



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

DETERMINACIÓN DE LAS CONDICIONES DE REACCIÓN PARA LA SÍNTESIS DE UNA RESINA ACRILADA A PARTIR DE UN ACEITE DE SOYA EPOXIDADO PARA SU USO EN FORMULACIÓN DE PINTURAS Y RECUBRIMIENTOS CON ACABADOS UV.

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERA QUÍMICA

PRESENTA

ESTEFANI PAMELA SUSAN HERRERA HERNÁNDEZ



CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX., 2017



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: María Rafaela Gutiérrez Lara

VOCAL: Profesor: Rodolfo Ruíz Trejo

SECRETARIO: Profesor: Modesto Javier Cruz Gómez

1er SUPLENTE: Profesor: Carlos Álvarez Maciel

2do SUPLENTE: Profesor: Néstor Noé López Castillo QEPD

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Laboratorio L-212, Conjunto E, Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México.

ASESOR DEL TEMA:

Dr. Modesto Javier Cruz Gómez

SUPERVISOR TÉCNICO:

Dr. Néstor Noé López Castillo QEPD †

SUSTENTANTE:

Estefani Pamela Susan Herrera Hernández

Investigación realizada gracias al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de la UNAM con clave IT102016, titulado Desarrollo y síntesis de monómeros acrilados y de resinas epóxicas acriladas para ser utilizados en la formulación de barnices que curan con luz ultravioleta.

“La energía no se crea ni se destruye, sólo se transforma.”

Índice

	Página
Resumen	10
Capítulo 1	12
1. Introducción	12
1.2. Objetivo	15
1.2.1 Objetivo general	15
1.1 Hipótesis	15
1.2.2 Objetivos particulares	15
Capítulo 2. Marco teórico	16
2.1 Tecnología de recubrimientos	16
2.1.1 Composición de los recubrimientos	16
2.1.2 Variedades en recubrimientos	17
2.1.3 Criterios para selección de un recubrimiento	20
2.1.4 Cambio del sistema de recubrimientos	20
2.1.5 Aplicaciones principales de los recubrimientos	22
2.1.6 Tipos de barnices	22
2.2 Reacción	24
2.2.1 Epóxidos	25
2.2.2 Apertura de oxiranos en medio ácido	25
2.2.3 Apertura de oxiranos en medio básico	26
2.3 Análisis químico	27

2.3.1 Separación de mezclas	28
2.3.2 Cromatografía de líquidos, HPLC	29
2.3.3 HPLC preparativa	29
2.3.4 Espectroscopia Infrarroja	29
2.4 Reacción de polimerización	31
2.4.1 Tipos de reacciones de polimerización	31
2.5 Inhibición de la polimerización en la reacción de acrilación del ESO	34
2.5.1 Inhibidor	34
2.6 Resina de referencia	35
Capítulo 3. Desarrollo experimental	36
Metodología del trabajo	36
3.1 Desarrollo experimental	37
3.1.1 Sistema de reacción	37
3.1.2 Purificación	40
3.2 Desempeño de la formulación comercial	41
3.2.1 Barniz	41
3.2.2 Tinta	43
3.3. Viscosidad	45
3.3.1 Viscosímetro de Brookfield	45
3.4 Densidad	45
3.5 Espectrometría infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)	47

Capítulo 4. Resultados y discusión	48
4.1 Resultados experimentales	48
4.1.1 Caracterización del AESO de RAHN	48
4.1.2 Caracterización del ESO	49
4.1.3 Evaluación del tipo de catalizador	50
4.1.3.1 Evaluación de trietilamina como catalizador	51
4.1.3.2 Reacción de Amberlyst-15	52
4.1.4 Inhibidor	54
4.1.5 Temperatura de reacción	57
4.1.6 Relación molar de los reactivos	60
4.2 Resultados en las pruebas de curados	63
4.2.1 Tinta	63
4.2.2 Barniz	67
4.3 Discusión de resultados	70
4.3.1 Tipo de catalizador	70
4.3.2 Tinta	70
4.3.3 Barniz	70
Capítulo 5. Conclusiones y recomendaciones	72
5.1 Conclusiones	72
5.2 Recomendaciones	74
5.2.1 Reúso de catalizador	74
5.2.2 Formulación de tinta y barniz	76

5.2.2.1 Tinta	76
5.2.2.2 Barniz	77
5.2.3 Reacción	77
5.2.4 Inhibidor	77
Anexo A. Propiedades químicas y físicas	78
A1 Trietilamina	78
A2 Ácido acrílico	80
A3 Amberlyst-15	81
A4 Monometil éter de hidroquinona	82
A5 Aceite epoxidado de soya	83
Anexo B Modo de empleo y procedimiento operativo del viscosímetro de Brookfield	85
B1 Modo de empleo	85
B2 Procedimiento operativo	86
Anexo C Estimado de costo de producción de AESO a partir de ESO y ácido acrílico	87
Anexo D FT-IR	89
Bibliografía	93

Índice de tablas

	Página
Tabla 1. Métodos de análisis químico.	27
Tabla 2. Formulación del barniz.	41
Tabla 3. Formulación de la base de tinta.	43
Tabla 4. Condiciones de reacción para evaluar el tipo de catalizador.	50
Tabla 5. Porcentaje de oxirano función de la temperatura de reacción.	59
Tabla 6. Resultados en una base de tinta comercial.	64
Tabla 7. Resultados en un barniz comercial.	67
Tabla 8. Resultados en una base de tinta comercial.	67
Tabla 9. Condiciones de reacción óptimas.	72
Tabla 10. Porcentaje de oxirano obtenido con catalizador nuevo y catalizador reusado.	75
Tabla 11. Relación masa de AESO y resina comercial para la formulación en tinta	76
Tabla A1. Propiedades de Trietilamina	78
Tabla A2. Propiedades de Ácido acrílico	80
Tabla A3. Propiedades de Amberlyst-15	81
Tabla A4. Propiedades de Monometil éter de hidroquinona	82
Tabla A5. Propiedades del Aceite Epoxidado de soya	83
Tabla C1. Precio parcial de sustancias usadas para sintetizar AESO	87
Tabla C2. Precio de un kilogramo de AESO vs precio de resina usada la formulación actual	88

Índice de figuras

	Página
Figura 1. Reacción entre ESO y ácido acrílico.	24
Figura 2. Mecanismo de apertura de oxiranos en medio ácido.	25
Figura 3. Mecanismo de apertura de oxiranos en medio ácido.	26
Figura 4. Espectrofotómetro NICOLET IR200 FT-IR Thermo Scientific.	31
Figura 5. Metodología general del procedimiento experimental.	37
Figura 6. Sistema de reacción.	38
Figura 7. Sistema de destilación al vacío.	40
Figura 8. Color de AESO de referencia.	48
Figura 9. Color del ESO.	49
Figura 10. Índice de oxirano en función del tiempo, usando trietilamina como catalizador.	51
Figura 11. Resina acrilada usando Trietilamina como catalizador.	51
Figura 12. Índice de oxirano en función del tiempo usando Amberlyst-15 para catalizar la reacción.	52
Figura 13. Resina acrilada usando Amberlyst-15 como catalizador.	53
Figura 14. Índice de oxirano en función del tiempo, variando la cantidad de inhibidor.	55
Figura 15. Índice de oxirano en función del tiempo usando Amberlyst-15 para catalizar la reacción en diferentes proporciones.	58
Figura 16. Índice de oxirano en función del tiempo, variando la relación molar de los reactivos.	61
Figura 17. Base para tinta preparada con AESO catalizado con Amberlyst-15 y AESO catalizado con Trietilamina.	63

Figura 18. Prueba en tintas.	65
Figura 19. Barniz estándar vs barniz formulado con AESO experimental preparado con trietilamina.	68
Figura 20. Barniz estándar vs barniz formulado con AESO experimental preparado con Amberlyst-15.	69
Figura 21. Metodología general del procedimiento experimental.	74
Figura 22. Metodología general del procedimiento experimental.	75
B1. Viscosímetro de Brookfield.	85
Figura D1. FT-IR del aceite epoxidado de soya.	89
Figura D2. FT-IR del AESO comercial.	90
Figura D3. FT-IR AESO sintetizado vs AESO comercial.	91
Figura D4. FT-IR base de tinta estándar.	92
Figura D5. FT-IR base de tinta preparada con AESO sintetizado.	92

Abreviaturas

μm	micrómetro
A	Absorbancia
AA	Ácido acrílico
AESO	Acrylate epoxy soy oil, aceite de soya epoxidado acrilado
ASTM	American Society for Testing and Materials
C	Centígrado
CAS	Chemical Abstracts Service
COV's	Compuestos Orgánicos Volátiles
cm	Centímetro
cm^3	Centímetro cúbico
cP	Centipoise, unidad de viscosidad
ESO	Epoxi, soy oil, aceite de soya epoxidado
FT-IR	"Infrared spectroscopy". Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier
h	Hora
HPLC	High performance liquid cromatografy, cromatografía líquida de alta resolución
MEHQ	Monometil éter de hidroquinona
mL	Mililitro
mN	Milínewton, unidad de tensión superficial
nm	Nanómetro
PVA	Acetato de polivinilo

PVC	Policloruro de vinilo
rpm	Revoluciones por minuto
s	Segundos
STD	Estándar
UV	Ultravioleta
UV/EB	“Ultraviolet/Electron Beam”. Energía ultravioleta y energía por haz de electrones
V	Volts
% m/m	Porcentaje masa/masa

Resumen

En el trabajo en mano se presenta la síntesis de una resina epóxica acrilada a partir de un aceite de soya epoxidado, como alternativa de producción de materia prima para la fabricación de recubrimientos con energía UV como medio de polimerización. Lo anterior pretende dar solución a la situación de exportación de materias primas para fabricación de recubrimientos.

La reacción se llevó a cabo con un aceite de soya epoxidado de grado comercial, un inhibidor de polimerización (evita la polimerización en la reacción de síntesis), y ácido acrílico que proporciona el grupo acrílico al oligómero. Los productos son la resina acrilada (oligómero) y ácido acrílico residual que en todo caso su presencia es deseada en cantidades mínimas o nulas, el tema de la cantidad de ácido acrílico como residuo se trata en el apartado *4.1.6 Relación molar de los reactivos*.

Los resultados obtenidos son favorables, se logra sintetizar la resina epóxica acrilada usando la cantidad óptima de reactivos, tiempo de reacción y tipo de catalizador.

El índice de oxirano es una medida porcentual del contenido del anillo epóxico en resinas, en este trabajo se ha interpretado como el avance de la reacción de acrilación.

En cuanto al tipo de catalizador respecta, con base en la investigación previa en literatura, se prueban dos catalizadores: trietilamina y Amberlyst-15 (resina de intercambio iónico). La trietilamina se descarta en la primera parte de la experimentación (apartado *4.1.3 Evaluación del tipo de catalizador*) por ser de un sólo uso y proporcionar porcentajes de oxirano menores que los obtenidos al usar

Amberlyst-15, además que la reacción con trietilamina resulta en un AESO de color opaco que influye negativamente en el brillo del barniz formulado con dicho producto.

En el ámbito ambiental se prevé una mejora en el tratamiento de residuos industriales, el aceite de soya por su naturaleza le proporciona a la resina epóxica acrilada propiedades de biodegradabilidad, siendo un recubrimiento con acabado UV amigable con el ambiente.

Por medio de espectroscopía de infrarrojo (FT-IR) se analizaron los productos de las diferentes reacciones para detectar los grupos funcionales presentes.

Se adquirió una muestra de aceite epóxico acrilado de grado comercial, a éste se le ha caracterizado física y químicamente con el objetivo de tener una referencia de rendimiento para el AESO final.

Las condiciones de reacción obtenidas para la síntesis del producto en el estudio son:

Tiempo de reacción [h]	6
Catalizador	Amberlyst-15
Cantidad de catalizador [%m/m]	1
Inhibidor	Metil éter de hidroquinona
Cantidad de inhibidor [%m/m]	0.21
Relación molar	1:4.5

Capítulo 1

Introducción

Los recubrimientos son materiales que al ser aplicados sobre una superficie, tienen la función de proteger, proporcionar una resistencia al desgaste o embellecer al sustrato. Se llama sustrato a la superficie a la cual se le aplica el espesor finito de material como recubrimiento. Los recubrimientos incluyen, entre otros, pinturas, barnices, lacas y revestimientos para mantenimiento industrial, y pueden ser aplicados tanto a sustratos móviles como a sustratos fijos.

Las tintas y barnices UV son ahora un estándar en la industria gráfica y en la de artes gráficas, son ecológicas y brindan características de resistencia y durabilidad que otros compuestos no proporcionan, éstas requieren de exposición a luz ultravioleta para lograr el proceso de curado.

El proceso de endurecimiento del recubrimiento sobre el sustrato se llama curado. Al curado inducido mediante el suministro de radiación ultravioleta, provocando la polimerización, se denomina *curado UV*.

Los recubrimientos convencionales son en su mayoría resinas disueltas en solventes orgánicos, dichos solventes son evaporados durante el proceso de secado, generando un riesgo ambiental y de salud. Si las emisiones son tratadas en un quemador, se libera a la atmósfera una alta cantidad de CO₂. Por otra parte,

los recubrimientos UV, al endurecerse por un proceso de polimerización, no desprenden compuestos orgánicos volátiles (COVs) a la atmósfera, porque no los contienen.

En México los proveedores principales de AESO (Acrylate Epoxy Soy Oil) son extranjeros.

De acuerdo con datos de la Asociación Nacional de Fabricantes de Pinturas y Tintas (ANAFAPYT), México es el segundo productor de pintura en Latinoamérica, Brasil ocupa el primer lugar. En el año 2012 en México se produjeron 720 millones de litros de los distintos recubrimientos, en tanto que el valor del mercado de este sector es de aproximadamente 32 mil millones de pesos. Esta producción representa un consumo per cápita de 5.6 litros. No obstante, la industria de recubrimientos es deficitaria en algunos rubros, por lo que se tienen que importar productos a base de solventes, principalmente de Inglaterra y Estados Unidos.

Por lo anterior el presente trabajo se centra en la producción de una resina acrilada proveniente del aceite epoxidado de soya, lo que proporcionaría un material biodegradable y económico que puede ser utilizado como materia prima en la formulación de tintas o barnices UV.

El capítulo 2 “Marco Teórico” se exponen las teorías que sustentan la experimentación y de la misma manera, se presenta un resumen de las diversas experimentaciones previas llevadas a cabo por otras instituciones, enfocadas en el objetivo de esta tesis.

En el capítulo 3 “Desarrollo experimental”, se plantea la metodología con la que se trabajó, a partir del marco teórico para cumplir con el objetivo inicialmente expuesto.

En el capítulo 4. “Resultados” se encuentran los resultados obtenidos de la constante modificación de variables experimentales, éstas son tiempo de reacción, tipo de catalizador y cantidades de reactivos. Así mismo se analizan éstos y se interpretan.

Finalmente se evaluó el rendimiento y desempeño del AESO experimental sustituyendo en diferentes cantidades en una formulación comercial, esta información se encuentra en el capítulo 5. Se ofrece una serie de sugerencias y recomendaciones que se deben considerar en investigaciones posteriores sobre el tema, tomando como referente las conclusiones del presente trabajo de investigación.

1.1.1 Hipótesis

Determinando las condiciones de reacción (tiempo de reacción, cantidad de catalizador e inhibidor, relación molar de reactivos, temperatura de reacción) para la acrilación de un aceite de soya epoxidado se podrá obtener una resina epóxica acrilada que pueda ser empleada en formulaciones comerciales de barnices y/o tintas con acabados UV.

1. 2. Objetivo

1.2.1 Objetivo general

Hacer reaccionar aceite epoxidado de soya (ESO, Epoxy Soy Oil) con ácido acrílico para obtener aceite epoxidado de soya acrílico (AESO) con condiciones óptimas de reacción. En una formulación comercial de barniz y tinta con acabado UV, sustituir la resina por el producto obtenido, al hacer dicha sustitución, obtener una calidad igual o superior en comparación con la formulación original.

1.2.2 Objetivos particulares

- Caracterizar el aceite epoxidado de soya del cual se va a partir para la síntesis de la resina acrilada.
- Determinar las condiciones de reacción para la síntesis de una resina acrilada a partir de aceite de soya epoxidado, estas son: relación molar, tiempo y temperatura de reacción, cantidad de inhibidor y catalizador.
- Definir el método de purificación del producto, en caso de ser necesario.
- Caracterizar el producto obtenido de la reacción de acrilación.
- Verificar que el ESO se ha acrilado.
- Probar la efectividad de la resina obtenida en un recubrimiento de curado UV.

Capítulo 2

Marco teórico

2.1 Tecnología de recubrimientos

Existe una amplia variedad de recubrimientos para satisfacer los requerimientos específicos de cada necesidad.

La industria dedicada a la fabricación de pinturas y recubrimientos elabora una amplia variedad de productos, entre los que destacan las pinturas (base agua o solvente), barnices, lacas y esmaltes. Estos productos se clasifican de acuerdo con su uso, ya sea industrial (minería, industria pesada, construcción naval, industria en general) o decorativo (uso doméstico).

También son clasificados según el vehículo o disolvente base (agua o solvente), que se evapora luego de la aplicación del producto. Existen, también, otros recubrimientos o pinturas especiales de tipo no volátil, que se clasifican de acuerdo con el método de curado o endurecimiento (las pinturas en polvo, recubrimientos curados por radiación y pinturas catalizadas).

Por otra parte, las tintas para impresión son productos formados por sustancias complejas y de naturaleza diversa que varían según el proceso de impresión al que se destine y en función de determinadas exigencias.

2.1.1 Composición de los recubrimientos

Todo recubrimiento consta de tres ingredientes principales: pigmento (puede o no contenerlo), vehículo volátil y vehículo fijo.

De los tres componentes, el vehículo fijo y el pigmento son los que permanecen después del proceso de secado del recubrimiento, el vehículo volátil se pierde en el proceso. El vehículo volátil puede ser agua o solvente orgánicos. Las resinas conforman el vehículo fijo.

