



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**“DETERMINACIÓN DE LAS CONDICIONES DE REACCIÓN PARA  
SINTETIZAR DIACRILATO DE TRIPROPILENGLICOL MEDIANTE LA  
RUTA DE ESTERIFICACIÓN PARA SU USO EN FORMULACIONES  
DE RECUBRIMIENTOS DE CURADOS POR UV”**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA

ROBERTO NEGRETE AGUILAR

DIRECTOR DE TESIS

Dr. MODESTO JAVIER CRUZ GOMEZ



Ciudad Universitaria, Cd. Mx., 2019



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: MODESTO JAVIER CRUZ GOMEZ  
VOCAL: Profesor: AIDA GUTIERREZ ALEJANDRE  
SECRETARIO: Profesor: TATIANA EUGENIEVNA KLIMOVA  
BERESTNEVA  
1er. SUPLENTE: Profesor: EDUARDO VIVALDO LIMA  
2° SUPLENTE: Profesor: HECTOR JAVIER MARTINEZ  
GRIMALDO

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Química, Ciudad Universitaria

Conjunto E. Laboratorio L-212

ASESOR DEL TEMA: DR. MODESTO JAVIER CRUZ GÓMEZ

SUSTENTANTE: ROBERTO NEGRETE AGUILAR

## AGRADECIMIENTOS

Al CONACYT que por medio del proyecto PAPIIT-IT102016 con título "Desarrollo y síntesis de monómeros acrilados y de resinas epóxicas acriladas para ser utilizados en la formulación de barnices que curan con luz ultravioleta" **financió parte de este trabajo.**

# ÍNDICE

	PÁGINA
.....	1
ÍNDICE DE TABLAS .....	iii
ÍNDICE DE FIGURAS .....	iv
RESUMEN .....	1
CAPÍTULO I	
INTRODUCCIÓN .....	2
1.1. Hipótesis .....	3
1.2. Objetivo general.....	4
1.3. Objetivos particulares .....	4
CAPÍTULO II	
MARCO TEÓRICO .....	4
2.1. Tecnología de curado UV .....	4
2.1.1. Historia del Curado UV.....	5
2.1.2. Curado UV .....	6
2.1.3. Energía radiante UV .....	7
2.1.4. Proceso de formación de revestimientos UV.....	10
2.1.5. Propiedades de un curado UV .....	13
2.1.6. Barnices de sobre impresión.....	13
2.1.7. Componentes generales en un barniz de sobreimpresión.....	14
2.2. Reacciones de Esterificación.....	16
2.2.1. Fundamento .....	17
2.2.2. Tipo de ácido carboxílico .....	20
2.2.3. Relación molar.....	21
2.2.4. Tiempo de reacción .....	21
2.3. Catalizadores .....	21
2.3.1. Características principales o deseables de un catalizador.....	22
2.3.2. Catálisis heterogénea .....	23
2.3.3. Componentes de un catalizador heterogéneo.....	23
2.3.4. Factores que afectan las reacciones catalíticas heterogéneas.....	24

2.3.5. Catalizadores utilizados en reacciones de esterificación.....	25
2.4. Inhibición de polimerización del ácido acrílico y la adición de aire a un sistema de reacción.....	32
2.5. Cromatografía de Gases Acoplada a Masas .....	33
2.6. Condiciones de reacción .....	36
CAPÍTULO III	
DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	37
3.1. Mecanismo de Reacción de ácido acrílico con diacrilato de tripropilenglicol.....	37
3.2. Sistema de Reacción .....	40
3.3. Análisis del Producto .....	43
3.4. Purificación de producto .....	44
3.4.1. Destilación .....	45
3.4.2. Filtrado con carbón activado.....	46
3.5. Lavado de catalizador .....	47
CAPÍTULO IV	
RESULTADOS EXPERIMENTALES.....	47
4.1. Reacciones realizadas .....	47
4.2. Análisis de variables experimentales .....	70
4.3. Propiedades físicas del producto obtenido.....	73
4.4. Formulación de barníz y resultados de desempeño.....	74
CAPÍTULO V	
CONCLUSIONES .....	78
5.1. Mejores condiciones de reacción.....	78
5.2. Oportunidades de mejora .....	79
REFERENCIAS .....	80
ANEXO A	
ALGORITMO DE CÁLCULO DE LA CONVERSIÓN.....	81
ANEXO B	
PROPIEDADES DE LOS REACTIVOS Y PRODUCTOS MANEJADOS .....	83

## ÍNDICE DE TABLAS

TABLA 1. PROPIEDADES DE REVESTIMIENTOS SEGÚN EL MONÓMERO UTILIZADO.....	15
TABLA 2. EVALUACIÓN CINÉTICA DE LOS CATALIZADORES.....	29
TABLA 3. VALORES DE CONVERSIÓN A 2, 4 Y 8H DE REACCIÓN Y SELECTIVIDAD FINAL .....	31
TABLA 4. CONDICIONES DE REACCIÓN INICIALES.....	36
TABLA 5. MATERIAL, EQUIPOS Y SERVICIOS REQUERIDOS.....	40
TABLA 6. MATERIAL, EQUIPOS Y SERVICIOS UTILIZADOS EN LA ETAPA DE PURIFICACIÓN .....	44
TABLA 7. COMPUESTOS REPRESENTATIVOS CONTENIDOS EN EL PRODUCTO DE LAS REACCIONES.....	48
TABLA 8. FRAGMENTACIÓN DE DATPG EN SUS DIFERENTES IONES MOLECULARES...	50
TABLA 9. IDENTIFICACIÓN DE COMPUESTOS, REACCIÓN 1.....	53
TABLA 10. IDENTIFICACIÓN DE COMPUESTOS, REACCIÓN 2.....	54
TABLA 11. IDENTIFICACIÓN DE COMPUESTOS, REACCIÓN 3.....	56
TABLA 12. IDENTIFICACIÓN DE COMPUESTOS, REACCIÓN 4.....	58
TABLA 13. IDENTIFICACIÓN DE COMPUESTOS, REACCIÓN 5.....	60
TABLA 14. IDENTIFICACIÓN DE COMPUESTOS, REACCIÓN 6.....	62
TABLA 15. IDENTIFICACIÓN DE COMPUESTOS, REACCIÓN 7.....	64
TABLA 16. IDENTIFICACIÓN DE COMPUESTOS, REACCIÓN 8.....	66
TABLA 17. IDENTIFICACIÓN DE COMPUESTOS, REACCIÓN 9.....	67
TABLA 18. IDENTIFICACIÓN DE COMPUESTOS, REACCIÓN 10.....	69
TABLA 19. RESUMEN DE CONDICIONES Y RESULTADOS.....	70
TABLA 20. VISCOSIDAD DEL PRODUCTO OBTENIDO EN CADA REACCIÓN.....	73
TABLA 21. PRUEBAS DE DESEMPEÑO EN LA FORMULACIÓN DEL BARNIZ.....	75
TABLA 22. VISCOSIDAD DE LAS FORMULACIONES.....	77
TABLA 23. MEJORES CONDICIONES DE REACCIÓN.....	77
TABLA 24. MEJORES CONDICIONES DE REACCIÓN.....	78
TABLA 25. ANÁLISIS DE VARIACIÓN DE ESPECIES.....	81

## ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1. REFLECTORES UTILIZADOS EN LÁMPARAS UV .....	8
FIGURA 2. ESTRUCTURAS POSIBLES EN EL PROCESO DE POLIMERIZACIÓN .....	12
FIGURA 3. TIPOS DE ALCOHOLES .....	20
FIGURA 4. ESTRUCTURA Y APARIENCIA DE AMBERLYST-15.....	28
FIGURA 5. PRODUCTOS FINALES DE LA REACCIÓN ENTRE ÁCIDO ACRÍLICO Y TPG....	39
FIGURA 6. SISTEMA DE REACCIÓN.....	42
FIGURA 7. CROMATOGRAMO "AGILENT TECHNOLOGIES" .....	44
FIGURA 8. SISTEMA DE DESTILACIÓN .....	46
FIGURA 9. CROMATOGRAMA "REPRESENTATIVO" DE LAS REACCIONES REALIZADAS ..	47
FIGURA 10. FILTRADO DE CARBÓN ACTIVADO.....	52
FIGURA 11. CROMATOGRAMA DE REACCIÓN 1 .....	52
FIGURA 12. PRODUCTO DE REACCIÓN 1 .....	53
FIGURA 13. CROMATOGRAMA DE REACCIÓN 2 .....	54
FIGURA 14. PRODUCTO DE REACCIÓN 2 .....	54
FIGURA 15. CROMATOGRAMA DE REACCIÓN 3 .....	55
FIGURA 16. PRODUCTO DE REACCIÓN 3 .....	56
FIGURA 17. CROMATOGRAMA DE REACCIÓN 4 .....	57
FIGURA 18. PRODUCTO DE REACCIÓN 4 .....	58
FIGURA 19. CROMATOGRAMA DE REACCIÓN 5 .....	59
FIGURA 20. PRODUCTO DE REACCIÓN 5 .....	60
FIGURA 21. CROMATOGRAMA DE REACCIÓN 6 .....	61
FIGURA 22. PRODUCTO DE REACCIÓN 6 .....	62
FIGURA 23. CROMATOGRAMA DE REACCIÓN 7 .....	63
FIGURA 24. PRODUCTO DE REACCIÓN 7 .....	64
FIGURA 25. CROMATOGRAMA DE REACCIÓN 8 .....	65
FIGURA 26. PRODUCTO DE REACCIÓN 8 .....	66
FIGURA 27. CROMATOGRAMA DE REACCIÓN 9 .....	67
FIGURA 28. PRODUCTO DE REACCIÓN 9 .....	67
FIGURA 29. CROMATOGRAMA DE REACCIÓN 10 .....	69
FIGURA 30. PRODUCTO DE REACCIÓN 10 .....	69
FIGURA 31. AMBERLYST-15 ANTES Y DESPUÉS DE LAVADO .....	72
FIGURA 32. MEDIDOR DE VISCOSIDAD .....	74
FIGURA 33. EJEMPLO DE ARRASTRE PARA CURADO DE BARNIZ POR UV .....	76

## RESUMEN

Una vez concluida la investigación bibliográfica, en donde se revisaron los siguientes temas: fundamento teórico y condiciones de las reacciones de esterificación en donde las variables involucradas son; la temperatura; tiempo de reacción y relación estequiométrica; proceso de purificación; tipo y cantidad de catalizadores e inhibidores utilizados en reacciones de esterificación, se establecieron las primeras condiciones de reacción con las cuales se comenzó a trabajar. Al realizar la primera reacción se analizó el proceso de esta, identificando oportunidades de mejora en las variables relevantes que anteriormente se mencionaron, por ejemplo, una de las más importantes en los procesos con reacción química es el estudio de diferentes catalizadores cuyo desempeño sea favorable a la catálisis de la reacción.

Cabe señalar que para establecer los tiempos de reacción y purificación se realizaron análisis cromatográficos de diferentes muestras a distintos tiempos, en los cuales se observaba la conversión de los reactivos hacia los productos. Por último, se evaluó el desempeño del diacrilato de tripropilenglicol (DATPG) obtenido en cada reacción, utilizando este monómero en la formulación de un barniz el cual a su vez es utilizado como recubrimiento por curado ultravioleta (UV). La evaluación del desempeño consistió en verificar si la viscosidad del barniz era adecuada, si el curado del barniz sobre el sustrato era de manera efectiva, si el brillo y blancura cumplía con las que presentaba el recubrimiento de una formulación estándar (en la cual se utilizaba un monómero comercial).

Después de una serie de reacciones, se compararon y evaluaron los resultados de cada una de estas y se establecieron cuáles eran por ese momento las mejores condiciones encontradas para esta síntesis.

## CAPÍTULO I INTRODUCCIÓN

Los recubrimientos que se han utilizado a lo largo del tiempo han sufrido un cambio drástico en la tecnología utilizada para el curado sobre los diferentes tipos de sustratos en los que se emplean, industrialmente se utilizó, hasta hace cuatro décadas y media, el curado térmico, sin embargo, esta tecnología tiene como efecto la liberación de compuestos orgánicos volátiles (COVs) a la atmósfera, lo cual representa un peligro para el medio ambiente. Es por ello por lo que desde la época de los setentas se incrementó el uso de la tecnología de curado por rayos ultravioleta (UV) la cual ofrece diferentes ventajas; formación de la película sólida sobre el sustrato en segundos, mayor eficacia en los tiempos de proceso, abatimiento de los costos de producción y uno de las más importantes, evitar la emisión de contaminantes a la atmósfera.

La industria de los recubrimientos curados por UV ha buscado mejorar las propiedades de los barnices (resistencia al rasguño, blancura, brillo, tiempo de curado, viscosidad de los monómeros utilizados, entre otros) variando las cantidades de los componentes en las formulaciones, así como utilizando diferentes monómeros, resinas u oligómeros, cabe mencionar que los componentes generales de un barniz por curado con UV son; monómeros; oligómeros; aditivos; resinas; blanqueador y fotoiniciador.

Los monómeros que se pueden utilizar en la formulación de barnices son extensos, sin embargo, los más utilizados son los monómeros acrilados entre los que se encuentran: acrilato de isodecilo, diacrilato de neopentilglicol-600, acrilato de tridecilo, diacrilato de tripropilenglicol, diacrilato de tetraetilenglicol, triacrilato de trimetilolpropano etoxilado,

triacrilato de glicerilo propoxilado entre otros. Se ha desarrollado una línea de investigación para establecer las condiciones de reacción necesarias (temperatura, tiempo de reacción, tipo y cantidad de catalizador y relación molar de reactantes) para sintetizar, vía esterificación, diacrilato de tripropilenglicol (DATPG) a partir de ácido acrílico y tripropilenglicol. La particularidad de las reacciones de esterificación y lo cual significará un reto controlar, es la inhibición del ácido acrílico a no polimerizar durante el tiempo de reacción pues gracias a su grupo vinílico, al elevar la temperatura, el ácido acrílico es capaz de formar radicales libres que propicien la reacción de polimerización.

El monómero sintetizado se sustituirá en la formulación de un barniz curado por UV y será aplicado en un sustrato con el fin de evaluar su desempeño una vez formada la película (resistencia al rasguño, adherencia, blancura de la película, brillo e intensidad de curado).

Estas evaluaciones corresponden a la necesidad de desarrollar y producir monómeros para abatir los altos costos que estos representan en una formulación de barnices curados por UV ya que la mayoría de ellos resultan ser productos de importación con un alto precio en el mercado.

### 1.1. Hipótesis

Se sabe que los monómeros acrilados se pueden obtener a partir de una reacción de esterificación entre ácido acrílico y un alcohol, utilizando catalizadores homogéneos o heterogéneos, por lo cual será factible sintetizar diacrilato de tripropilenglicol a partir de ácido acrílico y tripropilenglicol de tal manera que cumpla con las mismas propiedades fisicoquímicas con las que cuenta una muestra de diacrilato de tripropilenglicol distribuido de manera comercial.

## 1.2. Objetivo general

Determinar las condiciones de reacción para la obtención del diacrilato de tripropilenglicol (DATPG) a nivel laboratorio y evaluar su desempeño en una formulación de recubrimiento curado por UV.

## 1.3. Objetivos particulares

Determinar la cantidad de reactivos, catalizador e inhibidor para obtener el mayor rendimiento posible.

Establecer el tiempo de reacción y la temperatura adecuada para llevar a cabo la reacción, así como definir un método de purificación.

Obtener un monómero (DATPG) con apariencia y características fisicoquímicas similares al producido de manera comercial.

## CAPÍTULO II MARCO TEÓRICO

En esta parte se dará un panorama de los diferentes ejes que se tomaron en cuenta para desarrollar el presente trabajo como lo son; Tecnología de curado UV; Reacciones de esterificación y Catalizadores e Inhibidores utilizados en reacciones de esterificación.

### 2.1. Tecnología de curado UV

En la industria de los recubrimientos se tienen recubrimientos en cuya formulación incluyen monómeros que, con la técnica adecuada de curado, polimerizan sobre la superficie del sustrato en la cual sean aplicados.

### 2.1.1. Historia del Curado UV

El uso de los revestimientos curados con energía radiante tiene un origen en procesos creados por lo menos hace 4000 años. Los egipcios acostumbraron a usar un tipo de revestimiento UV que se curaba al exponer al mismo a los rayos del sol, lo cual se usaba para preparar las momias. Además, los antiguos egipcios usaban un revestimiento aceitoso con base de asfalto que se polimerizaba al quedar expuesto a la radiación solar como sellador de sus embarcaciones.

En la era moderna, el interés científico en desarrollar sistemas curados con UV/EB (ultravioleta y haces de electrones) comienza en la década de 1940, sin embargo, tiempo después (a fines de la década de 1960) se tuvieron los primeros intentos en desarrollar y aplicar un sistema de curado con UV en los procesos industriales, sin embargo, la aplicación comercial exitosa no se desarrolló hasta principios de los años 70. Las razones que impulsaron el uso y desarrollo de una nueva aplicación en el **curado fueron; la "crisis energética de 1974" y las preocupaciones ambientales** respecto a las emisiones hacia la atmósfera de compuestos orgánicos volátiles que desprendían los sistemas convencionales de curado térmico.

Los procesos curados con energía radiante de esa época estaban limitados por la necesidad de una fuente de energía en la línea de visión. A partir de 1974 se utilizaron tintas y barnices curables con energía radiante UV para decorar las latas de aluminio de las bebidas que se comercializaban en aquél entonces.

Las mejoras desde un punto de vista ingenieril de las plantas, tales como equipos de transporte giratorio, las múltiples fuentes de UV y los ajustes a los equipos de curado existentes en la época, han permitido el surgimiento de las aplicaciones tridimensionales de los materiales curados

con UV. El desarrollo en el estudio de polímeros ha brindado una gran variedad de materiales capaces de ser curados con UV y que pueden exhibir mejores características que requiere el sustrato en el cual se aplica [1].

### 2.1.2. Curado UV

Los barnices que se ocupan para recubrimientos hoy en día utilizan como una alternativa al curado térmico, el curado por radiación ultravioleta (UV), esta técnica consiste en inducir la polimerización y permitir una rápida transformación del monómero líquido en una película sólida con propiedades mecánicas y fisicoquímicas adecuadas para la protección del sustrato en donde se aplique. Este proceso es muy rápido y amigable con el ambiente, regularmente, la conversión completa se obtiene en segundos, el sustrato no necesita ser calentado como en el curado térmico tradicional (por lo tanto la liberación de compuestos orgánicos volátiles, se reduce al mínimo) [2].

Las aplicaciones más usadas del curado UV han sido principalmente en las artes gráficas y la industria de barnices y lacas. Esto se debe a la gran velocidad en el secado, lo cuál es conveniente para la normatividad respecto al medio ambiente que cada vez esta siendo más exigente para la protección de los ecosistemas.

El curado por radiación UV consiste básicamente en fotoiniciar la polimerización de monómeros y polímeros multifuncionales, los cuales se convierten en pocos segundos en una estructura tridimensional.

La influencia de aspectos químicos y físicos en la cinética de polimerización, ha sido hasta ahora cuantificada tanto para una amplia gama de resinas endurecibles por UV como de monómeros. La reticulación polimérica con sus diferentes estructuras, así como sus respectivas

propiedades, se han obtenido bien sea por radiación UV de radicales, o por cationes o formulaciones híbridas, conteniendo más de un tipo de monómero.

