Muestra	Ancho de carbonización [cm]	Longitud de carbonización [cm]	Profundidad de carbonización [cm]	Índice de carbonización
Blanco 1	13,70	27,10	0,60	49.45
Blanco 2	14,50	25,90	0,65	54.16
E1 Tanino Espesor 150 µm	11,60	15,30	0,40	33.33
E2 Tanino Espesor 150 µm	10,50	19,50	0,50	41.66
E1 Tanino Espesor 300 µm	12,20	16,15	0,50	41.66
E2 Tanino Espesor 300 µm	11,40	16,90	0,65	54.16
E1 Tanino Espesor 450 µm	11,10	18,00	0,65	54.16
E2 Tanino Espesor 450 µm	13,50	21,70	0,50	41.66
E1 Retardant 77 Espesor 150 µm	13,50	21,70	0,65	54.16
E1 Retardant 77 Espesor 300 µm	13,80	22,00	0,65	53.34
E1 Retardant 77 Espesor 450 µm	13,20	23,70	0,65	54.16

6 Conclusiones

La caracterización mediante la técnica de RP-HPLC permitió determinar y separar los taninos en dos órdenes diferentes como: taninos de alto peso molecular y de bajo peso molecular

Mediante espectroscopia de UV-Vis se determinaron el contenido total de Fenoles ($\text{g}_{\text{acido gálico}}/\text{g}_{\text{extracto}}$) 0.528 ± 0.003 y 0.603 ± 0.002 respectivamente. y determinando que el tanino de bajo peso molecular es el más apto por tener una mayor cantidad de fenoles totales los cuales son un indicativo de la mayor cantidad de grupos OH en el tanino.

Mediante la utilización de espectroscopía de infrarrojo (FTIR), se determinó que la formulación que presenta mejor rendimiento para la síntesis de PU es la utilización de 4,4-diisocianato de difenilmetano con una relación de NCO/OH igual 0.8. ya que se corrobora la eliminación de las bandas de los grupos de isocianato ubicada en la frecuencia de onda $2270\text{-}2100\text{ cm}^{-1}$ y de esta manera afirmar la polimerización del PU.

Se logró la formulación de un recubrimiento resistente al fuego a partir de taninos condensados de bajo peso molecular extraídos de *Pinus radiata* polimerizados con 4,4-diisocianato de difenilmetano, siendo el tanino el agente proveedor de grupos hidroxilos y a la vez funcionando como un aditivo retardante de llama.

Los ensayos mecánicos (ISO 1520, ISO 1519, ASTM 4541 y ASTM 4060) presentaron que el recubrimiento formulado a partir de taninos de *Pinus radiata* no poseen buenas propiedades de embutición, flexibilidad, adherencia y abrasión.

Los ensayos de conductividad térmica presentaron valores no lineales para los diferentes espesores con valores de 0.035 hasta 0.131 W/mK los cuales son de igual manera favorables ya que se comportan de forma similar a aislantes térmicos comerciales como recubrimientos de poliestireno, espuma de poliuretano, lana entre otros.

Las propiedades de intumescencia presentan resultados favorables para espesores de 150 y 300 μm presentando una espumación de hasta 3 veces el espesor recubierto para espesores de 150 μm y mejores propiedades de resistencia al paso de temperatura para espesores de 300 μm .

Las propiedades ignifugas presentaron mejores resultados que los comerciales con menores pérdidas de espesor con valores de 1.5% y menores índices de carbonización con valores de 33%