2.1.2 Variedades en recubrimientos.

Se reconocen tres tipos de recubrimientos:

- a) Lacas. Es un producto pigmentado termoplástico (varía con la temperatura) basado en resinas, el mecanismo de secado es la evaporación de sus disolventes, dando un acabado de aspecto liso y duro. Este tipo de pinturas cubre el sustrato, pero no penetra en ésta. Es un producto de rápido secado, lo que hace que disminuyan los tiempos de trabajo.
- b) Barnices. El cual es una mezcla de aceites o sustancias resinosas en un solvente, el solvente se volatiliza mediante evaporación, dejando una capa o película sobre la superficie a la que se ha aplicado.
- c) Pinturas. Están compuesta por aglutinantes, pigmentos, aditivos y solventes. Cada componente desempeña una función específica confiriendo características finales al producto.

El *pigmento* proporciona color y recubre la superficie de otro color por opacidad. La intensidad del color de la pintura depende de la cantidad de pigmento añadido en la formulación final.

Tipos de pigmentos: óxido de zinc, litopón, minio, amarillo de cromo, bióxido de titanio, cromato de zinc, azul ftalocianina, entre otros.

Las mezcla de resinas y aceites empleados en pinturas forman el ligante de las pinturas, con lo cual se modifican características como la adherencia, dureza del recubrimiento y brillo. Entre los tipos de resina se encuentran: resinas epoxi, resinas fenólicas, resinas alquídicas, resinas de poliuretano, resinas vinil acrílicas.

De acuerdo a sus propiedades existen las siguientes clasificaciones:

I. Recubrimientos base solvente:

En este tipo de revestimientos se usan solventes formados principalmente por COV's, esto provoca que sean inflamables, tóxicos y contaminantes. Además de su capacidad de disolver sustancias tienen costo de producción bajo, esto por ser a partir de destilados de petróleo.

Los recubrimientos base solvente tienen una tensión superficial promedio de $40 \frac{mN}{m}$ (menor que la del agua) lo que hace efectiva la relación usada para revestir una superficie.

II. Recubrimientos base agua:

El solvente de los recubrimientos se usa para disolver los pigmentos sólidos y permitir una aplicación lisa y pareja, que después se evapora.

El solvente principal de los recubrimientos a base de agua es precisamente el agua, pero también contiene otros solventes, como éteres de glicol, para mejorar la aplicación de la pintura.

Existen varias ventajas en el uso de recubrimientos a base de agua:

- Los recubrimientos a base de solventes contienen COV's y contaminantes del aire, como tolueno, xileno, metil etil cetona y etil benceno.
- Los recubrimientos a base de agua son menos tóxicos, tienen menores niveles de COV's y son menos inflamables. Su uso reduce las emisiones en el aire, mejora la salud y seguridad de los trabajadores y puede reducir los costos del seguro.
- Los productos pueden costar menos que los equivalentes a base de solvente, y no requieren disolventes, aditivos o endurecedores.
- En comparación con los productos a base de solvente, se necesita menos producto para cubrir la misma superficie.
- La duración en lata de la pintura a base de agua es mucho mayor, y se pueden guardar los recubrimientos sin usar en un recipiente sellado para utilizarlos más adelante.
- Hay sustratos que contienen materiales que reaccionan con solventes y compuestos orgánicos, en estos casos conviene usar recubrimientos a base de agua.
- Las herramientas para el uso de la pintura se pueden limpiar con agua o soluciones a base de agua en vez de disolvente de pintura, acetona o metil acetato.

III. Recubrimientos UV:

Son lo que se polimerizan tras ser expuestos a radiación ultravioleta. Las principales características de estos son resistencia a la abrasión y rozamiento, ausencia de COV's y alto índice de brillo, comparado con los recubrimientos descritos en el punto I) y II).

2.1.3 Criterios para selección de un recubrimiento

- Material del sustrato (papel, madera, metal, entre otros)
- Exposición a sustancias ácidas y otros agentes corrosivos
- Tipo y estado del recubrimiento actual
- Cambios deseados en aplicación o mantenimiento
- Facilidades para preparación de superficie
- Volumen de la superficie a recubrir
- Método de aplicación (manual o automática)
- Piezas estáticas o en movimiento a revestir
- Grosor de la película deseado
- Tiempo de secado y curado del recubrimiento
- Tiempo máximo de horneado
- Costo del producto
- Propiedades de rendimiento del recubrimiento

2.1.4 Cambio del sistema de recubrimientos

Las consecuencias del cambio de uso de recubrimientos convencionales a la propuesta presente deben ser competitivos en la aplicación del producto final como son tener iguales o mejores valores de brillo, resistencia al rayado, tonalidad de colores, costo de aplicación e inversión de equipo de tecnología de curado UV. Estos parámetros de comparación son propuesta de la empresa *Grupo Sánchez*, empresa dedicada a la industria de recubrimientos.

Las consideraciones de costo representan un papel importante en la decisión de la empresa al tomar la decisión implementar una nueva tecnología de recubrimientos, sustituyendo un método ya estudiado, probado y ejecutado o no. Por esta razón se hace análisis de costos de adquisición de materias primas para la producción de AESO contra costo de adquisición del producto desarrollado a sustituir en formulaciones comerciales de pinturas y/o barnices, dicha información se encuentra en el Anexo C.

El lector de esta tesis comprenderá que por políticas de privacidad de la empresa, Grupo Sánchez no se revela el nombre o en su caso clave de identificación del producto que se sustituye en las formulaciones.

Algunos factores que sustentan el cambio de recubrimientos convencionales a recubrimientos con acabado UV se enuncian a continuación en la siguiente lista:

- Velocidad de impresión
(Elimina tiempos de horneado)
- Calidad
- Ecología
(Elimina la evaporación de contaminantes)
- Costo de producción
- Resistencia a sustancias químicas y condiciones ambientales
- Toxicidad

2.1.5 Aplicaciones principales de los recubrimientos

Las aplicaciones de los recubrimientos (no limitados a esta lista) son:

- Instalaciones, tanques y tubería industrial
- Envases para alimentos sólidos y líquidos y bebidas
- Electrodomésticos
- Autopartes
- Muebles y partes de ensamblaje de madera y de metal
- Acabado y repintado automotriz
- Tintas de sobreescritura

2.1.6 Tipos de barnices

Existen diversos tipos de barnices UV, hoy en día se encuentran en el mercado acabados que van desde alto brillo, satín, mates, “soft touch” (sensible al tacto), barnices de seguridad para documentos como licencias de conducir, tinta UV “ráscale” o tintas conductoras.

Para aplicar barnices sobre impresos realizados en diferentes técnicas como serigrafía, flexografía y más (exceptuando a la impresión digital, ya que existen algunas marcas de impresoras digitales que requieren de una formulación especial de barniz) además del sistema de curado UV, se utiliza también el sistema de curado IR. Los rayos infrarrojos (IR) se utilizan en conjunto con la radiación UV ya que estos, generan calor y en conjunto ayudan al barniz o a la tinta a fluir de manera más eficiente y con ello obtener mejor adherencia, sobre todo en barnizados UV sobre impresos digitales.

Las tintas y barnices UV son ahora un estándar en la industria y artes gráficas, son ecológicas y brindan características de resistencia y durabilidad que otros compuestos no logran, pero requieren de exposición a luz UV para lograr el proceso de curado.

Los sistemas de Curado UV están diseñados para emitir luz Ultravioleta en rangos de 365 nm a 390 nm dependiendo del tipo de lámpara utilizada, este rango es con el fin de aumentar la productividad, proveer resistencia y calidad a impresos en digital, litografía, serigrafía, tampografía, offset, flexografía y estereolitografía. También se utilizan para el curado de adhesivos en la industria médica, aeronáutica, militar y electrónica.

En la actualidad a los sistemas de curado UV podemos encontrarlos ya integrados a los equipos de las diferentes técnicas de impresión, o pueden adaptarse externamente según las necesidades del proceso.

Los equipos UV constan de un reactor o fuente de poder que eleva la corriente para encender una lámpara, la lámpara es fabricada de cuarzo y contiene una pequeña cantidad de mercurio que al evaporarse por medio del arco eléctrico generado por los electrodos dentro del bulbo emiten luz UV, a estas lámparas se le pueden colocar aditivos como hierro o galio al interior del bulbo para obtener diferentes longitudes de onda.

2.2 Reacción

El aceite epoxidado de soya no puede polimerizar al ser expuesto a radiación UV, por lo que es necesario someterlo a un proceso para introducir en su estructura por lo menos un grupo vinilo¹.

La introducción de los grupos acrilato al ESO se puede lograr mediante una reacción de adición con ácido acrílico, como se muestra en la figura 1.

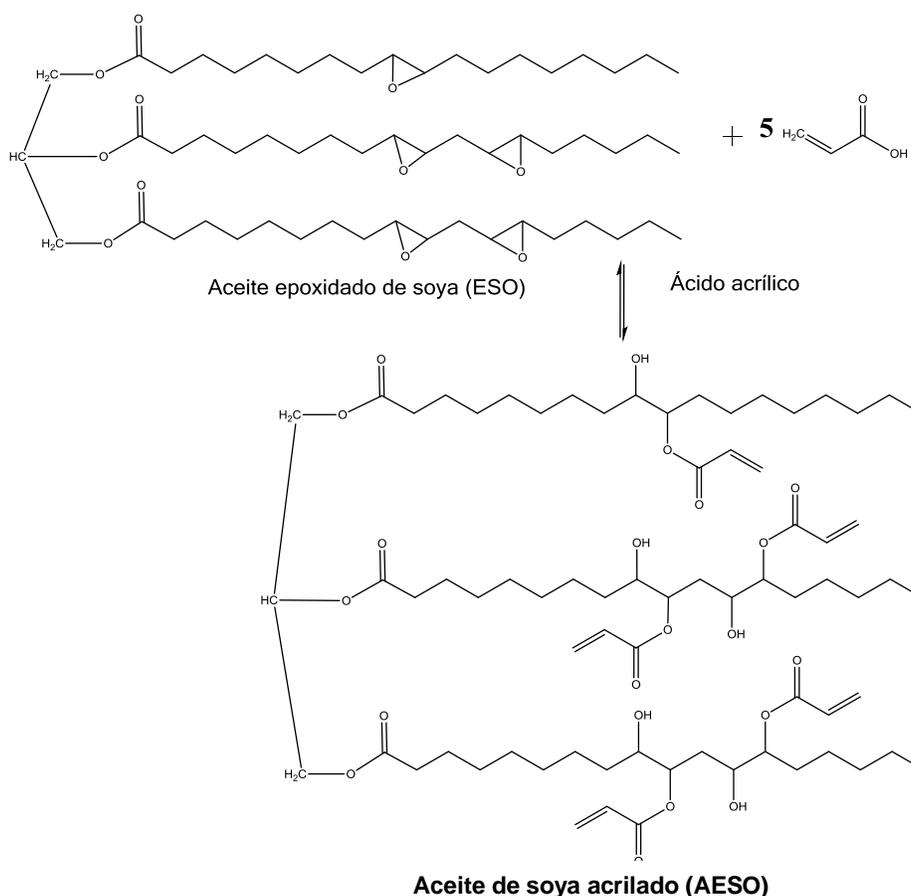


Figura 1. Reacción entre el aceite epoxidado de soya y ácido acrílico.

¹ De los grupos funcionales que contienen un grupo vinilo en su estructura, el grupo acrilato es el más común.

2.2.1 Epóxidos.

En química orgánica, una oxidación es una reacción que resulta en la pérdida de densidad electrónica por un átomo de carbono, causada por la formación de un enlace entre el carbono y un átomo más electronegativo (por lo general oxígeno, nitrógeno o un halógeno), o por el rompimiento de un enlace entre el carbono y el átomo menos electronegativo (por lo regular hidrógeno). [1]

Un epóxido, también llamado oxirano, es un éter cíclico con un átomo de oxígeno en un anillo de tres miembros, los cuales se comportan distinto a los éteres de cadena abierta. La tensión del anillo de tres miembros da a los epóxidos su reactividad química única y la facilidad de apertura del anillo. [2]

Los oxiranos actúan como bases de Lewis, protonándose sobre el oxígeno en medio ácido. Un segundo tipo de reactividad está relacionado con la tensión del anillo que favorece las reacciones de apertura.

2.2.2 Apertura de oxiranos en medio ácido

El oxirano se protona con ello se favorece el ataque nucleófilo sobre el carbono más sustituido, esto se muestra en la figura 2.

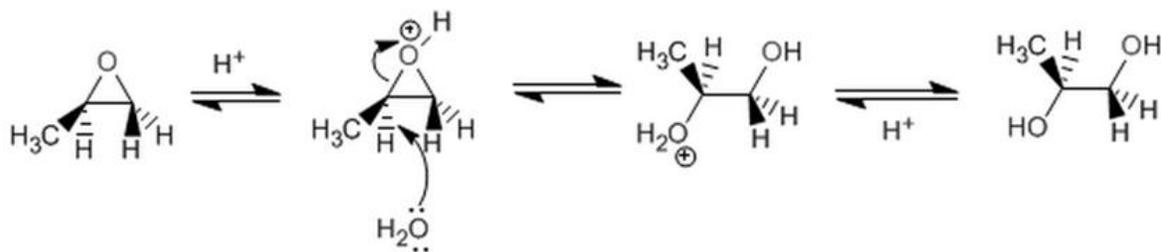


Figura 2. Mecanismo de apertura de oxiranos en medio ácido.

2.2.3 Apertura de oxiranos en medio básico

Los nucleófilos atacan y abren oxiranos sobre el carbono menos sustituido. El mecanismo de la apertura supone el ataque del nucleófilo por el lado opuesto al oxígeno que se comporta como grupo saliente. El mecanismo se representa en la figura 3.

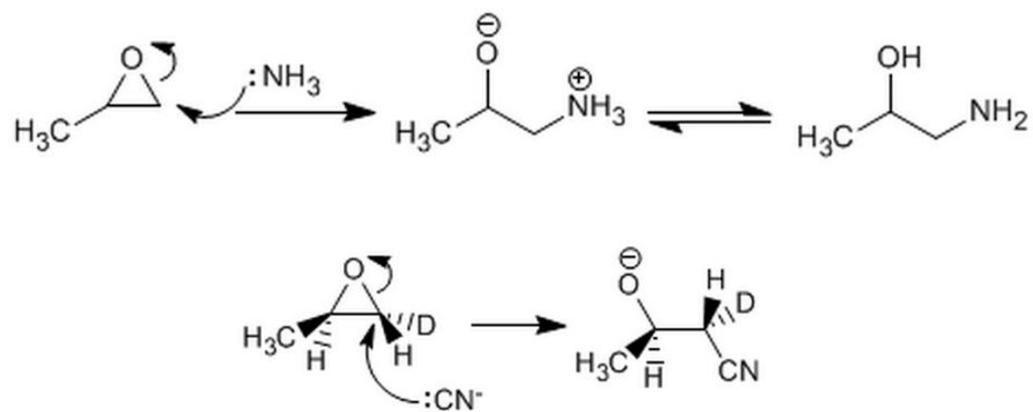


Figura 3. Mecanismo de apertura de oxiranos en medio ácido.

2.3 Análisis químico

La información obtenida de un análisis químico puede ser de tres tipos, lo que permite clasificar los métodos de análisis en la química de la siguiente manera:

- **Métodos cuantitativos**, indican la cantidad del analito, que es la sustancia química que se analiza, contenida en la muestra.
- **Métodos cualitativos**, indican qué sustancias hay en la muestra.
- **Análisis estructural**, se revela la estructura química del analito.

Los métodos de análisis químico también se pueden clasificar como: vía húmeda o instrumental. En la tabla 1 se muestra una comparación de los métodos de vía húmeda e instrumentales, así como ejemplos.

Tabla 1. Métodos de análisis químico.

Métodos de análisis químico	Vía húmeda	Basados en reacciones química, se dividen en métodos analíticos volumétricos, gravimétricos y cualitativos.	Titulación, precipitación.
	Instrumentales	Implican el uso de instrumentos de medición basados en propiedades físicas, no químicas del analito. Son más sensibles que los métodos de vía húmeda.	Electrolisis, cromatografía, emisión o adsorción de radiación infrarroja.

2.3.1 Separación de mezclas

Es este trabajo y en otros es necesario separar una mezcla en sus componentes puros. En este caso se utiliza para saber el punto de inicio (reactivos) y comprobar la obtención del objetivo deseado (AESO) es sintetizado.

El método más usado para separar los componentes de una mezcla es la cromatografía, en ella se incluyen variadas técnicas de separación.

Todos los tipos de cromatografía tienen en común una fase estacionaria y una fase móvil. La fase estacionaria es un sólido o líquido recubierto con otro sólido. La fase móvil es un gas o un líquido que pasa a través de la fase estacionaria. Los componentes de la mezcla interactúan con ambas fases. Mayormente con la fase estacionaria se mueven los componentes que interactúan con esta, de igual manera con los componentes que interactúan con la fase móvil pero se mueven “rápidamente”.

Siendo así la separación cromatográfica en HPLC el resultado de las interacciones específicas entre las moléculas de la muestra en ambas fases, móvil y estacionaria.

2.3.2 Cromatografía de líquidos, HPLC

En la cromatografía líquida, la fase móvil es una sustancia líquida que fluye a través de una columna que contiene a la fase fija.

A diferencia de la cromatografía de gases, la cromatografía de líquidos de alto rendimiento, *high performance liquid chromatography* por sus siglas en inglés, (HPLC) no se limita a la estabilidad térmica o a la volatilidad del analito.

La HPLC es capaz de separar macromoléculas y especies iónicas, productos naturales lábiles, materiales poliméricos y una gran variedad de otros grupos polifuncionales de alto peso molecular.

La HPLC ofrece una mayor variedad de fases estacionarias, lo que permite una mayor gama de estas interacciones selectivas y más posibilidades para la separación de mezclas.

2.3.3 HPLC preparativa

Es la técnica escogida para aislamiento y purificación de productos de valor en las industrias químicas y farmacéuticas, así como en la biotecnología y la bioquímica.

Para determinar el porcentaje de fase móvil y fase estacionaria se tomó como referencia estudios previos de análisis con HPLC para mezclas de aceites de soya. [Ver referencia 26]

2.3.4 Espectroscopia Infrarroja

La espectroscopia infrarroja es la interacción de la radiación electromagnética de la región infrarroja con la materia.

La espectrometría infrarroja se basa en el hecho de que los enlaces químicos de las sustancias tienen frecuencias de vibración específicas, que corresponden a los

niveles de energía de la molécula. Estas frecuencias dependen de la forma de la superficie de energía potencial de la molécula, la geometría molecular, las masas atómicas y, posiblemente, el acoplamiento vibracional.