### 2.1.3. Energía radiante UV

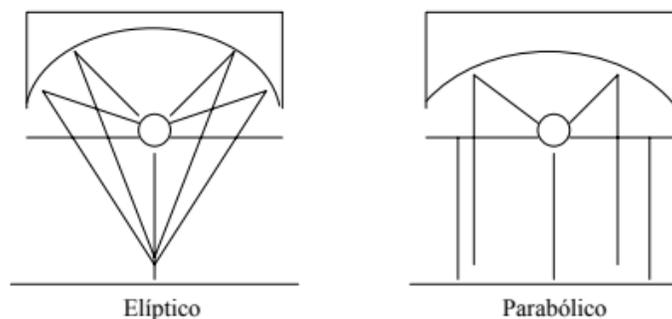
La energía radiante UV no penetra la piel, pero puede causar quemaduras de la capa superior de la piel, igual que la luz solar, esta energía con frecuencia se genera mediante arcos eléctricos en lámparas de arcos de vapor de mercurio a mediana presión (de aproximadamente dos atmósferas) las cuales se fabrican generalmente de cuarzo formado en un tubo cilíndrico largo, para proporcionar una iluminación uniforme en todo el ancho de la superficie.

Las lámparas también contienen gas, argón es uno de los más utilizados, que ayuda a ionizar el mercurio. Cuando el arco de arranque está en funcionamiento, el mercurio en la lámpara aún no se ha vaporizado completamente y, durante varios minutos, tanto el espectro como la intensidad de la radiación estarán cambiando. Estas lámparas requieren un lastre o balastro, ya que tienen una característica de corriente vs voltaje que no es necesariamente lineal, la selección de el lastre o balastro, se basa principalmente en una relación óptima entre el costo, tamaño ruido y potencia.

Una lámpara (como se muestra en la figura 1) comunmente llega a contener un espejo semielíptico para desviar y así enfocar la radiación obteniendo una mayor intensidad.

Dicha táctica de desviación para lograr la mayor intensidad posible, se debe a que tanto la longitud de onda como la intensidad juegan un papel importante en el curado, siendo la intensidad el flujo de energía o la producción a la cual se absorben los fotones. Mas de un fotón puede ser

absorbido por una molécula y la energía del mismo es la que estará disponible para la ionización.



**Figura 1. Reflectores utilizados en lámparas UV**

Diversas lámparas también pueden contar con reflectores parabólicos en el fondo, los cuales sólo tienen un foco que envía la luz como rayos paralelos que se alejan del reflector. Generalmente se tratan de utilizar siempre reflectores y de todos los tipos, dependiendo el curado que se quiera obtener.

La dosis que reciben los objetos desde las lámparas UV se determina por la potencia de las lámparas; la intensidad de la radiación tal que esta penetre lo suficiente para curar una tinta, revestimiento o adhesivo en todo su volumen; la absorción de la radiación de un revestimiento, tinta o adhesivo; la absorción del espectro de energía radiante UV por el fotoiniciador y la velocidad con la que pasan los objetos a través de la energía radiante en una unidad de curado. La velocidad de la banda transportadora de una unidad de curado es de suma importancia, ya que de ella depende la capacidad de producción en el proceso, siendo uno de los factores con mayor desarrollo en beneficio de obtener procesos cada vez más eficientes. La intensidad de la energía radiante UV es importante ya que si no se incide adecuadamente, puede que las moléculas adyacentes al sustrato no reciban la suficiente radiación y ello afecte en la adherencia del recubrimiento al sustrato ya que no se recibe la

suficiente energía como para curarse. La selección de las lámparas debe enfocarse en la intensidad de energía que absorbe el fotoiniciador ya que este se utiliza para lograr sensibilidad y minimizar la dosis de energía radiante UV requerida para el curado.

Las lámparas de arco de vapor tendrán algunas partes en las que se presenten puntos calientes, por lo cual se suministran de un obturador para proteger la banda y evitar incendios durante el proceso de calentamiento. Generalmente las lámparas de arco de vapor de mercurio operan aproximadamente a 800°C, para evitar daños de la tela por el calor y un posible peligro de incendio, los dispositivos de curado UV por lo general vienen equipados con uno de los elementos siguientes: a) agua desionizada en tubos; el agua transmite UV a la vez que absorbe energía radiante IR, b) un sistema óptico dicróico; utiliza los revestimientos en el reflector que transmiten UV con mucho menos pérdidas de interferencia que lo que sucede con la energía radiante IR y , por tanto, reducen la posibilidad de que los IR incidentales alcancen la tela, c) obturador de cierre automático; absorbe la radiación mientras la tela se mueve con demasiada lentitud o d) una fuente de luz fría; carece de cualquier tipo de IR que podría inflamar la banda transportadora.

La energía radiante UV penetra hasta sólo poca profundidad en un revestimiento, tinta o adhesivo, en la ropa o en la piel humana, por lo cual, la energía radiante UV por lo general se utiliza para aplicaciones de película delgada tales como tintas de impresión, adhesivos permanentes o algunas pinturas. La energía radiante UV es absorbida por pigmentos, monómeros, oligómeros y fotoiniciadores sensibles a dicha longitud de onda de UV para romper las uniones moleculares [3].

#### 2.1.4. Proceso de formación de revestimientos UV

Los materiales UV se curan por polimerización y entrecruzamiento. Hay muchos mecanismos de polimerización, sin embargo, en la actualidad, sólo se utilizan dos mecanismos; polimerización por radicales libres y polimerización catiónica. La energía radiante UV rompe la molécula del fotoiniciador en el material UV vía fisión homolítica (para formar radicales libres) o por fisión heterolítica (formación de cationes y aniones), **cabe mencionar que el término "fisión" se refiere a la ruptura de una molécula más no de un átomo, como ocurre en las reacciones nucleares.**

El curado de los revestimientos vía UV ocurre por el entrecruzamiento y la polimerización de monómeros y oligómeros, de entre los métodos más populares de polimerización en la industria, los más utilizados son; polimerización por radicales libres y la polimerización catiónica.

Los radicales libres y los cationes formados, se combinan con los monómeros y oligómeros en el revestimiento para formar un polímero.

##### 2.1.4.1. Polimerización por radicales libres

Se comprende por un radical libre a un átomo que tiene un solo electrón de valencia libre, los fotoiniciadores son moléculas insaturadas (generalmente de anillos de carbono aromáticos o arilos) que pueden formar radicales libres con mucha facilidad.

Proceso: Cuando se absorbe la suficiente energía por el fotoiniciador, se forma un radical libre (ambos fragmentos de la molécula son radicales libres) los cuales deben reaccionar con monómeros y oligómeros dentro de su vida útil. Los electrones de valencia no son reactivos por sí mismos, sin embargo, buscarán un segundo electrón de valencia para reaccionar entre sí. Cuando una radical libre captura un electrón de un monómero u oligómero, dicho monómero u oligómero forma parte del radical libre, con

lo cual queda libre un electrón de valencia y este funge como un nuevo radical libre, expandido, vuelve a reaccionar en cadena hasta formar un polímero.



Donde R = radical libre y M = monómero.

#### 2.1.4.2. Polimerización catiónica

La fisión heterolítica por la cual se forman los cationes y aniones significa que los fragmentos de las moléculas son diferentes. La parte catiónica inicia y sigue el proceso de polimerización en tanto que los aniones no contribuyen mucho, los cationes son ácidos fuertes que tienen la capacidad de donar protones o enlazar con electrones. Los cationes son importantes pues causan que la fisión continúe hasta lograr ionizar todas las moléculas del fotoiniciador.

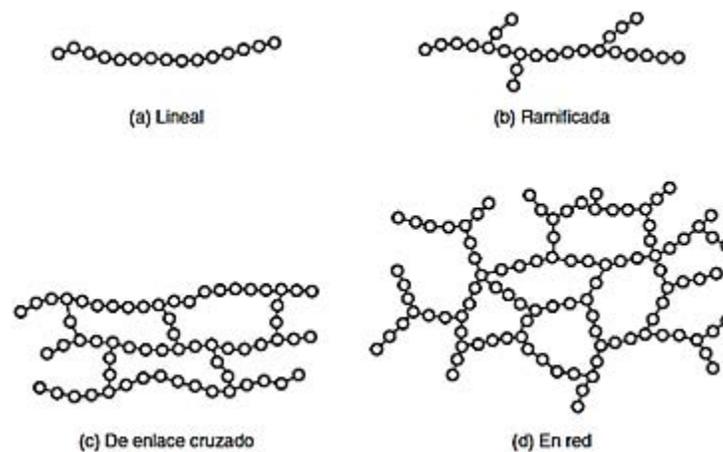
A diferencia de la polimerización vía radicales libres, la polimerización catiónica es una reacción iónica que no puede terminarse mediante una reacción con moléculas de oxígeno. Dado que también se forman aniones, el estado general del polímero es neutro, incluso si ocurre la polimerización, porque hay cationes presentes.

Hoy en día existen fotoiniciadores catiónicos, con lo cual se genera una amplia lista de aplicaciones potenciales, pues se pueden utilizar para generar la polimerización en revestimientos que, debido a la absorción, el ensombrecimiento o la pigmentación, no pueden recibir energía a lo largo

de toda su profundidad, pues una vez iniciada la polimerización, esta continuará y se completará incluso en la oscuridad.

#### 2.1.4.3. Entrecruzamiento

Este se da como parte de la polimerización cuando los grupos pendientes de una cadena se conectan con los grupos pendientes de otra cadena como se puede ver en la figura 2, es una de las partes cruciales en el proceso de curado pues de este depende en gran medida propiedades como; la dureza mecánica; resistencia a la fusión; resistencia a la deformación mecánica y la mayor fuerza y resistencia a los daños [1].



**Figura 2. Estructuras posibles en el proceso de polimerización**

#### 2.1.4.4. Fin de la polimerización

Las propiedades del revestimiento son resultado en la mayor parte a las propiedades del polímero que se forme en el curado, estas son; tipo de moléculas de monómero y oligómero que han formado parte de la cadena de polímero; nivel de entrecruzamiento y la longitud de la cadena de polímero.

Se debe tener en cuenta que existen tres formas diferentes en las que un polímero se termina de formar:

- i. Cuando una cadena se une al extremo de otra, con lo que se quedan un par de electrones que no continuarán reaccionando
- ii. Un átomo de oxígeno reacciona con el electrón libre de un radical libre y crea un par de electrones que no continuarán reaccionando
- iii. Las cadenas de polímero por sí mismas, limitan el movimiento de los monómeros, de forma que la reacción se detiene debido a la indisponibilidad de reactivos y el radical libre finaliza su vida útil

#### 2.1.5. Propiedades de un curado UV

Las propiedades finales de un recubrimiento curado por UV dependen primeramente de la estructura química del prepolímero, del grado de curado y de la densidad de reticulación. Mientras actúa la luz, cambia la fase de líquido a sólido, la viscosidad incrementa rápidamente y hace que la polimerización se ralentice hasta llegar a pararse cuando ocurre la solidificación o endurecimiento. Un curado más completo pero más lento se conseguirá usando monoacrilatos como diluyente reactivo en vez de di o triacrilatos, a causa del aumento de la movilidad molecular en el blando polímero producido [4].

#### 2.1.6. Barnices de sobre impresión

Los tratamientos en superficie pueden aplicarse en la fase de impresión y pueden ser parte del presupuesto de esta. Consiste en la aplicación a la superficie del impreso de un barniz o de una lámina de plástico de tal forma que proteja y proporcione un efecto de textura o brillo.

2.1.7. Componentes generales en un barniz de sobreimpresión  
Generalmente y la gran mayoría de los recubrimientos UV para una variedad de sustratos siendo estos papel, madera, plásticos o vidrio, muestran una composición similar. A continuación se dará una breve descripción de estos componentes:

a. Oligómero

Los oligómeros se utilizan como materias primas (10 a 20% p/p), los cuales pueden ser comparados con las resinas que se han utilizado en los recubrimientos clásicos. Las características principales de funcionamiento en la formulación de un barniz es; reactividad, brillo, adherencia, resistencia química, resistencia al rayado, resistencia a la abrasión y no amarillamiento de la película final. La naturaleza de este componente es acrílica, la cual contiene varias familias; epoxi-acrilatos, uretano-acrilatos, poliéster-acrilatos, poliéter-acrilatos, amino poliéter modificados acrilatos y acrílico-acrilatos.

b. Monómeros

En las formulaciones también se utilizan monómeros (25 a 65% p/p), los cuales cumplen una función de diluyentes reactivos (entrecruzantes), la cantidad usada de monómeros en la formulación del barniz es considerable en relación con los demás, por ello es de suma importancia elegir el monómero adecuado, tratar de efficientar su uso así como abatir los costos que representa el mismo. Un monómero además de ser utilizado como un diluyente reactivo, contribuye con una variedad de características deseadas en un recubrimiento, como mejorar la adherencia, reactividad, resistencia química, resistencia al rasguño, brillo, viscosidad de la formulación, entre otras.

Los monómeros acrilados generalmente son los más usados, la funcionalidad de estos tienen un efecto significativo en las propiedades del revestimiento curado, en la tabla 1 se presenta una descripción de los efectos que tienen algunos monómeros dependiendo su funcionalidad.

**Tabla 1. Propiedades de revestimientos según el monómero utilizado.**

Funcionalidad	Propiedad del revestimiento
Monofuncional	Se reduce la reticulación, aumentan la adhesión, buenos reductores de viscosidad
Bifuncionales	Generan flexibilidad a la película final, aportan dureza, buenos reductores de viscosidad.
Trifuncionales	Aumentan la reticulación, reactividad, dureza y resistencia al rayado. Sin embargo no son buenos reductores de viscosidad. Aumento de la rapidez en el curado gracias al contenido de grupos reactivos en su estructura.

En general podríamos decir que para seleccionar el mejor monómero de acuerdo con nuestras necesidades, se debe tomar en cuenta: la rapidez de curado, la contribución a las propiedades de la película final, volatilidad relativa, características organolépticas y el costo.

### c. Fotoiniciador

Un fotoiniciador es un compuesto aromático insaturado, ejemplo de ello son los acrilatos amino funcionales y algunos derivados de la benzofenona, que son más sensibles a la energía ultravioleta en comparación de los monómeros y oligómeros. Generalmente se encuentran en una proporción menor en la formulación (0.5-15% p/p aproximadamente).

La mayor cantidad de energía de radiación ultravioleta emitida por el equipo, es absorbida por el fotoiniciador quien, dependiendo el tipo de reacción, inicia una polimerización catiónica o por radicales libres.

#### d. Aditivos

Estos componentes se utilizan en relación de 0 a 3% p/p. La función de estos consiste en proporcionar calidad al revestimiento, superando dificultades como estabiizar las burbujas en la formulación aumentando el estallido de las mismas para eliminar el aire de la superficie. Generalmente se utilizan siliconas de bajo peso molecular, compuestos orgánicos de hidrocarburos o tensoactivos fluorados.

Los aditivos de control de superficie mejoran la fluidez, nivelación, desplazamiento y la resistencia al rayado, evitando la formación de cráteres en la película, de igual manera se emplean siliconas pero con un peso molecular alto [5].

## 2.2. Reacciones de Esterificación

Los ésteres y los procesos de producción de los mismos se han ido desarrollando y aumentado con el paso del tiempo, así como la complejidad en las estructuras moleculares pues se emplean en materiales muy definidos. También se han obtenido ésteres de materias primas nunca antes utilizadas esto una vez superando las dificultades para hacerlas reaccionar bajo las condiciones de esterificación tradicionales.

A pesar de los avances en la producción por reacciones de esterificación, los conceptos y fundamentos se siguen conservando, se ha profundizado en ellos y proyectado su conceptualización al diseño de procesos buscando formas más eficientes para lograr la esterificación, llegando a

condiciones menos drásticas, mayores conversiones y mejores selectividades.

La reacción de esterificación es un un proceso de reacción en cadena la cual sigue tres pasos:

1. Iniciación; generando un intermediario reactivo
2. Propagación; el intermediario reactivo reacciona con una molécula estable para formar un producto y otro intermediario reactivo, lo que permite la continuidad de la reacción hasta que se agote uno de los reactivos o se destruya el intermediario reactivo.
3. Terminación: en este paso las reacciones colaterales tienen gran importancia pues son las que rompen con los intermediarios y terminan la reacción.

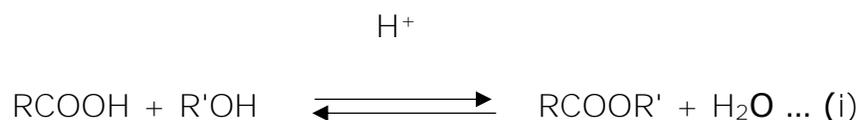
Cuando se agrega reactivo en exceso obedece a un concepto cinético, pues recordando que la constante de equilibrio de la reacción está ligada a la concentración de reactivos y productos en el equilibrio, siendo un valor resultante del cociente entre productos y reactivos. El valor de la constante nos indica la posición del equilibrio, si son más estables los productos o los reactivos, si la constante es mayor que uno, la reacción está favorecida en el sentido de izquierda a derecha, si es menor a uno, la reacción está favorecida de derecha a izquierda.

### 2.2.1. Fundamento

Para lograr un buen diseño en la obtención de un éster, es de suma importancia la eficiencia y la optimización de las diferentes variables que interactúan en el proceso como son; consumo de materias primas, consumo de energía, tiempo de proceso, menores requerimientos en los sistemas de purificación de productos, y recirculación de reactivos no

consumidos, mayor selectividad en la reacción, buena calidad y rendimiento del producto deseado.

La reacción entre un ácido carboxílico y un alcohol es reversible en medio ácido y termodinámicamente factible:



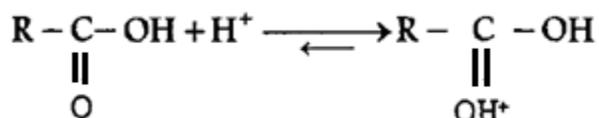
**La mayoría de las reacciones de esterificación tienen un  $\Delta H_R$  (calor de reacción) aproximado de 3kcal/mol (ligeramente endotérmica) y un  $\Delta G$  de -2Kcal/mol;** la producción se mejora con el aumento de la temperatura, sin embargo, esta debe tener un límite controlado por el punto de ebullición de los reactivos, excepto si el reactor trabaja bajo una presión determinada, permitiendo controlar la temperatura.

De acuerdo con la ecuación (i) pueden emplearse diferentes métodos para desplazar el proceso hacia la derecha (más no el equilibrio pues éste depende únicamente de la temperatura) empleando el principio de LeChatelier:

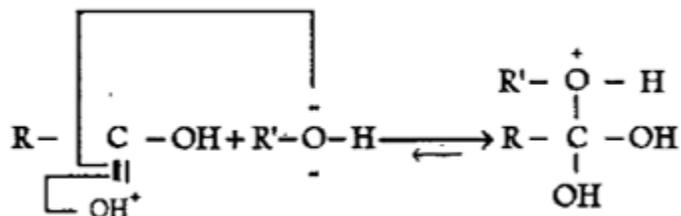
- a) Eliminación de agua por destilación azeotrópica.
- b) Eliminación de agua por empleo de un agente o tamices moleculares
- c) Eliminación de agua o éster por destilación
- d) Adición en exceso de uno de los reactivos (el más económico y fácil de adquirir).

El mecanismo por el cual se da la reacción entre un ácido carboxílico y un alcohol (en medio ácido) se describirá a continuación:

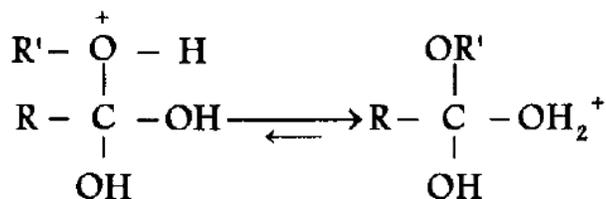
a) En primer instancia, ocurre la protonación del ácido que aumenta la reactividad del grupo  $>C=O$



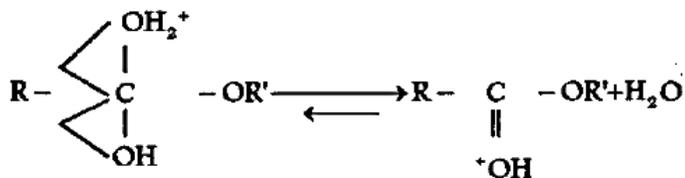
b) En segundo paso, ocurre el ataque nucleofílico del alcohol al doble enlace entre el carbono y el oxígeno.