7 Bibliografía

- [1] J. A. Marmolejos, “ASOCIACIÓN DOMINICANA DE MITIGACIÓN DE DESASTRES,” 2017. [Online]. Available: http://www.desastre.org/index.php?option=com_content&view=article&id=129:los-incendios&catid=39:gestion-de-riesgo. [Accessed: 15-Aug-2019].
- [2] ONEMI, “Incendios Estructurales | ONEMI: Ministerio del Interior y Seguridad Pública -ONEMI: Ministerio del Interior y Seguridad Pública -,” 2017. [Online]. Available: <https://www.onemi.gov.cl/incendios-estructurales/>. [Accessed: 10-Aug-2019].
- [3] L. L. Brushlinsky, M. Ahrens, S. V Sokolov, and P. Wagner, “World Fire Statistics,” *Br. J. Psychiatry*, vol. 112, no. 483, pp. 211–212, 1966.
- [4] S. Estad and S. I. D. E. Onemi, “Informe Estadístico Anual 2016 de ONEMI División de Protección Civil,” pp. 1–195, 2017.
- [5] Universidad Católica, “Determinan vulnerabilidad sísmica de viviendas en Chile,” 2016. [Online]. Available: <https://www.uc.cl/es/component/content/article/23897-foto-determinan-vulnerabilidad-sismica-de-viviendas-en-chile>. [Accessed: 15-Aug-2019].
- [6] HSEC Magazine, “Incendios Industriales en Chile: Carencia de estadísticas y manejo de control de emergencias,” 2014. [Online]. Available: <http://www.emb.cl/hsec/articulo.mvc?xid=409>. [Accessed: 18-Aug-2019].
- [7] M. Brunet, “Recopilación De La Normativa Nacional De Seguridad Contra Incendios,” *Camara chilena de la construccion*. Santiago, 2014.
- [8] D. Chaverra, “Expectativas del mercado de pinturas y recubrimientos para los próximos años | Pinturas y Recubrimientos - Inpra Latina,” 2015. [Online]. Available: <https://www.inpralatina.com/201511176065/noticias/empresas/expectativas-del-mercado-de-pinturas-y-recubrimientos-para-los-proximos-anos.html>. [Accessed: 29-Aug-2019].
- [9] J. Troncoso, “Mercado de las pinturas mueve US\$ 240 millones al año en Chile,” 2007. [Online]. Available: <http://www.economiaynegocios.cl/noticias/noticias.asp?id=25142>. [Accessed: 29-Aug-2019].
- [10] V. Jimenez, “Pintado de hogares en Chile,” Universidad de Chile, 2016.
- [11] A. Holgado and H. Palma, “Establecer un plan estrategico para la division construcción de Pinturas Tricolor S.A. que permita aumentar la participación de mercado,” Universidad de Chile, 2017.
- [12] J. Calvo Carbonell, *Pinturas y recubrimientos: Introducción a su tecnología*, Diaz De Sa. Madrid, 2009.
- [13] J. Vicente and A. Felipe, *Pinturas, barnices y afines : Composición , Formulación y Caracterización*. Madrid, 2013.
- [14] A. D. E. M. Industrial, *Manual de pintura para mantenimiento industrial y*