Si la molécula recibe luz con la misma energía de esa vibración, entonces la luz será absorbida bajo condiciones específicas.

Los espectros de infrarrojo son un gráfico donde se representa en las abscisas, la radiación infrarrojo absorbida por las uniones químicas en términos de número de onda de la radiación (de 400 a 200 cm^{-1}) y en las ordenadas la absorbancia de las mismas.

La espectroscopia infrarroja está considerada como una prueba de identidad. Si se comparan los espectros de infrarrojo de un compuesto registrado a una cierta concentración con el de una muestra patrón del mismo compuesto a la misma concentración, los dos espectros serán idénticos.

Para caracterizar un compuesto desconocido a través de la interpretación de su espectro de infrarrojo es necesario contar con un manual de tablas donde se indiquen los números de onda de absorción de cada grupo funcional.

Para el presente trabajo de investigación los espectros fueron seleccionados y comparados de la colección The Sadtler Estándar Spectrum, Philadelphia, P.A.

La espectroscopía es el estudio de las interacciones entre la energía radiante y la materia. Las longitudes de onda a las cuales un compuesto orgánico absorbe energía radiante dependen de la estructura del compuesto ^[8]. Esta técnica se ha convertido en un instrumento indispensable como fuente de datos estructurales de sustancias orgánicas. En sistemas orgánicos, se aplica como técnica cuantitativa y cualitativa ^[13].

El equipo utilizado para este análisis fue el espectrofotómetro NICOLET IR200 FT-IR Thermo Scientific, tiene un rango espectral de 7800 a 375 cm^{-1} . Dicho instrumento se muestra en la figura 4.

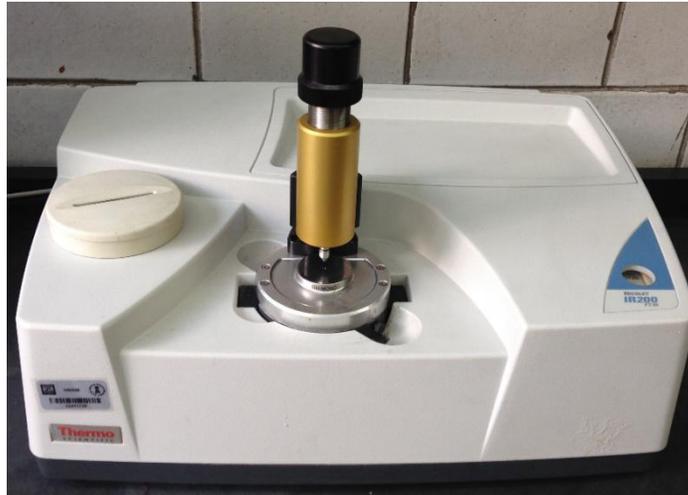


Figura 4. Espectrofotómetro NICOLET IR200 FT-IR Thermo Scientific.

2.4 Reacción de polimerización

Una reacción de polimerización es el conjunto de reacciones químicas en las cuales un monómero inicia o activa un proceso de endurecimiento de otro monómero, comenzando una reacción en cadena la cual forma el polímero final.

2.4.1 Tipos de reacciones de polimerización

Las reacciones de polimerización se clasifican en:

Polimerización Radical

Para producir la polimerización radical el monómero iniciador contiene radicales libres, es decir, electrones desapareados que reaccionan con el monómero de la resina, formando el polímero.

(Un radical es una especie química inestable y reaccionar fácilmente al poseer electrones desapareados).

Las etapas en las **polimerizaciones radicales** son:

- *Iniciación de la reacción*

Se forman los radicales libres debido a la acción de energía química, térmica, electroquímica o fotoquímica (en el caso de curado UV, la energía es de tipo fotoquímica, proporcionada por los haces de electrones).

Formación del radical $\text{RAD-R} \rightarrow \text{RAD}^* + \text{*R}$

Iniciación de la cadena $\text{RAD}^* + \text{A} \rightarrow \text{RAD-A}^*$

- *Crecimiento de la cadena*

$\text{RAD-A}^* + \text{A} \rightarrow \text{RAD-A-A}^*$

$\text{RAD-A-A}^* + \text{A} \rightarrow \text{RAD-A-A-A}^* \dots$

- *Terminación de la cadena*

Existen varias maneras de terminar con la reacción ya sea por:

- Combinación de 2 radicales

$\text{RAD-A-A}^* + \text{*A-A-A-RAD} \rightarrow \text{RAD-A-A-A-A-A-A-RAD}$

- Usando inhibidores.

Una desventaja de la polimerización radical es que no se puede controlar el peso molecular y tamaño del polímero final debido a que la reacción termina en un camino indefinido.

Los polímeros que se producen mediante polimerización radical dependen del valor de la temperatura, un aumento de temperatura acelerará las reacciones originando cadenas más cortas de los polímeros, disminuyendo sus propiedades mecánicas (resistencia).

Polimerización iónica.

- Aniónica
- Catiónica

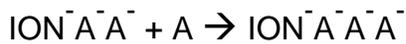
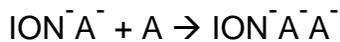
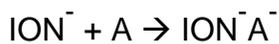
La polimerización iónica es similar a la polimerización radical, en este caso el radical es un catión o anión.

En la polimerización de tipo iónica se requiere menor cantidad de energía para activar la reacción, la terminación de la cadena del polímero sólo se logra con el uso de inhibidores u otro agente que cese la reacción.

En función de la carga del ión la polimerización iónica se clasifica en:

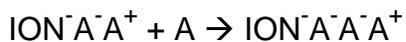
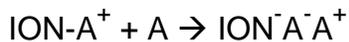
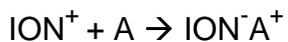
- Polimerización Aniónica

El ion es un átomo o molécula con exceso de electrones – carga negativa



- Polimerización Catiónica

El ion es un átomo o molécula con falta de electrones – carga positiva



De acuerdo con la información anterior, el curado UV es una polimerización de tipo radical que no requiere un agente que detenga la polimerización.

Para las pruebas de curado de esta tesis se hace pasar el sustrato con la película del barniz o tintas, sea el caso, por una carga de energía UV en forma de haces de electrones para propiciar la polimerización.

2.5 Inhibición de la polimerización en la reacción de acrilación del ESO

Es necesario usar un inhibidor de la polimerización para que el producto no polimerice en el reactor, la cantidad adecuada de inhibidor permitirá el comportamiento anterior deseado. Una cantidad excesiva de inhibidor provocará que no se lleve a cabo adecuadamente el proceso de curado.

2.5.1 Inhibidor

Un inhibidor es una sustancia que reacciona con los radicales libres de propagación o iniciación, convirtiéndose en especies con radicales de baja iniciación o propagación. El inhibidor es adicionado en poca cantidad a la reacción de polimerización*, provocando una velocidad de polimerización menor, comparada con la velocidad sin inhibidor. Según su efectividad se clasifican en retardadores o inhibidores.

Los retardadores, neutralizan una parte de los radicales de iniciación y los inhibidores neutralizan en su totalidad la cantidad de radicales de iniciación de los centros activos de la molécula o del monómero.

Que una sustancia sea inhibidor o retardador depende de la concentración de éste en la reacción.

La importancia de un inhibidor en la manufactura de una resina preparada a partir de un aceite insaturado es que influye en el almacenamiento, en las

características del curado, en el color y en las propiedades mecánicas del material curado.

Una concentración excesiva de inhibidor afecta considerablemente al proceso de curado. (J. Litwin y H. H. Beachman, Mod. Plast. 1965)

Para la resina acrilada obtenida polimeriza por medio de adición, por ello es eficaz el uso del inhibidor MEHQ, según la investigación bibliográfica previa a la experimentación.

2.6 Resina de referencia

En el mercado, la empresa RAHN ofrece el producto "*Epoxidized soy oil acrylate*" que es, como su nombre lo indica, un aceite epoxidado de soya acrilado, este producto es usado como muestra de referencia para comparar el AESO sintetizado en el laboratorio.

Capítulo 3

Desarrollo experimental

Metodología del trabajo

- a. Revisión bibliográfica de conceptos relacionados con el presente trabajo de investigación.
- b. Caracterizar el aceite epoxidado de soya.
- c. Se hace reaccionar el aceite epoxidado de soya (ESO) con ácido acrílico en presencia de un catalizador e inhibidor de la polimerización adecuado.
- d. Realizar un proceso de purificación, en caso de ser necesario, para dar mejores características al producto obtenido.
- e. Caracterización del producto obtenido, con las técnicas analíticas adecuadas la resina acrilada de aceite de soya.
- f. Evaluación y desempeño del producto obtenido, en una formulación de una tinta y/o barniz UV.

Los incisos c, d, e y f de la metodología de trabajo son ejecutados para cada una de las reacciones, la secuencia se muestra en la figura 5., variando diferentes parámetros: temperatura, cantidad y tipo de catalizador, relación molar de reactivos, tiempo de reacción y cantidad de inhibidor.

El inciso f sólo se ejecuta si el producto obtenido ha sido acrilado, esto se verifica con los resultados del inciso e.

3.1 Desarrollo experimental

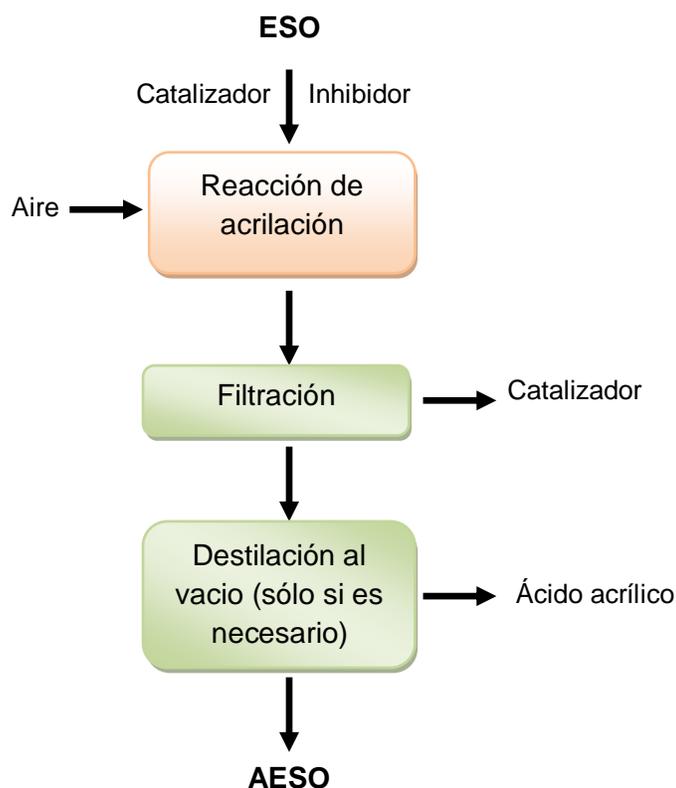


Figura 5. Metodología general del procedimiento experimental.

3.1.1 Sistema de reacción

Se estableció un sistema de reacción que sea seguro para llevar a cabo la reacción de acrilación del ESO.

En la figura 6 se muestra el sistema usado, que consta de un reactor de tres bocas con capacidad de 250 mL; en la boca central, se coloca el agitador mecánico, en una boca lateral un condensador y en la boca lateral restante un termómetro y la entrada de la línea de aire.

El reactor está soportado sobre una mantilla de calentamiento conectada a un transformador variable para el control de la temperatura en éste.

El sistema se instaló dentro una campana de extracción.



Figura 6. Sistema de reacción.

Metodología experimental para la reacción

Para llevar a cabo cada una de las reacciones se tomó como base el siguiente procedimiento:

1. Se pesan el catalizador, el inhibidor, el aceite epoxidado de soya y el ácido acrílico, éstos se colocan en un reactor de vidrio de tres bocas. (cuando se usa Trietilamina como catalizador, ésta se agrega lentamente hasta el punto 3).
2. Se inicia la agitación del sistema, ésta debe ser constante durante toda la reacción. (La agitación del sistema de reacción se fija a 500 rpm en todas las reacciones).

3. Se abre la válvula de aire para introducir un flujo constante de aire en el reactor (el flujo de aire es $0.95 \frac{\text{cm}^3}{\text{s}}$).
4. Se inicia el calentamiento del sistema, colocando la perilla del transformador variable en un nivel de 40, esto es con el fin de incrementar la temperatura del reactor a 90°C aproximadamente, en este momento se manipula la perilla hasta 20 o menos, para que la temperatura sea constante igual a 100°C.
5. Cuando la temperatura sea igual a 100°C se toma la primera muestra para cuantificar el porcentaje de oxirano.
6. Cada 45 minutos se toma una muestra de entre 0.34 y 0.36 g, del contenido del reactor para determinar índice de oxirano. esta cantidad es tomada con base en la norma ASTM D-1652-97.
7. Se detiene la reacción cuando el porcentaje de oxirano sea igual o menor al valor de referencia (AESO de RAHN) ó cuándo éste sea constante.

El índice de oxirano, es una medida del contenido del anillo epóxico en resinas, grasas y aceites expresado como gramos equivalentes de grupos epoxi por 100 gramos de la resina, se determina de acuerdo a la técnica establecida en la norma ASTM D-1652-97².

² ASTM D-1652-97. "Standard Test Methods for Epoxy Content of Epoxy Resins", *ASTM International*, West Conshohocken, PA, DOI: 10.1520/D1652.97, www.astm.org.

3.1.2 Purificación.

El proceso de purificación se aplica sólo si el producto tiene olor a ácido acrílico. La purificación tiene como finalidad eliminar las trazas presentes de ácido acrílico³ que no se consumieron en la reacción.

La destilación al vacío es el mecanismo por el cual se purifica el producto. En la figura 7 se representa el sistema usado para efectuar la destilación al vacío.

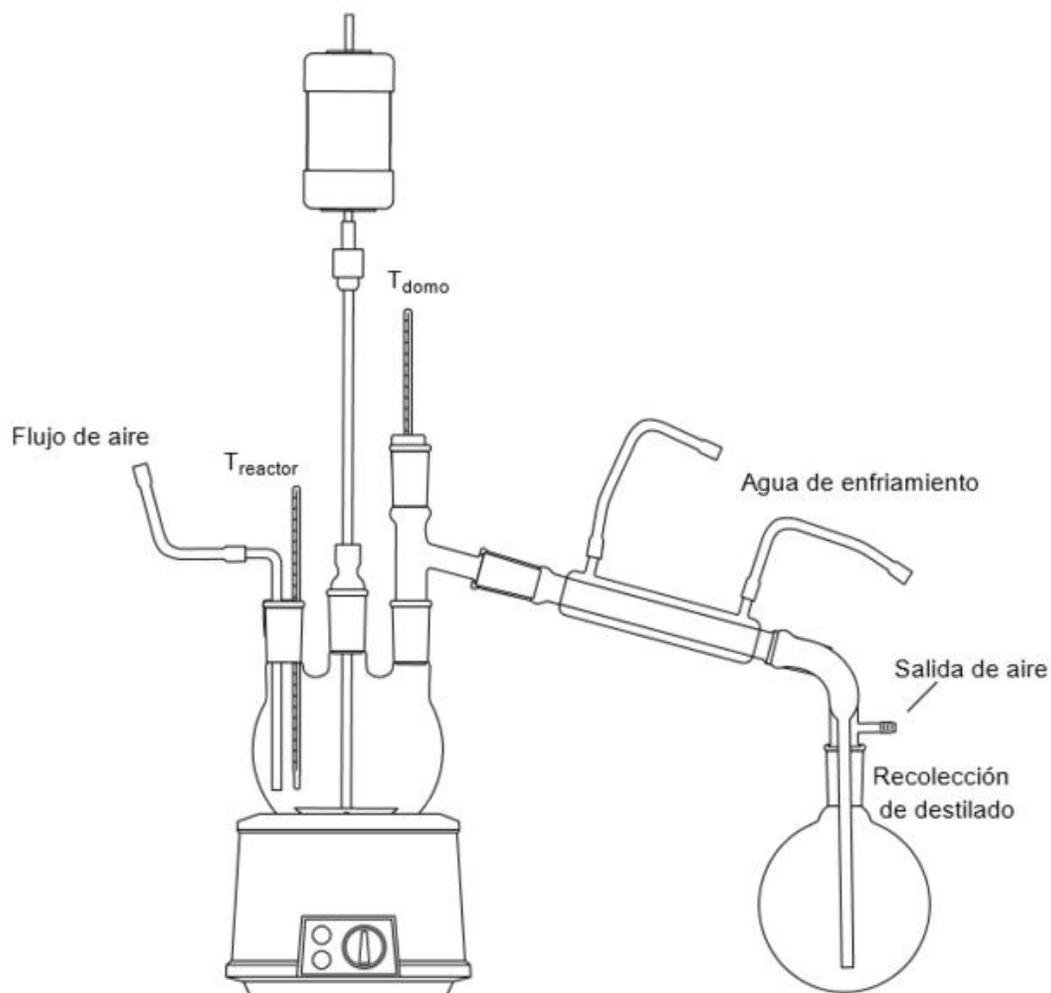


Figura 7. Sistema de destilación al vacío.

Se desea obtener una relación molar exacta para no purificar el producto, la alta viscosidad del AESO hace poco factible su manipulación.

³ El ácido acrílico recuperado puede ser empleado como reactivo para la acrilación del ESO.

3.2 Desempeño en una formulación comercial.

La empresa cooperante para este proyecto de investigación es *Grupo Sánchez S.A. de C.V.* En los laboratorios de dicha empresa realizaron las pruebas pertinentes para determinar el desempeño de la resina sintetizada en una formulación comercial de barniz y/o tinta, el procedimiento se presenta a continuación:

3.2.1 Barniz

1. Preparación del barniz con la formulación comercial establecida y preparación del barniz sustituyendo una resina epóxica acrilada por el AESO sintetizado. La formulación es representada en porcentajes de masa tal como se muestra en la tabla 2.

Tabla 2. Formulación del barniz.

Componente	Porcentaje ($\% \frac{m}{m}$)
Blanqueador óptico	0.1
Aditivos de sílice	1.3
Fotoiniciador	6.0
Aminas	10.0
Monómero acrilado	23.0
Resina	60.0

2. Se coloca una pequeña cantidad del barniz estándar y del preparado a base de soya sobre un sustrato de papel, el cual tiene una zona de color blanco y otra de color negro. Con un rodillo del número 4, se arrastran los

barnices a lo largo de la superficie del sustrato para formar una película homogénea de aproximadamente 0.3 μm de espesor.