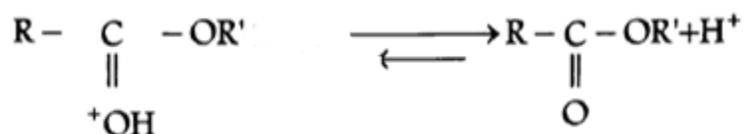
c) El protón cambia de sitio hacia uno de los grupos  $-\text{OH}$  que son más electronegativos que el grupo  $-\text{OR}'$



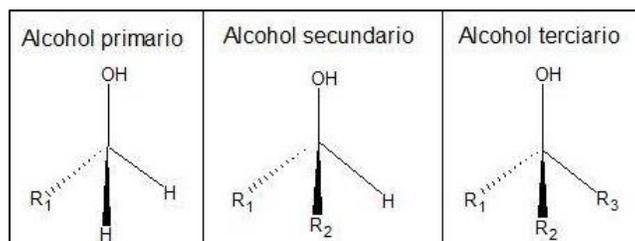
d) Formación de  $\text{H}_2\text{O}$  pasando el electrón del enlace carbono-oxígeno al grupo  $\text{OH}_2$



e) Liberación del protón



Cabe mencionar que la estructura, peso molecular y tipo de alcohol (figura 3) tienen marcada influencia en la velocidad de esterificación y grado de conversión en el equilibrio, teniendo que la reactividad disminuye en el siguiente sentido: Primarios > Secundarios > Terciarios y que a medida que aumenta el peso molecular del alcohol su reactividad disminuye; en cuanto a la estructura, el sustituyente en el carbono del grupo hidroxilo hace que el alcohol sea más o menos reactivo en algunos compuestos, el grupo OH se puede comportar como un ácido, haciendo las esterificaciones muy difíciles y para tener éxito, se debe trabajar a temperaturas altas, tiempos prolongados, uso de un solvente azeotrópico (tolueno o benceno) para retirar el agua y un catalizador fuertemente ácido.



**Figura 3. Tipos de alcoholes**

### 2.2.2. Tipo de ácido carboxílico

El tipo de ácido carboxílico, la estructura, peso molecular, tipos de sustituyentes en la cadena y cercanía de los mismos al carbono principal, también afectan el carácter ácido del grupo carboxilo, lo cual cambia la velocidad y rendimiento de la reacción.

### 2.2.3. Relación molar

La relación molar entre reactivos afecta la velocidad de reacción pero no tanto el rendimiento final, esta variable es algo que se tiene que verificar con detenimiento ya que puede incurrirse en el error de manejar un gran exceso de uno de los reactivos, trayendo mayores costos y menor eficiencia en los procesos.

### 2.2.4. Tiempo de reacción

Para propiciar la interacción entre los reactantes en una reacción de esterificación se requiere de un catalizador, pues por sí solos, la reacción se da extremadamente lenta, se usan dos tipos de catalizadores, catalizadores homogéneos y heterogéneos, los cuales deben tener como característica ser fuertemente ácidos, entre los catalizadores homogéneos se encuentran ácido clorhídrico y ácido sulfúrico, y entre los catalizadores heterogéneos se encuentran las resinas de intercambio iónico, zeolitas, óxidos metálicos o heteropoliácidos, los cuales actúan como donadores de protones, para aumentar la reactividad también se han implementado diversas medidas como el manejo de la temperatura, uso de agentes de actividad superficial, el uso en exceso de alguno de los reactivos y la remoción selectiva de los productos. Lo mencionado anteriormente es un factor crucial en el tiempo que duran las reacciones de esterificación [6].

### 2.3. Catalizadores

Cabe mencionar y recordar que un catalizador es una sustancia que incrementa la velocidad de una reacción que avanza hacia el equilibrio sin ser consumido en el proceso, ya que se da un proceso cíclico en el que sobre la superficie (o sitio activo) se forma un complejo con los reactivos así como productos intermedios, para finalmente desprenderse la

molécula final, quedando así libre de nuevo el sitio activo para una próxima molécula.

### 2.3.1. Características principales o deseables de un catalizador

Las más importantes características que debe tener un catalizador para implementarse en cualquier proceso químico de interés son las siguientes:

a) Actividad Catalítica: hace referencia a la velocidad con la cual se induce a la reacción a seguir hacia el equilibrio químico y puede definirse como la propiedad de aumentar la velocidad de reacción comparando contra la que se tiene sin catalizador bajo las mismas condiciones. Generalmente se piensa que se puede elevar la actividad catalítica creando un aumento en la temperatura, siendo esto cierto, sin embargo puede provocar reacciones indeseables, secundarias o de polimerización como en algunas esterificaciones, así como acortar la vida del catalizador.

b) Selectividad: medida de la extensión a la cual el catalizador acelera una reacción específica, teniendo variaciones respecto a la presión, temperatura, composición de los reactivos, extensión de la conversión y naturaleza del catalizador. La selectividad puede ser definida como el porcentaje de reactivo consumido, generalmente también se le da el **término de "rendimiento", término usado industrialmente que relaciona el producto obtenido por cantidad de reactante consumido en la reacción.**

c) Estabilidad: **se le conoce como "estabilidad" a la capacidad de un catalizador de mantener sus propiedades, en especial, mantener la actividad y la selectividad durante un tiempo de uso considerable en alguna operación industrial.** Esta propiedad es importante pues el catalizador pierde eficacia con el paso del tiempo debido a los cambios físicos o químicos que ocurren durante la reacción, en otras palabras, la

estabilidad también pudiera considerarse como el tiempo de vida útil del catalizador.

### 2.3.2. Catálisis heterogénea

Los procesos catalíticos heterogéneos, o más específicamente los catalizadores heterogéneos, se utilizan ampliamente en diferentes tipos de industrias por ejemplo: refinación del petróleo, industria petroquímica, síntesis de amoníaco, producción de ácido sulfúrico, y nítrico, hidrogenación de aceites, en el control de la contaminación, entre muchos más. La naturaleza de la catálisis en las reacciones, así como el tipo de catalizador utilizado en ellas, son parte fundamental en la industria ya que llegan a fungir como el corazón de los procesos el cual tiene un impacto fundamentalmente económico.

En la catálisis heterogénea el catalizador se encuentra en una fase diferente a la de los reactantes y productos y la acción catalítica se da en los sitios activos encontrados en la superficie del catalizador [7].

### 2.3.3. Componentes de un catalizador heterogéneo

Agente Activo: se le conoce como agente activo específicamente a la sustancia catalítica y por ende, la que produce la aceleración de la reacción y estos son generalmente metales y semiconductores, mientras que los catalizadores no conductores son generalmente no soportados.

Soporte: se considera una sustancia poco activa en la reacción, este debe tener ciertas características, entre las más importantes se encuentran; contar con gran superficie específica y porosidad (cuyo objeto principal es extender el área del agente reactivo); ayudar en la mejora de la estabilidad del catalizador, evitando la unión o sinterización de los sitios

activos por efecto de la alta temperatura; facilitar la transferencia de calor en reacciones fuertemente exotérmicas (oxidaciones), evitando la acumulación de calor y el aumento de la temperatura en el interior de los poros que pueden alterar la estabilidad del catalizador. Los poros que poseen los soportes son clasificados en tres tipos según sus características:

- a) Macroporos; diámetro superior a 50 nm
- b) Microporos; diámetro inferior a 2 nm
- c) Mesoporos; diámetro entre 2 nm y 50 nm

Promotor: sustancia química que se adiciona al catalizador con el fin de mejorar su actividad catalítica, tales sustancias por sí mismas son poco activas o de nula actividad, sin embargo, cuando se adicionan al catalizador, aumentan considerablemente la actividad, selectividad o resistencia a la desactivación. En algunos casos se ha observado una actuación del tipo físico, que consiste en estabilizar las características estructurales del sólido, en otros casos, el comportamiento ha sido de tipo químico o electrónico, favoreciendo el intercambio de electrones entre reactantes y catalizador. De igual manera hay promotores químicos negativos, pues inhiben reacciones químicas indeseables.

#### 2.3.4. Factores que afectan las reacciones catalíticas heterogéneas

- Características del catalizador como lo son; tamaño y forma de partícula, porosidad y dimensiones de poro y textura superficial
- Características de difusión de los reactivos y productos
- Energías de activación necesarias para la adsorción y desorción de reactivos y productos sobre los sitios activos

- Energía de activación de la reacción superficial
- Factores térmicos como la temperatura y características de transporte de calor

#### 2.3.5. Catalizadores utilizados en reacciones de esterificación

En las reacciones de esterificación se necesitan catalizadores que tengan especies fuertemente ácidas, en un principio se utilizaban sólo catalizadores homogéneos, pero esto impactaba en una difícil purificación; contaminación ambiental; corrosión en equipos y tuberías dado el manejo de sustancias ácidas; así como la pérdida del catalizador en las reacciones, por lo cual se han desarrollado diferentes catalizadores sólidos (resinas de intercambio iónico) con los que se han combatido estas problemáticas y mejorado los procesos de producción[7].

##### 2.3.5.1. Resinas de intercambio iónico como catalizadores en reacción de esterificación y sus propiedades

Las resinas de intercambio se componen de materiales orgánicos sintéticos cuya estructura se presenta como una matriz polimérica tridimensional que posee polaridad, esta, a su vez se encuentra neutralizada por iones de carga opuesta. Estructuralmente, las resinas de intercambio se encuentran compuestas por polímeros (poliestireno lineal) y/o copolímeros (estireno-divinilbenceno, poliacrílicos con divinilbenceno, fenol-formaldehído).

Lo que define el comportamiento de estos catalizadores es el tipo de grupo de intercambio que esté unido a la matriz polimérica, por lo tanto, se cuenta con resinas con un comportamiento aniónico o catiónico. Se denominan resinas catiónicas cuando el grupo de intercambio es un ácido (es decir, intercambian cationes), entre los grupos funcionales más

utilizados en estas resinas se encuentran; sulfónicos, fosfóricos, carboxílicos y fenólicos. De los grupos anteriores, las resinas con grupos sulfónicos son consideradas fuertemente ácidas y el resto de los grupos, se consideran de fuerza media.

En este tipo de resinas, las propiedades se encuentran determinadas fundamentalmente por la naturaleza de la matriz polimérica y de los grupos polares unidos. Por consiguiente, las propiedades más importantes en un resina de intercambio son:

- a) Grado de entrecruzamiento: se refiere al porcentaje del agente entrecruzante respecto del monómero de la matriz polimérica. La función principal del agente entrecruzante es atar las cadenas de polímero de tal manera que se formen redes tridimensionales fuertemente atadas entre sí, dando a la estructura, insolubilidad y resistencia térmica. Para las resinas catiónicas se usa como entrecruzante el divinilbenceno, siendo este entre 4 y 20%.

El grado de entrecruzamiento también juega un papel fundamental **sobre otra propiedad llamada "hinchamiento"; teniendo que un alto** grado de entrecruzamiento produce resinas más fuertes y menos elásticas, ocasionando que se hinchen poco al entrar en contacto con soluciones o solventes.

- b) Capacidad de intercambio: número de grupos intercambiables capaces de interferir en la reacción y representa el número de grupos activos disponibles en el catalizador.

La medida de determinar la cantidad o capacidad de intercambio en resinas, es mediante la relación de miliequivalentes de cationes intercambiados por cada gramo de resina seca o por mililitro de resina húmeda. Para resinas catiónicas, comunmente se tienen de 4 a 5 meq/g de resina seca.

c) Porosidad: Anteriormente se habló del beneficio del grado de entrecruzamiento, sin embargo, en términos de porosidad se tienen efectos contrarios, pues entre menor sea el grado de entrecruzamiento se obtiene una resina porosa y de baja densidad, ocurriendo lo contrario si se tiene un alto grado de entrecruzamiento.

d) Estabilidad: en el mercado, las resinas comúnmente poseen un grado de entrecruzamiento alto, lo cual (como ya se había mencionado anteriormente) aumenta la insolubilidad de la misma, sin embargo, no siempre se cumple esto, un medio altamente oxidante puede atacar la matriz polimérica destruyendo el entrecruzamiento y ocasionando la dilución de la resina.

En un sentido térmico, son estables y pueden soportar temperaturas de hasta 120 y 150 °C según el grado de entrecruzamiento que tengan.

La estabilidad mecánica depende de los distintos grados de fuerzas osmóticas generadas en el interior de la matriz polimérica; estas fuerzas son ocasionadas por los cambios de volumen que tiene la resina cuando se tiene un hinchamiento o se contrae durante la reacción. Cuando las fuerzas son intensas, se puede evitar la destrucción de la resina, si la estructura es lo suficientemente elástica y porosa para deformarse sin romperse.

e) Adsorción Selectiva: cuando la resina se encuentra en contacto con soluciones en el momento de la reacción, esta puede adsorber solutos sin embargo este paso puede ser reversible consiguiendo la remoción del soluto mediante un lavado con un solvente puro. El tamaño de las moléculas que se adsorben no influye en la capacidad de adsorción, contrariamente, las interacciones con el adsorbente aumentan a razón que incrementa el peso molecular del soluto[7].

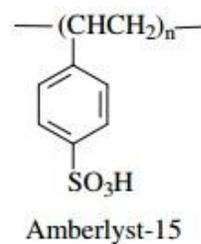
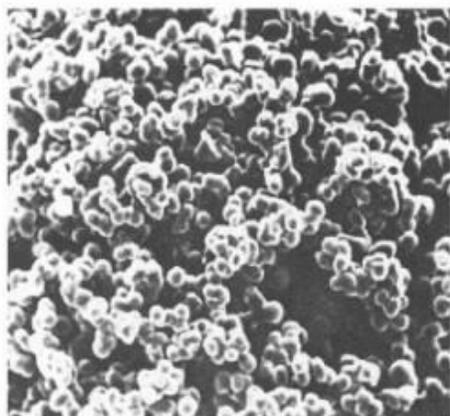
A continuación, se mencionan algunos de los catalizadores heterogéneos y homogéneos usados en reacciones de esterificación:

#### 2.3.5.2. Algunos catalizadores heterogéneos.

##### Amberlyst-15

Es una resina de intercambio iónico a base de poliestireno macro reticular con un grupo sulfónico, el cual se desempeña como un excelente ácido fuerte. Se utiliza en reacciones de esterificación y en procesos como MTBE, ETBE y TAME, al final de las reacciones es fácil de remover, regenerar y reutilizar.

En la figura 4, se observa la apariencia física, así como la estructura química del catalizador.



**Figura 4. Estructura y apariencia de Amberlyst-15**

La estructura de los poros y la porosidad media de tales estructuras depende de las distancias entre las cadenas de polímero.

Las propiedades características de la molécula amplían las posibilidades de intercambio iónico. Por ejemplo, una utilidad potencial es para aplicaciones en atmósferas oxidantes, en sistemas de disolventes no

polares, en los sistemas fluidizados continuos, cuando la estabilidad física de las resinas convencionales es limitante.

Amberlyst-15, y Amberlyst-36 (Amberlyst-15 con una capacidad de 4.7eq/kg y 5.2 eq/kg para Amberlyst-36) se utilizaron como catalizadores heterogéneos para la esterificación de ácido acrílico con propilenglicol. Se realizaron experimentos en los cuales las resinas (Amberlyst-15 y Amberlyst-36), exhiben un efecto de auto-inhibición para la polimerización. Se llevaron a cabo a 353 K y la relación en moles de reactivo de 1/1 con la misma cantidad de catalizador e inhibidor. Los resultados obtenidos se muestran en la siguiente tabla:

**Tabla 2. Evaluación cinética de los catalizadores**

Catalizador	Cantidad (% p/p)	Tiempo de reacción (h)	Conversión	Velocidad de reacción (mol/L*min)	Selectividad
Amberlyst-36	5.57	4	0.45	5.047	0.4994
Amberlyst-15	5.54	7	0.45	3.003	0.736

Como se observa en la tabla anterior, Amberlyst-36 presenta una mejor velocidad de reacción, sin embargo, su selectividad para obtener el producto deseado es considerablemente menor que la de Amberlyst-15 en el mismo nivel de conversión de 0,45. Al caracterizar las propiedades fisicoquímicas para Amberlyst-15 se han obtenido buenos resultados en parámetros como; diámetro de poro; baja desactivación al ser reutilizado y fácil tratamiento para regenerar los sitios activos [8].

Tungsteno Soportado en Zirconia [9]

Otros estudios realizados con tungsteno soportado en zirconia (W/Z), han arrojado resultados favorables al realizar su caracterización, así como al utilizarse en reacciones de esterificación, sometido a pruebas como lo son; calcinación para activar los poros del catalizador y comprobar el

rango de temperatura que puede soportar; área catalítica efectiva; porcentaje de desactivación del catalizador después de múltiples reacciones y porcentaje de conversión. Los resultados fueron los siguientes; Temperatura óptima de calcinación 800°C; si se somete a dos tratamientos (T1 y T2), la conversión no se ve afectada y los sitios activos pueden ser regenerados con un aspecto positivo y no perder esta cualidad tan fácilmente, sometido a experimentos de lixiviación con etanol, no presenta desgaste considerable.

Los tratamientos para el catalizador T1 y T2 son los siguientes: T1; Se lava el catalizador con etanol y se seca a vacío, T2; se lava con etanol, se seca a 120°C durante 1h seguido por calcinación a 500°C durante 2h.

#### NAFION/SILICA (SAC-13)

Es un catalizador muy usado en la industria para reacciones de esterificación ya que en diversos estudios se ha verificado su efectividad, como por ejemplo se ha investigado y reportado análisis en comparación con el ácido sulfúrico, reportando semejanzas en su comportamiento, entre las variables que se han estudiado destacan; baja desactivación por la disminución del diámetro de sus poros; desactivación insignificante por la interacción de moléculas de agua en la reacción respecto a otros catalizadores como  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  y Amberlyst-15; se obtuvo una conversión de 72% a 60°C y en un lapso de 11h en una reacción de esterificación de ácido acético con metanol; al comparar la fuerza ácida del SAC-13 y  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , los resultados fueron similares. Sin olvidar que requiere un acondicionamiento para utilizar este catalizador, deshidratándose a 80°C [10].

#### Dowex 52Wx2 y Purolite CT-224

Se estudió la esterificación de ácido levunílico con butanol utilizando estas dos resinas de intercambio, las cuales tienen una capacidad ácida

parecida, sin embargo, se han obtenido mejores resultados en comparación con catalizadores de la familia Amberlyst, entre ellos Amberlyst 15.

La reacción se llevó a cabo durante 8h y a 80°C, utilizando una proporción de 1% wt/wt de catalizador del total de la mezcla de reacción, los valores de selectividad y conversión se muestran en la tabla 3, en la que observamos que los catalizadores Dowex 50Xx2, Dowex 50Xx4 y Purolite CT-224 arrojan las conversiones más altas en la reacción. Las resinas tienen un común denominador que es el grupo sulfónico el cual actúa como la especie ácida que cataliza la reacción, los valores significativos son dados por la estructura de cada catalizador, el área catalítica efectiva y su capacidad ácida [11].

**Tabla 3. Valores de conversión a 2, 4 y 8h de reacción y selectividad final**

Catalizador	X(%)			S (8h, %)
	t=2h	t=4h	t=8h	
Amberlyst 46	-	45.7	63.9	99.6
Amberlyst 15	39.3	52.7	69.8	99.7
Amberlyst 35	40.5	55	70.9	99.8
Amberlyst 16	41.2	55.7	74.9	99.6
Amberlyst 36	46.7	59.7	78.1	99.5
Amberlyst 39	54.9	72.2	86.6	99.9
Amberlyst 70	46.8	62.8	81	99.9
Dowex 50Xx8	48.2	63.3	81.3	99.7
Purolite CT-224	61	77.4	90.6	99.8
Dowex 50Xx4	66.8	82.5	92.4	99.9
Dowex 50Xx2	71.8	86.3	93.6	99.9

### 2.3.5.3. Catalizadores homogéneos en reacciones de esterificación

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: Uno de los catalizadores más usados en una reacción de esterificación es ácido sulfúrico pues tiene un fuerte poder ácido, se han

realizado estudios en los cuales se obtiene una buena conversión cuando se utiliza a bajas proporciones (0.5-5% p/p respecto al total de los reactivos limitante y en exceso). El inconveniente de usar  $H_2SO_4$  es que puede presentar alguna reacción directamente con el alcohol (reacciones secundarias o paralelas), interviniendo en la conversión, cinética, purificación y caracterización de la reacción objetivo.