- marino*, 4th ed. 2003.
- [15] Duván Chaverra, "PVC y PVC crítico | Pinturas y Recubrimientos - Inpra Latina," 2018. [Online]. Available: <https://www.inpralatina.com/201606076385/articulos/pinturas-y-recubrimientos/pvc-y-pvc-critico.html>. [Accessed: 12-Nov-2018].
- [16] W. K. Asbeck and M. Van Loo, "Critical Pigment Volume Relationships.," *Ind. Eng. Chem.*, vol. 41, no. 7, pp. 1470–1475, 1949.
- [17] E. Sharmin and F. Zafar, *Polyurethane : An Introduction*. New Delhi, 2012.
- [18] C. Hepburn, *Polyurethane Elastomers*, Segunda ed. Amsterdam, 1991.
- [19] A. J. Escobar Gutiérrez, "Distribution, métabolisme et rôle du sorbitol chez les plantes supérieures. Synthèse," *Agron. Agric. Environ.*, no. January 1996, 2014.
- [20] C. A. Giudice and A. M. Pereyra, "Pinturas retardante del fuego." Córdoba, pp. 1–14.
- [21] C. Bocalandro *et al.*, "Comparison of the composition of *Pinus radiata* bark extracts obtained at bench- and pilot-scales," *Ind. Crop. Prod.*, vol. 38, pp. 21–26, 2012.
- [22] P. Guía, S. Richard, V. L. V. Castillo, and U. Octubre, "Diseño y Calculo de un Agitador de Fluidos," p. 69, 2013.
- [23] ASTM D4414, "Standard Practice for Measurement of Wet Film Thickness by Notch Gages 1," *Am. Soc. Test. Mater.*, vol. 06, no. January 1996, pp. 6–8, 2001.
- [24] ISO 1520, "Paints and varnishes — Cupping test," *Int. Standar*, vol. 2006, 2006.
- [25] ISO 1519, "Paints and varnishes — Bend test (cylindrical mandrel)," *Int. Standar*, vol. 2011, 2011.
- [26] ASTM D4541-09, *Standard Test Method for Pull-Off Strength of Coatings Using Portable Adhesion*, no. April. 2009, p. 16 p.
- [27] ASTM D4060, "Standard Test Method for Abrasion Resistance of Organic Coatings by the Taber," pp. 1–5, 2018.
- [28] ASTM C518-15, *Standard Test Method for Steady-State Thermal Transmission Properties by Means of the Heat Flow Meter Apparatus*. 2015, pp. 1–15.
- [29] ASTM E119-16, *Standard Test Methods for Fire Tests of Building Construction and Materials*. 2016, pp. 1–36.
- [30] ASTM D3806-98, *Standard Test Method of Small-Scale Evaluation of Fire-Retardant Paints (2-Foot Tunnel Method) 1*, vol. 98, no. Reapproved 2016. 2018, pp. 1–6.
- [31] C. I. G. Tuberoso and C. D. Orrù, "Phenolic compounds in food," *Prog. Food Chem.*, pp. 1–45, 2008.
- [32] J. Bernardini *et al.*, "Exploitation of arundo donax L. hydrolysis residue for the green synthesis of flexible polyurethane foams," *BioResources*, vol. 12, no. 2, pp. 3630–3655, 2017.
- [33] T. Vélez-Pagés and J. Miguel Martín-Martínez, "Application of one-

- component primer to avoid the roughening of leather and increase its adhesion to polyurethane adhesive,” *Int. J. Adhes. Adhes.*, vol. 25, no. 4, pp. 320–328, 2005.
- [34] K. M. Zia, M. Zuber, M. Barikani, and I. A. Bhatti, “Structural Characteristics of UV-Irradiated Polyurethane Elastomers Extended with α,ω -Alkane Diols Khalid,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 113, pp. 2843–2850, 2009.
- [35] A. Vazquez, E. Alvarez, J. López, A. Wall, and L. Rosa, “Taninos hidrolizables y condensados: naturaleza química, ventajas y desventajas de su consumo,” *Tecnociencia Chihuahua*, vol. 6, no. 2, pp. 84–93, 2012.
- [36] B. S. G. Valdés, M. Guerra, G. Mieres, and L. Alba, “Caracterización estructural de poliuretanos mediante espectroscopía FTIR Y RMN (H y C),” *Rev. Iberoam. Polímeros Greg. al*, vol. 9, no. 4, pp. 377–388, 2008.
- [37] P. Data, “Anti-terra-u 100,” 2012.
- [38] G. Minero, “CAOLÍN,” 2014.
- [39] M. Calderón, “Usos y aplicaciones del carbonato de calcio.” Córdoba, pp. 3–4.
- [40] C. Sio, “Sílice pirogénica hidrófila,” 2018.
- [41] L. Masschelein-Kleiner, *Los solventes*, vol. 1. 2004.
- [42] MERCK, “Dimethyl Sulfoxide - High Purity Solvents | Sigma-Aldrich,” 2017. [Online]. Available: <https://www.sigmaaldrich.com/chemistry/solvents/dimethyl-sulfoxide-center.html>. [Accessed: 08-Mar-2019].
- [43] MERCK, “Etilo acetato CAS 141-78-6 | 100868,” 2017. [Online]. Available: http://www.merckmillipore.com/CL/es/product/Ethyl-acetate,MDA_CHEM-100868. [Accessed: 08-Mar-2019].
- [44] G. Matamala, W. Smeltzer, and G. Droguett, “Comparison of steel anticorrosive protection formulated with natural tannins extracted from acacia and from pine bark,” *Corros. Sci.*, vol. 42, no. 8, pp. 1351–1362, 2000.
- [45] O. D’Alessandro, G. J. Selmi, C. Deyá, A. Di Sarli, and R. Romagnoli, “Formulation and Assessment of a Wash-Primer Containing Lanthanum ‘Tannate’ for Steel Temporary Protection,” *J. Mater. Eng. Perform.*, vol. 27, no. 2, pp. 687–704, 2018.
- [46] A. A. Rahim, E. Rocca, J. Steinmetz, M. J. Kassim, R. Adnan, and M. Sani Ibrahim, “Mangrove tannins and their flavanoid monomers as alternative steel corrosion inhibitors in acidic medium,” *Corros. Sci.*, vol. 49, no. 2, pp. 402–417, 2007.
- [47] L. F. Montoya *et al.*, “Study of anticorrosive coatings based on high and low molecular weight polyphenols extracted from the Pine radiata bark,” *Prog. Org. Coatings*, vol. 127, no. November 2018, pp. 100–109, 2019.
- [48] D. Thierry, “Raman spectroscopy and xps investigations of anodic corrosion films formed on fe-mo alloys in alkaline solution,” vol. 32, no. 3, 1991.

