



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA

“EFECTO QUE TIENE EN EL DESEMPEÑO DE UNA FORMULACIÓN UV LA SUSTITUCIÓN DE UN MONÓMERO COMERCIAL POR UN MONÓMERO TRIFUNCIONAL (TRIACRILATO DE GLICEROL) Y UNO BIFUNCIONAL (BIODIESEL EPOXIDADO DE SOYA ACRILADO), SINTETIZADOS EN EL LABORATORIO”

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
INGENIERO QUÍMICO

P R E S E N T A:

DOLORES IVÓN MARTÍNEZ CERÓN  
JORGE ÁNGEL GALVÁN MÁRQUEZ



Directora: M. en I. Olga Berenice Benítez López

Asesor: Dr. M. Javier Cruz Gómez

Ciudad de México, de 2018.



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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: Q.F.I. María del Carmen Niño de Rivera Oyarzabal.

VOCAL: M. en I. Olga Berenice Benítez López.

SECRETARIO: Dra. Marina Caballero Díaz.

1er. SUPLENTE: Dr. M. Javier Cruz Gómez.

2° SUPLENTE: I.Q. María Alejandra Valentán González.

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

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

DIRECTORA DEL TEMA: M. en I. Olga Berenice Benítez López

ASESOR: Dr. M. Javier Cruz Gómez

SUSTENTANTES: Dolores Ivón Martínez Cerón

Jorge Ángel Galván Márquez

## *AGRADECIMIENTOS*

A la Universidad Nacional Autónoma de México por abrirnos las puertas de esta gran casa de estudios.

A la Facultad de Estudios Superiores Zaragoza, por todas las enseñanzas obtenidas durante nuestra formación profesional.

A la M. en I. Olga Berenice Benítez López, por creer en nosotros y darnos la oportunidad de elaborar este proyecto con su asesoría y paciencia. Por los consejos brindados, la ayuda recibida y compartir su experiencia, es una parte importante en la elaboración de este proyecto.

Al Dr. M. Javier Cruz Gómez y su equipo de trabajo al darnos la oportunidad de ser parte de éste en el laboratorio L-212, conjunto E, departamento de Ingeniería Química, Facultad de Química de la UNAM, gracias por permitir la elaboración experimental de este proyecto.

A la I.Q. Ema Gladiola Valencia May, por todos sus consejos y ayuda brindada en la elaboración de este proyecto, por estar con nosotros en cada momento y tener paciencia al resolver cada una de las dudas que surgían durante la experimentación.

Al Grupo Sánchez, por permitirnos realizar nuestras pruebas en sus instalaciones, al Ing. Francisco Arana por brindarnos su confianza, al I.Q. Rodrigo Castro por su ayuda durante las pruebas, Merari Loza por su ayuda y su buen sentido del humor y a cada uno de los que nos brindaron su apoyo en cada visita.

A nuestros sinodales, por el tiempo otorgado a la revisión de nuestro trabajo, Q.F.I María del Carmen Niño de Rivera, Dra. Marina Caballero Díaz, I.Q. María Alejandra Valentan, Dr. M. Javier Cruz y M. en I. Olga Berenice Benítez López.

Ivón y Ángel

A Dios porque él ha estado conmigo en los momentos buenos de mi vida, pero sobre todo en los momentos difíciles. Gracias por acompañarme siempre y dejarme llegar a esta etapa tan hermosa de mi vida.

A mis padres Daniel y Rita, por siempre creer en mí y darme todo su apoyo durante toda mi vida, no solo académica, si no en las enseñanzas que día a día hacen formarme como la persona que soy, por los valores inculcados con gran sabiduría, porque aunque a veces fue duro el camino me enseñaron a no rendirme y esforzarme por lo que quiero, por las noches que no los dejé dormir. Gracias por la vida que me dieron, los Amo.

A mis hermanos Edwin y Hamblet, que soportaron mi carácter durante las horas de estudio y darme siempre su apoyo para realizar este sueño.

A mis sobrinos Diego y Lupita, por ser parte de mi vida y sacarme una carcajada con sus ocurrencias.

A mi amigo, compañero y persona especial, Ángel Galván por caminar conmigo durante la carrera y darme ánimos para terminar este proyecto, nunca dejaste que desistiera en ningún momento de la carrera y menos durante la realización de la tesis, gracias por el tiempo que me brindas y la paciencia con la que me explicas las cosas. Te Amo.

A mis amigos por la buena compañía durante la estadía en la Facultad, Alejandra, gracias por siempre estar en los momentos en que necesitaba una confidente, Liz, Karu, Iván (Navi), Iván (pingüino), Alejandro, I.Q. Blas Maldonado, esos cafés matutinos eran la parte más divertida del día.

A Silvia Landa, gracias prima por tú apoyo incondicional, que Dios te bendiga siempre.

A todos los profesores que día a día dejan una enseñanza en las aulas, que te tienden la mano en todo momento.

Ivón

Le agradezco a Dios por ser una guía espiritual lo que me permitió salir a delante en los momentos difíciles pero sobre todo durante mi vida académica.

Les agradezco a mis padres Carmela y Jorge por apoyarme en todo momento, por los valores que me inculcaron y por haberme dado la oportunidad de tener una excelente educación.

A mis hermanos Esmeralda, Iván y Marisol por formar parte importante de mi vida y apoyarme en todo momento.

A mis sobrinos por llenar mi vida de alegrías.

A Ivón por ser parte importante de mi vida sentimental y académica, por haberme apoyado en las buenas y malas, sobre todo por su amor incondicional.

Les agradezco la confianza, apoyo, tiempo a los profesores de los cuales tuve la oportunidad de adquirir conocimientos.

A mis amigos por haber compartido vivencias que nunca olvidaré.

A todas las personas que contribuyeron de forma directa o indirecta para que se realizara este proyecto.

Ángel

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

# ÍNDICE

<b>ABREVIATURAS</b> .....	<b>ix</b>
<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b> .....	<b>x</b>
<b>ÍNDICE DE TABLAS</b> .....	<b>xii</b>
<b>RESUMEN</b> .....	<b>xiii</b>
<b>1. INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>1</b>
1.1 OBJETIVO GENERAL .....	4
1.2 OBJETIVOS PARTICULARES .....	4
1.3 HIPÓTESIS .....	5
<b>2. MARCO TEÓRICO</b> .....	<b>6</b>
2.1 PINTURAS Y RECUBRIMIENTOS CURADOS UV .....	6
2.1.1 ANTECEDENTES .....	7
2.1.2 MATERIALES CURADOS CON UV .....	8
2.1.3 CAMPO DE APLICACIÓN DE MATERIALES UV .....	9
2.1.4 VENTAJAS Y DESVENTAJAS DE CURAR MATERIALES CON UV .....	11
2.1.5 FORMULACIONES UV .....	12
2.2 CURADO UV .....	14
2.2.1 ENERGÍA RADIANTE .....	15
2.2.2 POLIMERIZACIÓN POR RADICALES LIBRES .....	17
2.2.3 FOTOINICIADORES .....	17
2.2.4 EQUIPO .....	18
2.3 SÍNTESIS DE BIODIESEL EPOXIDADO DE SOYA ACRILADO .....	21
2.3.1 BIODIESEL .....	21
2.3.2 BIODIESEL EPOXIDADO .....	24
2.3.3 BIODIESEL EPOXIDADO ACRILADO .....	25
2.4. REACCIÓN DE ESTERIFICACIÓN .....	30
2.4.1. SÍNTESIS DE ÉSTERES .....	31
2.4.2. MECANISMO DE ESTERIFICACIÓN DE FISCHER .....	32
2.4.3. SÍNTESIS DEL TRIACRILATO DE GLICEROL .....	33
2.5 POLÍMEROS PROVENIENTES DE MONÓMEROS ACRILADOS .....	35



<b>3. DESARROLLO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>38</b>
3.1 PROCESO DE OBTENCIÓN DE LOS MONÓMEROS TAGOL Y BES ACRILADO .....	38
3.1.1 REACCIÓN PARA SÍNTESIS DE TAGOL Y BES ACRILADO .....	40
3.1.1.1 SISTEMA DE REACCIÓN .....	40
3.1.1.2 METODOLOGÍA PARA LA SÍNTESIS DE MONÓMEROS .....	43
3.1.2 PURIFICACIÓN DE LOS MONÓMEROS .....	45
3.1.2.1 DESTILACIÓN DEL ÁCIDO ACRÍLICO .....	46
3.1.2.2 ADSORCIÓN Y ALMACENAMIENTO .....	47
3.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE LOS MONÓMEROS ACRILADOS .....	48
3.3 TÉCNICAS PARA LA EVALUACIÓN DE LA FORMULACIÓN FINAL .....	53
3.3.1 EVALUACIÓN Y APLICACIÓN DEL BARNIZ (TAGOL) .....	53
3.3.2 EVALUACIÓN Y APLICACIÓN DE LA TINTA (BES) .....	56
<b>4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>60</b>
4.1 RESULTADOS DURANTE LA REACCIÓN .....	60
4.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS .....	63
4.2.1 TAGOL .....	63
4.2.2 BES ACRILADO .....	66
4.3 EVALUACIÓN DE LAS FORMULACIONES .....	68
4.3.1 FORMULACIÓN DE BARNIZ .....	68
4.3.2 FORMULACIÓN DE TINTA .....	70
<b>5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES .....</b>	<b>73</b>
5.1 CONCLUSIONES .....	73
5.2 RECOMENDACIONES .....	75
<b>BIBLIOGRAFÍA .....</b>	<b>76</b>
<b>ANEXO A. PROPIEDADES FÍSICAS, QUÍMICAS Y TOXICOLÓGICAS .....</b>	<b>83</b>
<b>ANEXO B. TÉCNICAS SECUNDARIAS .....</b>	<b>90</b>
<b>ANEXO C. CROMATOGRAMAS Y ESPECTROS INFRARROJOS .....</b>	<b>94</b>

## ABREVIATURAS

AA	Ácido acrílico
ASTM	Sociedad Americana para Pruebas y Materiales
BES	Biodiesel epoxidado de soya
BB	Brillo área blanca
BN	Brillo área negra
c	Constante
COV	Compuestos orgánicos volátiles
cmHg	Centímetros de mercurio, unidad de presión
cP	Centipoise, unidad de viscosidad
DAGOL	Diacrilato de glicerol
DO	Densidad óptica
EB	Energía por haz de electrones
Flow	Fluidez
FT-IR	Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier
GC-MS	Cromatografía de gases – espectrometría de masas
GLI	Glicerina
h	Hora, unidad de tiempo
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Peróxido de hidrógeno
IGT	Global Standard Testers
LED	Diodo que emite luz
MAGOL	Monoacrilato de glicerol
MEHQ	Metil éter de hidroquinona
mJ	Mili joule, unidad de energía
mL	Mililitro, unidad de volumen
MPa	Megapascal, unidad de presión
nm	Nanómetro, unidad de longitud
Rpm	Revoluciones por minuto
Scratch	Rasguño
s	Segundo, unidad de tiempo
s <sup>-1</sup>	Segundo, unidad de frecuencia
t	Tiempo, magnitud escalar intensiva
TAGOL	Triacrilato de glicerol
UV	Ultravioleta
U	Frecuencia
V	Volt, unidad de potencial eléctrica
% p/p	Porcentaje peso – peso
λ	Longitud de onda
°C	Grado Celsius, unidad de temperatura
μm	Micrómetro, unidad de longitud
μ	Viscosidad

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 2.1.</b> Espectro electromagnético .....	16
<b>Figura 2.2.</b> Horno de curado UV .....	21
<b>Figura 2.3.</b> Reacción para la producción de biodiesel .....	23
<b>Figura 2.4.</b> Reacción para producir epóxidos.....	24
<b>Figura 2.5.</b> Éster metílico de ácido graso acrilado .....	25
<b>Figura 2.6.</b> Mecanismo de apertura de un epóxido catalizada por un ácido .....	26
<b>Figura 2.7.</b> Apertura de un epóxido catalizada por un ácido en una solución alcohólica .....	26
<b>Figura 2.8.</b> Apertura de los epóxidos con halohidrácidos.....	26
<b>Figura 2.9.</b> Mecanismo de apertura de un epóxido catalizada por una base.....	27
<b>Figura 2.10.</b> Adición nucleofílica de un grupo carboxilo al epóxido promovido por protonación usando catalizadores ácidos .....	28
<b>Figura 2.11.</b> Etapas para la síntesis de BES acrilado .....	29
<b>Figura 2.12.</b> Reacción de esterificación de Fischer .....	32
<b>Figura 2.13.</b> Mecanismo de reacción de Fischer.....	33
<b>Figura 2.14.</b> Reacción de obtención del triacrilato de glicerol .....	34
<b>Figura 2.15.</b> Mecanismo de reacción para la producción de TAGOL .....	35
<b>Figura 3.1.</b> Metodología a seguir durante la investigación.....	39
<b>Figura 3.2.</b> Sistema de reacción .....	42
<b>Figura 3.3.</b> Sistema de destilación .....	46
<b>Figura 3.4.</b> Densímetro de bulbo y viscosímetro Brookfield.....	49
<b>Figura 3.5.</b> Cromatógrafo de gases e IR .....	51
<b>Figura 3.6.</b> Rodillo para efectuar el arrastre .....	53
<b>Figura 3.7.</b> Cabina de luz negra y blanca.....	54
<b>Figura 3.8.</b> Novo - Gloss LITE 20/60° .....	55
<b>Figura 3.9.</b> Equipo IGT para pruebas.....	56
<b>Figura 3.10.</b> Placa para la prueba de fluidez .....	57
<b>Figura 3.11.</b> Espectrofotómetro.....	58

<b>Figura 3.12.</b> Viscosímetro Laray .....	59
<b>Figura 4.1.</b> Conversión de los reactivos del TAGOL .....	62
<b>Figura 4.2.</b> Conversión BES acilado.....	62
<b>Figura 4.3.</b> Cromatograma del producto de la reacción TAGOL-R1.....	64
<b>Figura 4.4.</b> Espectro infrarrojo del producto de la reacción TAGOL-R1.....	65
<b>Figura 4.5.</b> Cromatograma del producto de la reacción B-R5.....	67
<b>Figura 4.6.</b> Espectro infrarrojo del producto de la reacción B-R5.....	68
<b>Figura 4.7.</b> Comparación de color del barniz estándar y sustituido .....	69
<b>Figura 4.8.</b> Prueba de luz negra y luz blanca.....	70
<b>Figura 4.9.</b> Impresión de tinta en sustrato de la formulación estándar y monómero BAES -R1-5 ....	72

## *ÍNDICE DE TABLAS*

<b>Tabla 2.1.</b> Aplicación de recubrimientos y tintas curados con UV.....	10
<b>Tabla 2.2.</b> Tipos de oligómeros y características .....	13
<b>Tabla 2.3.</b> Efectos de algunos monómeros en una fórmula .....	13
<b>Tabla 2.4.</b> Contenido de ácidos grasos en aceites vegetales .....	22
<b>Tabla 3.1.</b> Condiciones de la reacción.....	45
<b>Tabla 4.1.</b> Color de las mezclas de TAGOL y BES acrilado.....	61
<b>Tabla 4.2.</b> Caracterización por densidad, viscosidad, color y olor del TAGOL .....	63
<b>Tabla 4.3.</b> Caracterización por densidad, viscosidad, color y olor del BES acrilado .....	66
<b>Tabla 4.4.</b> Evaluación comparativa del barniz .....	69
<b>Tabla 4.5.</b> Evaluación comparativa de las tintas .....	71

## *RESUMEN*

El presente trabajo de investigación, consistió en la descripción y análisis de la evaluación comparativa del desempeño de una formulación, que cura con luz ultravioleta, sustituyendo un monómero sintetizado en el laboratorio, el triacrilato de glicerol aplicado a un barniz y el biodiesel epoxidado de soya acrilado aplicado a una tinta y la relación que existe en dicha evaluación y las condiciones del proceso para la obtención de los monómeros.

Los recubrimientos curados utilizando energía ultravioleta son una alternativa viable a los recubrimientos que emiten compuestos orgánicos volátiles y al utilizar formulaciones con diversos aditivos, la película formada obtiene un brillo alto y un grado de conversión mayor a 90%, lo que hace que puedan tener aplicaciones en el área de los barnices y tintas.