Se realizaron estudios para determinar una ecuación de la  $K_{eq}$  en reacciones de esterificación utilizando como catalizador  $H_2SO_4$ . Al-Saadi y Jefreys, 1981 presentan una constante (reportada como relación de concentraciones entre productos y reactantes) que varía con respecto a la carga del catalizador homogéneo ( $H_2SO_4$ ) entre 16-28.

Con el mismo catalizador Dhanuka, 1977 reportan un valor (relación de concentraciones molares) de 2.7 [12].

#### 2.4. Inhibición de polimerización del ácido acrílico y la adición de aire a un sistema de reacción

La espontánea susceptibilidad de los radicales del ácido acrílico a polimerizar se da cuando este se expone a altas temperaturas, es por ello por lo que cuando se utiliza en reacciones a altas temperaturas se debe tener sumo cuidado con la polimerización pues es una reacción altamente exotérmica, desprendiendo vapores y pudiendo llegar a causar deflagración e inclusive una explosión. Por lo anterior es necesario agregar un inhibidor y oxígeno (en este caso, suministrado por un flujo de aire) en el sistema de reacción, el papel del oxígeno es reaccionar con los radicales libres del ácido acrílico (los cuales pueden provocar la polimerización) que se generan durante la reacción, formando radicales de peróxido, enseguida estos reaccionan con el inhibidor, siendo esta reacción más rápida que la polimerización de los radicales con un

monómero inestable, de esta manera es como se desempeña el oxígeno y el inhibidor en la reacción. Uno de los inhibidores más utilizados es la mono-etil-hidroquinona, más conocida como MEHQ o 4-Methoxyphenol [13].

## 2.5. Cromatografía de Gases Acoplada a Masas

El principio de la cromatografía es la separación de una mezcla en todos sus compuestos, esta técnica ha propiciado el desarrollo de una operación **en continuo, esta operación es conocida como separación por "elución"**.

La cromatografía de gases últimamente es el método más utilizado con fines analíticos ya que su capacidad de separación o su sensibilidad a la hora de analizar compuestos volátiles es bastante alta. Esta técnica separa los componentes en su fase gaseosa y debido a esto, la estabilidad térmica de los mismos debe ser suficiente para obtener buenos resultados. Generalmente la cromatografía de gases está restringida a compuestos con un peso molecular menores a 1000 y a una temperatura máxima de trabajo de aproximadamente 400°C.

Al equipo se inyecta una muestra de la mezcla a separar en una corriente de gas inerte a una elevada temperatura la cuál atraviesa la columna cromatográfica que es la encargada de separar los componentes por medio de un mecanismo de partición (cromatografía gas-líquido), de adsorción (cromatografía gas-sólido) o, en muchos casos, por medio de una mezcla de ambos. Los componentes una vez separados, emergerán de la columna a intervalos discretos y pasan por un sistema de detección o en su defecto, serán dirigidos hacia un dispositivo de recogida de muestras.

La cromatografía de gases también es utilizada para establecer la cantidad de componentes individuales presentes en una muestra, empleando curvas de calibración de ciertos componentes patrones, para ello se emplean diferentes detectores basados en la medida de una determinada propiedad física de los componentes a analizar, sin embargo, muchos de ellos son selectivos a ciertos componentes, es esto una de las limitantes de un cromatógrafo de gases por sí solo.

La espectrometría de masas ha resultado una de las técnicas de análisis más importantes a tal grado de utilizarse como un paso de análisis de calidad en los procesos industriales.

Las principales cualidades de la espectrometría de masas son:

- a) Capacidad de identificación con pocas probabilidades de error pues se proporciona un espectro característico de cada molécula.
- b) Permite determinar la concentración de las sustancias.
- c) Dada la gran sensibilidad, se detectan concentraciones del orden de ppm o ppb.
- d) De un banco de datos, te proporciona información estructural de cada molécula analizada.
- e) Arroja si el compuesto tiene un comportamiento isotópico.
- f) Es una técnica rápida pues el análisis no lleva más allá de segundos.

La cromatografía de gases fue construida como una técnica separativa que tiene la cualidad de conseguir la separación de mezclas muy complejas, sin embargo, una vez separados, detectados, e incluso cuantificados todos los componentes de la muestra problema, el único dato de que disponemos para la identificación de cada uno de ellos es el tiempo de retención de los correspondientes picos cromatográficos.

Por otro lado, la espectrometría de masas puede identificar de casi inequívoca cualquier sustancia, pero no es capaz de identificar los componentes individuales de una mezcla sin separar previamente sus componentes, debido a la extrema complejidad del espectro obtenido por superposición de los espectros particulares de cada componente. Por lo tanto, la asociación de las dos técnicas, GC (“Gas Chromatography”) y MS (“Mass Spectrometry”) da lugar a una técnica combinada GC-MS que permite la separación e identificación de mezclas complejas, estas técnicas resultan ser muy compatibles ya que las dos técnicas trabajan en fase gaseosa y necesitan una muy pequeña cantidad de muestra para su análisis. El único obstáculo a la hora de realizar su acoplamiento es que el efluente que emerge de la columna cromatográfica sale a presión atmosférica y debe introducirse en el interior del espectrómetro de masas que trabaja a alto vacío. Hoy en día, el acoplamiento directo resulta factible cuando se utiliza la cromatografía de gases capilar. En otras palabras, una mezcla de compuestos inyectada en el cromatógrafo de gases se separa en la columna cromatográfica obteniendo la elución sucesiva de los componentes individuales aislados que pasan inmediatamente al espectrómetro de masas. Cada uno de estos componentes se registra en forma de pico cromatográfico y se identifica mediante su respectivo espectro de masas.

En el caso de mezclas complejas, el cromatograma obtenido puede presentar diversos picos, algunos de ellos muy cercanos entre sí, dificultando la identificación rápida y fiable de algún compuesto de interés. Por lo que, cuando se necesita localizar la presencia de uno o varios compuestos determinados, cuyo espectro es conocido, con una mayor sensibilidad y rapidez posible se recurre a la técnica de detección SIR (“selected ion recording”).

Esta técnica detecta solamente las masas de interés, aumentando la selectividad del método, en lugar de trabajar con el total de los iones (TIC) [14].

## 2.6. Condiciones de reacción

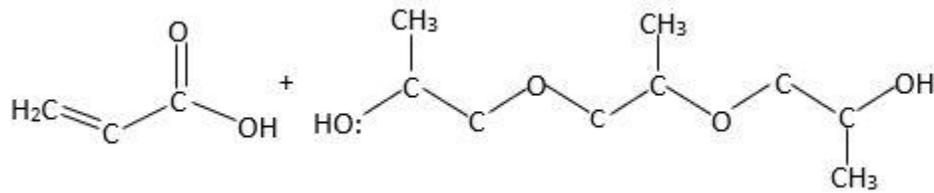
Las condiciones de reacción se modificaron a lo largo de los diferentes experimentos realizados para establecer finalmente las condiciones bajo las cuales se obtienen las mejores características fisicoquímicas y de desempeño antes mencionadas. Las primeras condiciones que se establecieron se muestran en la tabla siguiente;

**Tabla 4. Condiciones de reacción iniciales**

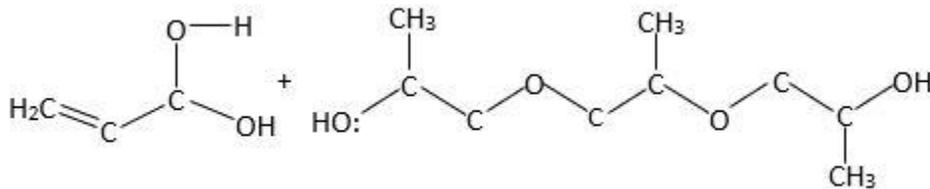
Condición	Nombre(s)	Relación
Reactivos	Ácido acrílico/TPG	4:1 (mol)
Catalizador	Amberlyst-15	2% (p/p)
Inhibidor	MEHQ	0.10% (p/p)

Cabe mencionar que la única constante que se maneja en todas las reacciones es la temperatura, siendo esta de 100°C (con una variación de  $\pm 5^\circ\text{C}$ ) esto apelando que a temperaturas más altas, las reacciones con ácido acrílico se pueden salir de control, provocando así la polimerización de la misma y a que más allá de los 120°C el catalizador se vuelve inestable. La agitación de la mezcla fue de 400rpm y el porcentaje en peso indicado en la cantidad de catalizador e inhibidor se calculó con respecto a la suma de la masa de ácido acrílico y TPG.

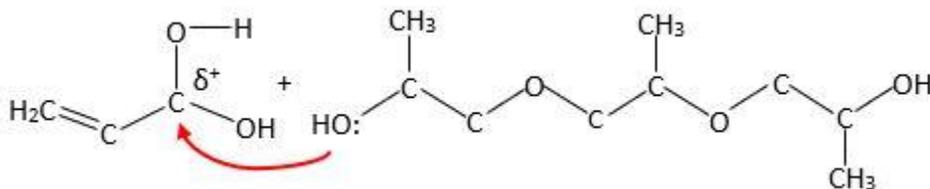
3.1. Mecanismo de Reacción de ácido acrílico con diacrilato de tripropilenglicol



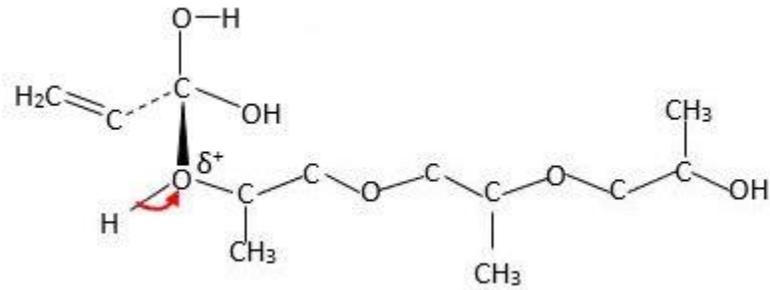
Paso 1) Protonación del oxígeno ligado al carbonilo



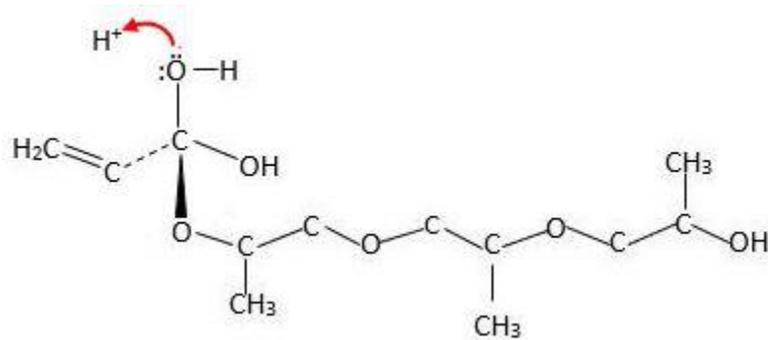
Paso 2) Formación del carbocatión y ataque del OH del alcohol



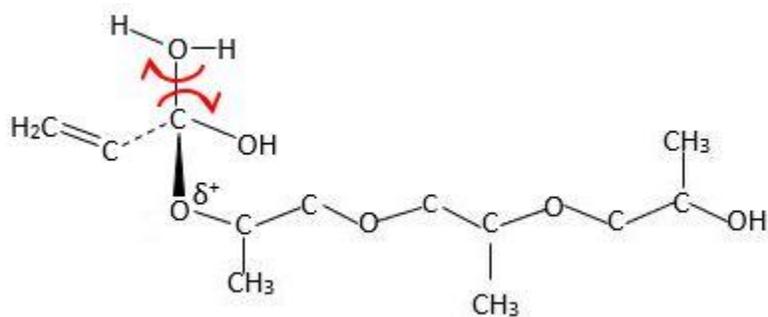
Paso 3) Se forma el intermediario tetrahédrico y se desprotona el grupo OH del alcohol



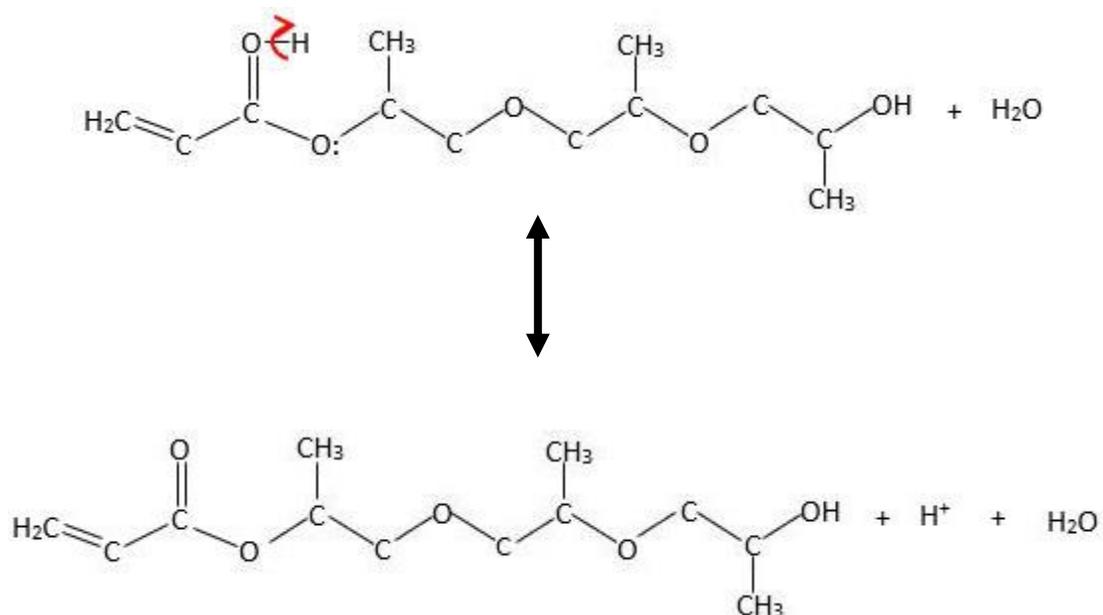
Paso 4) El oxígeno del grupo carbonilo se une al protón liberado



Paso 5) Desprendimiento del oxígeno del grupo carbonilo formando agua y se forma un doble enlace con el grupo OH adyacente

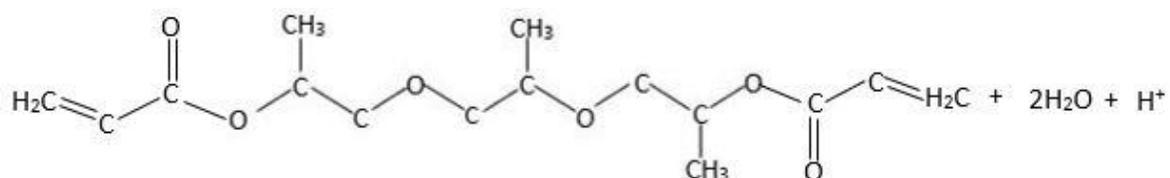


Paso 6) Regeneración del protón, proveniente del catalizador, para continuar con la reacción (desprotonación con la doble ligadura).



Esta es la primer etapa en la cual una molécula de ácido acrílico se une a un grupo OH de una molécula de tripropilenglicol, sin embargo recordemos que el objetivo es tener una molécula de tripropilenglicol diacrilada, para lo cual se sigue una segunda etapa, que ya no se ilustra, pues cumple el mismo mecanismo de reacción mencionado en los pasos anteriores.

A continuación mostraremos la ecuación final del mecanismo de reacción:



**Figura 5. Productos finales de la reacción entre ácido acrílico y TPG**

### 3.2. Sistema de Reacción

Para el sistema de reacción se requirió el siguiente material, servicios y equipo:

**Tabla 5. Material, equipos y servicios requeridos**

Material	Servicios	Equipo
Reactor de tres bocas	Agua de Enfriamiento	Mantilla de Calentamiento
4 Matraces de bola	Hielo	Reóstato de 120V a 140V
Condensador	Línea de aire	Bomba para agua de recirculación
Cabezal de destilación		Agitador eléctrico con propela
Cola de destilación		
2 termómetros de 150°C		
2 mangueras para entrada de agua y aire		
Gato mecánico		
Tubo para alimentación de aire		
Alambre		
Parafilm		
4 pinzas de tres dedos		

A continuación se describe cómo fue montado el sistema de reacción:

Antes de comenzar a montar el sistema, hay que recordar que se lubricó con vaselina cada una de las uniones de vidrio para evitar fugas.

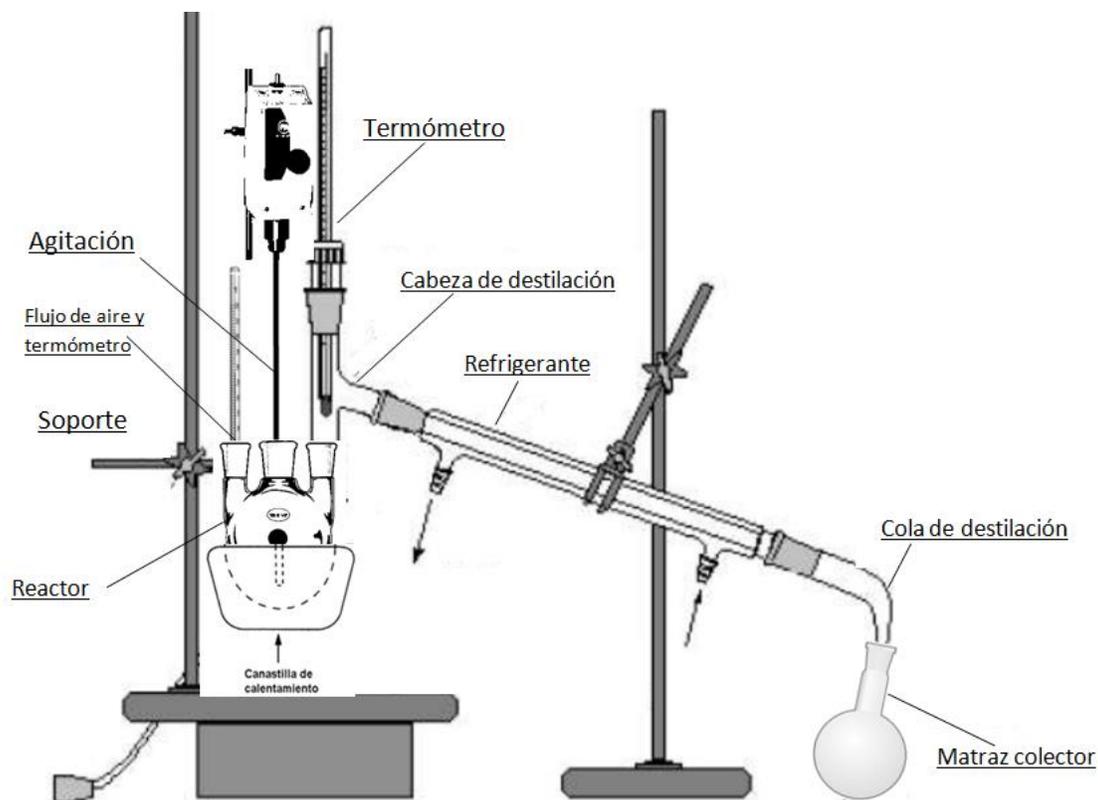
- Se colocó un reactor de tres bocas de 250mL en la mantilla de calentamiento, la cual va conectada al reóstato.