3. Se hace pasar la película por una lámpara de luz ultravioleta por medio de una banda transportadora⁴.
4. Para la evaluación del curado se hace una prueba “scratch” o de resistencia al rayado pasando la uña por el recubrimiento y ejerciendo presión con el pulgar. También se debe de evaluar a simple vista el terminado; el recubrimiento no debe de verse opaco ni debe de tener estrías.
5. Se realiza una prueba de brillo con un equipo NOVO-GLOSS LITE manual 20/60°, a un ángulo de incidencia de 60° a ambas películas.
6. Se exponen los barnices a una lámpara de luz negra ultravioleta, con la finalidad de ver si la película presenta amarillamiento. El amarillamiento es una característica no deseada.

⁴ Las pruebas se realizaron a una densidad de energía de $51 \frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$.

3.2.2 Tinta

1. Se prepara la base de la tinta con la formulación comercial establecida y se prepara la base de la tinta sustituyendo resina acrilada con ácidos grasos por el AESO sintetizado.

La formulación para la tinta se muestra en la tabla 3, en porcentajes de masa.

Tabla 3. Formulación de la base de tinta.

Componente	Porcentaje ($\% \frac{m}{m}$)
Pigmento	40.00
Base	22.00
Monómeros y oligómeros	37.00
Estabilizador	1.00

2. Se agrega la base al pigmento y se incorpora poco a poco teniendo cuidado de no levantar partículas al aire. Posteriormente se incorporan los monómeros, oligómeros y el estabilizador y se mezcla la formulación.
3. Para garantizar la dispersión del pigmento, una buena humectación y para darle cuerpo a la base de la tinta, ésta se hace pasar 6 veces por un molino de tres rodillos.
4. Una vez que la base de la tinta está lista, se utiliza un grindómetro para evaluar la molienda. Un grindómetro sirve para determinar la finura de la molienda y la presencia de partículas de mayor tamaño en el proceso de dispersión. Para utilizarlo se pone una pequeña cantidad de la base de la

tinta en un extremo del grindómetro, y con la espátula de metal se extiende hacia el otro lado. El valor obtenido de la molienda se encuentra en donde la base de la tinta dejó más huellas o rayaduras.

5. La prueba de curado se hizo con un equipo de impresión. Se agrega un poco de la base de la tinta a uno de los rodillos, que con el movimiento giratorio, se homogeiniza a lo largo de los rodillos restantes, los cuales hacen un arrastre de la tinta sobre el sustrato, creando una película de aproximadamente 0.3 μm de espesor que se pasa por la lámpara de luz ultravioleta como se hizo con el barniz de sobreimpresión. Finalmente se realiza la prueba del "scratch".

3.3 Viscosidad

La propiedad física que caracteriza la resistencia al flujo de los fluidos sencillos es la viscosidad.⁵

3.3.1 Viscosímetro de Brookfield

El viscosímetro Brookfield funciona con el principio de la viscosimetría rotacional; mide la viscosidad captando el par de torsión necesario para hacer girar a velocidad constante un husillo inmerso en la muestra de fluido.

El par de torsión es proporcional a la resistencia viscosa sobre el eje sumergido, y consecuentemente, a la viscosidad del fluido.

Ver Anexo B Modo de empleo y procedimiento operativo del viscosímetro de Brookfield.

3.4 Densidad

El cociente entre masa y volumen es la propiedad denominada densidad.

$$\text{densidad} = \frac{\text{masa}}{\text{volumen}}$$

$$\rho = \frac{m}{v}$$

Para tener un valor preciso de la magnitud de la densidad se debe tener en cuenta la temperatura del fluido, ya que ésta varía con respecto a la temperatura.

La densidad puede obtenerse indirecta y directamente. Para la obtención indirecta de la densidad, se miden la masa (en una balanza analítica) y el volumen (material

⁵ Definición tomada de Bird, R. B.; Stewart y Lightfoot. *Fenómenos de transporte. Un estudio sistemático de los fundamentos del transporte de materia, energía y cantidad de movimiento*. Departamento de ingeniería química de la Universidad de Wisconsin. Editorial Reverté. 2ª Edición. Pp. (1.1-1)

volumétrico de laboratorio o mediante el desplazamiento del líquido) por separado y posteriormente se calcula el cociente de estos dos datos y de obtiene como resultado la densidad.

Los instrumentos más comunes para medir la densidad de líquidos son:

- Densímetro, dispositivo que proporciona la medida directa de la densidad de un líquido.
- Picnómetro, instrumento que permite la medida precisa de la densidad de sólidos, líquidos y gases (picnómetro de gas).
- Balanza de Mohr, que es una balanza de brazos desiguales.

En este trabajo la densidad es determinada por el primer método mencionado, que es un método indirecto. Medir la magnitud de la masa del analito y posteriormente determinar el volumen, la densidad resulta del cociente de estos dos valores.

A pesar de que es el método menos preciso, es confiable para los fines que esta investigación persigue ya que sólo se requiere saber la densidad relativa a las resinas de referencia, si es más viscoso, por ejemplo la película del recubrimiento será más gruesa y puede ser tan gruesa que impida el curado efectivo tras la aplicación de la radiación UV.

3.5 Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)

Esta técnica proporciona un espectro de reflexión de las bandas de los grupos funcionales de las sustancias inorgánicas y orgánicas, por lo cual es posible realizar una identificación de los materiales.

El equipo dotado de una sonda con fibra óptica permite el análisis directo de la superficie del objeto de estudio⁶.

⁶ Definición tomada de: www.fisica.unam.mx
Apartado de Técnicas analíticas y equipos.

Capítulo 4

Resultados y discusión

4.1 Resultados experimentales

4.1.1 Caracterización del AESO de RAHN

Como ya se mencionó en el marco teórico, se toma como referencia la resina acrilada de aceite de soya de la empresa RAHN.

Se caracteriza AESO de RAHM midiendo el índice de oxirano de acuerdo a la técnica establecida en la norma ASTM D-1652-97.

Se mide densidad de este mismo producto, su coloración y viscosidad.

El color de AESO de RAHN se aprecia en la figura 8.



Figura 8. Color de AESO de referencia.

Porcentaje de índice de oxirano para AESO de RAHN : 0.05

Densidad de AESO de RAHN : $1.15 \frac{g}{mL}$

Viscosidad: 9,000 cP

4.1.2 Caracterización del ESO

Es importante caracterizar el reactivo ESO del que se parte para cuantificar los cambios que se producen al acrilarse y obtener AESO.

En la figura 9 se muestra el color del aceite epoxidado de soya que se utilizó en esta investigación.

La densidad es de $0.99 \frac{g}{mL}$ y el índice de oxirano es de 6.92 gramos de equivalentes epoxi por cada 100 gramos de aceite epoxidado de soya.



Figura 9. Color del ESO.

El espectro por infrarrojo se muestra en el Anexo D en la figura D1.

4.1.3 Evaluación del tipo de catalizador

Tomando como base trabajos de investigación anteriores, donde se acila biodiesel de soya, utilizando trietilamina para catalizar la reacción.

Se ha reportado que el catalizador conocido como Amberlyst-15⁷ se usa en síntesis orgánica, sobre todo en reacciones de esterificación, transesterificación y en reacciones de apertura del anillo epóxico, debido a sus propiedades ácidas.

Por lo anterior también se prueba Amberlyst-15 para acilar el ESO.

Para probar la efectividad del catalizador se hacen dos reacciones con las mismas condiciones de reacción, siendo la variante el catalizador. En la tabla 4 se muestran las condiciones de reacción.

Tabla 4. Condiciones de reacción para evaluar el tipo de catalizador

Inhibidor (MEHQN)		ESO		Ácido acrílico		Catalizador	
[g]	[% p/p]	[g]	[% p/p]	[g]	[% p/p]	[g]	[% p/p]
0.23	0.23	100	81	20	17.77	1	1

⁷ El Amberlyst-15 es una resina de intercambio iónico

4.1.3.1 Evaluación de trietilamina como catalizador

A continuación se presentan los resultados obtenidos usando trietilamina para catalizar la reacción de acrilación del aceite epoxidado de soya.

El valor del índice de oxirano final obtenido en esta reacción es de 2.07, esto nos indica que se removió el 70% de anillos epóxicos. El avance de la reacción medido en porcentaje de oxirano en función del tiempo se muestra en la figura 10.

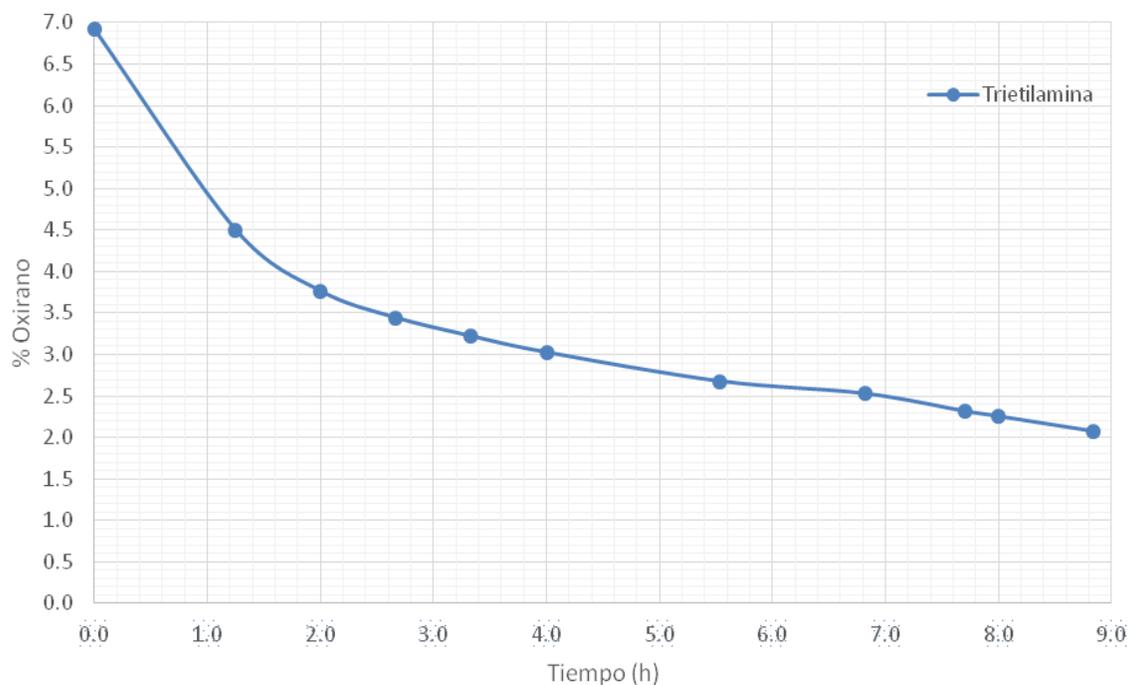


Figura 10. Índice de oxirano en función usando trietilamina para catalizar la reacción.

El AESO producto de usar como catalizador trietilamina adquiere un color cobrizo, dicha coloración es indeseable, pues se prevé que opacará el recubrimiento.



Figura 11. Resina acrilada usando Trietilamina como catalizador.

4.1.3.2 Reacción con Amberlyst-15

La figura 12 es una gráfica de tiempo contra índice de oxirano usando Amberlyst-15 para catalizar la reacción de acrilación del aceite de soya epoxidado.

El valor del índice de oxirano final obtenido en esta reacción es de 0.42, esto indica que se removió el 93% de anillos epóxicos.

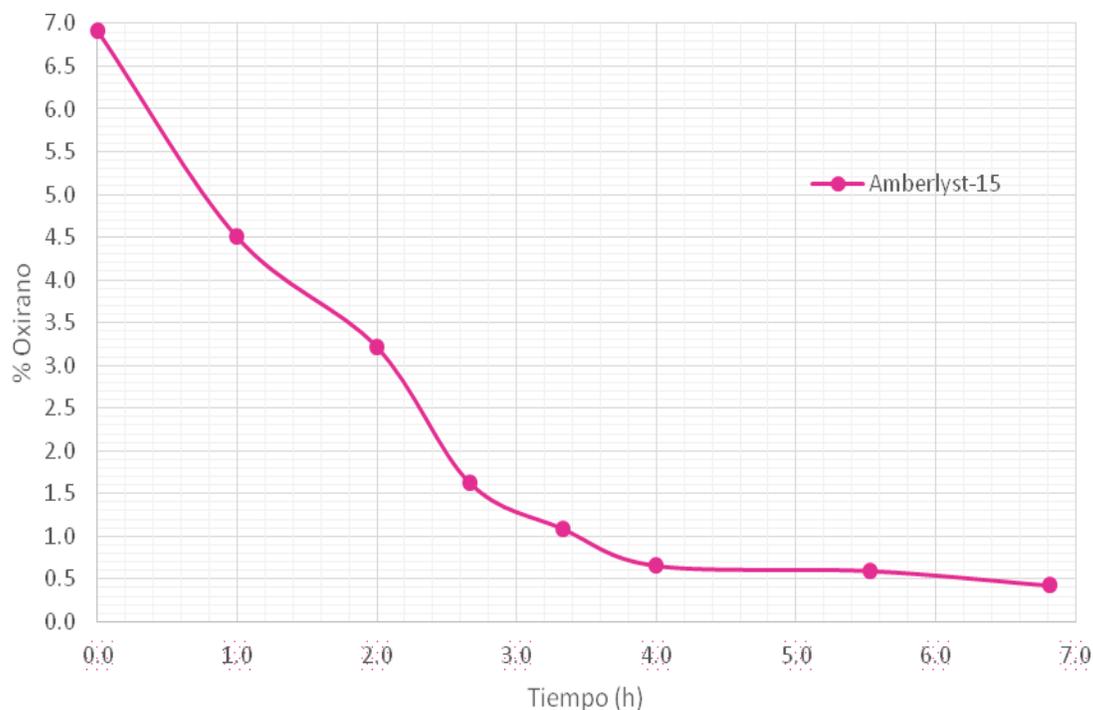


Figura 12. Índice de oxirano en función usando Amberlyst-15 para catalizar la reacción.

Comparando la efectividad del porcentaje removido de anillos epóxicos usando trietilamina y Amberlyst-15 para catalizar la reacción, se obtiene un resultado positivo y más cercano a la referencia si se usa Amberlyst-15. Además se aprecia que usando Amberlyst-15 como catalizador el índice de oxirano disminuye en un menor tiempo de reacción.

Otra ventaja de usar Amberlyst-15 es que es un catalizador con una alta actividad catalítica, disponibilidad comercial, de uso seguro, y se puede remover al final de la reacción para ser reutilizado varias veces.

En la figura 13 se presenta la apariencia física de la AESO sintetizada usando Amberlyst-15 como catalizador.

Se nota el color más claro al usar la resina de intercambio iónico, Amberlyst-15, para catalizar la acrilación del aceite epoxidado de soya. Por esta otra razón se prefiere el Amberlyst-15 para seguir realizando las pruebas en el presente trabajo de investigación.



Figura 13. Resina acrilada usando Amberlyst-15 como catalizador.

4.1.4 Inhibidor

El metil éter de hidroquinona (MEHQ) es usado en la fabricación de acrílicos como inhibidor de la polimerización, se reporta su efectividad empleando un 0.23 ($\% \frac{m}{m}$) en la carga total del reactor.

Para la selección adecuada de la cantidad de inhibidor, se llevaron a cabo las reacciones con diferente $\% \frac{m}{m}$ de inhibidor:

- a. Sin inhibidor
- b. MEHQ 0.75 $\% \frac{m}{m}$, exceso de inhibidor en comparación con experimentaciones reportadas en la literatura disponible.
- c. MEHQ 0.23 $\% \frac{m}{m}$, cantidad reportada como efectiva en la literatura.
- d. MEHQ 0.35 $\% \frac{m}{m}$, exceso ligero de inhibidor en comparación con experimentaciones reportadas en la literatura disponible.

% oxirano vs tiempo de reacción

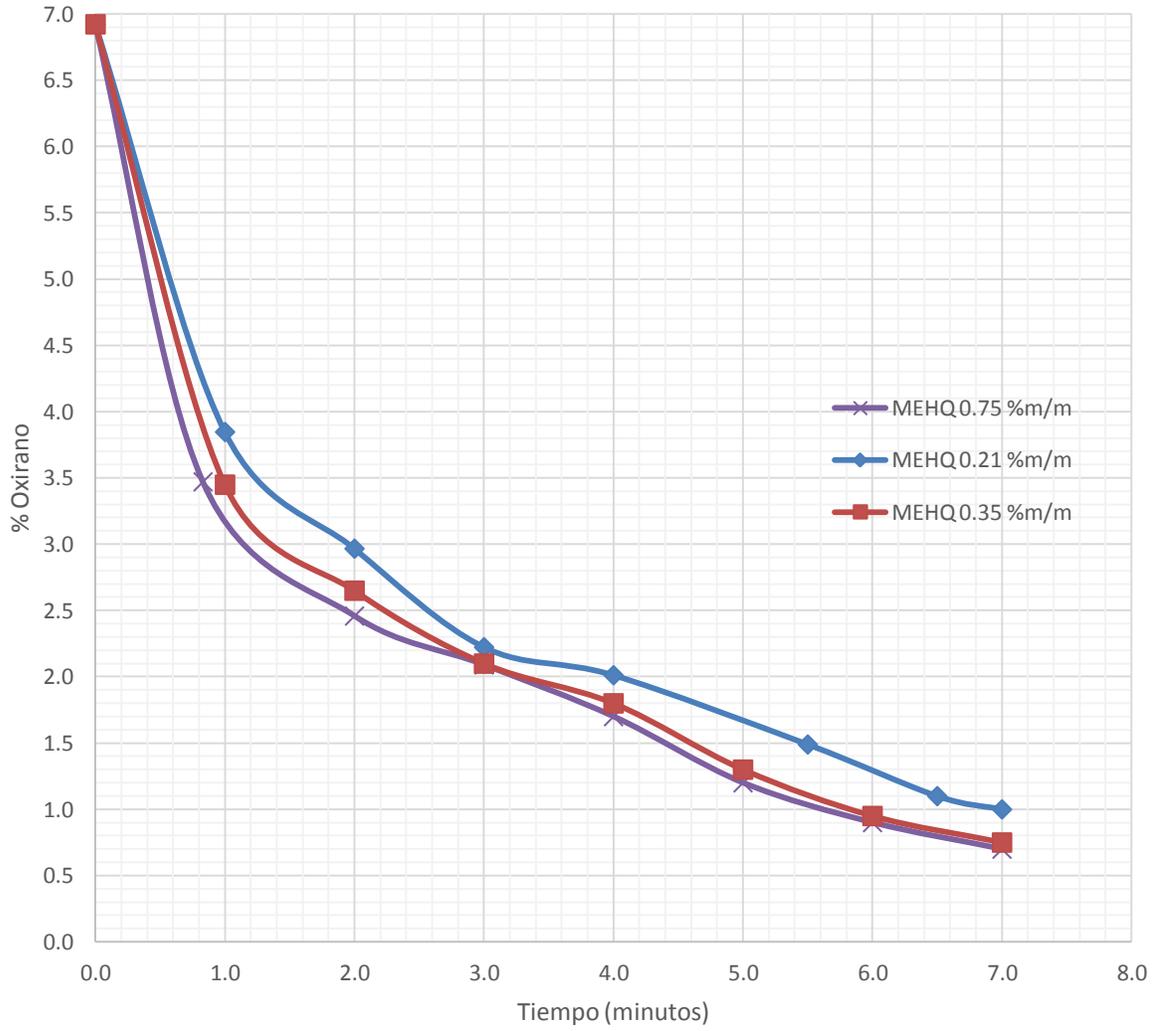


Figura 14. Índice de oxirano en función del tiempo, variando la cantidad de inhibidor (metil éter de hidroquinona).