La caracterización de los monómeros se realizó mediante la determinación de la viscosidad, densidad, color y olor y se identificaron los componentes mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas y espectrometría infrarroja para grupos funcionales. La evaluación de los barnices se efectuó mediante la determinación de la viscosidad, el brillo, el color bajo luz negra y blanca y la resistencia al rayado; la evaluación de las tintas se hizo determinando la viscosidad, fluidez, densidad óptica, color, dureza y el brillo.

Los resultados arrojaron que las variables, durante el proceso de obtención de los monómeros, que tienen una mayor influencia en el desempeño de los barnices y tintas curados por luz ultravioleta, son:

- 1) El tiempo de destilación de los monómeros aumenta la viscosidad de la formulación incluso en pequeñas cantidades.
- 2) Una cantidad excesiva de inhibidor oscurecerá el color del producto final, esto afectó el tono final de la formulación.

- 3) El inhibidor en cantidades grandes contenidas en el monómero producirá un bajo brillo.
- 4) Un producto con trazas de ácido acrílico producirá una disminución del efecto de algunos de los componentes de la formulación UV.

Analizando el impacto que tienen las variables que intervinieron en el proceso para obtener los monómeros sobre el desempeño de una formulación curada con luz ultravioleta, fue posible determinar que:

- a) El triacrilato de glicerol es viable como sustituto de un monómero comercial en una formulación al obtener valores durante la evaluación aceptables.
- b) El biodiesel epoxidado de soya acrilado se puede utilizar como diluyente y no es viable su aplicación en tintas cuya formulación sean afectados por el color amarillo del monómero.



# CAPÍTULO

# 1

## 1. INTRODUCCIÓN

Las operaciones tradicionales de recubrimiento superficial (acabados de muebles, barnices de papel, barnices de protección, latas, entre otros), han utilizado formulaciones de recubrimiento que consisten en una parte funcional, un polímero sólido, disuelto en un disolvente orgánico, lo que genera emisiones de compuestos orgánicos volátiles (COV). La formulación se puede diluir adicionalmente si se requiere con más disolvente (metil-etil cetona, acetato de etilo, tolueno, alcoholes, entre otros) para reducir la viscosidad con el fin de facilitar la aplicación al sustrato. Después de aplicar el recubrimiento, el disolvente se elimina por evaporación. Los métodos de secado térmico utilizan una fuente de calor para acelerar la evaporación del disolvente y desencadenar la polimerización. El disolvente se evapora en las corrientes de aire y se separa del sustrato dejando una película seca. El disolvente que se elimina de la corriente de aire se realiza a través de un respiradero (Lankford, 1983). La red polimérica formada puede requerir un catalizador térmicamente sensible para iniciar la reacción de polimerización.

Los recubrimientos curables por radiación pueden considerarse formulaciones utilizadas en diversas superficies como una alternativa a los recubrimientos y tintas que utilizan grandes cantidades de energía y disolventes. Los recubrimientos y tintas están compuestos de material orgánico (poliésteres, acrilatos, epóxidos) y, a diferencia de los recubrimientos térmicos, utilizan energía ultravioleta (UV) o de haz de electrones (EB), para iniciar la reacción, para formar una red polimérica. Dado que las formulaciones contienen poco o nada de disolventes orgánicos, su uso puede permitir que las operaciones de recubrimiento superficial cumplan con las emisiones de COV normadas (para México la NOM-123-SEMARNART-1998).





Una formulación típica de una resina de curado por UV consiste en un fotoiniciador, un prepolímero funcionalizado que constituirá el esqueleto tridimensional del polímero y un monómero utilizado como diluyente, y en algunos casos un ajustador de la viscosidad.

Los monómeros acrilados, que fueron utilizados para una formulación de recubrimientos curados por UV, para el presente trabajo, se obtienen a partir del ácido acrílico, estos monómeros generalmente son muy viscosos y la rapidez de curado es elevada. La principal área de aplicación es en la elaboración de barnices para maderas y muebles en general, pinturas, papel, tintas para imprenta y debido a su rapidez de curado son especialmente útiles en la industria de artes gráficas. También se emplean en algunos plásticos y sustratos minerales como el vidrio. No se recomiendan para superficies metálicas debido a la baja tensión de adhesión de la película.

El presente trabajo utilizó como materia prima la glicerina y el biodiesel, para la síntesis de los monómeros triacrilato de glicerol y biodiesel epoxidado de soya acrilado, para ser utilizados en una formulación de curado por UV, con esto se pretende tener el mismo desempeño que una formulación comercial.

El presente trabajo se divide en cuatro partes: marco teórico, desarrollo experimental, resultados y discusión, conclusiones y recomendaciones. El marco teórico corresponde al análisis y exposición de los antecedentes, aplicaciones de las pinturas y barnices UV, los elementos necesarios para el curado de recubrimientos UV, las etapas que se requieren para la obtención de biodiesel epoxidado acrilado de soya a partir del aceite de soya y las etapas necesarias para obtener triacrilato de glicerol a partir de glicerina (mediante el proceso de esterificación). El desarrollo experimental describirá la metodología a seguir en cada proceso, la síntesis de TAGOL y BES acrilado así como su purificación, las técnicas de identificación de materiales: cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas y espectrometría infrarroja y las técnicas para la obtención de la viscosidad, densidad, color y olor de los monómeros sintetizados, la metodología utilizada en la elaboración de los barnices y su evaluación. Los resultados y su



## INTRODUCCIÓN

---



discusión mostrarán la evaluación comparativa de las formulaciones elaboradas con uno de los monómeros sintetizados con su respectiva formulación comercial y los efectos que tienen en el desempeño de estas formulaciones, las condiciones para la obtención de los monómeros. Las conclusiones y recomendaciones compararán los objetivos planteados con los resultados y mostrarán recomendaciones resultado de la experimentación.



### 1.1. Objetivo general

Comparar el efecto de dos monómeros acrilados, sintetizados a partir de la glicerina y biodiesel, en formulaciones para recubrimientos curados por UV, respecto a una formulación comercial.

### 1.2. Objetivos particulares

- Sintetizar el triacrilato de glicerol y biodiesel epoxidado de soya acrilado a nivel laboratorio, utilizando la reacción adecuada.
- Sintetizar los monómeros utilizando un catalizador heterogéneo y como inhibidor de reacción Mono Metil Éter de Hidroquinona.
- Evaluar si es viable utilizar amberlyst-15 en la reacción para la obtención de Biodiesel Epoxidado de Soya Acrilado.
- Purificar los monómeros sintetizados.
- Evaluar el Triacrilato de Glicerol y Biodiesel Epoxidado de Soya Acrilado.
- Comparar los productos de las reacciones, a escala de dos litros con las reacciones a escala de doscientos cincuenta mililitros.
- Sustituir en una formulación comercial los monómeros sintetizados.
- Evaluar el desempeño del barniz y la tinta, elaborados con los productos sintetizados en el laboratorio.



### 1.3. Hipótesis

Si se analizan las variables que afectan la síntesis de los monómeros acrilados será posible obtener Triacrilato de Glicerol y Biodiesel Epoxidado de Soya Acrilado con las características apropiadas para sustituir algún monómero comercial en la formulación de un recubrimiento UV, presentando éste un buen desempeño.



# CAPÍTULO

## 2

## 2. Marco teórico

### 2.1 Tintas y barnices UV

La utilización de barnices y tintas para la industria de las artes gráficas está basada en dos tecnologías de curado, ultravioleta y haz de electrones, las cuales pueden ser aplicadas en la mayoría de los procesos de impresión. La principal característica de estos barnices es su secado instantáneo pasando de una fase líquida a una fase sólida por medio de una reacción química (Díaz & Saboyá, 2003).

Un barniz es una sustancia que aplicada correctamente sobre una superficie compatible, forma una fina película que cumple con dos propósitos: proteger superficies de ataques químicos y/o físicos, embellecer y realzar la estética de una superficie (Díaz & Saboyá, 2003).

Una tinta es una mezcla homogénea de materia colorante, resinas, disolventes y algunos aditivos cuya finalidad es reproducir una imagen sobre un soporte mediante un proceso de impresión. La composición en cantidad y variedad de los componentes será función del tipo de tinta y de las propiedades que esta deba tener (Quintana et.al., 2010).

El endurecimiento de recubrimientos orgánicos por medio de luz se consigue generalmente por una reacción de polimerización con mecanismo de radicales libres (resinas acrílicas) o por un mecanismo catiónico (resinas epóxicas).



### 2.1.1 Antecedentes

El uso de recubrimientos curables por radiación data de miles de años, los antiguos egipcios utilizaron un tipo de recubrimiento curable por UV en la preparación de momias que curaron cuando se expusieron a luz solar (Walata, 1991), y utilizaron un revestimiento de aceite que polimerizaba en la exposición a la energía solar que fue utilizada como un sellador para buques (Decker, 1987). En la era moderna, el interés científico en el desarrollo de sistemas curables por radiación comenzó en 1940, en ese momento, se concedió la primera patente para una tinta de impresión de poliéster estireno insaturado que polimerizaba bajo exposición ultra violeta (UV) (Decker, 1987). Uno de los primeros intentos de aplicar la tecnología UV a nivel industrial se hizo a finales de 1960, este haz de electrones de alta energía para curado fue desarrollado por Ford Motor Company, sin embargo, fue abandonado debido a algunas complejidades del proceso y los altos costos asociados (Walata, 1991). La química de curado UV no tuvo éxito si no hasta los años setenta. El desarrollo de sistemas comercialmente viables fue consecuencia de la crisis energética de 1970 y las crecientes preocupaciones ambientales sobre las emisiones de COV resultantes de sistemas termocurables (Walata, 1991).

Las aplicaciones de los sistemas curables por radiación se limitaron a las industrias de la madera e impresión, esto se debió principalmente a que las formulaciones solo podían curar cuando se encontraban en la línea de visión de la fuente UV. En 1974 se utilizaron tintas y recubrimientos curables por UV para decorar latas de bebidas de aluminio. Mejoras en la ingeniería, tales como transportadoras y los equipos de curado, han permitido la aplicación tridimensional de revestimientos (Walata, 1991).

En 2004 se utilizó la tecnología UV para curar adhesivos, recubrimientos y tintas, pero estaban limitados en su uso. Uno de los principales factores que contribuyen al uso de tinta y de barniz UV fue el hecho de que contenían poco o ningún compuestos orgánicos volátiles (COV). Mediante la eliminación de los COV, las tintas y recubrimientos UV no requieren recapturar o incinerar los compuestos orgánicos volátiles, que es un requisito, para el curado convencional. Debido a que las tintas y recubrimientos UV no contienen COV los permisos ambientales,



derivados de estas emisiones, pueden no ser requeridos. Otro beneficio importante de las tintas y recubrimientos UV es que la cantidad de energía necesaria para curar una tinta o recubrimiento UV es mucho menor que la necesaria para secar las tintas y recubrimientos de disolvente. En los últimos años, se han hecho progresos, para que el curado UV de las tintas y recubrimientos sea aún más eficiente energéticamente, reduciendo así el impacto ambiental aún más. Los avances en el campo de la ciencia proporcionaron una amplia variedad de materiales para formulaciones que pueden presentar las características requeridas por un usuario final en aplicaciones industriales específicas (Decker, 1987).

### 2.1.2. Materiales curables por UV

Los materiales UV constan de monómeros y oligómeros, y en algunos casos de pigmentos, que reaccionan para formar polímeros, pero sin estar sujetos a la prepolimerización, los prepolímeros convencionales se forman por una reacción de condensación química a temperaturas elevadas, inmediatamente antes de que el prepolímero se alargue lo suficiente para formar un coágulo, la temperatura se reduce y el prepolímero se dispersa en un disolvente orgánico o en agua. Los oligómeros se crean uniendo de 3 a 5 moléculas de monómero, pero esto no debe confundirse con la prepolimerización. Los grupos acrílicos o los grupos de éteres vinílicos se hacen reaccionar con moléculas de monómeros o bien de oligómeros en un material UV, y se convierten en ramas laterales o grupos pendientes de una cadena larga de carbono. Se conocen como grupos funcionales porque son los más reactivos y, por tanto, requieren menos aumento de energía para polimerizar monómeros y oligómeros. Asimismo, se utilizan para lograr las propiedades y el entrecruzamiento deseados entre las cadenas de polímeros (Ross, 2004).

La polimerización es una reacción en cadena, en la cual se agregan monómeros u oligómeros a una columna vertebral de átomos de carbono. Cada molécula de monómero u oligómero se agrega como otro eslabón en la cadena, o como otra vértebra en la columna de carbono. Una cadena de polímeros puede tener una longitud de miles de moléculas monómeros u oligómeros (Mawby, 2014).



Para los materiales UV, la polimerización es iniciada por un compuesto incluido en la formulación, denominado fotoiniciador. Un fotoiniciador absorbe energía radiante UV y forma radicales libres. Hasta que un fotoiniciador reciba energía radiante UV, un material curado con UV no tiene suficiente energía para iniciar y completar la polimerización. Al absorber la energía UV, las moléculas de fotoiniciador tienen suficiente energía como para separarse en radicales libres. Estos radicales libres tienen la suficiente energía para iniciar la reacción de polimerización a partir de los monómeros y oligómeros (Ross, 2004).

En 1991, los materiales UV usaban componentes volátiles, pero éstos ya no son necesarios, por lo que los materiales UV raras veces utilizan disolventes. La única excepción es para reducir la viscosidad o para facilitar el revestimiento por pulverización. Incluso cuando se utiliza un disolvente con un material UV, la cantidad de disolvente es mucho menor que lo que sucede con los materiales convencionales. Por lo general, los compuestos orgánicos volátiles, que se utilizan en recubrimiento de curado UV, son de menos del 5% p/p (Mawby, 2014).

### 2.1.3. Campo de aplicación de materiales UV

Los materiales curados por radiación UV se emplean en industrias donde las técnicas puedan tolerar una viscosidad relativamente alta. Entre tales técnicas de aplicación están el revestimiento en rollo, impresión offset, litográfica y serigrafía. Los procesos de revestimiento en rollo se utilizan en la industria maderera, para la aplicación de rellenos y revestimientos superiores y en las industrias del papel, plásticos y metales para la aplicación de capas protectoras superiores (Decker, 1987). Las aplicaciones de revestimiento en rollo pueden funcionar tanto en una banda continua o con una configuración alimentada con hojas. En los procesos litográficos se utilizan tintas curables por radiación, así como en la industria de decoración de metal. En la tabla 2.1 se muestran algunas aplicaciones de revestimiento, que pueden ser por pulverización y por inmersión de sistemas curables por radiación y algunos de ellos son posibles con la adición de un disolvente orgánico volátil para controlar la viscosidad (Walata, 1991).





Tabla 2.1. Aplicación de recubrimientos y tintas curados con UV.

Industria	Aplicación
Recubrimientos aplicados para proteger contra un ambiente corrosivo	<ul style="list-style-type: none"><li>• Estructuras de metal y concreto</li><li>• Tuberías</li><li>• Tanques</li><li>• Equipo de proceso</li></ul>
Aeronaves	<ul style="list-style-type: none"><li>• Bases de pintura capas de color</li><li>• Capas protect</li></ul>
Piezas automotrices	<ul style="list-style-type: none"><li>• Pinturas para el chasis</li><li>• Bases de pintura</li><li>• Capas de color</li><li>• Capas protectoras</li><li>• Acabado</li></ul>
Revestimiento de artículos enrollados	<ul style="list-style-type: none"><li>• Industrias de artefactos electrodomésticos</li><li>• Industrias de transporte</li><li>• Industrias de la construcción</li><li>• Industrias de los recipientes</li></ul>
Electrónica	<ul style="list-style-type: none"><li>• Fotomáscaras microelectrónicas</li><li>• Máscaras para soldadura</li><li>• Notaciones en tarjetas de circuitos</li><li>• Encapsulación de circuitos o componentes</li><li>• Revestimientos de fibras ópticas</li><li>• Compact disk (CD, discos compactos) discos de video digital (DVD)</li></ul>
Maquinaria y equipos	<ul style="list-style-type: none"><li>• Equipo agrícola</li><li>• Equipo de construcción</li><li>• Maquinaria eléctrica</li><li>• Sistemas de calefacción, ventilación y aire acondicionado</li><li>• Maquinaria industrial</li><li>• Computadoras</li><li>• Equipo de oficina</li></ul>
Papel y cartón	<ul style="list-style-type: none"><li>• Álbumes de discos</li><li>• Cajas plegables</li><li>• Envases para jugos</li><li>• Revistas</li><li>• Libros en rústica</li><li>• Papel para desprendimiento</li></ul>

Fuente: Ross, 2004.