- b. En la boquilla central del reactor, se coloca un tubo conector de tres vías, a la vía ubicada en posición vertical se conecta un termómetro de 150°C y a la vía perpendicular se le conecta un condensador.
- c. Al condensador se le conecta una cola de destilación y ésta a su vez se acopla a un matraz de bola colector.
- d. Se coloca un termómetro con escala de 150°C en la boquilla frontal del matraz de tres bocas junto con una alimentación de aire.
- e. La tercera y última boquilla se sella con un corcho, la cual se utilizará para agregar reactantes y extraer muestras.
- f. Mediante una bomba sumergible se hace circular agua fría a contra flujo en el condensador.
- g. En la boquilla central del reactor se coloca una propela de agitación.

A continuación se enlistan una serie de medidas que se tomaron en cuenta al montar el sistema de reacción, así mismo se menciona cómo se puso en marcha la reacción.

- a. Verificar el perfecto estado de los equipos y material a utilizar.
- b. Montar cuidadosamente y de manera adecuada el equipo para obtener un sistema de reacción seguro de operar.
- c. Verificar que las juntas estén perfectamente selladas.
- d. Verificar conexiones de aire y agua, con el fin de asegurar el buen suministro de estos servicios.
- e. Pesar adecuadamente los reactivos a utilizar.
- f. Una vez montado el sistema, se agregan los reactivos y el catalizador en el orden siguiente;
  - 1. TPG
  - 2. MEHQ
  - 3. Ácido Acrílico
  - 4. Catalizador

- g. Encender los equipos y esperar a que la temperatura en la mezcla de reacción alcance los 80°C.
- h. Agregar el catalizador una vez haber alcanzado los 80°C en la mezcla de reacción y monitorear hasta que llegue a 100°C.
- i. Cuando haya llegado a la temperatura de reacción se tomó el tiempo de inicio en la reacción.



**Figura 6. Sistema de reacción**

Resaltando que se agregó el inhibidor antes que el ácido acrílico para evitar la polimerización de este.

El catalizador se agregó al alcanzar los 60°C, pues de este punto, sólo tardaba de 15 a 20 minutos más en tener una temperatura estable de 100°C (aunque al agregar el catalizador, se daba una baja de temperatura de 5°C).

El refrigerante se utiliza ya que en la reacción, uno de los subproductos es el agua (en forma de vapor) y este fungue como condensador y recolector de la misma, o en su defecto, para los vapores que se generan de ácido acrílico (aunque esto no es deseable). Algunos de los cuidados que se tuvieron, pues se consideró pudieran tener influencia en los resultados, consistieron en mantener un mínimo margen de variación en la temperatura y verificar que el flujo de aire fuera un burbujeo intermitente (abriendo la llave de aire ligeramente durante 5 segundos aproximadamente cada media hora de reacción).

### 3.3. Análisis del Producto

Para identificar el producto así como para monitorear el avance de la reacción, se realizó análisis por cromatografía de gases acoplada a masas, el cromatógrafo se ilustra en la figura 6, al cual se inyectaban muestras de la mezcla de reacción para verificar la formación del producto deseado. Una vez que no se observaba mayor formación de producto en el cromatograma así como con los tiempos de reacción identificados en otras investigaciones [11] se interrumpía la reacción y esto determinaba el tiempo de reacción.



**Figura 7. Cromatógrafo “Agilent Technologies”**

Las muestras que se analizaron en el cromatógrafo se tomaron directo del sistema de reacción, tomando alrededor de 3 gotas y disolviendo con acetona en viales de aproximadamente 10 mL, el método utilizado para la identificación de los compuestos fue establecido para compuestos acrilados que son los de nuestro interés.

### 3.4. Purificación de producto

Material ocupado para la etapa de purificación:

**Tabla 6. Material, equipos y servicios utilizados en la etapa de purificación**

Material	Servicios	Equipo
Reactor de tres bocas	Agua de Enfriamiento	Mantilla de Calentamiento
4 Matraces de bola	Hielo	Reóstato de 120V a 140V
Condensador	Línea de aire	Bomba para agua de recirculación
Cabezal de destilación		Agitador eléctrico de propela

Cola de destilación	Parrilla de agitación magnética
2 termómetros de 150°C	Mosca para agitación magnética
2 mangueras para entrada de agua y aire	
Gato mecánico	
4 trampas para destilación	
Bomba de vacío	
Manómetro	
Tubo para alimentación de aire	
Alambre	
Parafilm	
7 pinzas de tres dedos	

### 3.4.1. Destilación

En la reacción de esterificación se trabaja generalmente con reactivo limitante; es decir; uno de los reactivos dentro de la mezcla de reacción se encuentra en exceso con la finalidad de desplazar el equilibrio de la reacción hacia el lado de los productos, por lo anterior al final de la reacción se tiene un residuo de uno de los reactivos, en nuestro caso ácido acrílico, y para eliminar el exceso del producto de interés, es necesario someter la mezcla final a una destilación a presión reducida.

La purificación del producto se realizó en cada una de las pruebas bajo las condiciones siguientes:

Presión manométrica	45 mmHg
Temperatura	95°C

En la etapa de destilación se utilizó el mismo sistema, sin embargo se quitó el flujo de aire, se anexaron tres trampas de destilación, una conexión con flujo de  $N_2$  y una conexión a una bomba de vacío. El sistema utilizado se muestra en la siguiente ilustración:



**Figura 8. Sistema de destilación**

#### 3.4.2. Filtrado con carbón activado

Se utilizó carbón activado en una relación de 1% respecto al producto obtenido para mejorar la apariencia del mismo, con la finalidad de obtener un producto translúcido, pues generalmente se obtiene un producto amarillento o de tonalidad marrón. Una vez pesado y agregado el carbón activado, se deja en reposo durante 24h para posteriormente filtrar y obtener el monómero final. El filtrado se lleva a cabo en un matraz Kitazato de 250 mL acoplado a un matraz Buchner y conectado a una entrada de vacío para facilitar el filtrado.

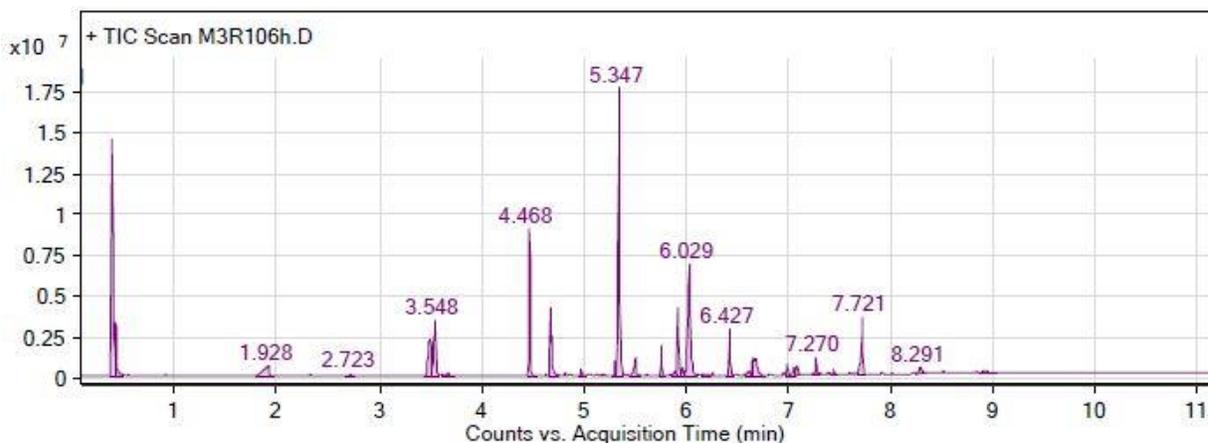
### 3.5. Lavado de catalizador

Posterior a cada reacción, se realizó un lavado de los catalizadores con el solvente correspondiente (agua destilada para Amberlyst-15 y ácido clorhídrico de 15 a 25% de concentración para Purolite® CT-273) durante 30 minutos a 1 hora, sin olvidar mencionar que la mezcla de lavado se tenía bajo una agitación de 150 o 200 rpm, cuidando que las partículas de catalizador no se rompan por la fuerza de la agitación.

## CAPÍTULO IV RESULTADOS EXPERIMENTALES

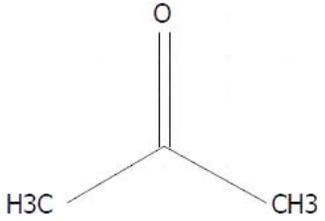
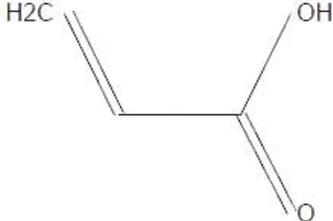
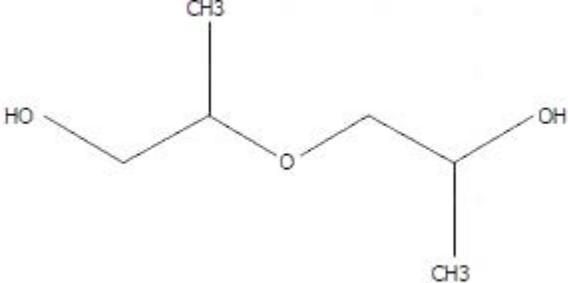
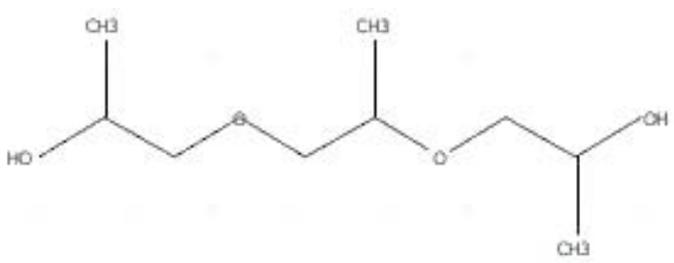
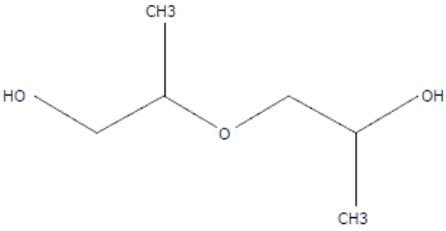
### 4.1. Reacciones realizadas

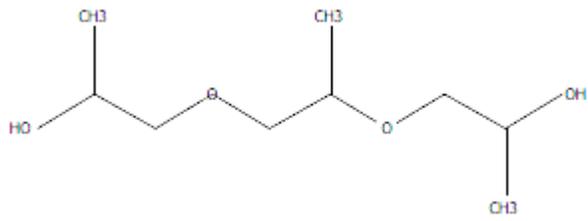
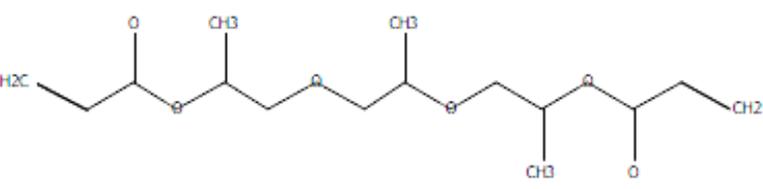
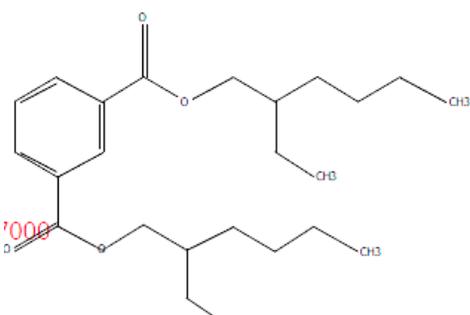
Antes de presentar los resultados obtenidos, es conveniente señalar e ilustrar de manera general los compuestos que se pudieron identificar al momento de caracterizar el producto obtenido en cada reacción.



**Figura 9. Cromatograma "representativo" de las reacciones realizadas**

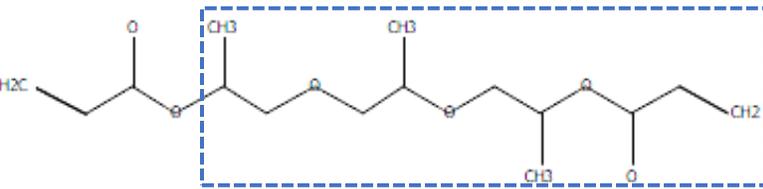
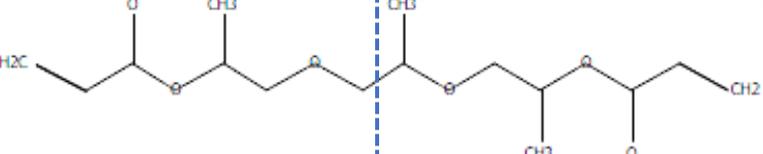
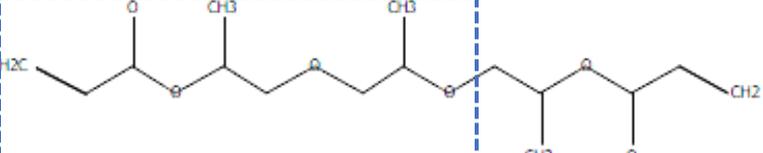
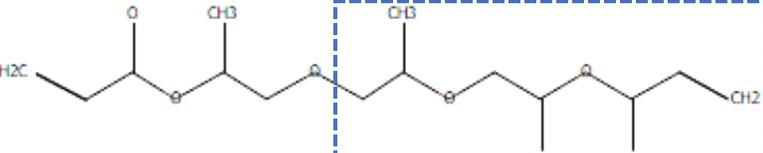
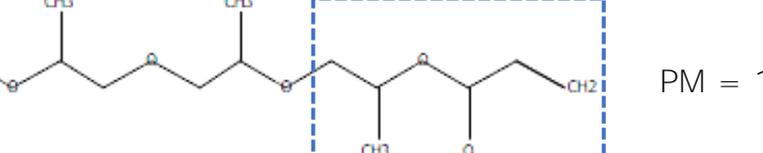
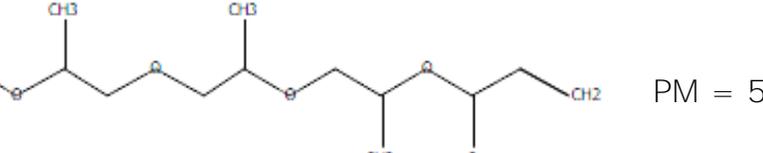
**Tabla 7. Compuestos representativos contenidos en el producto de las reacciones**

Tiempo de retención	Compuesto
0.36	<div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center;">  <div style="margin-left: 20px;">Acetona</div> </div>
0.42	<div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center;">  <div style="margin-left: 20px;">Ácido acrílico</div> </div>
3.495 3.548	<div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center;">  <div style="margin-left: 20px;">Monoetilenglicol</div> </div>
3.637	<div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center;">  <div style="margin-left: 20px;">Tripropilenglicol</div> </div>
3.495	<div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center;">  <div style="margin-left: 20px;">Diethylenglicol</div> </div>

3.9	 <p style="text-align: right;">Tripropilenglicol</p>
5.305 5.347 5.964 6.029 6.427 6.653 6.682	 <p style="text-align: center;">Diacrilato de tripropilenglicol</p>
7.721	 <p style="text-align: right;">1,3-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-ethylhexyl) ester</p>

Como se observa en la tabla anterior, existen diferentes picos que conforme a la base de datos del cromatógrafo corresponden al DATPG, esto a causa de que en el análisis por espectrometría de masas la molécula se puede fragmentar de diferentes maneras, lo cual resulta en la formación y detección de varios iones moleculares. A continuación desglosaremos de manera ilustrativa el tipo de iones moleculares que se forman dependiendo la fragmentación en los diferentes tiempos de retención, en donde las líneas punteadas marcan el ión detectado a partir del peso molecular que muestra el último pico que aparece en cada espectro de masas:

**Tabla 8. Fragmentación de DATPG en sus diferentes iones moleculares**

5.305		PM = 214 g/mol
5.347 6.029		PM = 157 g/mol
5.964 6.427		PM = 187 g/mol
6.653 6.682		PM = 171 g/mol
Otros iones identificados		
		PM = 113 g/mol
		PM = 55 g/mol

A continuación se muestra el resultado de cada una de las reacciones:

Reacción 1:

<i>Condiciones de Reacción</i>						
Reactivos		Relación mol	Catalizador	Inhibidor	Variación de temperatura	Tiempo de Reacción
TPG (g)	Ácido Acrílico (g)		Amberlyst-15 (2%)	MEHQ (0.15%)	°C	h
80.3	120	1:4	4 g	0.3083 g	-3	7

<i>Condiciones de Destilación</i>		
Temperatura	Variación de temperatura	Tiempo de Destilación
°C	°C	h
95	+5	6

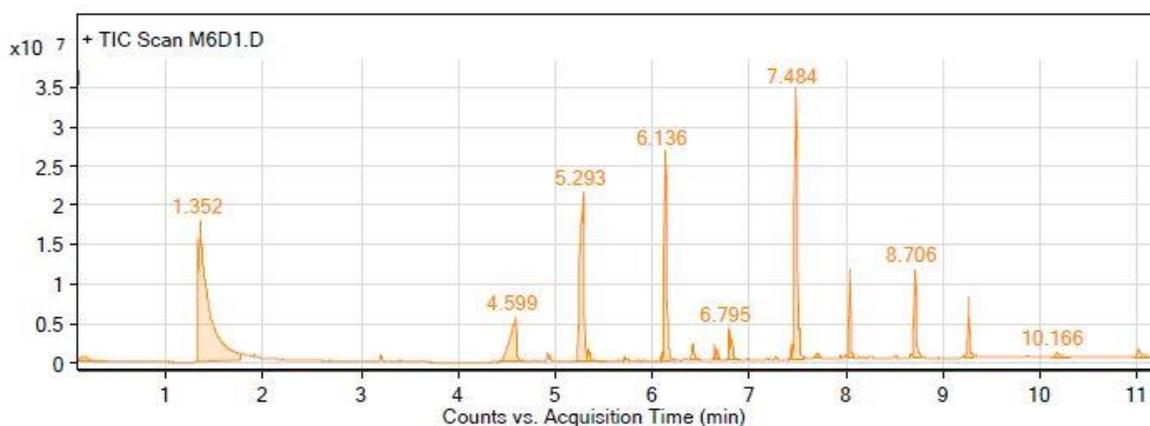
Al momento de realizar la purificación se dio un cambio súbito de temperatura hasta llegar a 115°C propiciado la polimerización de la reacción y dando paso a repetir la misma. Para la repetición se aumentó el porcentaje en peso del inhibidor (de 0.10 a 0.15%) siendo este porcentaje, un punto de referencia para las reacciones subsecuentes.

Una vez purificado el producto obtenido, se sometió a un tratamiento con carbón activado, el producto final quedó como se muestra en la figura 9 (cabe resaltar que este paso es el mismo para todas las reacciones).



**Figura 10. Filtrado de carbón activado**

En la figura 11 se aprecia una muestra del producto final y en la figura 10 se tiene el cromatograma del mismo, en la tabla 9 se muestran las moléculas correspondientes según el espectro de masas de los productos formados.



**Figura 11. Cromatograma de reacción 1**

**Tabla 9. Identificación de compuestos, reacción 1**

Tiempo de Retención	Compuesto
1.352	Acetona
4.599	Monoetilenglicol
5.293	Tripropilenglicol
6.136	Diacrilato de tripropilenglicol
6.795	
7.484	
8.706	



**Figura 12. Producto de reacción 1**

Para obtener la conversión se utiliza la metodología descrita en el anexo A, dando como resultado 43.19% de conversión.