En la figura 14 se muestra el comportamiento del MEHQ en porciones másicas diferentes en una carga en el reactor.

No se muestra el avance de reacción sin la presencia de MEHQ, la reacción sin MEHQ se polimerizó cuando el reactor alcanzó una temperatura de 100° C.

La variación de la disminución en el porcentaje de oxirano es directamente proporcional a la cantidad de MEHQ, sin embargo esta diferencia en el valor final de %de oxirano no es significativamente grande.

Sí es indispensable el uso del inhibidor de la polimerización, MEHQ. Sin la presencia de un inhibidor, el contenido en el reactor polimeriza en los primeros minutos en que se alcanza una temperatura de 100° C.

La cantidad mínima que se debe emplear es 0.21% en masa; si el objetivo es bajar el valor del nivel de oxirano, se puede aumentar la cantidad de inhibidor.

Para los fines que persigue este trabajo, no se usa más del 0.23% en masa de inhibidor.

4.1.5 Temperatura de reacción

De acuerdo a trabajos realizados en la cinética de la acrilación de ácidos grasos la temperatura adecuada en el reactor es de 100° C. Para ello se probaron 3 temperaturas diferentes para determinar una temperatura ideal para la acrilación del aceite de soya epoxidado. Las temperaturas son:

- i) 90° C, son 10° por debajo de la reportada en trabajos anteriores. Si ésta temperatura brinda un % de oxirano menor que las siguientes dos temperaturas propuestas, entonces se procedería a probar con temperaturas menores a 90° C.
- ii) 100° C, es la temperatura a la cual se han trabajado en los antecedentes.
- iii) 110° C, se prueba esta temperatura con el fin de aumentar la disminución del porcentaje de oxirano.

No se procede a probar por encima de la temperatura propuesta en el inciso iii) porque el catalizador Amberlyst-15 es inestable en condiciones de temperatura igual o mayores a 120° C.

En la figura 15 se presenta una gráfica citando el comportamiento de oxirano al variar la temperatura con respecto al tiempo.

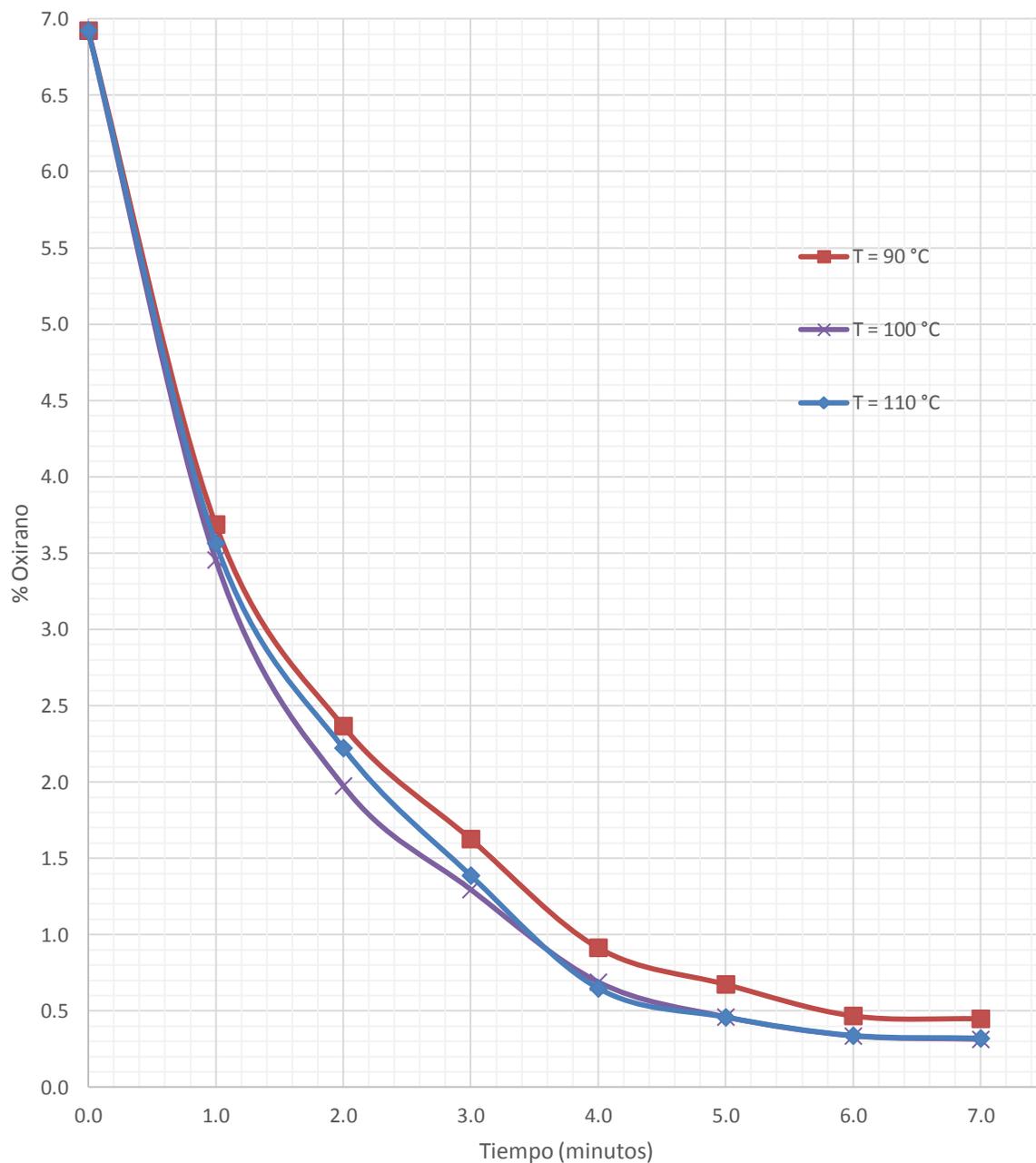


Figura 15. Comportamiento del índice de oxirano en función del tiempo usando Amberlyst-15.

En la tabla 5 se presentan los valores finales del porcentaje de oxirano después de 7 horas de reacción.

Tabla 5. Porcentaje de oxirano función de la temperatura de reacción.

	Temperatura a estudiar, °C	Porcentaje de oxirano final	Tiempo de reacción a partir de que se alcanza la temperatura a estudiar, horas
RB	90	0.4492	6
	100	0.3140	6
	110	0.3206	6

En la gráfica de la figura 15 se presenta el comportamiento de la reacción con variación de la temperatura.

Si hay que elegir entre 100 y 110 ° C y se tienen valores finales de oxirano iguales, se elegirá la temperatura más segura de operación, en este caso es 100° C. Porque el catalizador Amberlyst-15 es inestable por encima de 120° C.

Del comportamiento de la reacción con temperatura de operación de 90° C se puede decir que influye negativamente en la disminución del valor final del porcentaje de oxirano tomando como referencia el valor de 0.3140 (% de oxirano final con temperatura de operación de 100°C) como comparación.

Dicho lo anterior: 100 ° C se precisa como la temperatura adecuada para la el fin que persigue este trabajo.

4.1.6 Relación molar de los reactivos

En esta parte de la investigación se estableció una relación molar⁸ mínima entre los reactivos para dar lugar al AESO con escasa o nula cantidad de ácido acrílico en el producto, ya que el ácido acrílico es el reactivo más costoso.

De acuerdo a la figura 1 (ver página 24) se necesitan cinco mol de ácido acrílico por cada un mol de ESO, la relación molar dada por la ecuación química balanceada es 1:5.

La primera reacción para este apartado es con la relación molar 1:5.

Las relaciones molar estudiadas fueron:

- a) 1:2.5
- b) 1:4
- c) 1:4.5
- d) 1:7
- e) 1:10

Se eligió la relación molar que presentó ausencia o en su defecto, menor olor a ácido acrílico en el producto y como consecuencia en el espectro de infrarrojo (IR-FT) el área del ácido acrílico será menor, lo que representará una mayor acrilación del ESO.

En la gráfica de la figura 16 se muestra el comportamiento de la disminución del índice de oxirano en función del tiempo.

⁸ Una ecuación química balanceada proporciona las relaciones molares que rigen la reacción entre reactivos y productos en una transformación química.

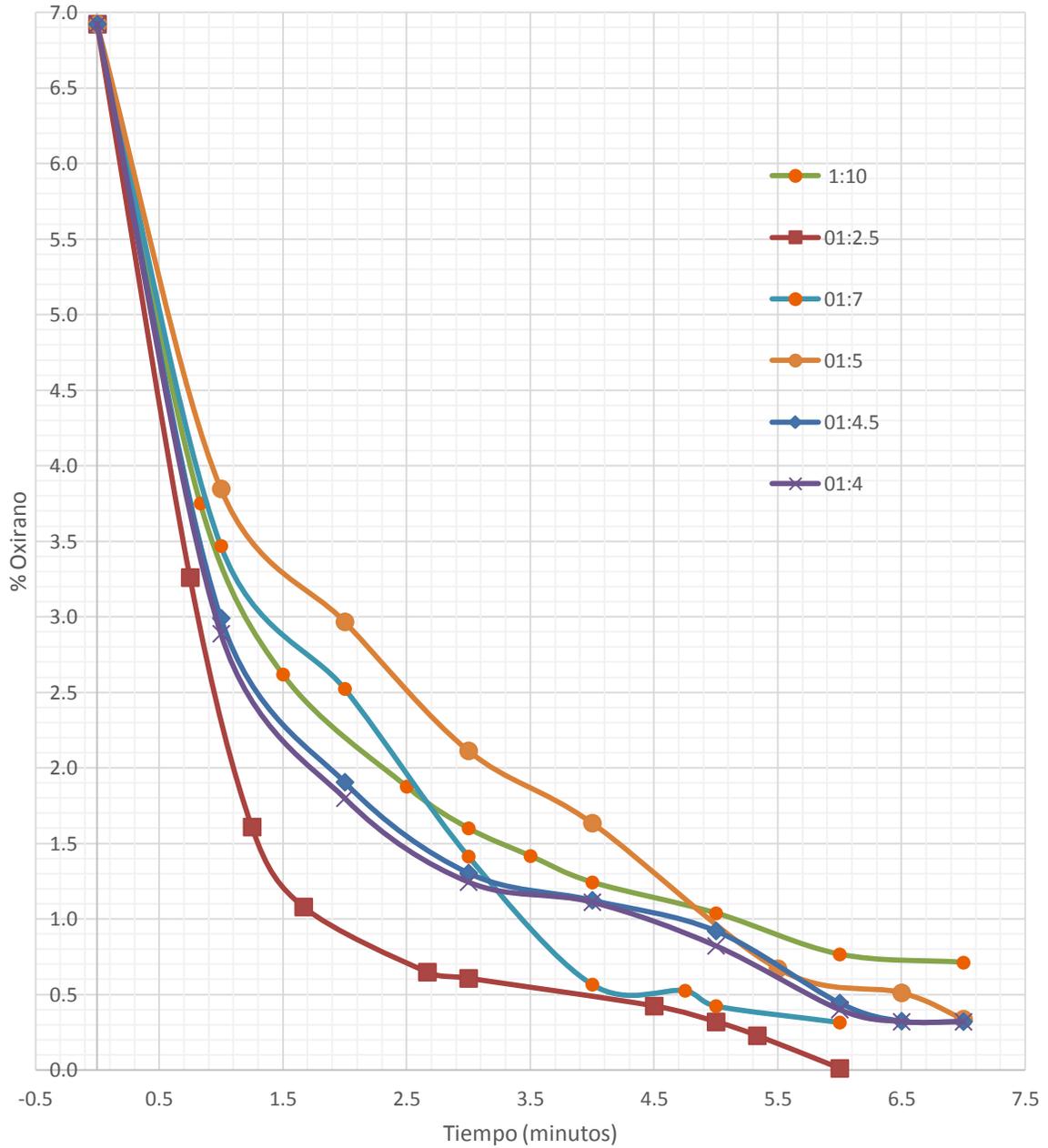


Figura 16. Índice de oxirano en función del tiempo, variando la relación molar de los reactivos.

De acuerdo con el comportamiento mostrado en la gráfica de la figura 16, transcurridas 7 horas de reacción, el valor del % de oxirano es el mismo para las relaciones molares 1:4.5 y 1:5.

Para la optimización de reactivos, en este estudio, se determinó la relación molar 1:4.5 como óptima.

La relación molar 1:7 es la más efectiva, sin embargo, implica una mayor inversión en reactivos. En función del espectro FT-IR, el AESO producido con una relación molar 1:7 contiene ácido acrílico sin reaccionar. La recuperación del ácido acrílico de este AESO es por medio de destilación al vacío, seguido de un equipo de rotavapor. Se sugiere que el ácido acrílico recuperado de este proceso sea usado como reactivo en otra carga de reactor.

4.2 Resultados en las pruebas de curado

4.2.1 Tinta

A partir de una tinta comercial proporcionado por la empresa cooperante se sustituye en la formulación comercial un poliéster deshexaacrilatado por la resina acrilada sintetizada.

La formulación se encuentra en la tabla 3 (ver página 42).

Las bases de la tinta preparadas se muestran en la figura 17. Se hicieron pruebas para más de un producto, pero se presentan solamente los resultados del producto con catalizador trietilamina y con AESO catalizado con Amberlyst-15 debido a que no hubo diferencias considerables entre el resto de pruebas.

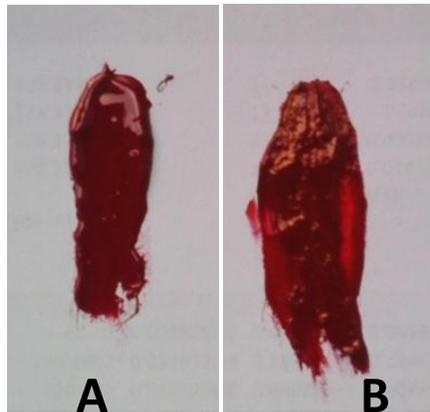


Figura 17. A es la base para tinta preparada con AESO catalizado con Amberlyst-15.

B es la base para tinta preparada con AESO catalizado con Trietilamina.

La base de tinta B es poco manejable, su textura es chiclosa. No es funcional para los fines que la empresa busca.

La base de tinta A es físicamente igual a la comercial.

Los resultados de curado y de las pruebas de las bases de la tinta se muestran en la tabla 6.

Tabla 6. Resultados en una base de tinta comercial.

	Comercial	AESO con Trietilamina	AESO con Amberlyst-15
Curado	Sí	Sí	Sí
Molienda	5	8	7
Resistencia al rayado	Sí	No	No

Molienda es un paso en el proceso de preparación de la base de tinta con acabado UV, que consiste en hacer pasar la mezcla (de oligómeros, monómeros, iniciador y aditivos) por un molino de rodillo. La técnica empleada por la empresa establece 5 pasadas por el molino de rodillos para que el pigmento se homogenice con los componentes de la mezcla. Esto garantiza la calidad de la tinta.

Como consecuencia de los resultados desfavorables obtenidos con el AESO en una formulación de tinta, en este trabajo escrito, no se presentan los resultados de pruebas realizadas con el producto de la reacción de acrilación del ESO con otras variantes que no fuera el catalizador.

Aun variando la temperatura y tiempo de reacción, la relación molar de reactivos, la cantidad de inhibidor y catalizador los resultados de las pruebas en tintas no son de interés para la empresa cooperante.