### 2.1.4. Ventajas y desventajas de curar materiales con UV (Schwalm, 2007)

#### Ventajas

- Excelente resistencia química, resistencia a la abrasión, flexibilidad y resistencia.
- Más adecuado para aplicaciones de líneas planas.
- Hay un mayor control de curado, los recubrimientos y tintas inmediatamente curan con una fuente de luz intensa, imposibilitando que penetre en el sustrato o se extienda.
- Curado más rápido, el curado UV se realiza por polimerización y no por evaporación (que es el caso de las tintas con disolventes). Los recubrimientos y tintas pueden curarse en un tiempo de 1 a 3 segundos, con lo que requieren menos tiempo de curado. Tampoco hay necesidad de pre o post calentamiento de las superficies, ni de incorporar secadores, ya que no es necesario el calor en el proceso de curado.
- Reducción de las tareas de mantenimiento, gracias a la rapidez de curado UV y a las rutinas de mantenimiento mejoradas, las funciones de mantenimiento manuales, se han reducido significativamente. Las rutinas de encendido y apagado ocupan sólo unos minutos y la intervención del operador es mínima durante el proceso.
- Reducción del impacto ambiental, las tintas y recubrimientos de curado UV prácticamente no producen emisiones de COV frente a las tintas con disolventes, además apenas desprenden olor.
- Mayor saturación de color, en el caso de las tintas de curado UV proporcionan una mayor saturación de color. Esto se produce debido a que la tinta se cura y proporciona una masa más opaca. Así se consigue un efecto de mayor profundidad en las imágenes.



### Desventajas

- Limitaciones utilizando como sustrato material flexible, el proceso de curado UV convierte a los recubrimientos y tintas en semi-rígida y potencialmente frágil. Una flexión extrema después del curado puede producir grietas y deterioro del recubrimiento o tinta.
- Algunos sustratos pueden requerir más de una capa, como la madera.
- Sólo curará mediante la exposición a la luz ultravioleta (las áreas no expuestas no formarán el recubrimiento adecuado).
- Difícil de bajar el brillo en ciertas aplicaciones, como lo puede ser en sustratos mate.
- Las tintas UV producen un aspecto granulado y desigual. Esta textura no resulta adecuada para aplicaciones de alta calidad fotográfica.

#### 2.1.5. Formulaciones UV

Todos los revestimientos y tintas (transportados por disolvente, transportados por agua o curados con UV/EB), utilizan básicamente las mismas resinas. No obstante las resinas usadas con los materiales curados con UV han sido modificadas por la inclusión de grupos funcionales y fotoiniciadores que disparan la polimerización. Para los materiales UV, se han obtenido diferentes propiedades de rendimiento al usar acrílicos, metacrilatos, epoxis, poliésteres, polioles, glicoles, siliconas, uretanos, éteres vinílicos, y combinaciones de éstos. Se pueden mezclar entre sí monómeros y también oligómeros estructuralmente diferentes para ajustar las propiedades del polímero final (Ross, 2004).

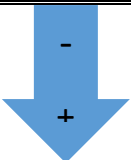


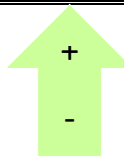

La composición de una formulación por lo general se considera patentada y, por tanto, habitualmente se la conoce mediante un nombre comercial que normalmente no revela su composición (Ross, 2004). En la tabla 2.2 se muestran las características de algunos tipos de oligómeros y en la tabla 2.3 se presentan los diferentes monómeros, con algunas de sus propiedades.

Tabla 2.2. Tipos de oligómeros y características.

Compuesto acrilado	Característica
Epoxi	Curado rápido, duro, resistente a disolventes, menor costo
Uretano alifático	Flexible, resistente, no amarillento, mejor resistencia a la intemperie
Uretano aromático	Flexible, resistente, de menor costo que el alifático uretanos
Poliéster	Baja viscosidad, buenas propiedades humectantes
Acrílico	Buenas propiedades de resistencia a la intemperie
Resina especial	Adhesión, aplicaciones especiales

Fuente: Idacavage, 2012.

Tabla 2.3. Efectos de algunos monómeros en una formulación.

Monómero	Velocidad de curado	Viscosidad	Flexibilidad	Adhesión	Residuo sin curar
Monofuncional					
Bifuncional					
Trifuncional					

Fuente: Idacavage, 2012.

#### Tipos de aditivos (Idacavage, 2012)

- Pigmentos.
- Endurecedores.
- Rellenos.
- Agentes humectantes (su función es facilitar el mojado de pigmentos y cargas y su posterior dispersión y estabilización).
- Reductores de viscosidad.

#### Características de los fotoiniciadores (Idacavage, 2012)

- Absorber la luz UV o electrones para formar especies activas (radicales o cationes).



- Incidir en el monómero y oligómeros para iniciar el proceso de curado (polimerización).
- Absorben la luz UV a diferentes longitudes de onda.
- Sólo reacciona con energía UV, no con calor.
- Larga vida útil.

Las formulaciones que se utilizan en recubrimientos curables por radiación dependen de los requerimientos del recubrimiento (viscosidad), así como de las condiciones de aplicación. Las formulaciones típicas contienen entre 15 – 90% de oligómeros, 15 – 60% de diluyentes reactivos, 0.5 – 8% de fotoiniciadores y 1 – 5% de aditivos (IOT, 2013).

### 2.2. Curado UV

El curado por radiación UV se ha convertido en una tecnología bien aceptada, que ha encontrado una gran variedad de aplicaciones industriales, debido a sus distintas ventajas (Oldring, 1991). La radiación UV es más conocida por sus efectos mortíferos sobre los compuestos orgánicos, particularmente sobre la exposición prolongada a la luz solar.

La polimerización, de los monómeros multifuncionales, inducida por la luz UV, es un método adecuado para seleccionar áreas ya que la transformación de una resina líquida a una sólida es instantánea (Decker, 1997).

Al romper los enlaces químicos, la radiación UV causa cambios en las propiedades mecánicas y ópticas de los materiales poliméricos, reduciendo así su vida útil, sin embargo, también la luz ultravioleta puede tener un efecto benéfico y se usa para reacciones químicas deseadas como la polimerización (Decker, 1997).

El desarrollo de la tecnología de curado de UV en los últimos 20 años, es una consecuencia directa de este comportamiento inesperado; ha abierto un número más amplio de usos en el mercado. Los más importantes son en la industria del



revestimiento para la protección de las superficies de todo tipo de materiales (metales, plástico, vidrio, papel, madera) mediante barnices de secado rápido, pinturas o impresión de tintas en la fotolitografía, la insolubilización inducida por la luz de las fotorresinas se utiliza para producir la alta definición de imágenes necesarias para la fabricación de placas, discos ópticos y microcircuitos (Decker, 1997).

Además de su gran velocidad y resolución espacial, la polimerización inducida por UV presenta una serie de ventajas como una formulación libre de disolventes, un bajo consumo de energía (las operaciones se realizan a temperatura ambiente) y las propiedades de los polímeros curados.

Durante la última década, una cantidad considerable de trabajo se ha dedicado al curado por radiación UV, los esfuerzos de investigación se centran tanto en la cinética como en el mecanismo de dicha polimerización de reticulación ultrarrápida.

### 2.2.1. Energía radiante

La luz es una forma de radiación electromagnética, llamada energía radiante, capaz de excitar la retina del ojo humano y producir, en consecuencia, una sensación visual.

La energía radiante fluye en forma de ondas en cualquier medio con una dirección determinada (propagación rectilínea), y sólo es perceptible cuando interactúa con la materia, que permite su absorción o su reflejo. Hay entonces un cuerpo emisor de la energía radiante y otro que la recibe. Esta interacción o transferencia de energía de un cuerpo a otro se denomina radiación (Sirlin, 2005).

La energía radiante está constituida por ondas electromagnéticas con una gama de frecuencias ( $\nu$ ) que van desde  $10^8$  hasta  $10^{24} \text{ s}^{-1}$  y se propaga a una velocidad constante (la de la luz), indicada por  $c$ , cuyo valor es exactamente de  $299,792,458 \text{ m/s}$ .

Se denomina espectro energético al conjunto diferenciado de las distintas radiaciones que integran la energía radiada, es decir, a la composición de una radiación no monocromática o compuesta.

Si las variaciones de los campos eléctricos y magnéticos pueden ser representadas exactamente por una única función sinusoidal (curva con la que se representa mediante gráficos la función trigonométrica del seno) del tiempo  $t$ , se dice que la onda es monocromática, y está caracterizada por su frecuencia ( $\nu$ ) o por su longitud de onda ( $\lambda$ ) que se relaciona con la frecuencia mediante la expresión  $\lambda = c \nu$ , por ello, la frecuencia es la única característica física de la radiación (la longitud de onda depende de la velocidad, y por lo tanto del medio en el que se propaga) y su valor es función de las características y actuación del cuerpo emisor.

Sin embargo, para describir una onda, como la radiación, se utiliza la longitud de onda en el vacío (o en el aire) y dentro del espectro electromagnético, el intervalo correspondiente al espectro visible se define generalmente como el comprendido entre las longitudes de onda que van desde los 380 hasta los 770 nm. En la figura 2.1 se pueden observar el espectro electromagnético, donde se puede observar el rango de los rayos gama, pasando por los rayos x, los rayos ultravioleta (UV), los cuales son empleados para la tecnología de recubrimientos, los rayos infrarrojos y la luz visible.

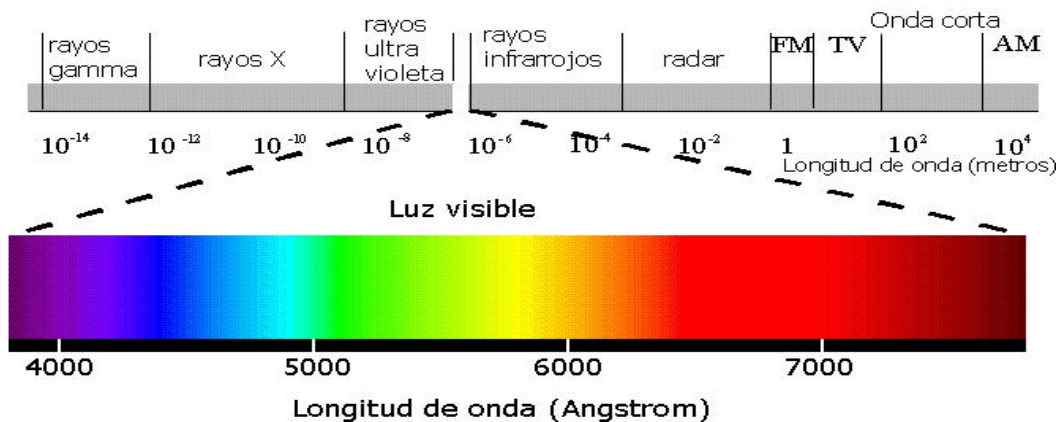


Figura 2.1. Espectro electromagnético.

Fuente: Márquez, 2017.



### 2.2.2. Polimerización por radicales libres

Una de las reacciones más comunes y útiles para la obtención de polímeros, es la polimerización por radicales libres. Puesto que la mayoría de los plásticos, los elastómeros y algunas fibras se fabrican por polimerización de radicales libres, este método es el de mayor importancia desde el punto de vista comercial.

Se emplea para sintetizar polímeros a partir de monómeros vinílicos, es decir, pequeñas moléculas conteniendo dobles enlaces carbono-carbono ( $C=C$ ). Entre los polímeros obtenidos por polimerización por radicales libres tenemos el poliestireno, el poli (metacrilato de metilo), el poli (acetato de vinilo) y el polietileno ramificado. Como ocurre en otras reacciones en cadena, la polimerización por radicales libres es una reacción rápida que consta de tres etapas de reacción en cadena: iniciación, propagación y terminación.

En la polimerización por radicales libres, la activación del doble enlace puede realizarse, no sólo mediante la adición de determinadas moléculas que actúan como iniciadores químicos, es decir, de una molécula que genere radicales en condiciones suaves (temperatura  $< 100$  °C, luz ultravioleta), que es el caso más frecuente en la práctica, sino también por acción del calor (activación térmica) necesitándose temperaturas elevadas o de determinadas radiaciones (fotoquímica o radioquímica).

### 2.2.3. Fotoiniciadores

La polimerización de formulaciones inducida por radiación electromagnética (luz ultravioleta), es uno de los métodos más eficaces, rápidos, económicos y seguros para producir materiales poliméricos con características bien definidas, en particular redes tridimensionales.

En la polimerización fotoiniciada, según la naturaleza de la especie (activa) en propagación, se distinguen:

- Fotopolimerización radical (mediante radicales libres) en donde los electrones desapareados están aislados y tratarán de aparearse si son





capaces de encontrar cualquier electrón con cual aparearse. El doble enlace carbono-carbono de un monómero vinílico tiene un par electrónico susceptible de ser fácilmente atacado por un radical libre.

- Catiónica (mediante cationes) aquí el iniciador es un catión, es decir, un ión con carga eléctrica positiva, que se une a una olefina, a un ciclo o a otro monómero, compensando la carga con un contraión colocado en sus proximidades.
- Aniónica (mediante aniones) ésta se inicia por adición de un anión al doble enlace del monómero, como aniones iniciadores se utilizan  $\text{OH}^-$ ,  $\text{NH}_2^-$ , y carbaniones de compuestos organometálicos como el butil-litio.

La tecnología de curado por radiación de radicales libres, comprende en la actualidad más del 90% del mercado de materiales de curado por radiación (Chen, 2010).

Existen dos tipos de fotoiniciadores de radicales libres, tipo I y tipo II:

- Fotoiniciadores Tipo I: Experimentan la separación tras la irradiación para generar dos radicales libres. En general, sólo uno de estos radicales libres es reactivo y es el que inicia la polimerización.
- Fotoiniciadores Tipo II: Forman un estado excitado tras la irradiación y remueven un átomo o electrón de una molécula donante. La molécula donante actúa entonces como la especie iniciadora para la polimerización, un sistema fotoiniciador de tipo II utiliza generalmente benzofenona.

Las lámparas de mercurio de presión media son las lámparas estándar utilizadas ya que proporcionan alta potencia y líneas de emisión donde la mayoría de los fotoiniciadores disponibles comercialmente son capaces de absorber la radiación UV.

#### 2.2.4. Equipo

Los sistemas de Curado UV están diseñados para emitir luz ultravioleta en rangos de 365 a 390 nm (nanómetros) dependiendo del tipo de lámpara utilizada, se utiliza este rango con el fin de aumentar la productividad, proveer resistencia y calidad a



impresos en digital, litografía, serigrafía, offset, flexografía y estereolitografía (impresión 3d), también se utilizan para el curado de adhesivos en la industria médica, aeronáutica, militar y electrónica.

Una unidad de curado con rayos UV consiste típicamente en:

- Lámparas de radiación UV (lámparas de mercurio o lámparas LED).
- Componentes eléctricos y electrónicos necesarias para el funcionamiento de las lámparas.
- Un reflector para reflejar la mayor cantidad posible de luz UV sobre el sustrato.
- Un dispositivo de refrigeración para las lámparas.
- Un dispositivo radiométrico para determinar la cantidad de energía UV que sale del sistema.
- Una cinta transportadora u otro dispositivo para hacer pasar al sustrato por debajo de las lámparas.