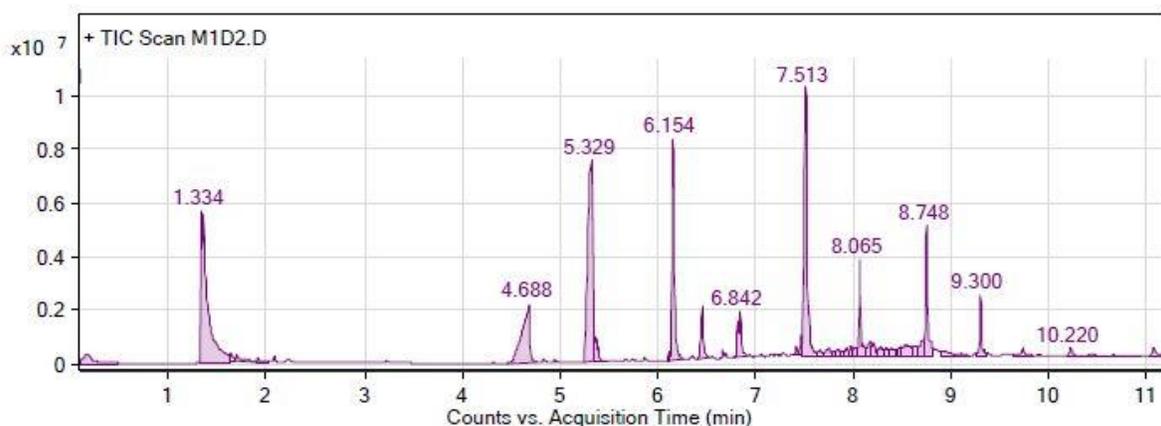
Se decide comenzar a trabajar con variaciones en la cantidad de catalizador, ocupando en la siguiente reacción una proporción de catalizador de 1.5%.

Reacción 2:

<i>Condiciones de Reacción</i>						
Reactivos		Relación mol	Catalizador	Inhibidor	Variación de temperatura	Tiempo de Reacción
TPG (g)	Ácido Acrílico (g)		Amberlyst-15 (1.5%)	MEHQ (0.15%)	°C	h
80.7	120	1:4	3 g	0.30 g	+5	6

<i>Condiciones de Destilación</i>		
Temperatura	Variación de temperatura	Tiempo de Destilación
°C	°C	h
95	-3	6

A continuación se muestra el cromatograma del producto purificado así como los compuestos identificados.



**Figura 13. Cromatograma de reacción 2**

**Tabla 10. Identificación de compuestos, reacción 2**

Tiempo de Retención	Compuesto
1.334	Acetona
4.688	Monoetilenglicol
5.329	Tripropilenglicol
6.154	Diacrilato de tripropilenglicol
6.842	
7.513	
8.065	
8.748	
9.300	
10.220	



**Figura 14. Producto de reacción 2**

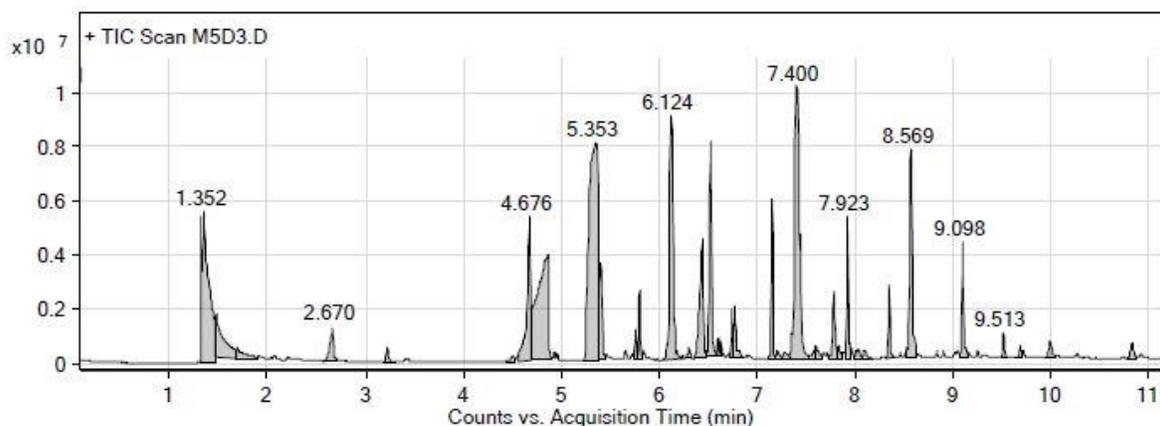
La conversión calculada para esta reacción fue de 54.82%, alrededor de un 10% superior que la reacción anterior, obteniendo un color ligeramente menos amarillento, por lo cual se propuso disminuir a 1.25% la relación de catalizador, pensando que quizá la cantidad del catalizador influye en la tonalidad del producto final.

### Reacción 3:

<i>Condiciones de Reacción</i>						
Reactivos		Relación mol	Catalizador	Inhibidor	Variación de temperatura	Tiempo de Reacción
TPG (g)	Ácido Acrílico (g)		Amberlyst-15 (1.25%)	MEHQ (0.15%)	°C	h
80.7	120	1:4	2.5 g	0.30 g	-3	6

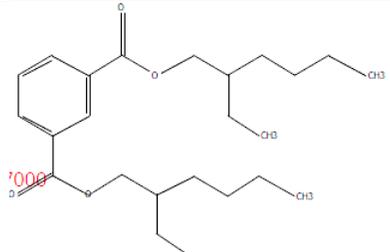
<i>Condiciones de Destilación</i>		
Temperatura	Variación de temperatura	Tiempo de Destilación
°C	°C	h
95	-3	7

A continuación se muestra el cromatograma del producto purificado así como los compuestos identificados.



**Figura 15. Cromatograma de reacción 3**

**Tabla 11. Identificación de compuestos, reacción 3**

Tiempo de Retención	Compuesto
1.352	Acetona
2.670	Dietilenglicol
5.353	Tripropilenglicol
6.124	Diacrilato de tripropilenglicol
7.400	
8.569	
9.098	
9.513	



**Figura 16. Producto de reacción 3**

Se tuvo una conversión del 40.87%, una de las variantes en esta reacción fue que se agregó el catalizador cuando se alcanzaron los 90°C pues en las reacciones anteriores se agregaba cuando la mezcla de reacción alcanzaba los 60°C disminuyendo 5°C una vez contenido el catalizador en el sistema, lo cual implicaba un mayor tiempo de calentamiento para lograr la temperatura de reacción (100°C) ya que se observó que cuanto más tiempo esté expuesta la mezcla de reacción al calentamiento, el catalizador se vuelve más susceptible al desgaste (pues al filtrar el catalizador cuando terminó la reacción, se detectaron algunas esferas destruidas) y con lo que corresponde al producto, este toma un color más intenso.

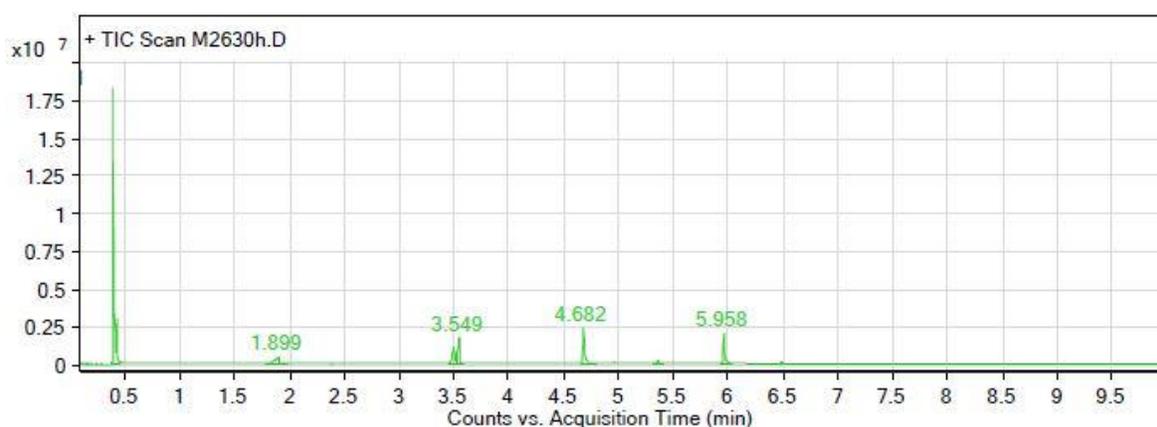
Para la siguiente reacción se decidió ver cómo afectaba el cambio de relación molar de los reactivos sin olvidar que con esto, también se verá afectada la cantidad de inhibidor utilizado.

Reacción 4:

<i>Condiciones de Reacción</i>						
Reactivos		Relación mol	Catalizador	Inhibidor	Variación de temperatura	Tiempo de Reacción
TPG	Ácido Acrílico		Amberlyst-15 (2%)	MEHQ (0.12%)	°C	h
85 g	111.5 g	1:3.5	3 g	0.24 g	+2	7

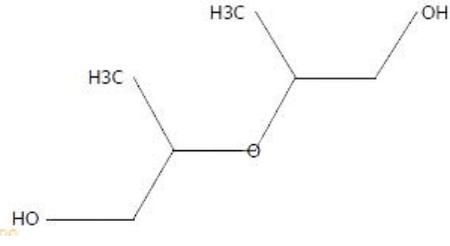
<i>Condiciones de Destilación</i>		
Temperatura	Variación de temperatura	Tiempo de Destilación
°C	°C	h
95	-3	7

A continuación se muestra el cromatograma del producto purificado así como los compuestos identificados.



**Figura 17. Cromatograma de reacción 4**

**Tabla 12. Identificación de compuestos, reacción 4**

Tiempo de Retención	Compuesto
0.48	Acetona
3.495	Dietilenglicol
3.549	
4.682 5.958	Diacrilato de tripropilenglicol



**Figura 18. Producto de reacción 4**

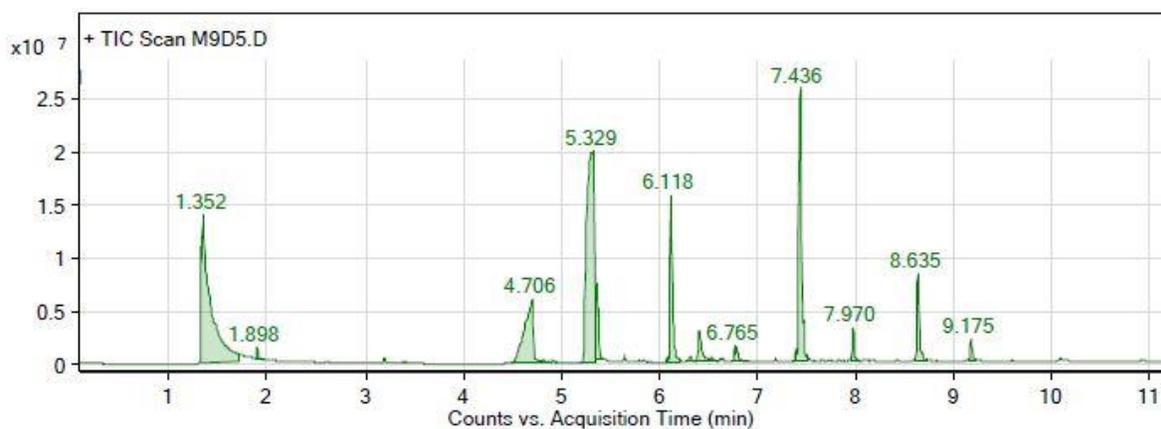
En esta reacción se cambió la naturaleza del catalizador, anteriormente se usó Amberlyst-15 grado reactivo y para estas reacciones la empresa proporcionó el mismo tipo pero grado industrial (el cual emplean para pruebas piloto). Se disminuyó la cantidad de inhibidor ya que también disminuyó la cantidad de ácido acrílico por el cambio de relación molecular. Mejoró el porcentaje de conversión con respecto a las reacciones pasadas siendo de 55.26%.

Reacción 5:

<i>Condiciones de Reacción</i>						
Reactivos		Relación mol	Catalizador	Inhibidor	Variación de temperatura	Tiempo de Reacción
TPG (g)	Ácido Acrílico (g)		Amberlyst-15 (2%)	MEHQ (0.12%)	°C	h
80.7	90	1:3	2.55 g	0.22 g	0	6

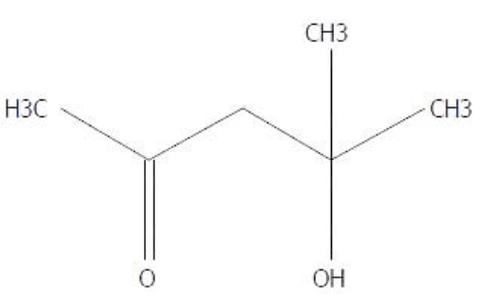
<i>Condiciones de Destilación</i>		
Temperatura	Variación de temperatura	Tiempo de Destilación
°C	°C	h
95	+5	8

A continuación se muestra el cromatograma del producto purificado así como los compuestos identificados.



**Figura 19. Cromatograma de reacción 5**

**Tabla 13. Identificación de compuestos, reacción 5**

Tiempo de Retención	Compuesto
1.352	Acetona
1.898	2-Pen  tanone, 4-hydroxy-4-methyl
5.329	Tripropilenglicol
6.118	Diacrilato de tripropilenglicol
7.436	
8.635	



**Figura 20. Producto de reacción 5**

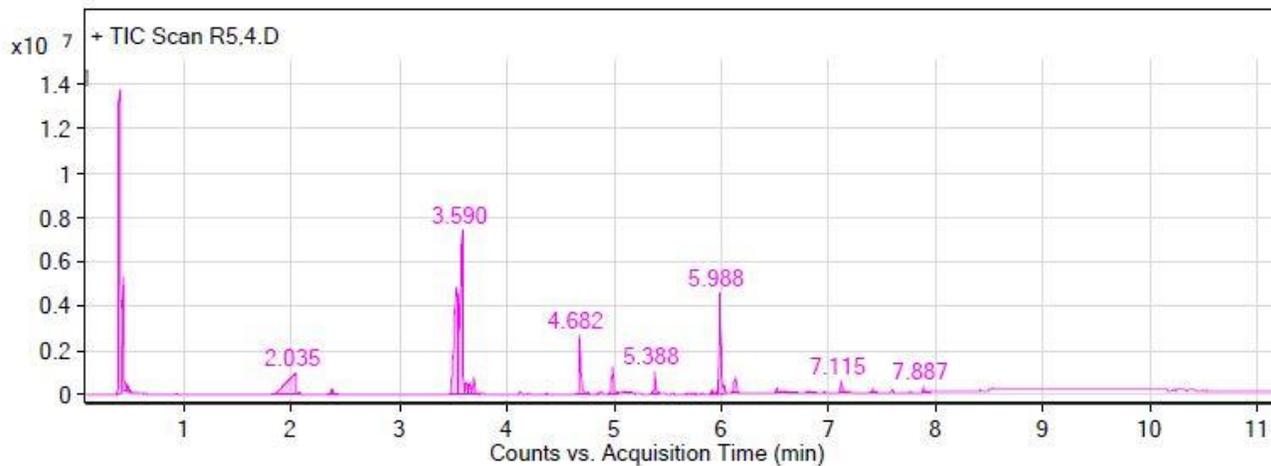
Se cambió la relación molar para seguir observando si esta variación influye en la determinación de conversión y apariencia del producto. Se llegó a una conversión del 51.65%, sin embargo el producto se siguió tornando de un color amarillento. Para la siguiente reacción se sigue con la variación en la cantidad del catalizador, se bajará a 1%, dejando fija la relación molar.

Reacción 6:

<i>Condiciones de Reacción</i>						
Reactivos		Relación mol	Catalizador	Inhibidor	Variación de temperatura	Tiempo de Reacción
TPG (g)	Ácido Acrílico (g)		Amberlyst-15 (1%)	MEHQ (0.12%)	°C	h
40	45	1:3	0.85 g	0.1 g	0	8

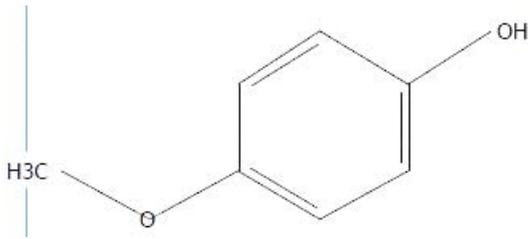
<i>Condiciones de Destilación</i>		
Temperatura	Variación de temperatura	Tiempo de Destilación
°C	°C	h
95	-5	6

A continuación se muestra el cromatograma del producto purificado así como los compuestos identificados.



**Figura 21. Cromatograma de reacción 6**

**Tabla 14. Identificación de compuestos, reacción 6**

Tiempo de Retención	Compuesto
0.4	Acetona
2.373	 Mequinol
3.536 3.590	Monoetilenglicol
3.625	Tripropilenglicol
4.682 5.952 5.988 6.522	Diacrilato de Tripropilenglicol



**Figura 22. Producto de reacción 6**

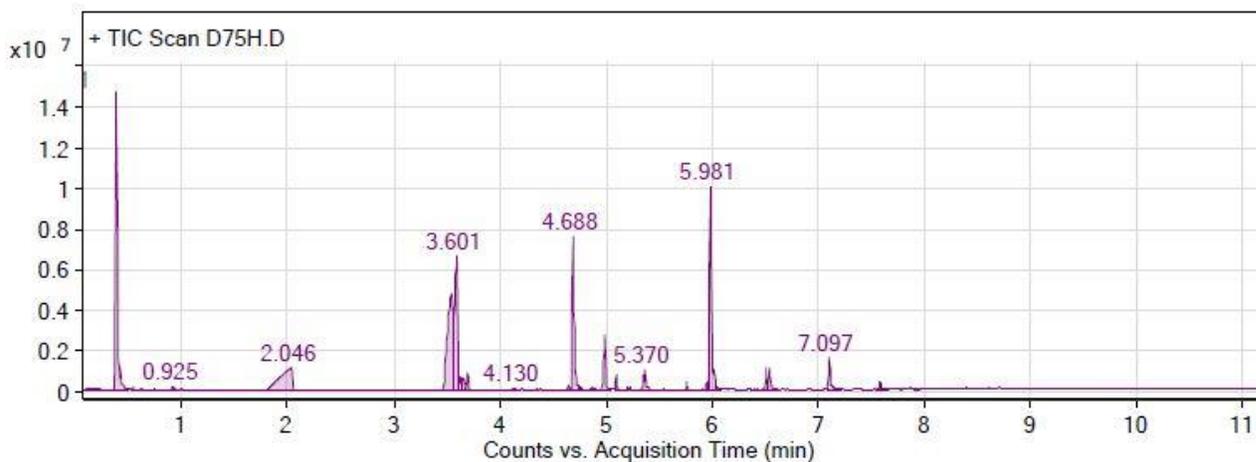
Esta reacción obtuvo una conversión del 16.67%, el color y la conversión sigue siendo difícil de mejorar por lo cual se propuso utilizar un catalizador de la empresa Purolite®; Purolite CT275 el cual ha sido desarrollado para catalizar muchas reacciones orgánicas. Incluyendo compuestos oxigenados como ETBE, MTBE y TAME siendo proveedor de Pemex para este tipo de procesos. Cumpliendo con características similares a Amberlyst-15 (ver anexo B) sin embargo se espera obtener una mayor conversión y una mejor apariencia del producto.

Reacción 7:

<i>Condiciones de Reacción</i>						
Reactivos		Relación mol	Catalizador	Inhibidor	Variación de temperatura	Tiempo de Reacción
TPG (g)	Ácido Acrílico (g)		CT-275 (1%)	MEHQ (0.1%)	°C	h
80	89.93	1:3	1.7 g	0.17 g	-4	7

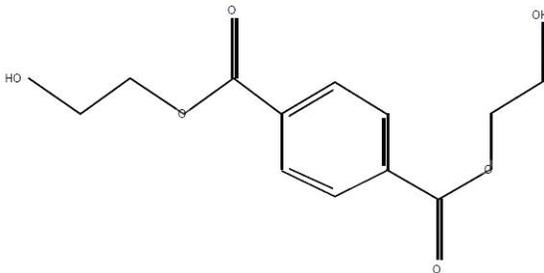
<i>Condiciones de Destilación</i>		
Temperatura	Variación de temperatura	Tiempo de Destilación
°C	°C	h
95	0	5

A continuación se muestra el cromatograma del producto purificado así como los compuestos identificados.