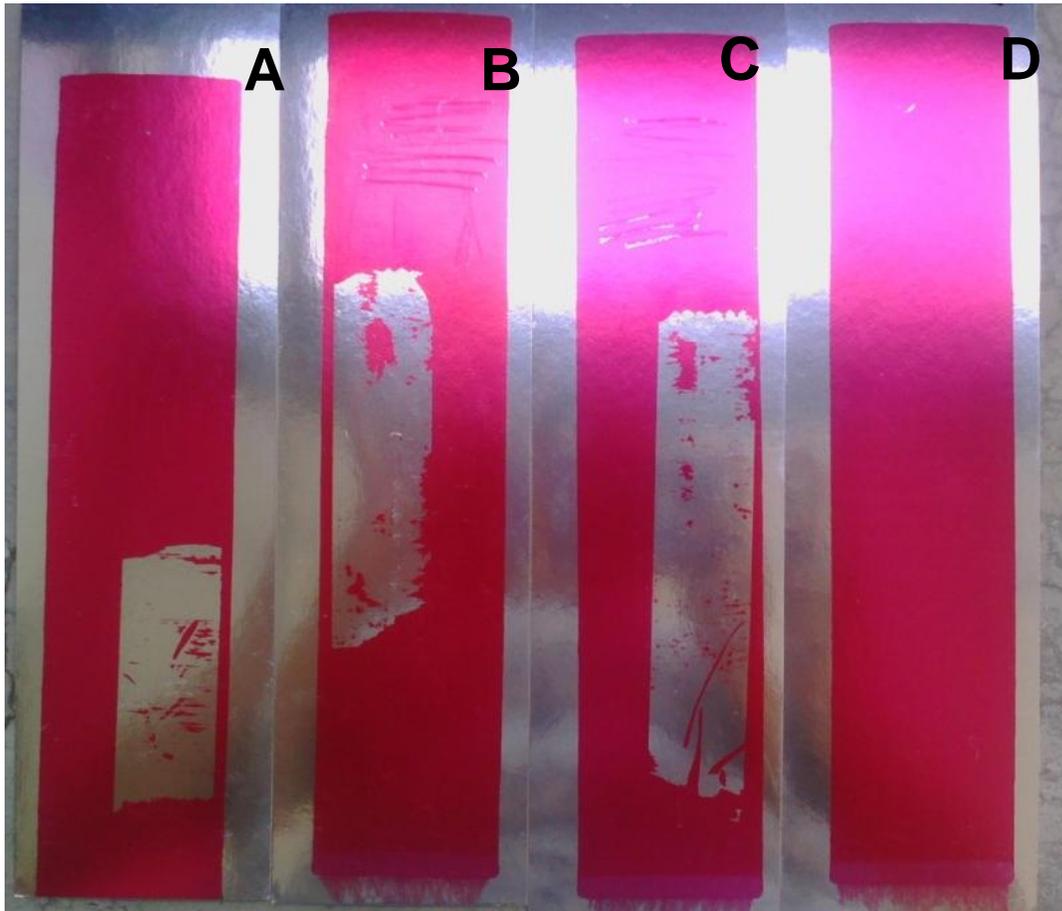


Figura 18. Prueba en tintas.

La fotografía de la figura 18 muestra el resultado de 2 evaluaciones:

1. Resistencia al rasgado. Se talla con una uña la tinta y ésta debe resistir al rasgado. De ser rasgada la película de la tinta, el resultado es negativo.
2. Adherencia. Se pone un pedazo de cinta adhesiva transparente dentro del área de la película de la tinta (sin tocar los bordes de la película), la cinta se desprende y si se desprende con ésta la película de la tinta: se tiene un resultado negativo. El resultado positivo es que la película de la tinta se mantenga adhesiva al papel de prueba.

La prueba con resultados positivos se muestra en la figura 18 indicada con la letra D, corresponde a las condiciones de reacción reportadas en la página 11.

La prueba asignada con la letra A corresponde a la formulación con AESO sintetizado con trietilamina, la adherencia no es buena, el resultado de la resistencia al rasgado es positiva.

La prueba B es para una relación molar 1:7.

La prueba C es para la reacción en la que se empleó 0.35 % en asa de inhibidor, MEHQ. Esta prueba revela que emplear una cantidad mayor de inhibidor no modifica en valor del % de oxirano del AESO, pero sí refleja una variable en la formulación de la tinta con acabado UV. La polimerización es de menor cantidad.

4.2.2 Barniz

Grupo Sánchez proporcionó un barniz comercial, en éste se sustituye el producto sintetizado en el laboratorio, los resultados son los mostrados en la tabla 7.

Igual que en el apartado **9.1 Barniz**, sólo se presentan los resultados del barniz probados con AESO sintetizado con trietilamina y AESO catalizado con Amberlyst-15.

Tabla 7. Resultados en un barniz comercial.

Parámetro	Base de barniz estándar	AESO con trietilamina	AESO con Amberlyst-15
Curado	Buen curado	Película se remueve ligeramente	Buen curado
Brillo (blanco)	93.0	80.1	85.0
Brillo (negro)	92.6	79.5	84.4
Luz UV ⁹	OK	OK	OK

En la tabla 8 se muestran los resultados de las pruebas para un barniz usando el AESO producto de variación de la temperatura.

Tabla 8. Resultados en una tinta comercial.

Parámetro	Base de tinta estándar	AESO con trietilamina	AESO con Amberlyst-15
Curado	Buen curado	Película se remueve ligeramente	Buen curado
Brillo (blanco)	93.0	80.1	85.0
Brillo (negro)	92.6	79.5	84.4
Luz UV	OK	OK	OK

⁹ La examinación bajo la luz UV permite observar si la muestra de barniz presenta amarillamiento o si la apariencia es opaco.

En las figuras 19 y 20 se presentan los resultados comparativos de las resinas seleccionadas para la sustitución en la formulación comercial del barniz.

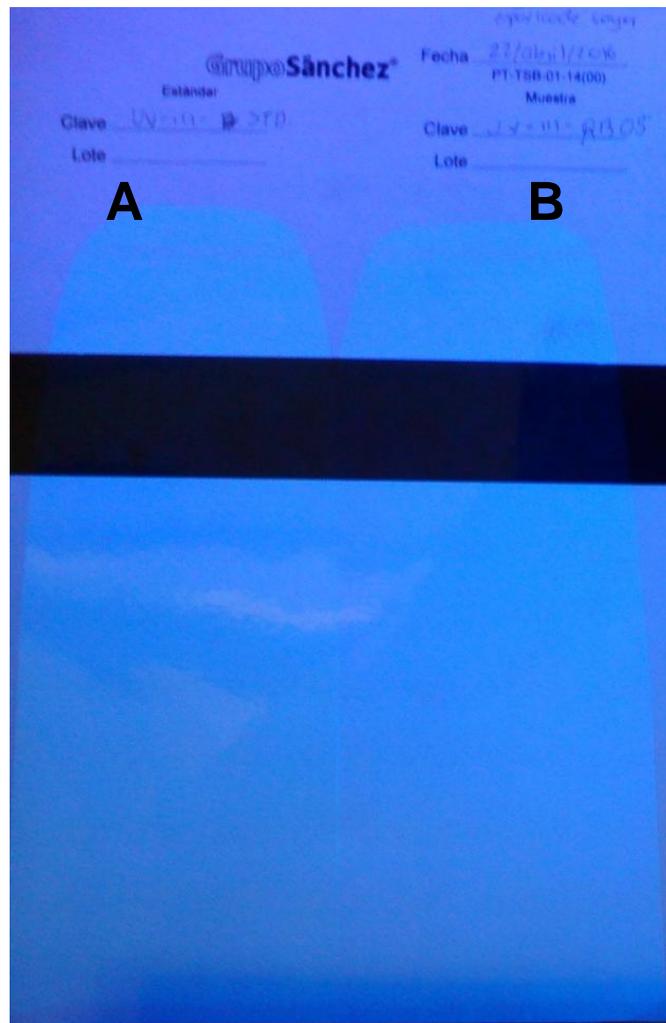


Figura 19. En el lado A se presenta la prueba de la muestra estándar y del lado marcado con la letra B se muestra la prueba del barniz preparado con la muestra de AESO experimental preparado con trietilamina.



Figura 20. En el lado A se presenta la prueba de la muestra estándar y del lado marcado con la letra B se muestra la prueba del barniz preparado con la muestra de AESO experimental preparado con Amberlyst-15.

El lector podrá observar que entre la figura 19 y 20, ambas en el lado marcado con la letra **B**, la figura 17 que corresponde al barniz preparado con AESO catalizado con Amberlyst-15 no presenta amarillamiento y es bajo luz UV igual al lado **A** que se refiere a un barniz estándar de comparación.

4.3 Discusión de resultados

4.3.1 Tipo de catalizador

Se probaron dos catalizadores: trietilamina y Amberlyst 15. Entre éstos dos, se prefiere el Amberlyst-15 ya que se puede recuperar filtrando, lavar y volver a emplear en el reactor lo que hace eficiente la inversión en este catalizador.

4.3.2 Tinta

Como ya se mencionó, la empresa establece un número de pasadas por el rodillo de 5 veces. Con la resina sintetizada en el laboratorio se requieren mínimo 8 pasadas por el rodillo. Esto es un inconveniente si se piensa en hacer a escala industrial ya que se habla de mover kilogramos para pasar por el rodillo una y otra vez, lo que se traduce en inversión de tiempo y energía.

4.3.2 Barniz

Uno de los retos destacados en el presente proyecto de investigación es que la resina no polimericé en el reactor pero que sí polimericé aplicando energía del tipo UV, si se agrega más inhibidor del necesario en la reacción, el curado UV puede ser defectuoso o de baja calidad. Se sugiere en investigaciones posteriores variar el tipo de inhibidor y la cantidad de éste.

Si se usa trietilamina como catalizador ésta se debe añadir lentamente, ya que si se agrega de manera rápida, se producen vapores que ocasionan la pérdida del catalizador.

La disminución del nivel de oxirano indica que el aceite está perdiendo anillos epóxicos, es el primer paso para la acrilación.

Usar trietilamina para catalizar la reacción planteada en el presente trabajo de investigación aumenta la coloración del producto, dicha coloración no es deseada por que interfiere de manera negativa en el brillo del barniz y la tinta también.

Se sugiere usar el índice de yodo para verificar la concentración de dobles enlaces en la molécula del AESO y escalar la reacción a 5 y 10 Kg para ver el comportamiento a diferentes tamaños de operación es otra actividad que se sugiere realizar.

Capítulo 5

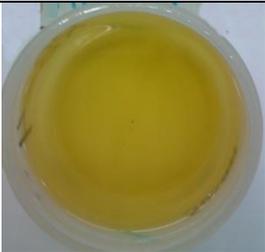
Conclusiones y recomendaciones

5.1 Conclusiones.

Se logró acrilar un aceite de soya epoxidado, el espectro infrarrojo del producto de este estudio revela la misma composición que una muestra comercial de comparación de la empresa RAHN.

Las condiciones de reacción para la síntesis de una resina acrilada de aceite de soya para su uso en recubrimientos UV, son mostradas en la tabla 9.

Tabla 9. Condiciones de reacción óptimas

Tiempo de reacción [h]	6
Catalizador	Amberlyst-15
Cantidad de catalizador [%m/m]	1
Inhibidor	Metil éter de hidroquinona
Cantidad de inhibidor [%m/m]	0.21
Relación molar	1 : 4.5
Apariencia física	

La resina funciona para recubrimientos con acabados UV, hasta este momento su efectividad es mayor en uso de formulaciones para base de tinta.

La efectividad de la resina obtenida con las condiciones de reacción establecidas en un barniz es buena. En una tinta es buena después de aumentar el número de pasadas en la molienda (proceso de preparación de la base para tinta).

Los avances en el desarrollo de películas biodegradables como materia prima para la formulación de recubrimientos con acabado UV, permiten suponer que un plazo mediano será posible disponer de películas que puedan degradarse en poco tiempo y que además cumplan adecuadamente con las funciones de protección propias de un revestimiento. El incremento en los proyectos de investigación orientados a optimizar la calidad de estas películas y los procesos para su elaboración, será determinante para el logro del objetivo planteado inicialmente en este presente trabajo de investigación y posteriores.

5.2 Recomendaciones

5.2.1 Reúso de catalizador

En esta investigación, una vez encontradas las condiciones óptimas para la síntesis del AESO a partir de ESO se probó la efectividad del catalizador reusado.

Solo dos veces. Se siguieron los siguientes pasos, ver figura 21:

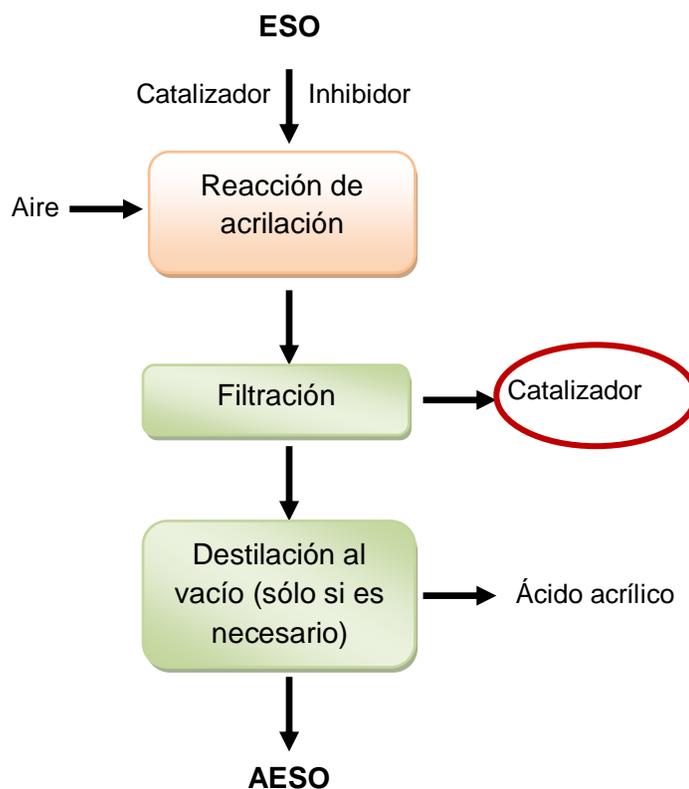
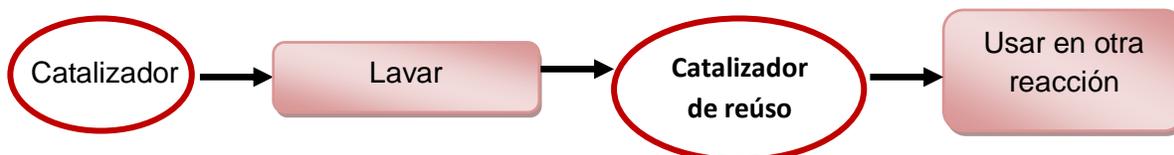


Figura 21. Metodología general del procedimiento experimental.



A continuación se empleó el catalizador de reuso en la siguiente reacción, la secuencia de pasos se muestra en la figura 22.

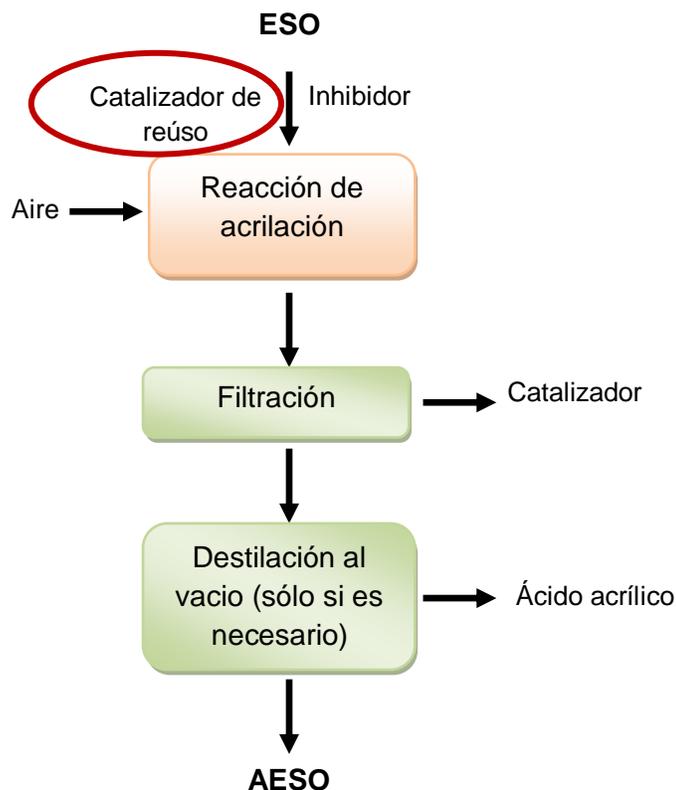


Figura 22. Metodología general del procedimiento experimental.

Los resultados obtenidos para el índice de oxirano con el catalizador *nuevo* y el catalizador de *reuso* fueron diferentes por órdenes de magnitud de milésimas.

Tabla 10. Porcentaje de oxirano obtenido con catalizador nuevo y catalizador reusado.

Catalizador	% índice de oxirano final
Nuevo	0.3524
Reuso	0.3641

Lo anterior indica que es eficiente reutilizar el catalizador una segunda vez. Sin embargo se recomienda hacer pruebas específicas de la catálisis de la reacción de acrilación del ESO para obtener AESO usando Amberlyst-15. Y poner especial énfasis en el ahorro que implica reusar el catalizador y las veces que es pertinente emplear el catalizador de reúso en la síntesis.

5.2.2 Formulación de tintas y barnices

5.2.2.1 Tinta

Comparando el rendimiento del AESO sintetizado en una formulación ya establecida de una tinta, no se obtienen resultados idénticos pero sí aceptables para considerar hacer una reformulación de una tinta. Aplicando un estudio previo de costos para determinar si es conveniente su desarrollo.

Ya que en la formulación probada se usa un 60 por ciento en masa de la resina, también se recomienda ir variando la cantidad de AESO e ingrediente original, es decir, no poner el 60 por ciento de masa de sólo AESO sino una mezcla de ambos (AESO e ingrediente original de la formulación comercial). Se sugiere evaluar el rendimiento de las siguientes relaciones:

Tabla 11. Relación masa de AESO y resina comercial para la formulación en tinta.

	AESO	Resina comercial
Relación de masa en porcentajes	80	20
	60	40
	50	50
	30	70
	10	90

5.2.2.1 Barniz

Las pruebas hechas a barnices con diferentes formulación arrojaron resultados óptimos, los cuales invitan a diseñar una formulación exclusiva para esta resina (AESO).

Para obtener resultados iguales en las pruebas de desempeño de la tinta o barniz se sugiere igualar la viscosidad del AESO con la resina ya empleada. Lo anterior se puede hacer con la adición de monómeros de baja densidad para modificar la de la formulación en cuestión.

5.2.3 Reacción

No se debe prescindir de la importancia de la agitación, ya que cuando se usa trietilamina como catalizador, ésta se condensa en las paredes del reactor y al no estar en contacto en los reactivos, la reacción se ve desfavorecida.

El control de la temperatura es un factor importante, ya que si hay un descontrol y la temperatura aumenta demasiado, se puede llegar a polimerizar la reacción. Esto ocurrió en una reacción, lo cual sirvió para aprender más sobre la técnica a usar.

5.2.4 Inhibidor

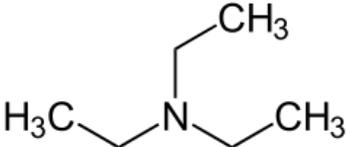
La propiedades óptimas en la resina producto (AESO) será, en parte, consecuencia del uso adecuado del inhibidor de la polimerización.