### Lámparas de radiación

Tradicionalmente las lámparas de curado por luz halógena tienen una intensidad dentro del espectro de la luz visible (400-500 nm), la cual es absorbida por un fotoiniciador (Muñiz, 2000). El funcionamiento de este tipo de lámpara se basa en la alta temperatura de calentamiento que alcanza el filamento de tungsteno, su evaporación lo hace entrar en contacto con la superficie interior de un cristal de cuarzo, se combina con el gas halógeno que contiene la cápsula o el tubo en su interior y se convierte en halogenuro de tungsteno, el halogenuro formado tiende a fluir en dirección al filamento, donde la alta temperatura que éste presenta lo convierte de nuevo en metal tungsteno (García, 2004). Bajo esas condiciones la propia fricción o choques que ejercen los electrones que fluyen por el hilo del filamento contra los átomos de tungsteno, excitan sus electrones hasta que alcanza el estado de incandescencia y emite luz (García, 2004).



En estas lámparas el quemador es de cuarzo, conteniendo una pequeña cantidad de mercurio puro y gas argón, entre dos electrodos de tungsteno, entre ambos se produce una descarga que ioniza al argón, disminuye la resistencia eléctrica del espacio entre los dos electrodos principales, permitiendo que se establezca una descarga eléctrica entre ellos. Esa descarga vaporiza al mercurio que, al aumentar su presión, comienza a producir la mayoría de la emisión radiante UV en el intervalo de 297 a 365 nm (Sirlin, 2005).

Las lámparas LED (Light Emitting Diode) llamadas así debido a que sus iniciales referencian los diodos emisores de luz que la componen, la lámpara cuenta con un aditamento semiconductor óptico y un conjunto de diodos; es armado como un generador de luz para proporcionar la suficiente energía para el curado de los materiales (Monroy, 2009). Los sistemas LED, son una combinación de dos semiconductores, cuando ambos tipos de semiconductores son combinados y un voltaje es aplicado, los electrones se conectan y producen luz (Albers, 1985).

La ventaja fundamental de los sistemas de curado UV tradicionales, frente a los sistemas de curado UV LED radica en que al ser esta tecnología reciente, es muy costosa para muchas industrias, su costo puede llegar a ser 3 o 4 veces mayor que un equipo de curado UV tradicional, mientras que las principales ventajas de los sistemas de curado UV LED frente a los sistemas de curado UV tradicionales consisten en la ausencia de emisión de calor en el sustrato y en que la vida del LED puede ser de hasta 25,000 horas o más duraderos que las lámparas de curado UV tradicionales. En la figura 2.2 se puede observar un horno de curado UV, utilizado en las artes de la serigrafía.



Figura 2.2. Horno de curado UV.

Fuente: Martínez, 2017.

### 2.3. Síntesis de Biodiesel Epoxidado de Soya acrilado

Los monómeros acrilados epóxicos se pueden obtener por medio de la acrilación de ésteres metílicos epoxidados, bajo condiciones apropiadas de reacción, estos ésteres metílicos pueden ser el resultado de la producción de biodiesel por transesterificación del aceite de soya con metanol que posteriormente es epoxidado. El monómero se polimeriza en una película sólida al someterlo a una radiación ultravioleta o a un haz de electrones. Los productos se pueden aplicar como revestimiento de superficies o en el uso de tintas (Kifli, 1933).

#### 2.3.1. Biodiesel

El biodiesel, biocombustible de primera generación, es equivalente por sus características físicas al diésel. Se produce mediante el proceso de transesterificación por ser el método con más alta eficiencia, La ASTM (American Society for Testing and Materials) define al biodiesel como un éster monoalquílico de ácidos grasos de cadena larga derivados de una materia prima de lípidos renovables como los aceites vegetales o las grasas animales. El prefijo “Bio” representa su origen orgánico y renovable y “diésel” hace referencia a su uso en los motores diésel. Puede ser utilizado puro o en mezcla con diésel (Zhang, 2003).



Producción de biodiesel (Reoil México, 2009).

Existen tres formas básicas la producción de ésteres de ácidos grasos y aceites que son:

- 1) Transesterificación, catalizando el aceite con alcohol o ácido directo
- 2) Esterificación catalizando el aceite con metanol
- 3) Conversión del aceite a ácidos grasos y la esterificación alquílica con catálisis ácida.

De estas formas se prefiere la transesterificación debido a (Ramírez, 2013):

- Ser un proceso económico y de operación sencilla ya que requiere presiones y temperaturas fáciles de alcanzar.
- Una alta eficiencia (98% de conversión) sin necesidad de pasos intermedios o de requerir instrumentos o equipo sofisticado.
- Se obtienen valores de viscosidad con el metil éster o etil éster dentro del margen que especifica el diésel.

Tabla 2.4. Contenido de ácidos grasos en aceites vegetales (g ácido/100 g de aceite).

Ácido graso	C:DE	Girasol	Linaza	Maíz	Oliva	Palma	Ricino	Soya
Mirístico	14:0	0	0	0.1	0	1	0	0.1
Miristoleico	14:1	0	0	0	0	0	0	0
Palmítico	16:0	6.1	5.5	10.9	13.7	44.4	1.5	11
Palmitoleico	16:1	0	0	0.2	1.2	0.2	0	0.1
Estearico	18:0	3.9	3.5	2	2.5	4.1	0.5	4
Oleico	18:1	42.6	19.1	25.4	71.1	39.3	5	23.4
Linoleico	18:2	46.4	15.3	59.6	10	10	4	53.2
Linolénico	18:3	1	56.6	1.2	0.6	0.4	0.5	7.8
Ricinoleico	18:1	0	0	0	0	0	87.5	0
Araquídico	20:0	0	0	0.4	0.9	0.3	0	0.3
Behénico	22:1	0	0	0.1	0	0.1	0	0.1

Fuente: Bueno, 2012.

Los triglicéridos son los componentes principales de los aceites vegetales, químicamente están formados por cadenas largas de ácidos grasos, en la tabla 2.4 se encuentra la composición con respecto a los ácidos grasos de aceites vegetales.

Durante la transesterificación, las tres cadenas de ácidos grasos son liberadas desde el esqueleto del glicerol y se combinan con el alcohol para ceder ésteres de ácidos grasos (FAME) produciendo glicerina como subproducto, la figura 2.3 ilustra la reacción. El alcohol más utilizado para este proceso es el metanol por ser de bajo costo (Ramírez, 2013).

La reacción de transesterificación puede llevarse a cabo mediante la presencia de catalizadores ácidos, alcalinos o enzimáticos. Se prefieren los dos primeros por consumir menor tiempo de reacción (Ramírez, 2013).

En la transesterificación con catalizador alcalino se recomienda que el proceso se lleve a cabo a una temperatura de 60 °C y una relación molar de 6:1, bajo estas condiciones se ha alcanzado una eficiencia del 90 al 98% de conversión en 90 minutos aproximadamente. Este sistema es muy sensible a la presencia de agua y ácidos grasos libres ya que la reacción puede convertirse en una saponificación bajo condiciones alcalinas (Reoil México, 2009).

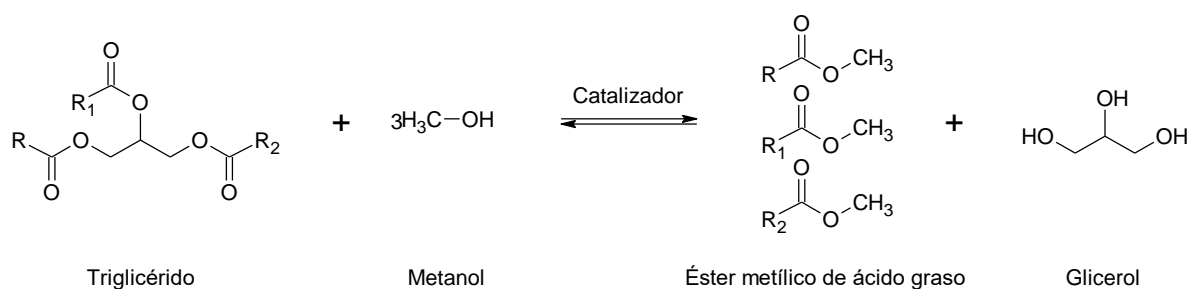


Figura 2.3. Reacción para la producción de biodiesel (transesterificación).

Fuente: Zhang, 2003.

### 2.3.2. Biodiesel epoxidado

Los epóxidos de cadena larga que se obtienen de los aceites vegetales figura 2.4 pueden usarse directamente en policloruro de vinilo (PVC) para modificar su flexibilidad, elasticidad y dureza, impartiendo al polímero estabilidad frente al calor y a la radiación UV. Además se utilizan como lubricantes y detergentes en el mejoramiento de propiedades, en la producción de recubrimientos cerámicos, pinturas, y en formulaciones cosméticas y farmacéuticas. Por otra parte, debido a la alta reactividad del grupo oxirano, los epóxidos también son materias primas para gran variedad de sustancias como glicoles, alcanolaminas, amino-ácidos, compuestos carbonílicos, olefínicos y poliméricos como poliéteres y resinas epóxicas (Buffon & Schuchardt, 2003).

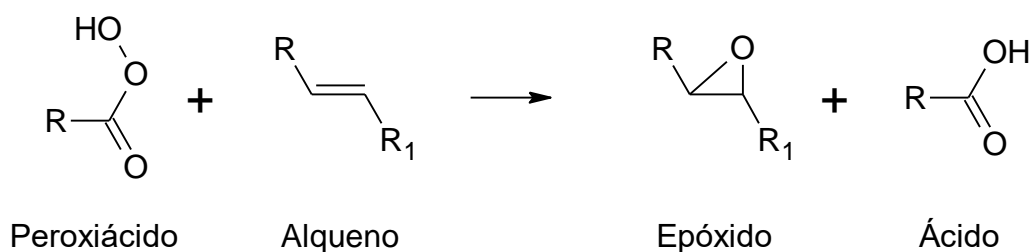


Figura 2.4. Reacción para producir epóxidos.

Fuente: Angeloni, 2011.

Los reactivos epoxidantes son las sustancias responsables de la inserción del oxígeno en el doble enlace carbono-carbono formando el anillo epoxi (Boyacá, 2010).

Muchos métodos para la obtención de epóxidos se han descrito en la literatura, tales como: uso de catalíticos heterogéneos de estructuras de titaniosilicatos (Kuo, 1990); epoxidación de compuestos provenientes de grasa insaturada utilizando dioxiranos (Foglia, 1998); generación de perácidos de aldehídos (Kuo, 1990); auto-epoxidación química-enzimática catalizada por Novozym (Warwel, 1995); uso de catalíticos a

base de Titanio (Notari, 1996), Tungsteno (Sato, 1997), Manganeso (de Vos, 1998), entre otros.

El peróxido de Hidrógeno es el reactivo epoxidante más utilizado, pero debido a su baja electrofilicidad, necesita ser activado para reaccionar con una olefina. Esta activación, generalmente, se realiza por la conjugación del grupo hidroperóxido con enlaces múltiples o por la unión de un catalizador metálico (Holleben, 1997).

### 2.3.3. Biodiesel epoxidado acrilado

Una vez completada la epoxidación del biodiesel, es necesario acrilar los grupos epóxido para formar los monómeros de interés. Este procedimiento se realiza utilizando ácido acrílico. El producto de esta etapa es el éster metílico de ácido graso como se puede ver en la figura 2.5, que se obtiene en una reacción de adición de un éster metílico de ácido graso epoxidado y el ácido acrílico.

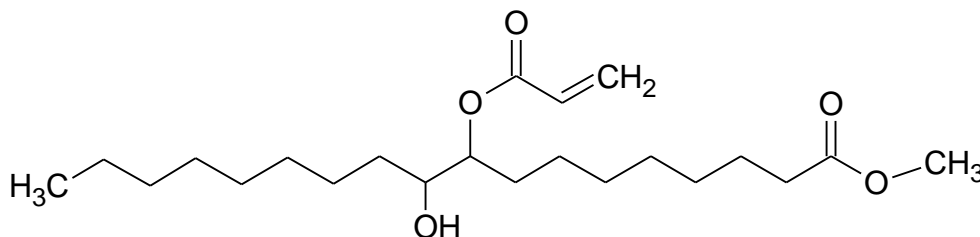


Figura 2.5. Ester metílico de ácido graso acrilado.

Fuente: Scot, 2009.

### Apertura de un anillo epóxido (Rius, 2007)

La hidrólisis de los epóxidos catalizada por ácidos daba lugar a glicoles con estereoquímica anti. La estereoquímica anti se debe al ataque del agua por el lado posterior del epóxido protonado, el ácido protona al oxígeno del epóxido y el agua ataca y abre el anillo en una reacción  $S_N2$  seguida de una desprotonación. La reacción produce una mezcla enantiomérica de trans-1,2-diol como se muestra en la figura 2.6.



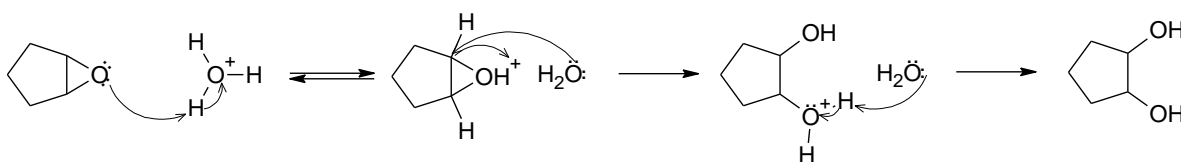


Figura 2.6. Mecanismo de apertura de un epóxido catalizada por un ácido.

Fuente: Rius, 2007.

Cuando la apertura catalizada por ácido de un epóxido se produce con alcohol como disolvente, la molécula de alcohol actúa como nucleófilo como se presenta en la figura 2.7. Esta reacción da lugar a un  $\beta$ -alcoxi-alcohol con estereoquímica anti. El ácido protona al epóxido, el alcohol presente ataca y abre el anillo. La desprotonación del producto permite una mezcla enantiomérica (isómeros ópticos) de  $\beta$ -alcoxi-alcohol.

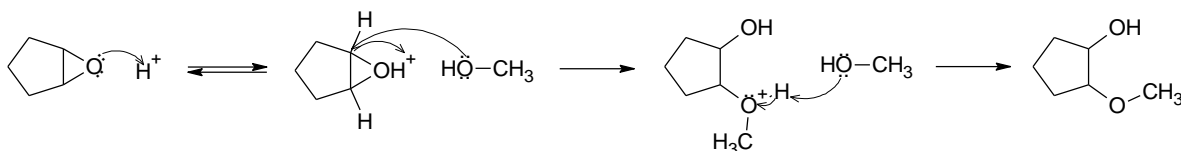


Figura 2.7. Apertura de un epóxido catalizada por un ácido en una solución alcohólica.

Fuente: Rius, 2007.

Cuando un epóxido reacciona con un halohidrógeno (HBr, HCl o HI), un ion haluro ataca al epóxido protonado. El ácido protona al epóxido, y el ion haluro desplazado actuarán como un nucleófilo atacando y abriendo el epóxido para formar una halohidrina, el mecanismo se ilustra en la figura 2.8.

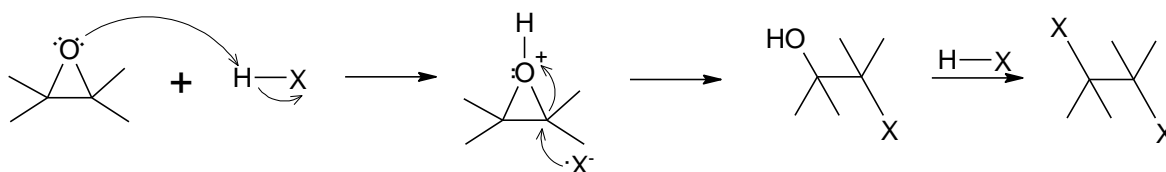


Figura 2.8. Apertura de los epóxidos con halohidrócidos.

Fuente: Rius, 2007.

La base ataca y abre el anillo, el ion hidróxido ( $\text{HO}^-$ ) ataca al epóxido abriendo el anillo. El agua protona al alcóxido. El producto final de la reacción es una mezcla enantiomérica de trans-1,2-diol, como se observa en la figura 2.9.