**Figura 23. Cromatograma de reacción 7**

**Tabla 15. Identificación de compuestos, reacción 7**

Tiempo de Retención	Compuesto
0.4	Acetona
3.542	Dietilenglicol
3.601 3.625 3.667	Tripropilenglicol
5.756	Diacrilato de Dietilenglicol
5.981 6.510	Diacrilato de Tripropilenglicol
6.539	 1,4-Benzenedicarboxylic acid



**Figura 24. Producto de reacción 7**

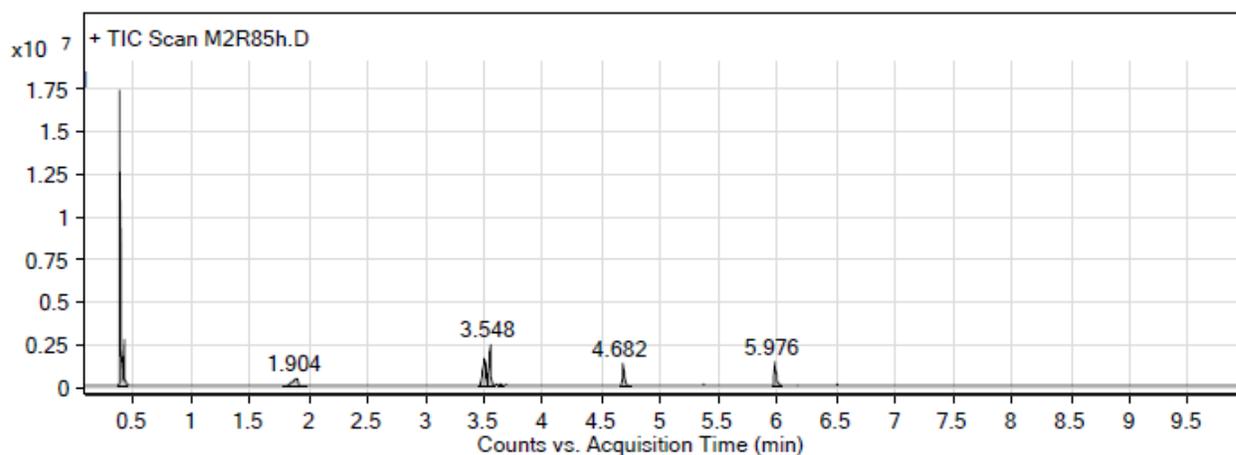
Se obtuvo una conversión de 53.28%, disminuyó el tiempo de destilación, sin embargo el color (aunque menor) sigue resultando con un tono amarillento. En la próxima reacción se aumentará la cantidad de catalizador así como relación molar, ya que se ha observado que con una relación 1: 3.5 se han dado las mayores conversiones.

Reacción 8:

<i>Condiciones de Reacción</i>						
Reactivos		Relación mol	Catalizador	Inhibidor	Variación de temperatura	Tiempo de Reacción
TPG (g)	Ácido Acrílico (g)		CT-275 (1.5%)	MEHQ (0.15%)	°C	h
85	111.5	1:3.5	2.95 g	0.295 g	$\pm 4$	6

<i>Condiciones de Destilación</i>		
Temperatura	Variación de temperatura	Tiempo de Destilación
°C	°C	h
95	0	7

A continuación se muestra el cromatograma del producto purificado así como los compuestos identificados.



**Figura 25. Cromatograma de reacción 8**

**Tabla 16. Identificación de compuestos, reacción 8**

Tiempo de Retención	Compuesto
0.4	Acetona
3.501 3.548	Dietilenglicol
5.976	Diacrilato de Tripropilenglicol



**Figura 26. Producto de reacción 8**

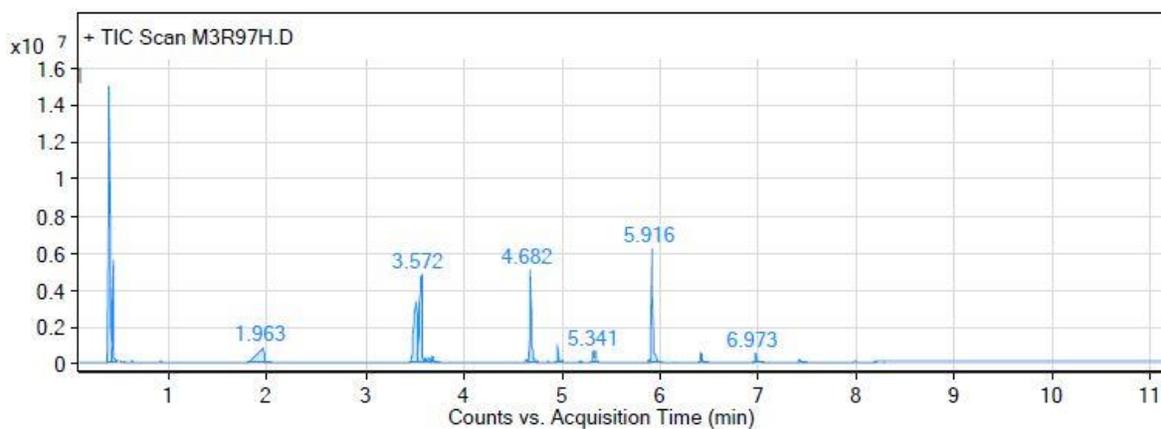
La conversión obtenida en esta reacción fue de 54.5%, ligeramente superior a la reacción 7, sin embargo, el producto ha tenido una tonalidad marrón. Como se observa en la figura 25 en esta reacción junto con la reacción número 4 (que fue repetida) el tamaño de los picos en los cromatogramas difieren ya que no se había detectado un mal funcionamiento del detector, pues no mostraba un barrido de tipo *full scan*, a lo cual se tuvo que realizar el mantenimiento del equipo. Así mismo, se modificó el método pues estaba sobre estimado en el tiempo de análisis dejando como intervalo de reporte de 0.5 a 10 minutos.

Reacción 9:

<i>Condiciones de Reacción</i>						
Reactivos		Relación mol	Catalizador	Inhibidor	Variación de temperatura	Tiempo de Reacción
TPG (g)	Ácido Acrílico (g)		CT-275 (2%)	MEHQ (0.15%)	°C	h
85	111.5	1:3.5	3.93 g	0.295 g	±5	6

<i>Condiciones de Destilación</i>		
Temperatura	Variación de temperatura	Tiempo de Destilación
°C	°C	h
95	0	8

A continuación se muestra el cromatograma del producto purificado así como los compuestos identificados.



**Figura 27. Cromatograma de reacción 9**

**Tabla 17. Identificación de compuestos, reacción 9**

Tiempo de Retención	Compuesto
0.283	Acetona
3.572	Monoetilenglicol
4.682	Tripropilenglicol
5.916	Diacrilato de Tripropilenglicol
6.415	
6.973	



**Figura 28. Producto de reacción 9**

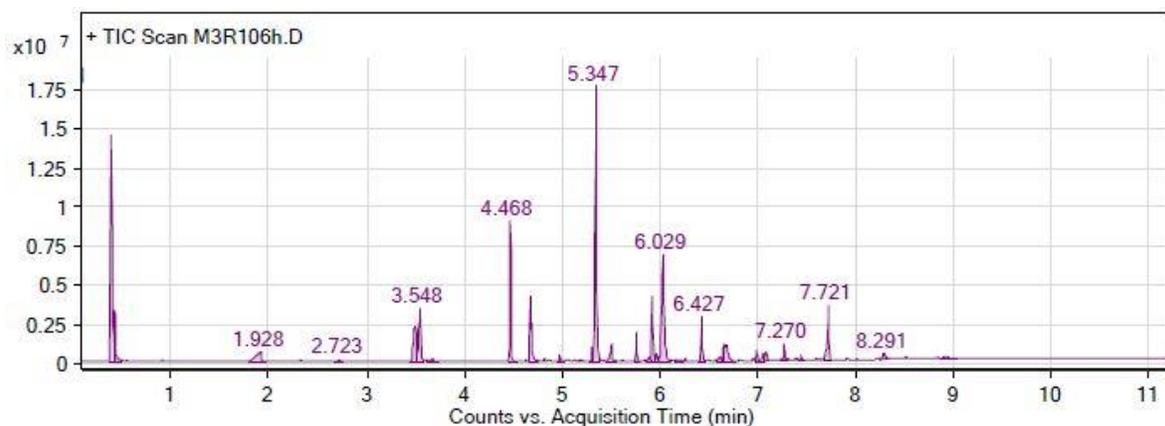
En esta ocasión el tiempo de destilación se alargó ya que aún había presencia de ácido acrílico, se obtuvo una conversión del 44%, aún cuando el color tuvo una ligera mejoría en comparación con las muestras anteriores, se realizó una última reacción nuevamente con amberlyst-15, grado insutrial ya que hasta ese momento fue el catalizador que muestra un buen desempeño en torno a la conversión y al aspecto del producto final. Por otro lado, el catalizador CT-275 no da indicios de ruptura, lo que indica tiene mayor resistencia al desgaste.

Reacción 10:

<i>Condiciones de Reacción</i>						
Reactivos		Relación mol	Catalizador	Inhibidor	Variación de temperatura	Tiempo de Reacción
TPG (g)	Ácido Acrílico (g)		Amberlyst-15 (1.5%)	MEHQ (0.15%)	°C	h
85	111.5	1:3.5	2.97 g	0.295 g	$\pm 3$	6

<i>Condiciones de Destilación</i>		
Temperatura	Variación de temperatura	Tiempo de Destilación
°C	°C	h
95	0	6

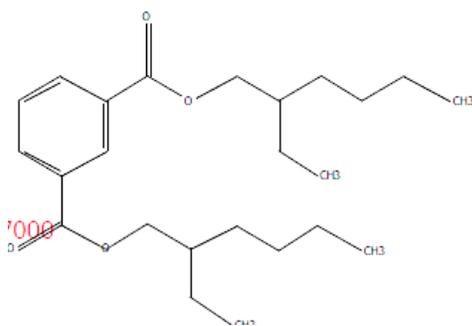
A continuación se muestra el cromatograma del producto purificado así como los compuestos identificados.



**Figura 29. Cromatograma de reacción 10**

**Tabla 18. Identificación de compuestos, reacción 10**

Tiempo de Retención	Compuesto
0.288	Acetona
3.548	Monoetilenglicol
3.679	Tripropilenglicol
5.347	Diacrilato de Tripropilenglicol
6.029	
6.427	
7.721	1,3-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-ethylhexyl) ester



**Figura 30. Producto de reacción 10**

En esta última reacción se obtuvo un producto con un tono amarillento y una conversión del 43.5%. A continuación se resumiran las condiciones y resultados experimentales obtenidos de cada reacción.

**Tabla 19. Resumen de condiciones y resultados**

Reacción	Relación de Reactivos	Tipo Catalizador	Catalizador (%)	MEHQ (%)	Tiempo de Reacción (h)	Tiempo de Destilación (h)	DATPG (g)	Conversión (%)
1	1:4	Amberlyst-15 Comercial	2	0.15	7	6	106	43.19
2	1:4	Amberlyst-15 Comercial	1.5	0.15	6	6	128.5	54.82
3	1:4	Amberlyst-15 Comercial	1.25	0.15	6	7	130	40.87
4 (repetida)	1:3.5	Amberlyst-15 Industrial	2	0.12	7	7	115	55.26
5	1:3	Amberlyst-15 Comercial	2	0.12	6	8	107	51.65
6	1:3	Amberlyst-15 Industrial	1	0.12	8	6	57.5	16.67
7	1:3	CT-275	1	0.1	7	5	119.5	53.28
8	1:3.5	CT-275	1.5	0.15	6	7	125	54.48
9	1:3.5	CT-275	2	0.15	6	8	135	47.35
10	1:3.5	Amberlyst-15 Industrial	1.5	0.15	6	6	123	43.49

Cabe mencionar que se realizó una reacción utilizando ácido fosfotúngstico (catalizador homogéneo) en la cual al momento de analizar en el cromatógrafo (al pasar 1 hora de reacción) no se observó formación alguna de producto y es por ello que no se hace mayor mención.

#### 4.2. Análisis de variables experimentales

Relación molar: al momento de modificar las relaciones molares en las reacciones, se observó que no se necesitaba un gran exceso de ácido acrílico, ya que la conversión no dependía directamente de la relación molar, así mismo a una mayor relación molar, aumenta el tiempo de exposición de la mezcla de reacción al calentamiento ya que se incrementa el tiempo de destilación. Dado lo anterior, se buscó una relación con la cual se obtenga la mayor conversión y el menor tiempo de operación posible (reacción y destilación) ya que esto (en un nivel

industrial) ayuda a abatir los costos de operación y el costo de la materia prima.

Inhibidor: el inhibidor juega un papel importante en la reacción ya que impide la polimerización del ácido acrílico debido al aumento de temperatura, generalmente a bajas temperaturas el inhibidor no tiene un desgaste considerable, sin embargo a altas temperaturas su acción es más demandante y este se consume con mayor rapidez. Se observó que cuando se agregaba mayor cantidad de inhibidor, aumentaba la intensidad del color en la mezcla de reacción (esto por la oxidación del mismo al entrar en contacto con el oxígeno) así como la viscosidad del producto. Por lo cual, recordando que a largos tiempos de reacción o de destilación, se necesita tener una cantidad de inhibidor suficiente para evitar la polimerización del ácido acrílico, debe hallarse un equilibrio entre la cantidad de MEHQ utilizada, cantidad de reactivos (relación molar) y los tiempos de proceso.

Tiempo de Proceso (reacción y purificación): este factor es de suma importancia ya que cuanto mayor sea el tiempo de reacción o de purificación (destilación y decoloración) en un proceso industrial; aumentan los costos de operación y el costo de la materia prima ya que se requiere más inhibidor para estabilizar los compuestos que se manejan. Si no se tiene un buen método de decoloración (recordemos que en este caso fue con carbón activado) para eliminar el color que adquiere el producto en el proceso de producción, se obtiene un producto de baja calidad o pérdidas del mismo.

Catalizador: se utilizaron tres diferentes catalizadores, dos homogéneos y un heterogéneo, Amberlyst-15 y Purolite®CT-275 como catalizadores heterogéneos y Ácido fosfotúngstico, los primeros dos presentaban propiedades parecidas, de acuerdo a las especificaciones en las hojas de

datos, sin embargo los resultados y el tratamiento que necesita cada uno fueron distintos. De acuerdo con la tabla 19, las conversiones con Purolite®CT-275 fueron, en promedio, 8% mayores que las que se obtuvieron con Amberlyst-15, sin embargo la apariencia del producto fue mejor cuando se utilizó Amberlyst-15, tanto en viscosidades como en color. Por otro lado, el tratamiento de regeneración para Purolite® CT-275 se realiza con una solución de ácido clorhídrico, lo que implica involucrar un costo extra al proceso y las medidas necesarias de seguridad y ambientales que esto conlleva, con Amberlyst-15 sólo se lleva a cabo un lavado con agua destilada y acetona lo que hace que los residuos que se generen resulten más fáciles y seguros de tratar. La reacción utilizando ácido fosfotúngstico no arrojó los resultados esperados, ya que aunque este compuesto tiene una gran fuerza ácida al 100% de pureza, se adquirió una muestra cuya concentración estaba al 30% (dado que es bastante cara) lo cual influyó en el desempeño del mismo en la reacción. Hablando de la estabilidad de los catalizadores utilizados, se observó que cuanto mayor sea el tiempo de reacción (al llevar a cabo el proceso de lavado) las esferas tendían a romperse, indicando que seguramente el tiempo de exposición térmica influye en la estabilidad del mismo pues en la investigación bibliográfica reportan su uso y mejores resultados en reacciones que se llevan a cabo bajo menores tiempos de reacción (3 a 4 horas como máximo) y con reactivos menos agresivos a la naturaleza del ácido acrílico.



**Figura 31. Amberlyst-15 antes y después de lavado**

#### 4.3. Propiedades físicas del producto obtenido

De las dos características físicas a evaluar del producto obtenido; color y viscosidad, es importante que el producto tienda a ser translucido pues de lo contrario, al momento de aplicar y curar el barniz sobre el sustrato, los colores del sustrato podrían distorsionarse. Por el lado de la viscosidad, es importante obtener un monómero de baja viscosidad (alrededor de 15 cP a 25°C) ya que cuando se aplica el barniz, si este presenta alta viscosidad, se dejaría una película con mayor grosor en el sustrato, lo que conlleva a gastar una mayor cantidad de barniz y a su vez un aumentar los costos del proceso.

Las determinaciones de viscosidad se realizaron con un medidor de viscosidad marca "Brookfield" (figura 31) a 25°C, los resultados se muestran en la tabla 20.

**Tabla 20. Viscosidad del producto obtenido en cada reacción.**

<i>DATPG (reacción)</i>	Apariencia DATPG	Viscosidad (cP)	Spindle	RPM	Torque (%)
1	Amarillo intenso	50.2	1	1000	29.2
2	Amarillo claro	53.1	1	1000	28.3
3	Marrón	51.6	1	1000	27.5
4	Amarillo intenso	46.9	2	1000	25
5	Amarillo claro	81.8	1	1000	43.6
6	Marrón	53.5	1	1000	28.5
7	Amarillo claro	72.2	1	1000	38.4
8	Marrón	246.6	2	800	52.6
9	Amarillo claro	46.1	1	1000	24.8
10	Amarillo claro	73.5	1	1000	39.2



**Figura 32. Medidor de viscosidad**

#### 4.4. Formulación de barniz y resultados de desempeño

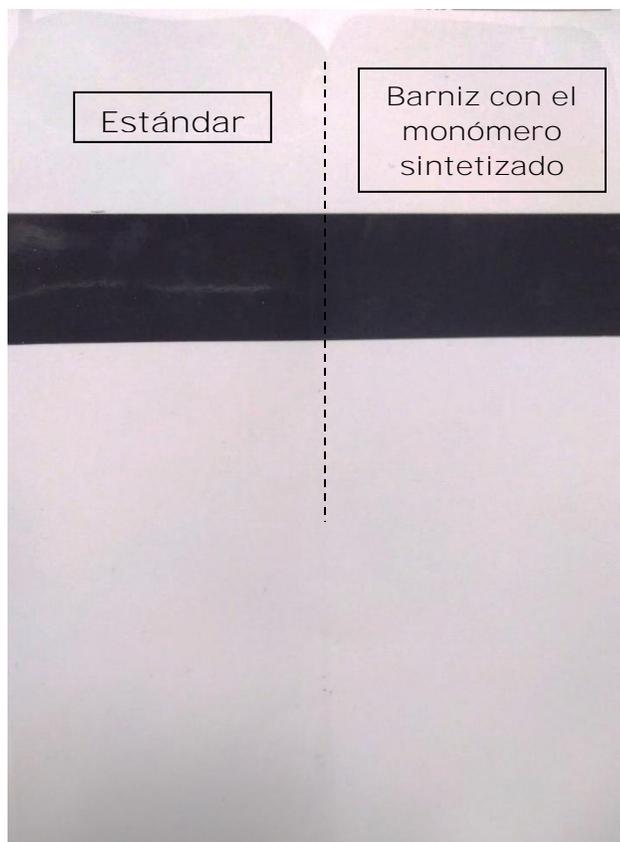
El DATPG sintetizado substituye al monómero comercial que se utiliza en este barniz y este representa casi una tercera parte de la formulación total. La formulación y las pruebas de desempeño del barniz sobre el sustrato se realizó en el laboratorio de investigación y desarrollo de la empresa. Se le llama arrastre a la aplicación del barniz una vez formulado, sobre el sustrato, quedando dos zonas de comparación, del lado izquierdo una formulación estándar y de lado derecho la formulación con el DATPG sintetizado como lo muestra la figura 32. Los resultados de desempeño se muestran en la tabla 21, la blancura se determinaba mediante la exposición del sustrato a una lámpara UV, a pesar de que el color del monómero no era el ideal, el arrastre mostraba una mayor limpieza y blancura comparado con el estándar (como se muestra en la tabla 21) pues como se comentó anteriormente, debido a la alta viscosidad de la formulación, la película del arrastre queda más gruesa y recordando que

la formulación contiene blanqueador, se intensifica la blancura en la aplicación.