Anexo A

Propiedades químicas y físicas

A1. Trietilamina

Tabla A1. Propiedades de Trietilamina

Propiedad	Valor
CAS ¹⁰	121-44-8
Fórmula molecular	C ₆ H ₁₅ N / (C ₂ H ₅) ₃ N
Estructura	
Peso molecular, ($\frac{g}{mol}$)	101.02
Densidad a 25° C, ($\frac{g}{mL}$)	0.726
Solubilidad en agua a 20°C, ($\frac{g}{100mL}$):	17 (elevada)
Punto de ebullición, (° C)	89
Punto de fusión, (° C)	13
Temperatura de autoignición, (° C)	230
Estado físico	Líquido incoloro de olor característico

La trietilamina es altamente inflamable. En caso de incendio se desprenden humos (o gases) tóxicos e irritantes.

¹⁰ El número de registro CAS (CAS RN en inglés Chemical Abstracts Service registry number) es una identificación numérica única para compuestos químicos, polímeros, aleaciones, preparados y secuencias biológicas. Una división de la Sociedad Americana de Química, asigna estos identificadores a cada compuesto químico que ha sido descrito en la literatura. CAS también mantiene una base de datos de los compuestos químicos, conocida como registro CAS. La intención es realizar una búsqueda en la base de datos unificada, dado que a menudo se asignan distintos nombres para el mismo compuesto. Casi todas las moléculas actuales permiten una búsqueda por el número CAS.

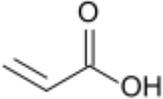
Peligros físicos: El vapor es más denso que el aire y puede extenderse a ras del suelo; posible ignición en punto distante.

Peligros químicos: Se descompone al arder. Esto produce gases tóxicos e irritantes incluyendo óxidos de nitrógeno. La sustancia es una base fuerte. Reacciona violentamente con ácido y es corrosivo. Reacciona violentamente con oxidantes fuertes. Esto genera peligro de incendio y explosión. Ataca algunas formas de plásticos, el caucho y revestimientos.

Vías de exposición: La sustancia se puede absorber por inhalación, a través de la piel y por ingestión.

A2. Ácido Acrílico

Tabla A2. Propiedades de Ácido acrílico

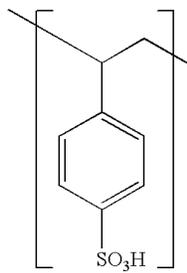
Propiedad	Valor
CAS	79-10-7
Fórmula molecular	C ₃ H ₄ O ₂
Estructura	
Peso molecular ($\frac{g}{mol}$)	72.06
Densidad a 25° C ($\frac{g}{mL}$)	1.051
Viscosidad a 20° C (cP)	1.3
Punto de ebullición, (° C)	139
Punto de fusión, (° C)	13
Punto de flama, (° C)	83.77
Sensibilidad a la luz	La exposición a la luz promueve la polimerización

El ácido acrílico es un líquido a temperatura y presión ambiente. Puede quemar las membranas mucosas y posiblemente tejido subcutáneo cuando es inhalado o ingerido. El contacto con el líquido puede causar quemaduras severas de la piel/ojos y posiblemente daños permanentes a los ojos.

La polimerización del ácido acrílico puede ser muy violenta, desarrollando temperaturas y presiones considerables, lanzando vapor caliente y polímeros que pueden autoinflamarse. El peligro de explosión existe debido al aumento extremadamente rápido de presión.

A.3. Amberlyst-15

Tabla A3. Propiedades de Amberlyst-15

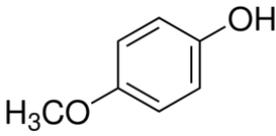
Propiedad	Valor
Fórmula molecular	$(C_{10}H_{10})_n.(C_8H_8O_3S)_m$
Estructura	
Peso molecular ($\frac{g}{mol}$)	314.39
Densidad a 25 °C ($\frac{g}{mL}$)	1.2
Viscosidad a 25 °C, (cP) Punto de ebullición, (°C) Punto de fusión, (°C)	No aplica
Punto de ignición, (°C)	427
Temperatura máxima de operación (°C)	120
Apariencia	Cuentas opacas

Amberlyst-15 es un ácido sulfónico, resina polimérica fuertemente ácida, macrorreticular a base de copolímeros de estireno divinilbenceno reticulados. Su estructura de poro abierto continua y su estabilidad física, térmica y química hace la resina de elección en muchas aplicaciones. También posee una mayor resistencia a los oxidantes tales como cloro, oxígeno y cromatos que la mayoría de las resinas de otros polímeros.

Amberlyst-15 se puede utilizar directamente en sistemas acuosos o en medios orgánicos después del acondicionamiento con un disolvente miscible en agua.

A4. Monometil éter de hidroquinona (MEHQ)

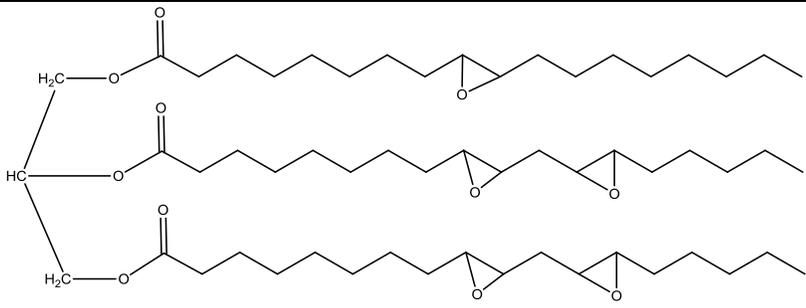
Tabla A4. Propiedades de Monometil éter de hidroquinona

Propiedad	Valor
Fórmula molecular	C ₇ H ₈ O ₂
Estructura	
Peso molecular $\frac{g}{mol}$	124.14
Densidad a 20° C $\frac{g}{mL}$	1.55
Viscosidad a 20° C (cp)	No aplica
Punto de ebullición (° C)	243
Punto de fusión (° C)	55-57
Punto de flama (° C)	110

Inhibidor que estabiliza a los monómeros reactivos y previene la polimerización espontánea. Si se agrega demasiado inhibidor, el producto final puede tener dificultad para la polimerización en la etapa prevista. El MEHQ es soluble en alcohol, éter, acetona, benceno y acetato de etilo, ligeramente soluble en agua.

A5. Aceite epoxidado de soya.

Tabla A5. Propiedades del Aceite Epoxidado de soya

Propiedad	Valor
Fórmula molecular	$C_{7}H_{8}O_{2}$
Estructura	
Peso molecular $\frac{g}{mol}$	926
Densidad a 20° C $\frac{g}{mL}$	0.986
Viscosidad a 20° C (cp)	300 - 550
Índice de oxirano	6.2 - 7

Usos y funciones

El aceite epoxidado de soya se utiliza como agente plastificante en formulaciones o compuestos de policloruro de vinilo (PVC) ya que evita que el PVC se degrade durante los diferentes procesos de transformación.

También se utiliza como un medio de dispersión de pigmentos. Es compatible con el hule clorado, nitrocelulosa, neopreno y emulsiones de PVC y PVA.

Proceso productivo

El ESO se obtiene por medio de un proceso por lotes a presión atmosférica. La carga de reactivos se efectúa en vacío, a excepción del peróxido de hidrógeno, se dosifica por gravedad al interior del reactor.

Se cargan: el aceite de soya, el heptano y el ácido fórmico. Después se aplica vapor para calentar los reactivos a 50° centígrados, se detiene el calentamiento y por gravedad se inicia la dosificación del peróxido de hidrógeno lentamente, ya que la reacción es exotérmica. Al término de la dosificación se inicia la verificación del avance de la reacción por medio de análisis químico, hasta que el índice de yodo indica que la reacción ha finalizado.

Se enfría el sistema, se elimina la fase acuosa y se neutraliza el producto. La eliminación de humedad y solventes es mediante calentamiento y aplicación de vacío.

Anexo B

Modo de empleo y procedimiento operativo del viscosímetro de Brookfield

B1. MODO DE EMPLEO

El viscosímetro empleado en la medición de densidad para este proyecto es ... que se muestra en la imagen B1.



B1. Viscosímetro de Brookfield.

El viscosímetro está compuesto por los siguientes elementos:

- Cuerpo del viscosímetro, constituido por un motor eléctrico y un dial de lectura.
- Husillos intercambiables. Éstos se numeran del 1 al 7, siendo el 1 el más grueso. Tienen, sobre su eje, una señal que indica el nivel de inmersión en

el líquido. (El ajuste y calibrado de estos vástagos es efectuado por el propio fabricante.)

- Soporte, para permitir sostener el aparato y desplazarlo en un plano vertical.

Elección de la velocidad y del vástago:

Se elegirá la relación viscosidad/vástago, en función del valor de la viscosidad a medir, de la precisión deseada y del gradiente de velocidad ensayado.

Es necesario hacer la elección de tal forma que la lectura en el dial esté comprendida entre el 20 y el 95 por ciento de la escala. Para una mejor precisión, se aconseja utilizar el intervalo entre 46 y 95 por ciento.

B2. PROCEDIMIENTO OPERATIVO

Se monta el viscosímetro con su dispositivo de protección sobre su soporte. Se llena un vaso con el producto a ensayar.

Sumergir el vástago en el líquido a medir hasta la marca que figura sobre el eje. Bajar el viscosímetro sobre su soporte y fijar el vástago al eje. Comprobar verticalidad y temperatura.

Poner el motor en marcha. Ajustar a la velocidad deseada. Desbloquear la aguja y dejar que gire hasta que se estabilice sobre el dial. Generalmente tarda entre 5 y 10 segundos. Bloquear la aguja y anotar la lectura. Después, volver a poner en marcha el motor y tomar otra lectura.

Se continúa tomando lecturas hasta que 2 valores consecutivos no difieran en ± 3 %, salvo otra indicación. Tomar el valor medio de las dos últimas lecturas.

Anexo C

Estimado de costo de producción de AESO a partir de ESO y ácido acrílico.

Resumen de costos

En la primera columna, de la tabla C1 mostrada a continuación, se enlistan los reactivos para sintetizar AESO, en la segunda columna de la misma tabla se han recopilado los precios actuales en el mercado de cada reactivo (se han cotizado diferentes proveedores, el dato que se muestra es el promedio de tres cotizaciones con proveedores diferentes), en la columna tercera se coloca la cantidad usada de reactivo en relación másica (esto es siguiendo los datos de la tabla 9) y en la última celda de la columna enmarcada con el título “Precio parcial” se presenta el total (en pesos mexicanos) para producir un kilogramo de AESO.

Tabla C1. Precio parcial de sustancias usadas para sintetizar AESO

Sustancia	Precio por Kg (MXP/Kg)	Cantidad usada en la reacción (Kg)	Precio parcial [MXP]
Ácido Acrílico	482.5	0.04	19.3
Aceite epoxidado de soya	26.11	0.1	2.611
Amberlyst-15	5325	0.001	5.325
Metileter de hidroquinona	140	0.00028	0.0392
		0.14128	27.2752

Tabla C2. Precio de un kilogramo de AESO vs precio de resina usada la formulación actual

Precio por Kg de producto (MXP/Kg)	Precio por Kg de Resina en la Actual Formulación	Ahorro (%)
193.06	255.00	24.29

En la tabla C2 mostrada arriba, se compara el precio de 1 Kg de resina que usan en la formulación actual contra el precio de AESO objeto de estudio de este trabajo experimental.

El ahorro porcentual, mostrado en la tercera columna de la tabla C” se ha calculado de la siguiente manera:

$$\text{Ahorro}(\%) = \frac{\text{Precio por Kg de producto (MXP/Kg)}}{\text{Precio por Kg de Resina en la Actual Formulación(MXP/Kg)}} \times 100$$

El resultado es un ahorro del 24 por ciento.

El ahorro será mayor en la segunda corrida para producir AESO, ya que como se menciona en este trabajo de investigación, el catalizador Amberlist-15 por ser una resina de intercambio iónico se lava y se vuelve a utilizar, al menos dos veces más.

Anexo D

FT-IR.

Este anexo es la compilación de los espectros de infrarrojos obtenidos con el espectrofotómetro *NICOLET IR200 FT-IR Thermo Scientific*, ver figura 4.

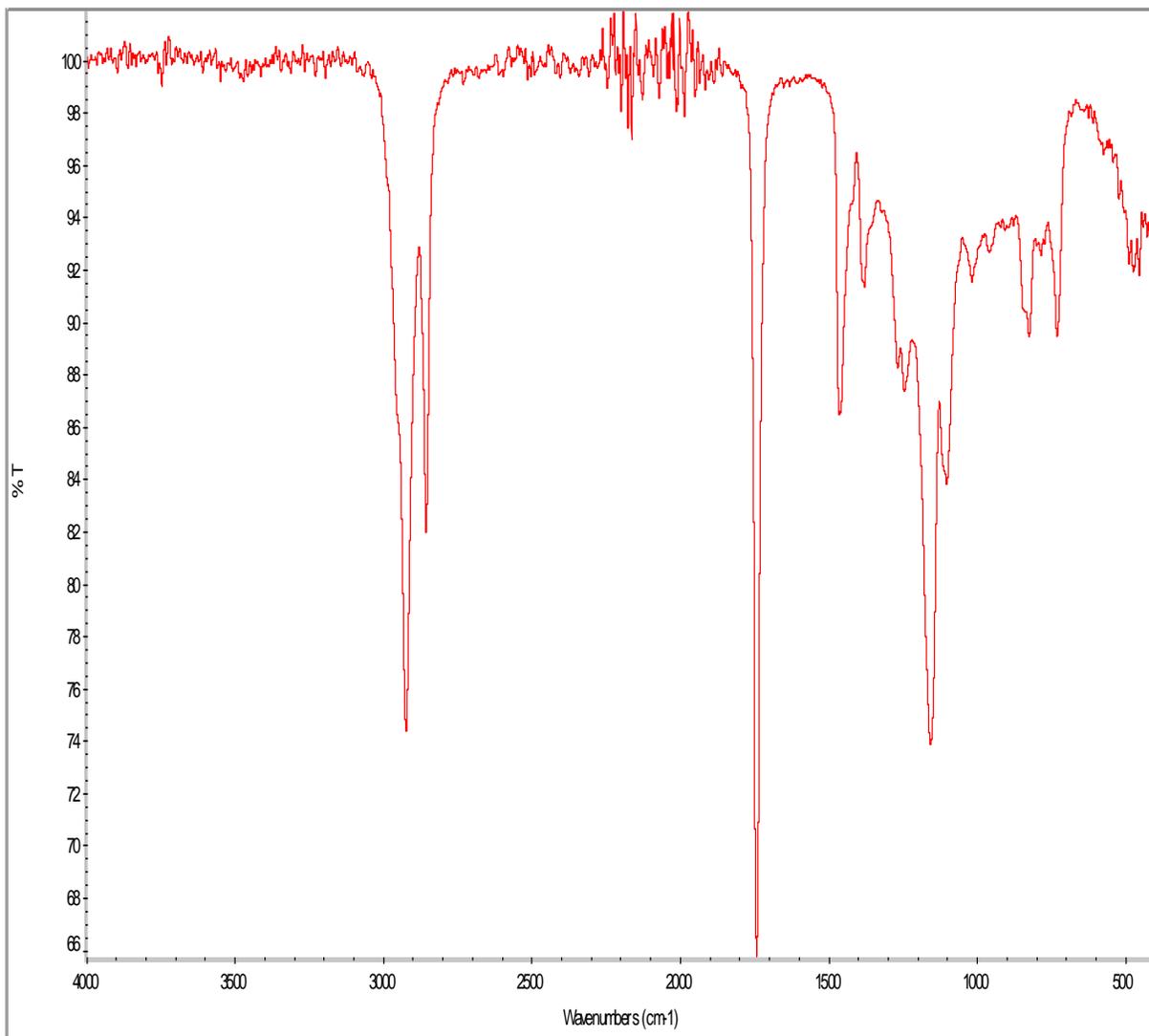


Figura D1. FT-IR ESO.