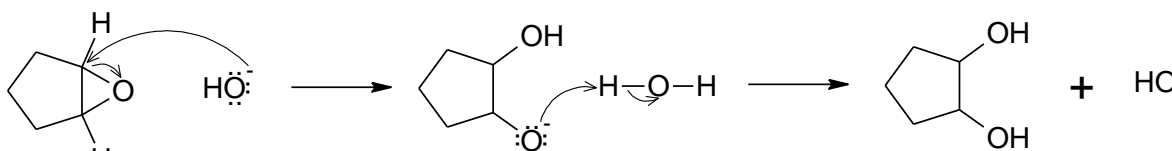


Figura 2.9. Mecanismo de apertura de un epóxido catalizada por una base.

Fuente: Rius, 2007.

### Reacción de oxirano y ácidos carboxílicos

Debido a la alta reactividad del anillo de oxirano, la epoxidación de los enlaces dobles abre una amplia gama de reacciones que pueden llevarse a cabo en condiciones de reacción moderadas. Una variedad de modificaciones químicas de aceites vegetales y ácidos grasos epoxidados son posibles a través del grupo epoxi, y uno de los más comúnmente utilizados es la reacción de apertura del anillo (Lozada et al., 2009).

### Mecanismo de reacción

La apertura del anillo de oxirano tiene lugar a través de la separación de uno de los enlaces carbono-oxígeno. Puede ser iniciado por electrófilos o nucleófilos, o catalizados por ácidos o bases, la catálisis ácida en presencia de un ácido carboxilo y un epóxido es un procedimiento útil para preparar compuestos de hidroxieéster (Von, 2002). Los nucleófilos de un grupo carboxilo al centro epóxido pueden promoverse fácilmente por protonación usando catalizadores ácidos sólidos, como se muestra en la figura 2.10. No obstante, la velocidad de apertura del anillo oxirano de los ácidos grasos epoxidados depende fuertemente de la naturaleza y estructura del ácido carboxílico (Schuster et al., 2008). Se sabe que muchos reactivos nucleófilos se añaden a un oxirano resultando en la apertura del anillo. Las reacciones de apertura del anillo podrían dar lugar a ramificaciones en el oxirano (Salimon, et al., 2011).

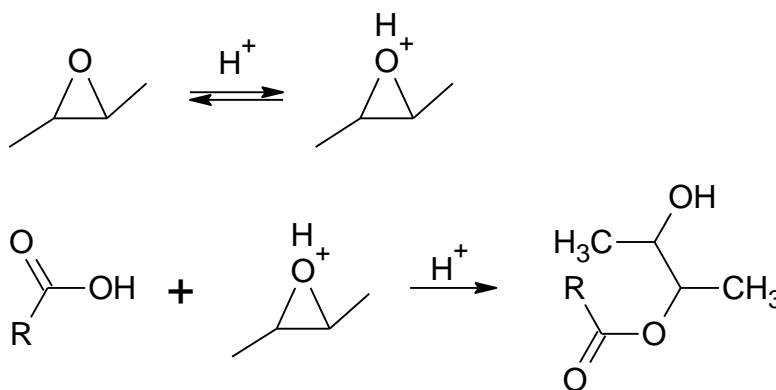


Figura 2.10. Adición nucleofílica de un grupo carboxilo al epóxido promovido por protonación usando catalizadores ácidos.

Fuente: Salimon, 2011.

Uno de los objetivos del presente trabajo es sintetizar un monómero acrilado, a partir de los ésteres de ácidos grasos provenientes del aceite de soya y un ácido carboxílico como lo es el ácido acrílico.

La figura 2.11 muestra los pasos para la obtención de ésteres metílicos de ácidos grasos acrilados, a partir de un triglicérido de origen vegetal, los cuales son:

- La producción de ésteres metílicos de ácidos grasos (biodiesel) a partir de un triglicérido, este proceso genera glicerina la cual podría ser ocupada para la producción de TAGOL (más adelante se describe).
- Epoxidación del biodiesel.
- Acrilación del biodiesel utilizando ácido acrílico.

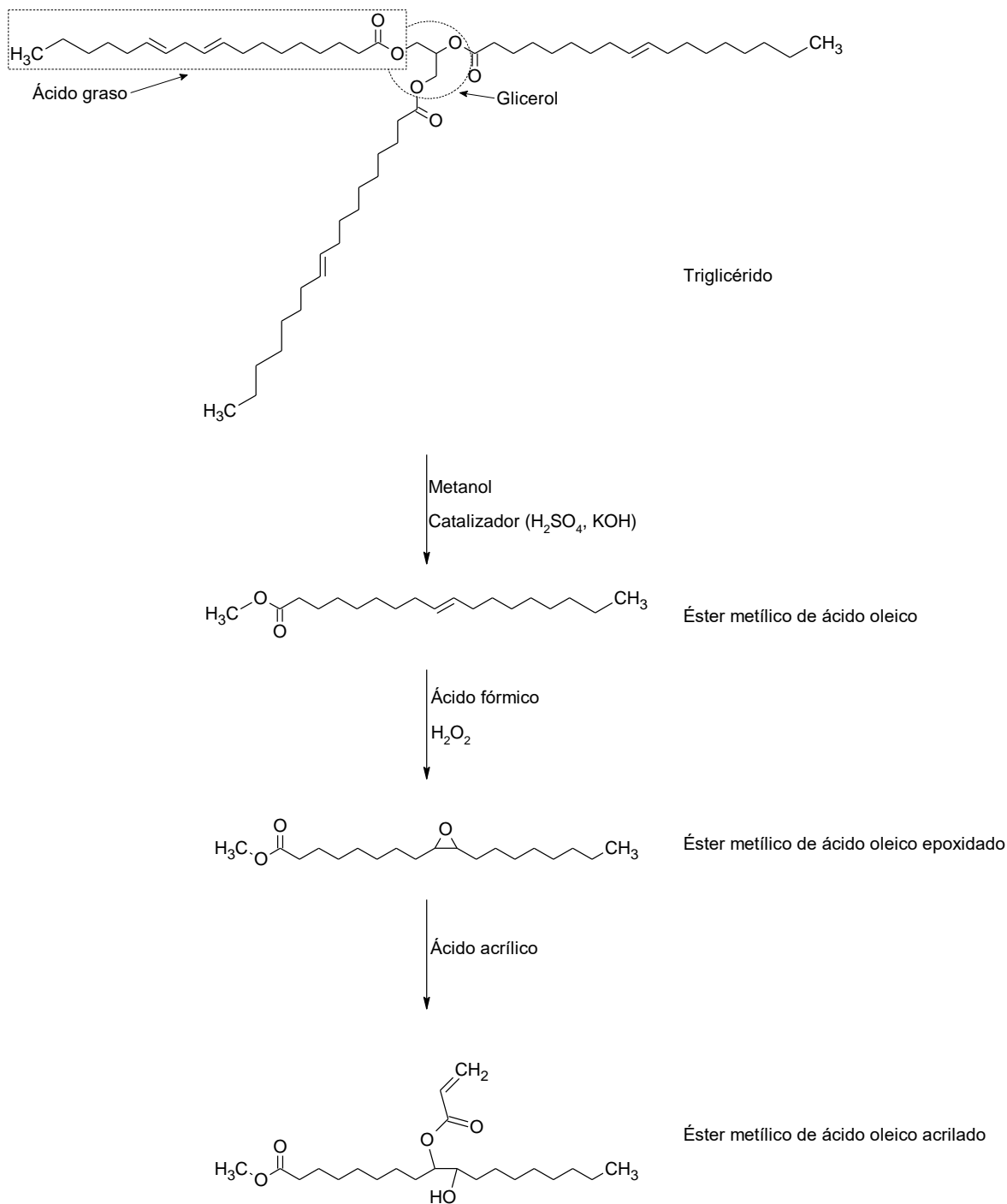


Figura 2.11. Etapas para la síntesis de BES acrilado.

Fuente: Wool & Sun, 2005.



### 2.4. Reacción de esterificación

Los ésteres son empleados en muchos sectores del comercio y la industria (Breña, 2012):

- **Disolventes:** Los ésteres de bajo peso molecular son líquidos. Generalmente se utilizan como disolventes, especialmente el acetato de metilo, acetato de etilo y el acetato de n-butilo compuestos indispensables en la industria de pinturas, barnices, tintas de imprenta, adhesivos, formulación de plaguicidas, como medio de diversas reacciones, fabricación de películas fotográficas, hilado de fibras sintéticas, entre otras.
- **Plastificantes:** Los ésteres de ácido ftálico que tienen amplio uso como plastificante de PVC, cauchos y barnices son: ftalato de dietilo, ftalato de di-n-butilo, ftalato de di-2-etilhexilo y el ftalato de diisodecilo.
- **Derivados de la celulosa:** El acetatopropionato de celulosa y el acetatobutirato de celulosa han conseguido gran importancia como materiales termoplásticos.
- **Aromas artificiales:** Muchos de los ésteres de bajo peso molecular tienen olores característicos a frutas, flores y bebidas alcohólicas: manzanas (valerianato de isoamilo), plátano (acetato de isoamilo), ron (propionato de isobutilo) y geranios (acetato de n-butilo), entre otros. Estos ésteres se utilizan en la fabricación de aromas y perfumes sintéticos y como aditivos alimentarios, por ejemplo, en caramelos y otros alimentos que han de tener un sabor a frutas.
- **Polímeros diversos:** Los ésteres de los ácidos insaturados, por ejemplo, del ácido acrílico o metacrílico, no son estables y polimerizan fácilmente, produciendo resinas poliméricas. El metacrilato de metilo, por ejemplo, polimeriza por reacciones de adición para producir lucita o plexiglás (es un plástico transparente e incoloro como el vidrio, de gran dureza, resistente a la rotura y a los productos químicos). De manera análoga, los ésteres formados a partir de alcoholes insaturados como el alcohol vinílico, no son estables y reaccionan espontáneamente con ellos mismos; así, el acetato de



vinilo se polimeriza dando acetato de polivinilo (PVA) denominado también cola o adhesivo vinílico para madera o materiales porosos. Las resinas de poliéster, conocidas como gliptales, resultan de la polimerización por condensación de la glicerina con anhídrido ftálico, formando un poliéster fusible o infusible, de acuerdo a las condiciones de la reacción. La poliesterificación del etilenglicol con el ácido tereftálico produce fibra de poliéster polietilenterftalato (PET), ampliamente usada como materia prima en fibras para la industria textil, botellas plásticas no retornables y para películas fotográficas.

### 2.4.1. Síntesis de ésteres

Se denomina esterificación al proceso por el cual se sintetiza un éster. Un éster es un compuesto derivado formalmente de la reacción química entre un ácido carboxílico y un alcohol (GSO, 2011).

Los ésteres son derivados de ácidos carboxílicos en los cuales el grupo hidroxilo (-OH) se sustituye por un grupo alcoxilo (RO-). Un éster es la combinación de un ácido carboxilo y un alcohol, con una pérdida de una molécula de agua. Se ha observado que los ésteres se forman por la esterificación de Fischer de un ácido con un alcohol (Wade, 2010).

En la figura 2.12 se muestra la reacción de esterificación de Fischer, en la cual los ácidos carboxílicos reaccionan con alcoholes, en presencia de un catalizador ácido, formando ésteres y agua.

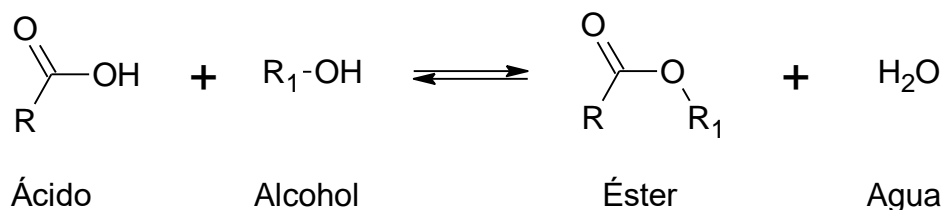


Figura 2.12. Reacción de esterificación de Fischer.

Fuente: GSO, 2001.

La reacción de esterificación se trata de un proceso de equilibrio químico. La concentración del éster en equilibrio puede aumentarse si se emplea exceso de alcohol. Sin embargo, se alcanza una mayor conversión si existe remoción continua de éster o agua. Usualmente, el agua se retira por destilación como un azeótropo con el alcohol (Duran, 2013).

Los grupos ácidos pueden enlazarse químicamente a un material polimérico. Las resinas de intercambio catiónico como el poliestireno sulfonado permiten llevar esterificaciones en condiciones suaves como es el caso de las resinas Amberlyst - 15 (Dow Chemical Co.), Lewatit (Bayer AG), entre otras. Otras resinas modificadas, como las de estireno-divinil benceno o etil vinil benceno son empleadas debido a su alta porosidad y área superficial (Seider, 1996).

#### 2.4.2. Mecanismo de esterificación de Fisher

El mecanismo de esta reacción se muestra en la figura 2.13. Se inicia con la protonación del grupo carbonilo del ácido carboxílico, lo que provoca un aumento de la electrofilia de este grupo. A continuación, el metanol ataca al grupo carbonilo protonado para formar un intermediario tetraédrico, que rápidamente, mediante un proceso de intercambio protónico forma un nuevo intermediario tetraédrico que contiene un excelente grupo saliente: el agua. La regeneración del grupo carbonilo provoca la expulsión de agua y la formación del éster protonado. Finalmente, el

intercambio protónico con una molécula de agua regenera el catalizador ácido (GSO, 2011).

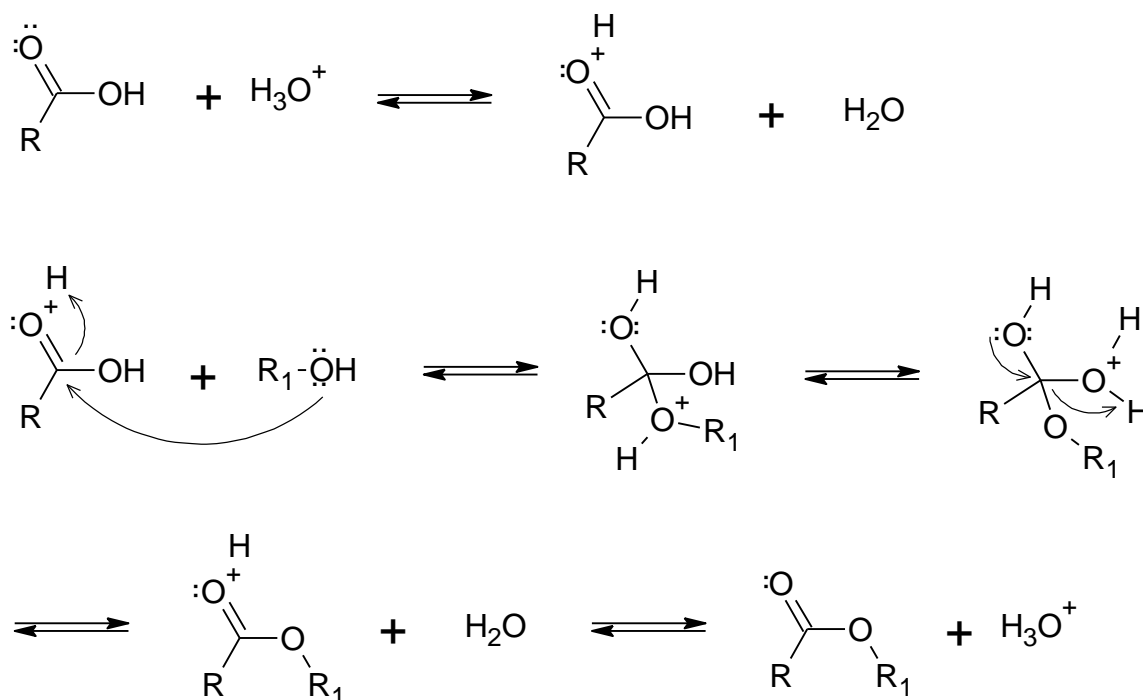


Figura 2.13. Mecanismo de reacción de Fischer utilizando catalizadores ácidos.

Fuente: GSO, 2011.

El mecanismo de la reacción de esterificación transcurre a través de un ataque nucleófilo del oxígeno de la molécula de alcohol al carbono del grupo carboxílico, deficiente en electrones. El catalizador aumenta la actividad carboxílica (carga parcial positiva sobre el átomo de carbono) por protonación de uno de los oxígenos del ácido.