- [49] Y. Lei, Y. Ma, B. Zhang, B. Lei, and Y. Li, "Enhancement the adhesion between epoxy coating and rusted structural steel by tannic acid treatment," *Acta Metall. Sin. (English Lett.)*, vol. 27, no. 6, pp. 1105–1113, 2014.
- [50] T. Dilik, S. Erdinler, E. Hazir, H. Koç, and S. Hiziroglu, "Adhesion Strength of Wood Based Composites Coated with Cellulosic and Polyurethane Paints," *Adv. Mater. Sci. Eng.*, vol. 2015, 2015.
- [51] V. R. S. Sá Brito, I. N. Bastos, and H. R. M. Costa, "Corrosion resistance and characterization of metallic coatings deposited by thermal spray on carbon steel," *Mater. Des.*, vol. 41, pp. 282–288, 2012.
- [52] J. Santaella *et al.*, "ESTUDIO COMPUTACIONAL Y CARACTERIZACIÓN DE ESPUMAS DE Artículo Regular (ASAP)," no. March, 2018.
- [53] C. G. Munger *et al.*, "Causes and Prevention of Paint Failure," pp. 1–21.
- [54] A. C. Aznar, O. R. Pardini, and J. I. Amalvy, "Glossy topcoat exterior paint formulations using water-based polyurethane / acrylic hybrid binders," vol. 55, pp. 43–49, 2006.
- [55] R. S. Mishra and A. S. Khanna, "Progress in Organic Coatings Formulation and performance evaluation of hydroxyl terminated hyperbranched polyesters based poly (ester – urethane – urea) coatings on mild steel," *Prog. Org. Coatings*, vol. 72, no. 4, pp. 769–777, 2011.
- [56] S. Ahmad, A. P. Gupta, E. Sharmin, M. Alam, and S. K. Pandey, "Synthesis , characterization and development of high performance siloxane-modified epoxy paints," vol. 54, pp. 248–255, 2005.
- [57] X. Kong, G. Liu, H. Qi, and J. M. Curtis, "Progress in Organic Coatings Preparation and characterization of high-solid polyurethane coating systems based on vegetable oil derived polyols," *Prog. Org. Coatings*, vol. 76, no. 9, pp. 1151–1160, 2013.
- [58] M. Kathalewar, A. Sabnis, and D. D. Melo, "Progress in Organic Coatings Polyurethane coatings prepared from CNSL based polyols : Synthesis , characterization and properties," *Prog. Org. Coatings*, vol. 77, no. 3, pp. 616–626, 2014.
- [59] MASISA, "Ficha tecnica MAdera MDF," 2014.
- [60] J.-W. Wu, W.-F. Sung, and H.-S. Chu, "Thermal conductivity of polyurethane foam - best performance," *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 42, pp. 2211–2217, 1999.
- [61] A. M. Papadopoulos, "State of the art in thermal insulation materials and aims for future developments," *Energy Build.*, vol. 37, no. 1, pp. 77–86, 2005.