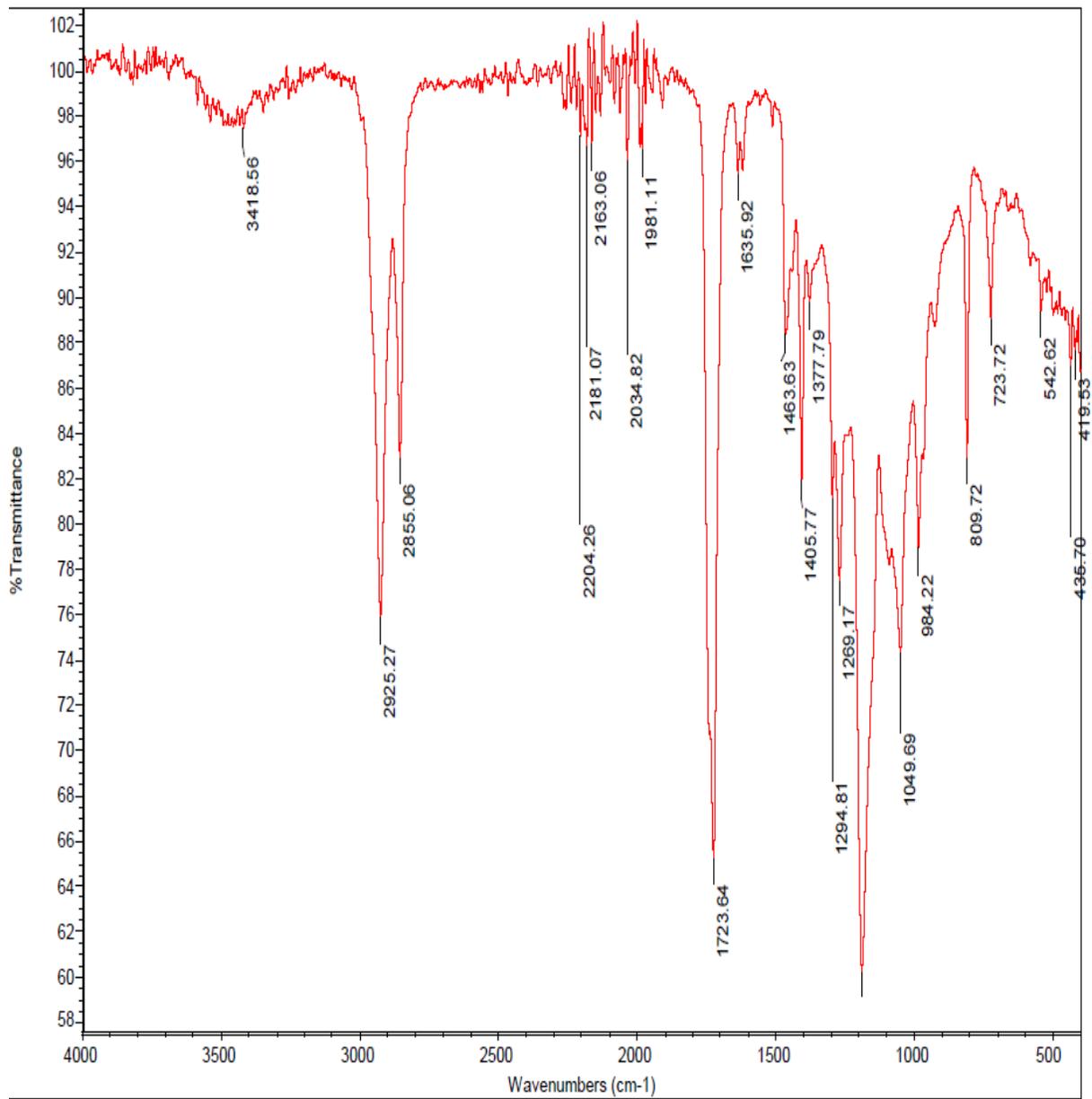


Figura D2. FT-IR del AESO co

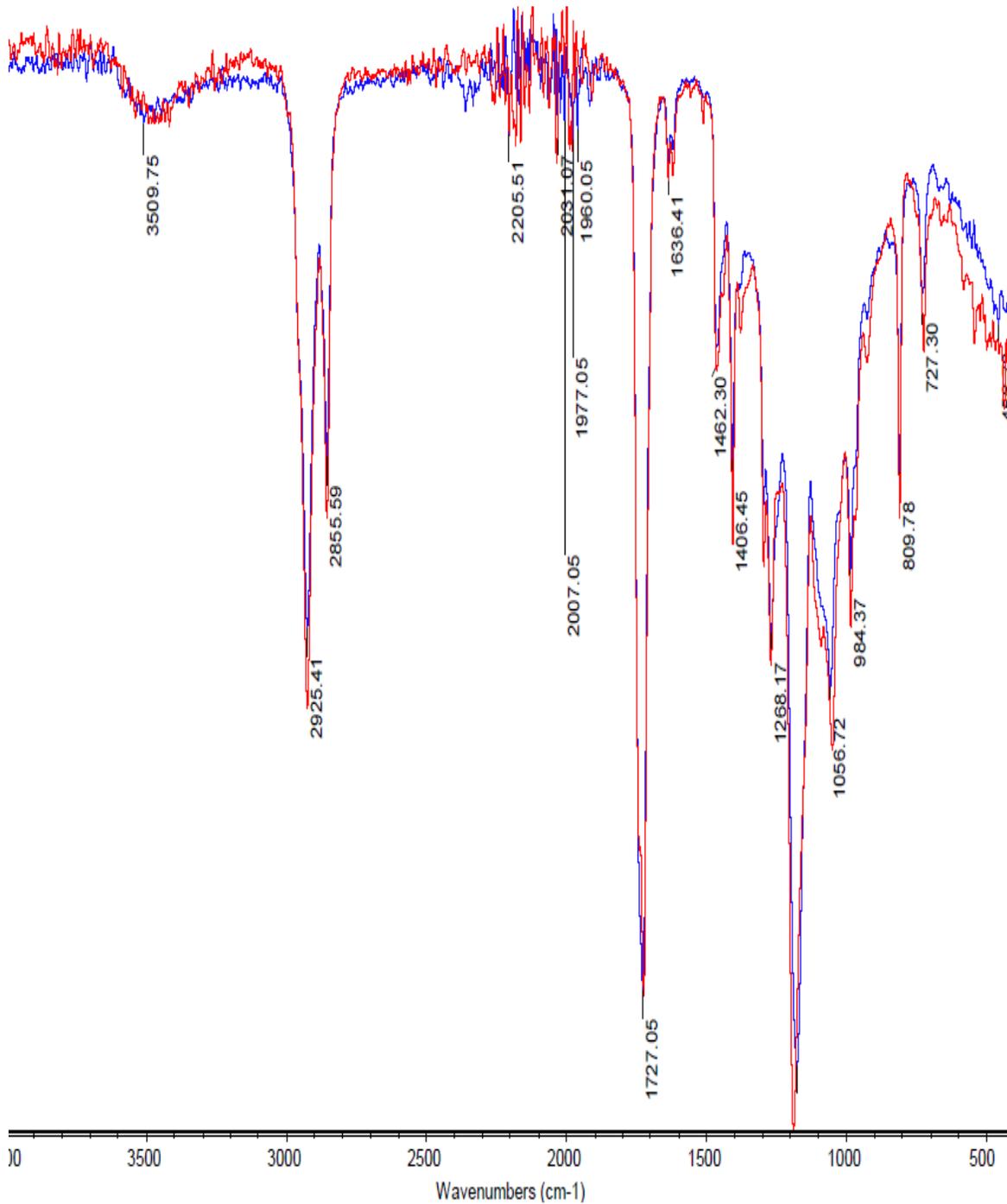


Figura D3. FT-IR AESO sintetizado (en color azul) vs AESO comercial (en color rojo).

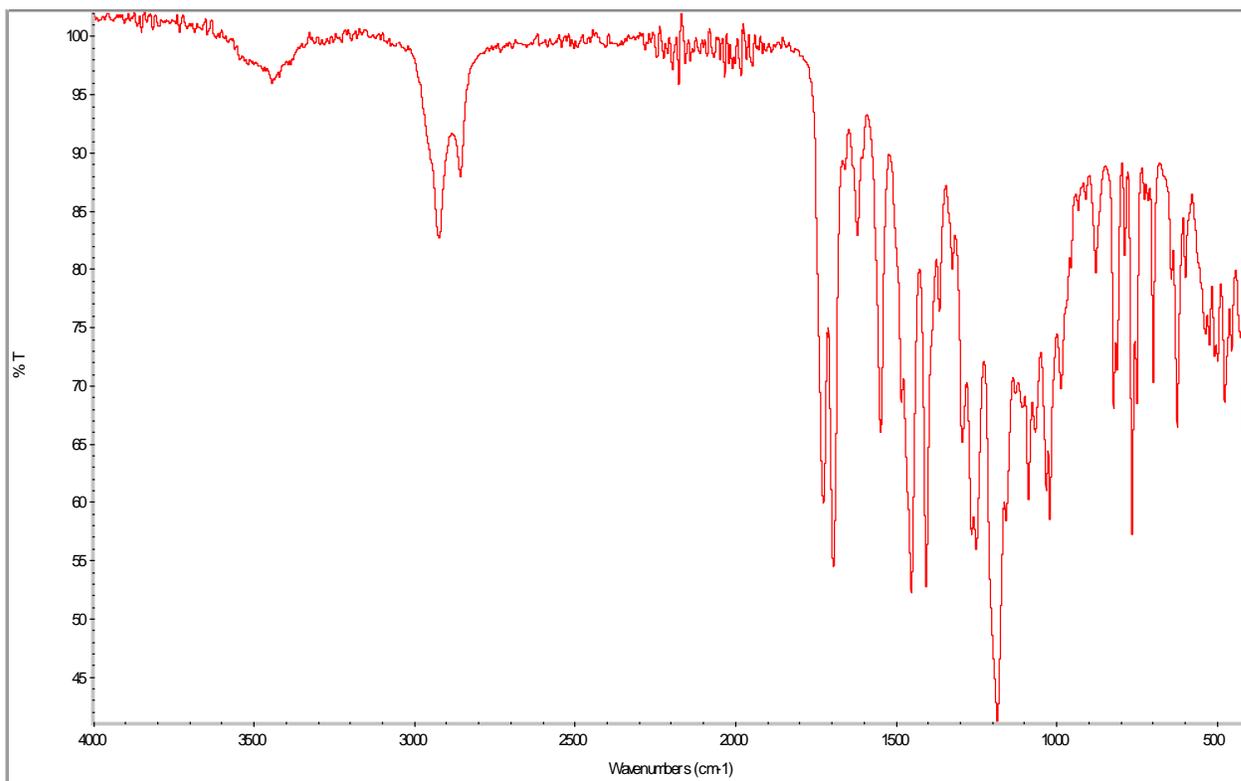


Figura D4. FT-IR base de tinta estándar.

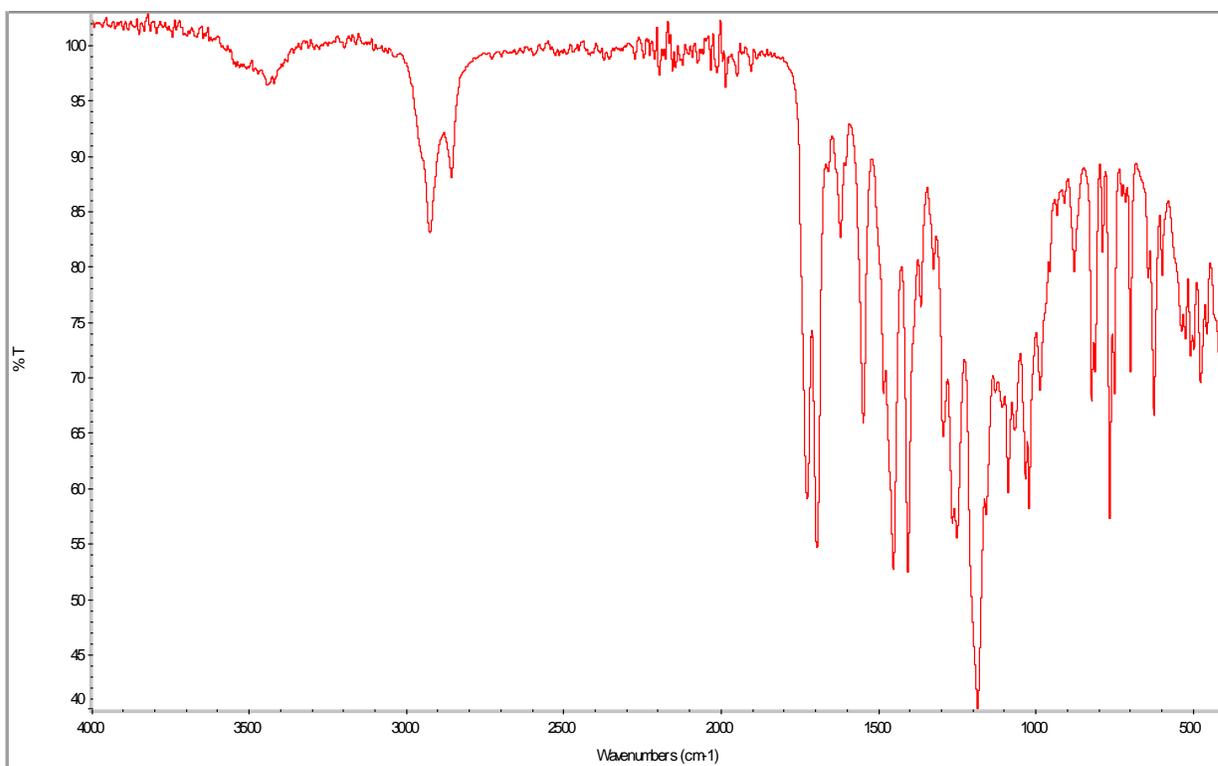


Figura D5. FT-IR base de tinta preparada con AESO sintetizado.

Bibliografía

1. McMurry, J., Química Orgánica, 8ª. Edición, México, Ed. Thomson Editores International, S.A. de C.V., (2001). Pp 360
2. Morrison, R.T. y Boyd, R.N., Química Orgánica, 5ª Edición. México, Ed. Addison Wesley Longman de México, S.A. de C.V., 1998.
3. J. Litwin y H. H. Beachman, Mod. Plast. 42 (11) 1965 133.
4. ASTM D-1652-97. "Standard Test Methods for Epoxy Content of Epoxy Resins", ASTM International, West Conshohocken, PA, DOI: 10.1520/D1652.97, www.astm.org.
5. Firdous H. (2010), UV curable heat resistant epoxy acrylate coatings. Chemistry and Chemical Technology, Vol. 4, No. 3.
6. Oprea Stefan (2000), Epoxy urethane acrylates, European Polymer Journal 36, 373-378. 2000
7. Maya Luna, Mayela. "Determinación De Las Condiciones De Reacción Para Acrilar Biodiesel Epoxidado De Soya Y Ser Usado En Tintas Y Recubrimientos Ultravioleta" Tesis de licenciatura. UNAM. 2015.
8. P. J. Martínez de la Cuesta; E. Rus Martínez y V. Román Cortés. "Epoxidación de aceite de soja refinado mediante oxígeno molecular. Influencia de las variables. Estudio cinético" Departamento de Ingeniería Química. Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, Campus Universitario de Teatinos, Málaga.

9. Scheuffegen, I. y A.- "Epoxidized oils for cosmetics and pharmaceuticals".- Ger. Offen. (850131) P 14 pp; Pat. N.º 3326455.
10. C.H. Hare, "Protecting Coatings", Technology Publishing Company, 1994, p.105.
11. P.K. T. Oldring, Ed., "Chemistry & Technology of UV&EB Formulation for Coatings, Inks & Paints, Vol. 1", SITA Technology, 1991, p.113.
12. R. Stephen Davidson, "Exploring the science, Technology and Applications of UV Curing", SITA Technology, 1999, pp. 67-85.
13. G. Webster, Ed., "Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coatings, Inks & Paints, Vol. II", SITA Technology, 1997, pp. 23-29.
14. Joseph V. Koleske, "Radiation Curing of Coatings" ASTM International, 2002, pp.45-48.
15. G. Webster, Ed., "Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coatings, Inks & Paints, Vol. II", SITA Technology, 1997, pp.272-312.
16. Fessenden, Ralph J. y Fessenden, Joan S., "Química Orgánica", Boston EE.UU., Grupo Editorial Iberoamericana, 1982.
17. Skoog, D.A., West, D.M. "Análisis Instrumental", Editorial McGraw Hill, 2001.
18. Storch de García y Asensio, J. M., "Fundamentos de la cromatografía de gases", Madrid, Alhambra, S. A., 1975.

19. Gutiérrez, M. C. y Droguet, M., “La cromatografía de gases y la espectrometría de masas: Identificación de compuestos causantes del mal olor”, Madrid, 2002, Boletín Intexter (U. P. C.), No. 122, pp. 35-41.
20. Whittaker, David., “Interpreting organic spectra”, Liverpool, Royal Society Chemistry, 2000.
21. Conley, R. T., Calderón Martínez, J. y Avendaño Ruiz, R., “Espectroscopía Infrarroja”, Madrid, Alhambra, S. A., 1979.
22. Corporation, BASF, et al., “Ácido acrílico: resumen de seguridad y manejo”, Estados Unidos, Comité Inter Compañías para la Seguridad y el Manejo de Monómeros Acrílicos, ICSHAM, 2013.
23. Kulkarni, R. D., Chaudhari, M. E. and Mishra, S., “UV cure acrylate monomers: synthesis, analysis and storage”, 2013, Pigment & Resin Technology, Vol. 42, No. 1, pp. 53-67.
24. Forero, R., et al., Obtención y caracterización de polioles a partir de aceite epoxidado de soya., Tesis presentada a la Universidad Nacional de Colombia para optar al título de Ingeniero Químico, 2003.
25. Rubio-anaya, M. y Guerrero-Beltrán, J. A. “polímeros utilizados para la elaboración de películas biodegradables”. Departamento de Ingeniería química, alimentos y ambiental, Universidad de las Américas Puebla. Ex hacienda Santa Catarina Mártir S/N, San Andrés Cholula, Puebla. C.P.72810, México. 2012
26. Andrew J. Aubin, Cecilia B. Mazza, Donald A. Trinite, and Patricia McConville. “Analysis of Vegetable Oils by High Performance Liquid

Chromatograph y Using Evaporative Light Scattering Detection and Normal Phase Eluents”. Waters Corporation, Milford, MA, U.S.A.

27. R. Aparicio, R. Aparicio-Ruiz J. Chromatography A 881(2000) 93-104
28. Trinite, D. A. Mazza, D. “Not All Vegetable Oils are Created Equal: An Evaluation Using Evaporative Light Scattering Detection and Normal Phase Eluents. Waters Application” Waters Corporation, Milford, MA, U.S.A.
29. Symon, Keith (1971). Mechanics (Third edición). Addison-Wesley. ISBN 0-201-07392-7.
30. Tripler A. P. Física para la ciencia y tecnología p. 336
31. www.fisica.unam.mx/andrea/tecnicas_equipos/ftir
Consultado el viernes 21 de noviembre de 2015.
32. Técnicas instrumentales de laboratorio
Recuperado el viernes 21 de noviembre de 2015 a las 22:31 horas
laboratoriotecnicasinstrumentales.es/analisis-quimicos/cromatografa-de-liquidos-hplc
33. <http://vision-digital.com.mx/2015/07/01/sistemas-para-curado-uv/>
consultado el 16 de marzo de 2016 a las 20:00 horas.
34. https://www.dtsc.ca.gov/PollutionPrevention/ABP/upload/TD_FS_-Recubrimientos_-a_Base_de_Agua.pdf recubrimientos base agua,
consultado el 27 de marzo del 2016.
35. Arciniega Soriano, David. Presidente de ANAFAPIT. Septiembre 2014, Industria Mexicana de Pinturas y Tintas. Recuperado el 23 de mayo de 2016, de
<http://www.ptq.pemex.com.mx/productosyservicios/eventosdescargas/Docu>

ments/Foro%20PEMEX%20Petroqu%C3%ADmica/2014/PRESENTACION
%20ANAFAPYT-PEMEX.pdf

Otras páginas WEB consultadas:

DuPont

<http://www.dupont.mx/>

American Ultraviolet

<http://www.americanultraviolet.com/>

Grupo Rahn

<http://www.rahn-group.com/>

Secretaría de economía

<http://economia.gob.mx/>

Manuplast Industria y Comercio de Plásticos

<http://www.mapblast.com.>