#### 2.4.3. Síntesis del triacrilato de glicerol

En este trabajo de investigación se realiza el estudio de la esterificación de la glicerina con ácido acrílico para obtener un monómero multifuncional. La obtención del triacrilato de glicerol se lleva a cabo por una reacción de esterificación, en la



figura 2.14 se muestra la reacción utilizada para este sistema el cual requiere de tres moles de ácido acrílico por un mol de glicerina y como producto de esta reacción se obtiene tres moles de agua y una de TAGOL.

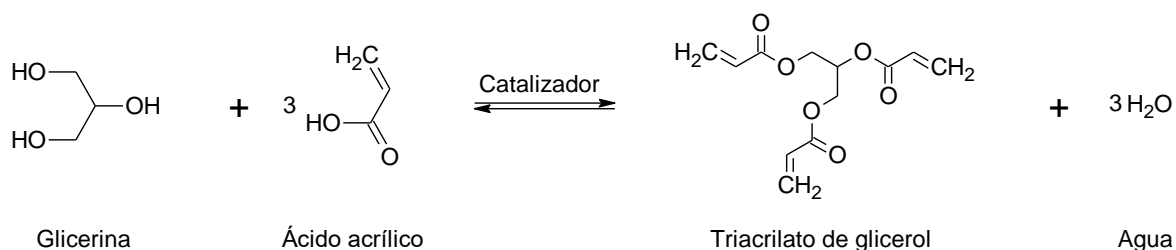
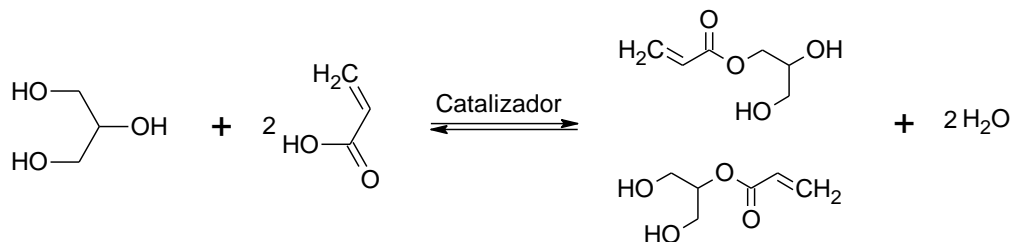


Figura 2.14. Reacción de obtención del triacrilato de glicerol.

Fuente: Corral, 2016.

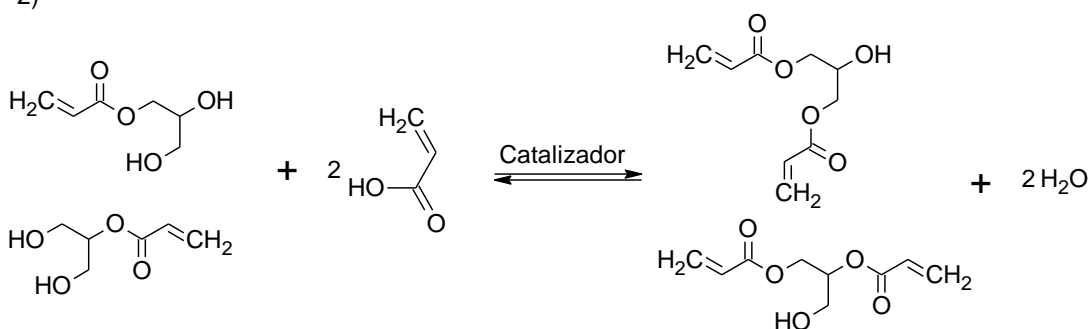
En general, la reacción de esterificación de la glicerina se realiza por la formación de un monoacrilato de glicerol (dos isómeros) a través de la reacción de esterificación entre la glicerina y el ácido acrílico, para luego formar un diacrilato de glicerol (dos isómeros) y por último un triacrilato de glicerol. La representación de este tipo se muestra en la Figura 2.15, de forma genérica. Es importante recordar que la esterificación total no es fácil de conseguir. En el transcurso del procedimiento se obtiene una mezcla de los cinco productos posibles (Yoshio, 2011).

1)



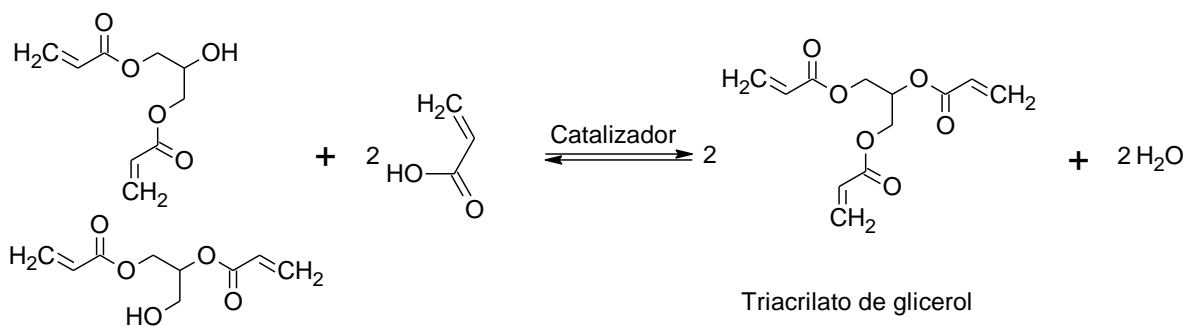
Monoacrilato de glicerol

2)



Diacrilato de glicerol

3)



Triacrilato de glicerol

Figura 2.15. Mecanismo de reacción para la producción de TAGOL.

Fuente: Yoshio, 2011.

## 2.5. Polímeros provenientes de Monómeros acrilados

Los primeros informes de un polímero acrílico se hicieron en 1877 y 1880, cuando los investigadores observaron la reacción de polimerización de acrilato y metacrilato



de metilo. Sin embargo, sólo después de 1900 estos polímeros acrílicos obtienen un mayor reconocimiento técnico, y en 1927 se inició la producción a nivel industrial (Yoshio, 2011).

En el proceso de polimerización de acrilatos hay tres características fundamentales:

- Contracción de volumen, este fenómeno es relativamente más pronunciado en comparación con otros monómeros.
- La reacción de polimerización se produce con liberación de calor (reacción exotérmica), este fenómeno es mayor para los acrilatos en comparación con los metacrilatos.
- Alta conversión, este fenómeno puede estar influenciado por el proceso de ramificación que forman el compuesto acrílico en la polimerización.

Los monómeros acrilados tienen una solubilidad intermedia en agua, lo que hace que en agua sean susceptibles de polimerización a través de radicales libres. El comportamiento de copolimerización es independiente de la naturaleza del grupo éster (Yoshio, 2011).

Muchos de los monómeros acrilados bifuncionales o polifuncionales se derivan de alcoholes y se usan a menudo como agentes de reticulación en copolimerización (Yoshio, 2011).

Derivados acrílicos se polimerizan alrededor de tres veces más rápido que el correspondiente metacrílico. Los polímeros tienen generalmente apariencia suave y un gran adhesivo, a diferencia de los derivados metacrílicos, que tiende a ser dura y quebradiza (Gutiérrez, 2011).

Los polímeros acrílicos son polímeros sintéticos derivados de monómeros acrílicos que son sintetizados utilizando ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilato de metilo, metacrilato de metilo (Yoshio, 2011) y se aplican comúnmente como recubrimientos teniendo en cuenta la alta resistencia química y física, además de unas excelentes propiedades ópticas (Gutiérrez, 2011).



La polimerización de los monómeros acrilados es del tipo de formación de una cadena de polímero a través de la reactividad del doble enlace de un monómero (comúnmente efectuada por radicales libres) y la reacción subsiguiente con otro doble enlace de otras moléculas de monómero (Gutiérrez, 2011).

La reacción en cadena de la polimerización se produce por la generación inicial de un centro activo para más tarde producirse por la propagación de la cadena. Por lo tanto, la cadena crece con la transferencia del centro activo del monómero hasta que se da la desaparición de este centro (Yoshio, 2011).

El primer paso para que inicie la polimerización puede ser llevado a cabo por agentes físicos o químicos. Entre los agentes físicos se encuentran la radiación electromagnética de baja energía (por ejemplo, radiación UV), la radiación electromagnética de alta energía (por ejemplo, rayos gamma y rayos X) y electrones. Entre los agentes químicos están los peróxidos de acilo, peróxidos de alquilo, peróxidos de carbonatos de alquilo, hidroperóxidos, ácidos y bases de Lewis y sistemas catalizadores de Ziegler-Natta (Yoshio, 2011).



# CAPÍTULO

## 3

### 3. Desarrollo experimental

En el presente capítulo se describen las técnicas y metodologías a seguir y los criterios que se consideraron durante el desarrollo experimental.

En la primera parte se abordará el proceso que se llevó a cabo para la obtención del TAGOL y BES acrilado, se describirán las metodologías y criterios usados para síntesis de los monómeros y purificación de los productos.

En la segunda parte se explican las técnicas utilizadas para la caracterización de los productos, que incluye la determinación de la viscosidad y densidad, la identificación de materiales por espectroscopia infrarroja y cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas.

En la tercera parte se presentan las metodologías que se emplearon para la evaluación del barniz (viscosidad, brillo en área blanca, brillo en área negra y pruebas visuales y de scratch) y de la tinta (viscosidad, densidad visual, brillo, flow).

#### 3.1. Proceso de obtención de los monómeros TAGOL y BES acrilado.

En la figura 3.1 se muestra (área punteada en rojo) el proceso de obtención de los monómeros TAGOL y BES acrilado a partir de las materias primas glicerina y biodiesel epoxidado de soya, respectivamente, hasta su purificación mediante destilación a presión reducida y carbón activado; el proceso continua con la caracterización de los monómeros para posteriormente ser almacenados (área punteada en verde); y finaliza con la elaboración de una formulación ultravioleta (UV) y su evaluación comparativa con respecto a una formulación comercial (área punteada en azul) que serán tratados en el punto 3.3.

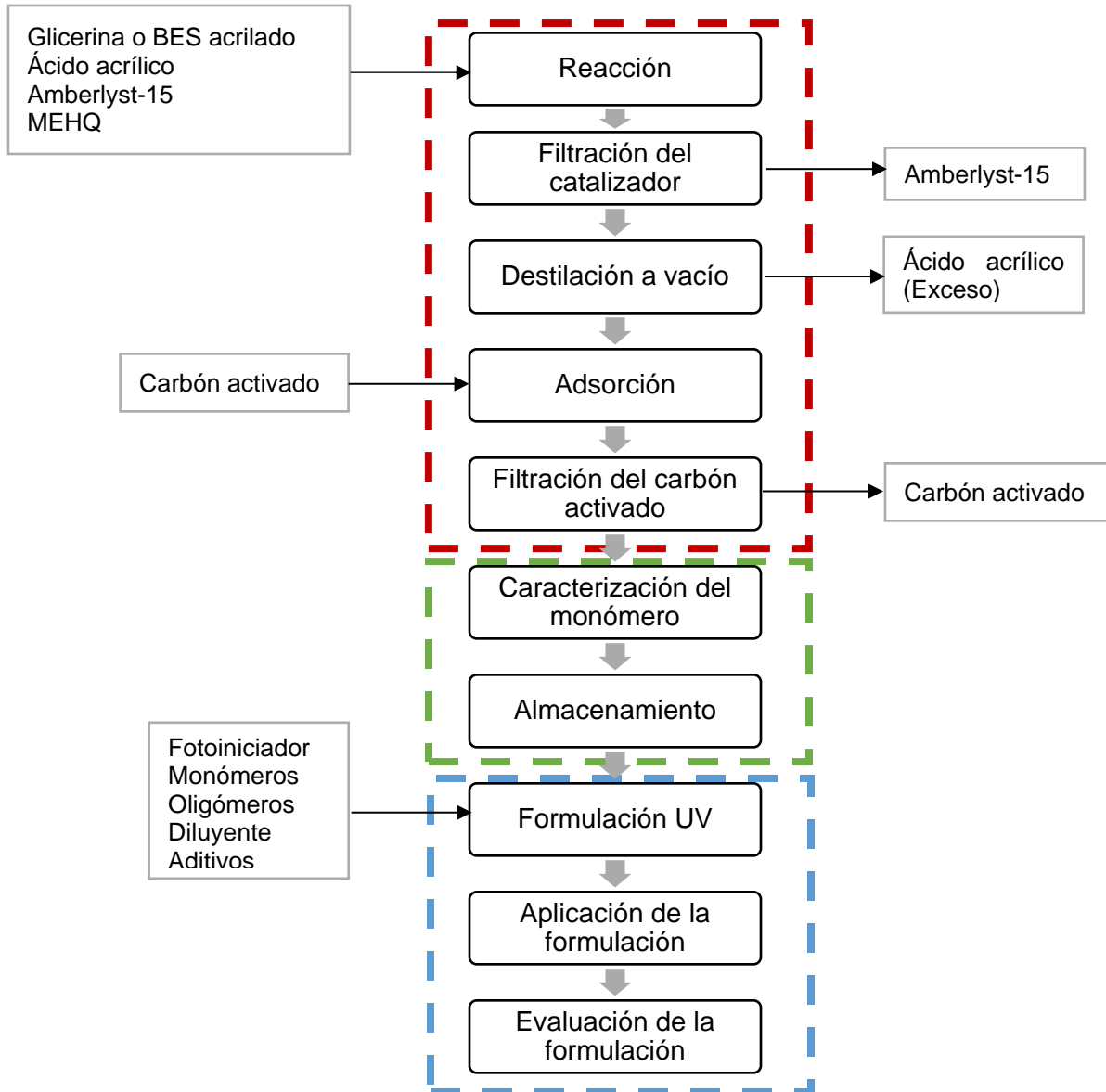


Figura 3.1. Metodología a seguir durante la investigación

Fuente: Elaboración propia.



### 3.1.1. Reacción para síntesis de TAGOL y BES acrilado

En esta etapa del proceso el sistema de reacción es el mismo para ambas reacciones, las condiciones de reacción se replicaron en la obtención del TAGOL en todas las reacciones (para las cargas de 200 mL y 2000 mL) y para la obtención de BES acrilado se varió la cantidad de exceso de ácido acrílico y cantidad de inhibidor, la metodología para realizar la reacción fue la misma para la obtención de ambos productos, midiendo el índice de oxirano para obtener el avance de reacción del BES acrilado y comparando el área de la glicerina obtenida en el cromatógrafo para obtener el avance de reacción del TAGOL.

Se utilizó como inhibidor mono metil éter de hidroquinona ya que esta sustancia es capaz de reaccionar con los radicales libres que inician y/o propagan la polimerización, convirtiendo en una especie no radicalaria, se relaciona el mecanismo responsable de la inhibición con la desactivación de los centros de iniciación o con la reducción de la velocidad de generación de éstos, mientras que el retardo lo relacionan con la interrupción de la propagación de las cadenas (Bamford, 1988).

El catalizador seleccionado fue el amberlyst-15 el cual es un poliestireno macro reticular basado en resina de intercambio iónico, con un grupo sulfónico fuertemente ácido, funciona como un catalizador de ácido fuerte. Se ha utilizado en diversas reacciones catalizadas con ácido. Es fácil de manejar, seguro de usar, y fácilmente filtrado al finalizar la reacción, una ventaja importante es que el catalizador puede ser regenerado y puede ser usado varias veces.

#### 3.1.1.1. Sistema de reacción

Criterios para la selección del sistema de reacción:

- El reactor debe aproximarse lo mayor posible al ideal.
- Se debe poder extraer muestras de la mezcla con facilidad.



- La presión del reactor debe ser constante incluso con la entrada de aire al mismo.
- Los vapores que se puedan generar durante el tiempo de reacción deben ser condensados.
- El control de la entrada de aire, así como el de la temperatura debe poderse efectuar lo mejor posible.
- Las dificultades mecánicas y de operación del sistema deben ser las mínimas.