Para la formulación 8 y 10 se tuvieron problemas de compatibilidad del monómero con los componentes de la formulación ya que al momento de mezclar el barniz, ocurría la polimerización de la mezcla, se concluyó que esto se debía a que la muestra del monómero aún contenía ligeras cantidades de ácido acrílico, sin embargo, era suficiente para propiciar la polimerización del barniz.

**Tabla 21. Pruebas de desempeño en la formulación del barniz.**

Barniz	Curado (mJ/cm <sup>2</sup> )	Blancura	Brillo Área Negra		Brillo Área Blanca	
		Blancura (muestra)	Muestra	Estándar	Muestra	Estándar
1	61	✓	87.9	89.1	89.5	89.7
2	55	✓	87.1	92.2	89.1	91.3
3	55	✓	84.3	91.4	88.6	91.4
4	65	✓	88.9	90.6	90.2	92.5
5	100	✓	87.4	92.1	87.5	93.1
6	65	✓	90.1	92.3	89.8	92.6
7	65	✓	87.9	92.3	89.1	91.8
8	Polimerizado					
9	65	✓	85.1	90.8	87.3	90.2
10	Polimerizado					



**Figura 33. Ejemplo de arrastre para curado de barniz por UV**

El brillo de los barnices formulados con el DATPG de las reacciones siempre fue muy cercano al estándar, sin embargo existieron dos grandes defectos que fueron constantes; color amarillento y las altas viscosidades cuando se sustituía el DATPG sintetizado como se muestra en la tabla 22, mencionando que la viscosidad ideal de un barniz ronda los 18 cP a 25°C.

**Tabla 22. Viscosidad de las formulaciones.**

Barniz	Viscosidad (cP)	Torque	Spindle	RPM
1	490.8	58.9	3	900
2	467.5	56	3	900
3	455	54.6	3	900
4	500	60	3	900
5	489.2	58.7	3	900
6	415	49.8	3	900
7	433.3	52	3	900
8	Polimerizado			
9	445.8	53.5	3	900
10	Polimerizado			
STD	130	15.6	3	900

Después de sintetizar el DATPG y determinar su desempeño en la formulación del barniz, vemos en la tabla 23 los aspectos que se analizaron y con ello se establecieron cuáles fueron las mejores condiciones de reacción, asignando puntuaciones a cada uno de los aspectos evaluados y con esta evaluación, concluir si esto es suficiente para poder continuar la línea de investigación;

**Tabla 23. Mejores condiciones de reacción.**

Reacción	Menor Cantidad de Reactivos	Menor Tiempo de Proceso	Máxima Conversión	Color DATPG <sup>a</sup>	Viscosidad de DATPG <sup>b</sup>	Desempeño del Barniz <sup>c</sup>	Mejores Condiciones Encontradas <sup>d</sup>
1						✓	1
2		✓	✓	✓	✓		4 ✓
3					✓		1
4			✓		✓	✓	3
5	✓		✓	✓			3 ✓
6					✓	✓	2
7	✓	✓	✓				3
8	✓		✓				2
9					✓		1
10	✓	✓	✓	✓			4

- a.- Muestra menos colorida
- b.- Menor viscosidad
- c.- Curado, blancura, limpieza, viscosidad y brillo de la aplicación
- d.- Aspectos a favor en cada reacción

CAPÍTULO V  
CONCLUSIONES

5.1. Mejores condiciones de reacción

Una vez realizada la evaluación de las condiciones de cada reacción así como sus resultados, se puede determinar que la reacción 2 presenta una combinación de las mejores condiciones de reacción con el mejor aspecto del producto (menor coloración y viscosidad) sin embargo no tuvo gran desempeño en las pruebas del barniz. La segunda mejor reacción tomando en cuenta su desempeño en las pruebas del barniz es la reacción número 4. Para discernir entre estas 2 reacciones, habría que realizar un análisis de costos y así determinar cuál de estas reacciones representa la mejor opción. Cabe señalar que la reacción número 10 también obtuvo buenos resultados con respecto a las condiciones de reacción, sin embargo el producto de la reacción 10 polimerizó al momento de llevar a cabo la formulación del barniz.

**Tabla 24. Mejores condiciones de reacción**

Reacción	Relación de reactivos	Catalizador	Catalizador (%)	MEHQ (%)	Tiempo de reacción (h)	Tiempo de destilación (h)	Conversión (%)
2	1:4	Amberlyst-15 Comercial	1.5	0.15	6	6	54.82
4 (repetida)	1:3.5	Amberlyst-15 Industrial	2	0.12	7	7	55.26

## 5.2. Oportunidades de mejora

Aunque las condiciones mencionadas en las conclusiones representan los mejores resultados en esta investigación, existen diferentes oportunidades de mejora u otros procesos bajo los cuáles se han obtenido mayores conversiones, monómeros con menor viscosidad, menor tonalidad amarillenta y curado a baja intensidad (45 a 50 mJ/cm<sup>2</sup>).

A continuación se mencionan las oportunidades de mejora que se pudieran tomar como futuras líneas de investigación:

- a) Enfocar esfuerzos en la catálisis de la reacción, tanto en el análisis de la velocidades de reacción como ampliar la gama de catalizadores utilizados para lograr mayores conversiones, pues en los cromatogramas se observó que el TPG no reaccionó completamente, y justo este inconveniente puede afectar la viscosidad de la muestra final ya que se tiene el producto obtenido (DATPG) y, en cantidades considerables, TPG.
- b) En trabajos anteriores se ha demostrado que uno de los mejores inhibidores es el MEHQ, sin embargo, para esta reacción el producto queda bastante colorido, dado que seguramente la oxidación del inhibidor produce compuestos que le dan este color al producto final. Por lo tanto se tiene qué controlar su cantidad y/o analizar la posibilidad de establecer algún otro método de purificación.

Con este trabajo se asienta un buen antecedente para futuros proyectos, si es que se considera adecuado continuar con el estudio de esta reacción.

## REFERENCIAS

- 1) Association for Finishing Processes of SME. Radiation Curing Division. Education Committee. (2009). *Radiation curing: an introduction to coatings, varnishes, adhesives, and inks*. Disponible en: <https://nla.gov.au/nla.party-1050740>.
- 2) Juárez- Estrada M.A., Olivares-Xometl O, García-Aguilar J.A., Santamaría-Juárez J.D. *Preparación y caracterización de recubrimientos resina epóxica/montmorillonita curados por UV sobre acero al carbón*. Superficies y Vacío, 2016. 29(3). p. 74- 77
- 3) E. Persson, D.K., *A Performance Comparison of Electronic vs. Magnetic Ballast for Powering Gas-Discharge UV Lamps*. RadTech Proceedings, 1998: p. 692-700.
- 4) Manso-García J.J., *Curado ultrarápido por radiación UV*. Plástico. 2009. Disponible en: <http://www.interempresas.net/Plastico/Articulos/32435-Curado-ultrarapido-por-radiacion-UV.html>.
- 5) Schwalm, R., Capítulo 5 - *Formulations*, en UV Coatings. 2007. Elsevier Science: Amsterdam. p. 140-159.
- 6) Sánchez C., F.J. y G. Rodríguez N., *Esterificación*. 1996, 1996(33): p. 8.
- 7) Suárez, L.M.C., *Introducción a la catálisis heterogénea*. 2002, Colombia: Universidad Nacional de Colombia.
- 8) Kunin, R., et al., *Characterization of Amberlyst 15. Macroreticular Sulfonic Acid Cation Exchange Resin*. I&EC Product Research and Development, 1962. 1(2): p. 140-144.
- 9) López, D.E., et al., *Esterification and transesterification using modified-zirconia catalysts*. Applied Catalysis A: General, 2008. 339(1): p. 76-83.
- 10) Liu, Y., E. Lotero, and J.G. Goodwin, *A comparison of the esterification of acetic acid with methanol using heterogeneous versus homogeneous acid catalysis*. Journal of Catalysis, 2006. 242(2): p. 278-286.
- 11) Tejero, M.A., et al., *Esterification of levulinic acid with butanol over ion exchange resins*. Applied Catalysis A: General, 2016. 517: p. 56-66.
- 12) Alvaro Orjuela, F.L., Alejandro Boyacá, Gerardo Rodríguez, Luis Carballo. *Estudio de las condiciones de equilibrio químico en la síntesis de acetato de butilo*. Universidad Nacional de Colombia. Disponible en: [http://www.ciiq.org/varios/peru\\_2005/Trabajos/I/2/1.2.09.pdf](http://www.ciiq.org/varios/peru_2005/Trabajos/I/2/1.2.09.pdf)

- 13) Berker H., y Vogel H., The Role of Hydroquinone Monomethyl Ether in the Stabilization of Acrylic Acid. Chemical Engineering & Technology, 2006. 29(10): p. 1227-1231.
- 14) Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades. Consejo superior de Investigación científica. España. Disponible en: [http://www.mncn.csic.es/docs/repositorio/es\\_ES/investigacion/cromatografia/cromatografia\\_de\\_gases.pdf](http://www.mncn.csic.es/docs/repositorio/es_ES/investigacion/cromatografia/cromatografia_de_gases.pdf).

## ANEXO A

### ALGORITMO DE CÁLCULO DE LA CONVERSIÓN

Se realizó una tabla de variación de especies teniendo en cuenta que es una reacción con "reactivo limitante".

**Tabla 25. Análisis de variación de especies.**

Reacción:	2A	+	B	↔	C	+	2C
Inicio	$\eta_{oa}$		$\eta_{ob}$				
Reactivo limitante							
Reacciona	$2x\eta_{ob}$		$x\eta_{ob}$				
Produce					$x\eta_{ob}$		$2x\eta_{ob}$
Queda	$\eta_{oa}-2x\eta_{ob}$		$\eta_{ob}(1-x)$		$x\eta_{ob}$		$2x\eta_{ob}$

En la tabla de variación de especies se tiene que:

A = ácido acrílico;

B = tripropilenglicol;

C = diacrilato de tripropilenglicol y;

C = agua;

X = fracción que reacciona;

$\eta_{oa}$  = número de moles iniciales de ácido acrílico;

$\eta_{ob}$  = número de moles iniciales de TPG.

Como el TPG es el reactivo limitante, decimos que lo que reacciona se ve **condicionado a la fracción "X"** que reacciona de las moles de TPG (B en nuestra notación) sin olvidar la estequiometría de la reacción.

Como en las reacciones siempre determinamos el contenido de ácido acrílico recuperado, podemos ocupar la siguiente ecuación para calcular el porcentaje de conversión:

$$(\eta_{oa} - 2x\eta_{ob}) = \eta_{fa} \dots (1)$$

**Donde**  $\eta_{fa}$  = número de moles finales de ácido acrílico, hay que tener en cuenta el exceso de ácido acrílico que agregamos a cada reacción restando este exceso al ácido obtenido para entonces tener el dato de la cantidad de ácido que no reaccionó que corresponda con la estequiometría de la reacción. Quedando finalmente la ecuación:

$$x = \frac{\eta_{oa} - \eta_{fa}}{2\eta_{ob}} \dots (2)$$

Recordemos que para calcular el número de moles hay que tener la cantidad, en gramos, del compuesto problema y el peso molecular de éste:

$$\eta_i = PM_i \left( \frac{g}{mol} \right)^{-1} * (gi) \dots (3)$$

## ANEXO B

## PROPIEDADES DE LOS REACTIVOS Y PRODUCTOS MANEJADOS

AMBERLYST 15	
Ión de Intercambio	H <sup>+</sup>
Concentración de Sitios Activos	≥1.7 eq/L ; ≥ 4.7 eq/Kg
Retención de Humedad	52 a 57% (formación de H <sup>+</sup> )
Densidad	770g/L
Tamaño de Partícula	0.600 a 0.850 mm
Diámetro de Poro	300Å
Volumen Total de Poro	0.40mL/g
Máxima Temperatura de Operación	120°C (250°F)

Purolite® CT275	
Ión de Intercambio	H <sup>+</sup>
Concentración de Sitios Activos	5.2 eq/kg
Estructura	Poliestireno reticulado con divinilbenceno
Apariencia	Perlas esféricas
Grupo funcional	Ácido Sulfónico
Retención de humedad	<b>51 - 59 % (H<sup>+</sup>)</b>
Tamaño de partícula (rango)	425-1200 µm
Área específica de superficie	20-40 m <sup>2</sup> /g
Volumen de poro	0.1-0.6ml/g
Diámetro medio de poro	400-700
Fuerza ácida en la superficie	60 kJ/mol
Gravedad específica	1.2
Límite de operación	130°C

DATPG	
Manipulación y Almacenamiento	
Conservar alejado de toda llama o fuente de chispas. No fumar.	Refrigerar los recipientes para evitar polimerización por efectos de calor. Evítese la acumulación de Cargas electrostáticas.
Protección Personal	
Guantes de protección resistentes a productos químicos.	Gafas
Vestimenta de protección corporal	
Propiedades Físicas y Químicas	
Estado Físico	Líquido
Olor	Tipo éster
Color	Incoloro
pH	6.0
Punto de Fusión	< -20°C
Punto de Ebullición	> 120°C
Punto de Inflamación	152°C
Flamabilidad	Alta
Límite Inferior de Explosividad	Para líquidos no relevante para la clasificación y el etiquetado. El punto de explosión inferior puede estar entre 5-15°C por debajo del punto de inflamación.
Límite Superior de Explosividad	Para líquidos no relevante para la clasificación del etiquetado.
Autoinflamación	214°C
Presión de Vapor	0.00001mbar (30°C) 0.0001mbar (50°C)
Densidad	1.0400 g/cm <sup>3</sup> (20°C)
Densidad relativa	1.040 (20°C)
Temperatura de autoignición	No se considera autoinflamable
Viscosidad dinámica	15.1mPa.s (20°C) 6.85mPa.s (40°C)
Viscosidad cinemática	14.5 mm <sup>2</sup> /s (20°C) 6.70 mm <sup>2</sup> /s (40°C)
Solubilidad en agua	4 g/L (20°C)
Miscibilidad con agua	Miscible
Masa molar	300.35 g/mol
Riesgos a la Salud	
<p>Ingesta: No tóxico.</p> <p>Inhalación: En ensayos realizados con animales no se presentó ningún caso de mortalidad durante un tiempo de exposición de 7h.</p> <p>Dérmica: Sin reacción alérgica o irritante alguna.</p> <p>Irritación ocular: En contacto con los ojos causa irritación.</p>	

TPG	
Información General	
Nombre químico	Tripropilenglicol
Fórmula Química	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub>
Clasificación de Riesgos	Salud: 1      Inflamable: 1 Reactividad: 0
Manipulación y Almacenamiento	
Usar técnicas comunes para manipular productos estables. Mantener envases cerrados.	Almacenar en lugar fresco, seco y ventilado, lejos de fuentes de calor.
Protección Personal	
Guantes de protección resistentes a productos químicos. Gafas Vestimenta de protección corporal	
Propiedades Físicas y Químicas	
Estado Físico	Líquido viscoso
Olor	Levemente dulce
Color	Incoloro
pH	ND
Punto de Fusión	< -30°C
Punto de Ebullición	271°C
Punto de Inflamación	140.5°C
Flamabilidad	Alta
Autoinflamación	ND
Presión de Vapor	0.0003KPa (25°C)
Densidad	1.019 g/cm <sup>3</sup> (25°C) 0.991 g/cm <sup>3</sup> (140°C)
Calor específico	1.96 (J/g°K) @25°C
Viscosidad dinámica	120 cP (20°C)
Viscosidad cinemática	14.5 mm <sup>2</sup> /s (20°C) 6.70 mm <sup>2</sup> /s (40°C)
Masa molar	192.25 g/mol
Riesgos a la Salud	
Ingesta: No debería conllevar trastornos. Inhalación: No existe algún riesgo. Dérmica: Sin reacción alérgica o irritante alguna. Irritación ocular: En contacto con los ojos causa irritación.	

ÁCIDO ACRÍLICO	
Información General	
Nombre químico	Ácido acrílico.
Fórmula Química	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>
Manipulación y Almacenamiento	
Usar técnicas comunes para manipular productos estables. Mantener envases cerrados.	Almacenar en lugar fresco, seco y ventilado, lejos de fuentes de calor.
Protección Personal	
Guantes de protección resistentes a productos químicos. Gafas. Vestimenta de protección corporal resistente a la corrosión.	
Propiedades Físicas y Químicas	
Estado Físico	Líquido arriba de 13°C
Olor	Acre
Color	Claro e Incoloro
pH	ND
Punto de Fusión	
Punto de Ebullición	141°C (760mmHg) 69°C (50mmHg)
Punto de Inflamación	50°C (frasco cerrado) 54°C (frasco abierto)
Flamabilidad	Alta
Autoinflamación	ND
Presión de Vapor	3 mmHg (20°C)
Densidad	1.05 g/mL (20°C) 1.04 g/mL (30°C)
Calor específico	2.09 (J/g°K) @25°C
Viscosidad dinámica	1.19 cP (20°C) 0.85 cP (40°C)
Masa molar	g/mol
Riesgos a la Salud	
El ácido acrílico es un líquido a temperatura y presión ambiente. Puede quemar las membranas mucosas y posiblemente tejido subcutáneo cuando inhalado o ingerido, mismo que en bajas concentraciones. El contacto con el líquido puede causar quemaduras severas de la piel/ojos y posiblemente daños permanentes a los ojos. La Conferencia Americana de los Higienistas Industriales del Gobierno (ACGIH) establece un valor límite inicial (TLV) de 2 ppm para la exposición de la piel por un turno medio de ocho horas. Concentraciones equilibradas de vapor de ácido acrílico al aire en una sala a temperatura ambiente pueden exceder ampliamente este valor.	

MEHQ	
Información General	
Nombre químico	Monometil éter de hidroquinona
Fórmula Química	C7H8O2
Manipulación y Almacenamiento	
Usar técnicas comunes para manipular productos estables. Mantener envases cerrados.	Almacenar en lugar fresco, seco y ventilado, lejos de fuentes de calor.
Protección Personal	
Guantes de protección resistentes a productos químicos. Gafas. Vestimenta de protección corporal resistente a la corrosión.	
Propiedades Físicas y Químicas	
Estado Físico	Líquido arriba de 13°C
Olor	Característico (fenólico).
Color	Blanco brillante
pH	7.15
Punto de Fusión	55-57°C
Punto de Ebullición	141°C (760mmHg) 69°C (50mmHg)
Punto de Inflamación	109°C
Autoinflamación	420°C
Presión de Vapor	<0.01 mmHg (20°C)
Densidad de vapor	4.3 g/mL (20°C)
Masa molar	124.1 g/mol
Riesgos a la Salud	
En caso de contacto con la piel: lavar inmediatamente con abundantes cantidades de agua durante, al menos, 15 minutos. Quitar la ropa y calzado contaminados. En caso de contacto con los ojos, lavar inmediatamente con abundantes cantidades de agua durante, por lo menos, 15 minutos, manteniendo abiertos los párpados. En caso de inhalación, sacar al sujeto al aire libre. Si no respira, administrar respiración artificial. Si respira con dificultad, administrar oxígeno. Tras ingestión: enjuagar la boca con agua si la persona está consciente y llamar al médico. Desechar la ropa y calzado contaminados.	