Tomando en cuenta los criterios anteriores, se establece el sistema que servirá para las reacciones correspondientes de los monómeros acrilados, así como su escalamiento. El sistema se muestra en la figura 3.2, el cual consta de:

- Un matraz de fondo redondo de 250 mL con cuatro conexiones (reactor), el cual será calentado mediante una mantilla controlada por un reóstato.
- Una propela que se encuentra en la conexión central y es impulsada por un motor con variador de revoluciones por minuto.
- Un termómetro y un tubo de vidrio (entrada de aire) que están en la conexión frontal.
- Una cabeza de destilación con termómetro que está unida a la conexión lateral.
- Un matraz receptor, una cola de destilación y un condensador.

La conexión que se ilustra tapada está destinada a ser la vía para la extracción de muestras. Los servicios requeridos por el sistema son: energía eléctrica para el reóstato y el recirculador, agua de enfriamiento para el condensador recto, aire que se transporta a la mezcla por el tubo de vidrio. El sistema se instaló en una campana de extracción.



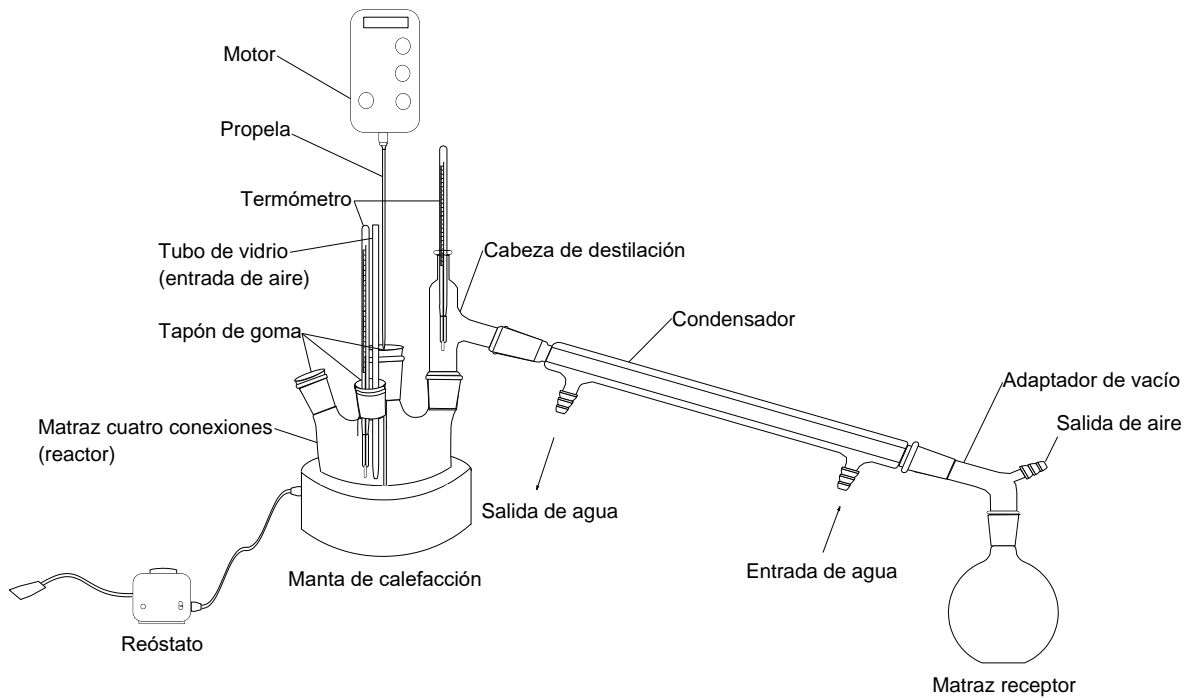


Figura 3.2. Sistema de reacción.

Fuente: Elaboración propia.

Consideraciones para el manejo del equipo:

- El sistema no debe moverse debido al movimiento de la propela.
- Sellar todas las conexiones del sistema para evitar fugas.
- Verificar que el termómetro y tubo de vidrio no se tocan.
- Verificar que la propela al ser accionada no toque el termómetro, el tubo de vidrio o el matraz.
- Usar el equipo de protección personal necesaria, guates, bata, lentes de protección, zapato cerrado.



3.1.1.2. Metodología para la síntesis de monómeros

- 1) Instalar el sistema de reacción adecuadamente.
- 2) Verificar que todos los reactivos a utilizar no contengan contaminantes que puedan intervenir en la reacción.
- 3) Verificar que todos los equipos funcionen adecuadamente.
- 4) Verificar que todos los servicios sean suministrados correctamente.
- 5) Agregar los reactivos en el matraz de cuatro conexiones (reactor).
  - a. Acido acrílico y glicerina para obtener TAGOL.
  - b. Acido acrílico y BES para obtener BES acrilado.
- 6) Suministrar aire al sistema mediante un tubo de vidrio de forma constante.
- 7) Encender el equipo de agitación y fijar las revoluciones por minuto (RPM) adecuadas (las RPM pueden variar para adaptarse al cambio de viscosidad de la mezcla reaccionante).
- 8) Agitar por 10 minutos.
- 9) Agregar el inhibidor (MEHQ) al matraz que contiene los reactivos y comenzar el calentamiento.
- 10) Una vez que el sistema se encuentre a 40 °C mantener la temperatura y la agitación.
  - a. Para el BES acrilado durante treinta minutos.
  - b. Para el TAGOL durante diez minutos.
- 11) Encender el equipo de enfriamiento.
- 12) Agregar el catalizador y continuar con agitación, verificar que en ninguna parte del sistema de reacción se encuentre catalizador estático.



- 13) Continuar con el calentamiento y controlar la temperatura mediante el reóstato.
- 14) Una vez alcanzada la temperatura de 100 °C estabilizar el sistema de reacción (fijar la posición del reóstato para que la temperatura no continúe elevándose).
- 15) Estabilizado el sistema de reacción, mantener la reacción hasta que:
  - a. En el caso del BES el índice de oxirano sea igual o menor a 0.1.
  - b. En el caso del TAGOL la concentración de glicerina no tenga variación.
- 16) Para detener la reacción se retira la canastilla de calentamiento y todos los demás servicios deben estar en funcionamiento.
- 17) Una vez alcanzada la temperatura ambiente se procede a:
  - a. Suspender el flujo de aire.
  - b. Detener la agitación.
  - c. Suspender el servicio de enfriamiento.
- 18) Retirar el matraz de cuatro conexiones.
- 19) Filtrar al vacío la mezcla producto de la reacción (para retirar el catalizador).

La tabla 3.1 muestra los datos de las condiciones de reacción donde se pueden observar las cantidades agregadas, las condiciones que se fijaron y las que se variaron, así como el tamaño de las cargas, todas las reacciones se llevaron a cabo a una temperatura de 100 °C, la letra inicial B y T corresponden a las reacciones para obtener BES acrilado y TAGOL respectivamente.



Tabla 3.1. Condiciones de reacción.

Clave	BES <sup>1</sup> ,GLI <sup>2</sup> (gr)	AA (gr)	RM (BES <sup>1</sup> ,GLI <sup>2</sup> /AA)	Catalizador AMB <sup>1</sup> ,TEA <sup>2</sup> (gr)	MEHQN (gr)	Carga total (gr)	T (°C)
B-R1	132 <sup>1</sup>	93	1/2,8 <sup>1</sup>	0,79 <sup>2</sup>	0,28	225	100
B-R1-2	132 <sup>1</sup>	93	1/2,8 <sup>1</sup>	0,79 <sup>2</sup>	0,28	225	100
B-R2	132 <sup>1</sup>	93	1/2,8 <sup>1</sup>	0,79 <sup>1</sup>	0,28	225	100
B-R2-2	113 <sup>1</sup>	80	1/2,8 <sup>1</sup>	0,85 <sup>1</sup>	0,28	193	100
B-R2-3	92 <sup>1</sup>	66	1/2,8 <sup>1</sup>	0,7 <sup>1</sup>	0,2	158	100
B-R3	70 <sup>1</sup>	88	1/5,0 <sup>1</sup>	0,7 <sup>1</sup>	0,21	158	100
B-R4	128 <sup>1</sup>	50	1/2,6 <sup>1</sup>	0,24 <sup>1</sup>	0,24	178	100
B-R5	101 <sup>1</sup>	73	1/2,8 <sup>1</sup>	0,8 <sup>1</sup>	0,24	174	100
B-ER1-1	1060 <sup>1</sup>	750	1/2,8 <sup>1</sup>	8 <sup>1</sup>	2,5	1810	100
B-ER1-2	848 <sup>1</sup>	600	1/2,8 <sup>1</sup>	6,4 <sup>1</sup>	2,8	1448	90
B-ER1-3	530 <sup>1</sup>	375	1/2,8 <sup>1</sup>	4 <sup>1</sup>	1,4	905	90
T-R1	60 <sup>2</sup>	165	1/3,5 <sup>2</sup>	2,55 <sup>1</sup>	0,65	225	100
T-R2	60 <sup>2</sup>	165	1/3,5 <sup>2</sup>	2,55 <sup>1</sup>	0,65	225	100
T-R2-2	60 <sup>2</sup>	165	1/3,5 <sup>2</sup>	2,55 <sup>1</sup>	0,65	225	100
T-R3	52 <sup>2</sup>	139	1/3,5 <sup>2</sup>	2,1 <sup>1</sup>	0,55	191	100
T-R4	52 <sup>2</sup>	139	1/3,5 <sup>2</sup>	2,1 <sup>1</sup>	0,2	191	100
T-ER1	550 <sup>2</sup>	1510	1/3,5 <sup>2</sup>	24 <sup>1</sup>	6	2060	100
T-ER1	550 <sup>2</sup>	1510	1/3,5 <sup>2</sup>	24 <sup>1</sup>	6	2060	100

Fuente: Datos experimentales.

### 3.1.2. Purificación de los monómeros

La mezcla resultante de la reacción para la síntesis de TAGOL y BES acrilado contiene, como principal impureza, el ácido acrílico que se añadió en exceso. En la reacción para producir TAGOL un subproducto es el agua y debido a esto el ácido acrílico tiene una humedad mayor comparado con la reacción para producir BES acrilado. Un factor importante y el cual puede influir en la formulación UV es el color por ello se utiliza carbón activado después de que sea destilado el producto con el fin de que las partículas de gran tamaño queden atrapadas en el carbón activado.

### 3.1.2.1. Destilación del ácido acrílico

La figura 3.3 ilustra el sistema de destilación y es similar al sistema de reacción del diagrama 3.2, pero sin la necesidad de extraer muestras y al ser una destilación a presión reducida un vacuómetro es colocado en lugar de un tapón y el tubo de vidrio se utiliza para introducir un gas inerte, el cual servirá para arrastrar el vapor de ácido acrílico, el sistema se encuentra conectado a una serie de trampas con hielo con el propósito de que ningún vapor llegue a la bomba de vacío.

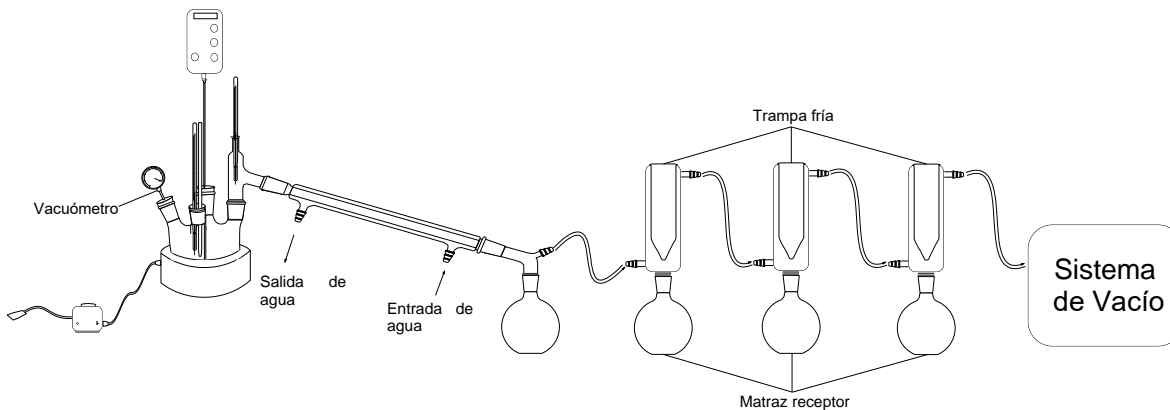


Figura 3.3. Sistema de destilación.

Fuente: Elaboración propia.

Metodología para la destilación del ácido acrílico (Lamarque et al, 2008).

- 1) Instalar el sistema de destilación adecuadamente.
- 2) Verificar que todos los equipos funcionen adecuadamente.
- 3) Verificar que todos los servicios son suministrados correctamente.
- 4) Agregar la mezcla a destilar en el matraz de cuatro bocas.
- 5) Encender el equipo de agitación y fijar las revoluciones por minuto adecuadas, encender el equipo de enfriamiento (la temperatura del agua de enfriamiento no debe ser menor a 13 °C) y comenzar el calentamiento.



- 6) Una vez que el sistema se encuentre a 100 °C mantener la temperatura y encender el sistema de vacío (40-50 cmHg es el intervalo en el que experimentalmente se ha podido purificar los productos).
- 7) Controlar la temperatura (anotar la medición de la temperatura cada 10 minutos).
- 8) Al observar que ya no hay destilado, introducir nitrógeno a la mezcla esto durante treinta minutos.
- 9) Para comenzar a enfriar el sistema se procede a:
  - a. Detener la entrada de nitrógeno.
  - b. Apagar el sistema de vacío.
  - c. Retirar la canastilla de calentamiento.
- 10) Una vez alcanzada la temperatura ambiente se procede a:
  - a. Detener la agitación.
  - b. Suspender el servicio de enfriamiento.

### 3.1.2.2 Adsorción y almacenamiento

#### Adsorción

Durante el proceso de destilación se agrega la cantidad de 0.5% p/p de la mezcla al monómero de carbón activado, para retirar componentes que pudieran afectar el color y olor del producto final. Para retirarle el carbón activado se debe considerar que es del tipo pulverizado y por la viscosidad de los monómeros sintetizados, la filtración debe realizarse a presión reducida a una temperatura de 80 °C.

#### Almacenamiento

Los monómeros acrilados polimerizan muy lentamente a temperatura ambiente, es por ello que un buen almacenamiento en combinación con la cantidad de inhibidor



adecuada genera que las trazas de polímero sean muy bajas, debido a que el TAGOL y BES acrilado pueden polimerizar, por radicales libres, el recipiente donde se almacene debe ser capaz de proteger de la luz su interior, la temperatura no debe superar a la del ambiente, se debe tener en cuenta, que el oxígeno se consume debido a la acción del inhibidor y en ausencia de éste no será eficaz.

### 3.2. Técnicas para la determinación de propiedades físicas y de identificación de materiales

La caracterización de los monómeros se efectúa a través de técnicas de identificación de materiales como lo son la espectroscopia infrarroja y la cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas y la determinación de sus propiedades físicas como densidad, viscosidad, color y olor (Vargas, 2013).

Densidad (Bettendorf, 2010)

El densímetro permite conocer la densidad relativa de líquidos sin necesidad de medir su masa ni su volumen. El densímetro está formado por un bulbo que contiene el peso en su extremo y un vástago con la escala graduada, flota libremente en posición vertical cuando se introduce en un líquido (como el que se puede ver en la figura 3.4) cuya densidad esté en su rango de medida. La metodología a seguir fue la siguiente:

- 1) Introducir la muestra a una probeta.
- 2) Agitar con una varilla para homogeneizar densidad y temperatura.
- 3) Introducir el densímetro en el líquido con suavidad, si se hiciera muy rápido puede hundirse y romper en el fondo.
- 4) Dejar que el densímetro se equilibre sin tocar las paredes de la probeta.
- 5) Hacer la lectura en la escala del densímetro (en la base del menisco).
- 6) Medir la temperatura.



Figura 3.4. Densímetro de bulbo (izquierda) y viscosímetro Brookfield (derecha)

Fuente: Martínez, 2017.

#### Viscosidad (Pedraza, 2014)

El viscosímetro que se utilizó para realizar las mediciones es de tipo rotacional que puede efectuar mediciones rápidas de viscosidad a diversas velocidades de rotación, permitiendo identificar con relativa facilidad el comportamiento de algunos fluidos no newtonianos. El viscosímetro emplea un sistema de agujas intercambiables, que se acoplan a un motor de velocidad controlada, este viscosímetro puede emplearse para fluidos en un rango de viscosidad desde 100 cP hasta  $8 \times 10^6$  cP. La metodología empleada se describe a continuación:

- 1) Encender el viscosímetro, asegurarse de que esté totalmente recto.
- 2) Colocar aproximadamente 500 mL de los monómeros sintetizados en un vaso de precipitado. Ubicar el vaso bajo el viscosímetro y bajarlo.
- 3) Seleccionar la aguja que se empleará para el fluido. Cuando no se sabe qué aguja es la adecuada, es necesario un procedimiento a prueba y error.
- 4) Introducir cuidadosamente la aguja en el monómero sintetizado que se encuentra en el vaso de precipitado, evitando atrapar burbujas de aire, y





enroscarla en la punta del motor. Una vez roscada la aguja, bajar cuidadosamente la punta del motor.

- 5) Utilizar los botones para seleccionar el número de aguja, velocidad de rotación y encender el motor.
- 6) Registrar la viscosidad reportada por el viscosímetro, a diferentes velocidades de rotación (siempre que el porcentaje de torque del motor esté entre 10% y 90%).

Color (Colorado, sin año)

El color es el resultado de un efecto fisiológico debido a la interacción de la luz con sus componentes. Resulta oportuno establecer la diferencia sustancial con el brillo: éste es una impresión sensorial causada por la reflexión de la luz sobre la superficie. El color es un atributo de la experiencia visual y su estudio involucra propiedades físicas (se evalúan con un sistema óptico adecuado y se interpretan en una curva espectral), psicológicas (dependen del observador y por lo tanto resultan subjetivas) y psicofísicas (ubicadas entre las dos anteriores). En el presente trabajo los atributos que se consideraron (pruebas subjetivas) son:

- 1) Luminosidad: permite clasificar un color como equivalente a un gris que evoluciona del blanco al negro o viceversa.
- 2) Saturación: interpreta el color de la misma luminosidad.
- 3) Matiz: identifica el rojo/verde y el azul/amarillo.

Olor (BASF Corporation, 2004)

El olor en los monómeros a sintetizar son causados por partículas aromáticas desprendidas de los cuerpos volátiles, el principal aroma es el acre provocado por el ácido acrílico cuyo umbral de detección es 0.092 ppm, aunque varios factores psicológicos pueden desempeñar cierto papel en la percepción de los mismos.

Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (Ayala, 2004)

Es una técnica analítica mediante la cual se separan e identifican los componentes de una mezcla de sustancias volátiles y semivolátiles. La separación de dichas sustancias depende de la diferente distribución de las sustancias estudiadas entre la fase móvil y estacionaria que conforman el sistema. Una vez separadas las sustancias son fragmentadas y analizadas en función de su patrón de fragmentación, el cual puede ser comparado con información contenida en una base de datos de espectros de masas para su identificación preliminar. La metodología a seguir fue:

- Preparar muestras con concentración de  $50 \text{ gr}_{\text{muestra}}/\text{L}_{\text{acetona}}$  y colocarlas en viales de 2 mL.
- Introducir la muestra en el cromatógrafo CG 6990N marca Agilent acoplado a un detector de masas 5973 marca Agilent, como el que se muestra en la figura 3.5.
- La muestra será inyectada de forma automática y será por medio de pulsaciones de un inyector Split-Splitless a  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ , se debe utilizar una columna capilar de silica fundida (VF-5MS 30 m x 0.25 mm i.d. x  $0.25 \text{ } \mu\text{m}$  film) la cual será calentada  $45 \text{ }^\circ\text{C}$  por 2 minutos, aumentará  $35 \text{ }^\circ\text{C}$  por minuto hasta llegar a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ , y por ultimo  $10 \text{ }^\circ\text{C}$  por minuto hasta llegar a  $295 \text{ }^\circ\text{C}$  una vez ahí se mantendrá por 10 minutos.
- La pantalla indicará con la palabra “ready” que ha terminado el proceso, retirar el vial del cromatógrafo.



Figura 3.5. Cromatógrafo de gases (izquierda) e IR (derecha).

Fuente: Martínez, 2017.



### Espectroscopia infrarroja (Gómez, 2013)

Los fotones de radiación infrarroja son absorbidos por los enlaces de una molécula pasando a niveles vibracionales superiores. La vibración – molécula de cada tipo de enlace absorbe radiación infrarroja a una frecuencia distinta, lo que permite determinar qué tipo de grupos funcionales posee la molécula en estudio. Los espectrofotómetros de infrarrojo trabajan en el infrarrojo medio y hacen un barrido desde los  $4000\text{ cm}^{-1}$  hasta los  $400\text{ cm}^{-1}$ . El equipo para realizar esta técnica fue el espectrómetro Nicolet IR200 FT-IR Thermo Scientific, como el que se ilustra en la figura 3.5. Las características más relevantes de esta espectroscopia son:

- 1) Si dos moléculas están constituidas por átomos distintos, o tienen distinta distribución isotópica, o configuración, o se encuentran en ambientes distintos, los espectros infrarrojos serán distintos.
- 2) Una sustancia definida puede identificarse por su espectro infrarrojo. Estos espectros pueden ser considerados como las huellas digitales de dicha sustancia.
- 3) Los espectros muestran bandas que son típicas de grupos funcionales particulares y que tienen localizaciones e intensidades específicas dentro de los espectros infrarrojos.
- 4) A partir de los espectros se pueden inferir las estructuras moleculares. Para ello se requiere un modelo en el cual basar los cálculos.
- 5) Las intensidades en las bandas del espectro de una mezcla, son generalmente proporcionales a las concentraciones de los componentes individuales. Por lo tanto, es posible determinar la concentración de una sustancia y realizar análisis de muestras con varios componentes.

### 3.3. Técnicas para la evaluación de la formulación final

Las técnicas para evaluar las formulaciones UV se aplican tanto a la película formada por la formulación comercial como a la que contiene el monómero sintetizado en el laboratorio (TAGOL y BES acrilado) con el fin de hacer una evaluación comparativa, las cantidades usadas en las pruebas son el resultado de la experiencia y representan la cantidad mínima que se requiere para que los parámetros a evaluar sean consistentes. El TAGOL se utilizó para la elaboración de un barniz y el BES acrilado en la formulación final de una tinta para OFFSET, debido a esto las pruebas a aplicar son diferentes. Las formulaciones utilizadas en el presente trabajo son elaboradas mezclando los componentes en un orden específico, el TAGOL sustituirá un monómero trifuncional y el BES acrilado un monómero hexafuncional.

#### 3.3.1. Aplicación y evaluación del barniz (TAGOL)

##### Aplicación del barniz

Esta operación conocida como “arrastre” se efectúa en una hoja de papel couché, como sustrato que cuenta dos áreas una blanca y una negra. En este sustrato se coloca, en la parte superior, una cantidad pequeña de barniz y con un rodillo, como el que se muestra en la figura 3.6, se desplaza el barniz hasta la parte inferior formando una película delgada, el exceso de barniz queda fuera del sustrato. La impresión se hace pasar por una banda transportadora de un horno UV, la energía para esta prueba es de 55 mJ/cm<sup>2</sup>.



Figura 3.6. Rodillo para efectuar el arrastre.

Fuente: Recuperado de <https://es.aliexpress.com>

Pruebas de percepción (Giudice, sin año)

Estas pruebas involucran el color (que se explicó anteriormente) del barniz y de la película formada, esta película es expuesta a una luz negra y luz blanca dentro de una cabina oscura, como se ilustra en la figura 3.7. La prueba también incluye una revisión general en donde la película no debe contener anomalías tales como impurezas o deformación.



Figura 3.7. Cabina de luz negra y blanca.

Fuente: Martínez, 2017.

Prueba de brillo (Giudice, sin año)

El brillo es la cantidad de flujo de luz que emite un determinado cuerpo sin dispersarla. En este sentido, el flujo luminoso está sujeto a cuántas partículas que se hallan en determinada cantidad de espacio (superficie) y, en relación al tiempo, son capaces de emitir luz.

Los medidores de brillo son llamados usualmente “glossmeters”, y cuantifican fotoeléctricamente la intensidad de un rayo de luz reflejado por la superficie en examen, en condiciones tales que el ángulo de medida es siempre igual al de incidencia.

Para la medición de brillo se utilizó el equipo NOVO-GLOSS LITE 20/60°, como el que se muestra en la figura 3.8, las mediciones se hacen a un ángulo de incidencia de 60° sobre la superficie del sustrato, debido a que el brillo en cada área (blanca y

negra) es diferente la prueba se realiza en ambas áreas, ya que alteraciones en la película o un mal curado podría provocar un bajo brillo.

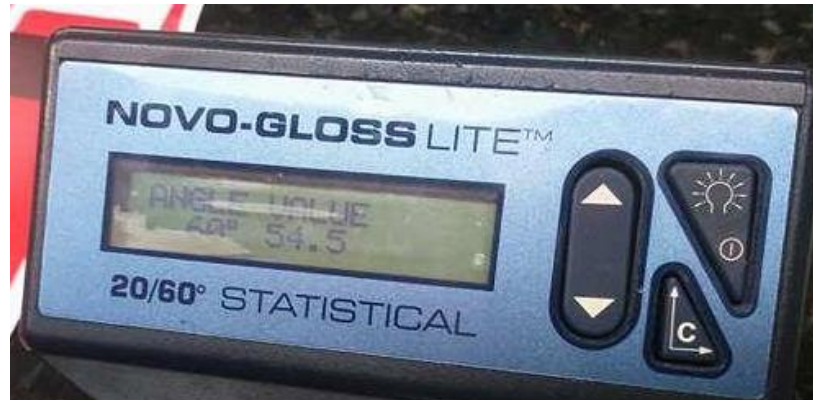


Figura 3.8. NOVO-GLOSS LITE 20/60°.

Fuente: Martínez, 2017.

Para las películas de barniz, los valores proporcionados con un ángulo de incidencia y de reflexión de 60°, se clasifican según la siguiente escala:

- 1) 0-15 mate
- 2) 16-25 semimate
- 3) 26-50 poco brillante
- 4) 51-70 brillante
- 5) 71-100 muy brillante

Esta prueba se realiza de igual forma en las películas formadas por las tintas UV en superficie blanca.

Prueba de scratch (Giudice, sin año)

Esta prueba tiene como objetivo determinar la resistencia del barniz al rayado o desprendimiento al ser sometido al frote con la uña. Los sustratos deben colocarse sobre superficies planas, libres de rugosidades, se debe comprobar que la uña esté

libre de filos o puntas. La uña se debe pasar de frente por la zona impresa a evaluar y no de lado. Se examina la superficie rasguñada en busca de barniz corrido o desprendido, si no se desprende la película la prueba es buena de lo contrario se clasifica como mala.

#### Viscosidad

La viscosidad se determina con la metodología antes mencionada, con las consideraciones siguientes: se debe mezclar perfectamente la mezcla antes de determinar la viscosidad y se emplea únicamente 100 gramos de muestra.

### 3.3.2. Aplicación y evaluación de la tinta (BES acrilado)

#### Aplicación de la tinta (offset)

La tinta es aplicada mediante rodillos de caucho, como lo muestra la figura 3.9 por el equipo de impresión de prueba IGT, realizando una serie de pruebas con presión definida (350 N) y con 0.3 gramos de tinta, se realizan tres impresiones (se debe tener un intervalo de tiempo de treinta segundos entre cada impresión) y tomándose la segunda como referencia de las pruebas. El equipo de impresión consta de una parte entintadora que consta de dos rodillos de aluminio y un rodillo de caucho superior, y la segunda parte consta de un disco de impresión. La impresión se hace pasar por una lámpara UV que emite la cantidad de 92 mJ/cm<sup>2</sup>.



Figura 3.9. Equipo IGT para pruebas.

Fuente: Martínez, 2017.

Flow (Deysi, 2013)

La prueba se realiza con el fin de medir que tanto se desplaza la tinta en un determinado tiempo a una temperatura constante y consiste en lo siguiente:

Se pesan dos gramos de tinta y se colocan en una placa para que aumente su temperatura de 24 a 26 °C, una vez alcanzada la temperatura, la tinta se coloca en las abolladuras en la parte superior de una placa de metal que tiene una inclinación de 60° (ilustrado en la figura 3.10), se deja fluir la tinta durante quince minutos, al transcurrir el tiempo se observa la escala en centímetros recorridos y este es el dato de flujo de la tinta.



Figura 3.10. Placa de prueba de fluidez.

Fuente: Deysi, 2013.

Densidad óptica

La prueba de densidad óptica se realiza con un espectrofotómetro como el que se muestra en la figura 3.11, el cual arroja un número adimensional que está relacionado con la cantidad de energía radiante absorbida por la película de una muestra en función de las longitudes de onda específicas.





Figura 3.11. Espectrofotómetro.

Fuente: Martínez, 2017.

### Viscosidad (Deysi, 2013)

La evaluación se realiza con el viscosímetro Laray, como el que se muestra en la figura 3.12, el cual basa el cálculo de la viscosidad en el tiempo de recorrido de una distancia específica y mediante correlaciones un software arroja el valor de la viscosidad. La metodología empleada fue: colocar la varilla en posición vertical en el anillo, de manera que la varilla se deslice a través del anillo por su propio peso hasta el soporte, cubrir la varilla con la tinta alrededor con la cantidad suficiente para cubrir el cono del anillo. Luego empujar la varilla a través del equipo para que la varilla se cubra del producto a evaluar, sostener la base con una mano y con la otra la varilla hasta dejarla sostenida en el soporte, asegurar que todo el producto se distribuya en toda la varilla, se utilizan pesas de 200, 400, 800 y 1600, y se registra el tiempo de caída. Para cada una de las siguientes lecturas, de los diferentes pesos, se debe regresar la varilla a la posición inicial del soporte, distribuyendo de nuevo el producto evaluado, colocando el peso y registrando el tiempo de caída.



Figura 3.12. Viscosímetro Laray.

Fuente: Martínez, 2017.

Pruebas de percepción de color (Giudice, sin año)

El método para evaluar el color y apariencia de una muestra es único para cada aplicación. En la aplicación de tintas, se requieren apreciaciones visuales además de las mediciones instrumentales. Las apreciaciones visuales se realizan para identificar inconsistencias notables entre el color de una muestra y el color estándar, para realizar estas pruebas se procede a ubicar las dos muestras en cuestión en la cabina de iluminación bajo una fuente de luz y compararlas visualmente.



# CAPÍTULO

## 4

### 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este apartado se describirán los resultados obtenidos durante la etapa experimental y su análisis, en la primera parte se discutirá lo sucedido durante la reacción, en la segunda parte se muestra la caracterización de los productos y se hará un estudio comparativo. En la tercera parte se comparará el desempeño de una formulación de tipo comercial con una formulación que emplea un monómero sintetizado en el laboratorio.

#### 4.1. Resultados durante la reacción

##### Color

Se realizaron diecinueve reacciones, de las cuales cinco se polimerizaron durante la reacción y dos durante la destilación debido a un descontrol en la temperatura o a que el inhibidor se agotó, el color de la mezcla inicial dependía únicamente del color de los reactivos, en la reacción correspondiente al TAGOL, se observó que el color no variaba durante el tiempo de reacción. En la reacción correspondiente al BES acrilado se pudo observar que en cada hora de reacción el color de la mezcla iba cambiando, el color al principio era de un tono amarillento y conforme avanzaba la reacción se tornaba de color naranja hasta llegar a un tono rojizo – café, en la tabla 4.1 se muestran la mezcla en la fase inicial, en la fase media y la fase final.

Tabla 4.1. Color de las mezclas de TAGOL y BES acrilado.

REACCIÓN	FASE INICIAL	FASE MEDIA	FASE FINAL
TAGOL			
BES ACRILADO			

Fuente: Elaboración propia con datos experimentales.

#### Avance de la reacción

El avance de reacción del TAGOL se realizó mediante la GC-MS (ver página 50) y una curva de calibración, observando un comportamiento similar para todas las reacciones. En la figura 4.1 se muestra la conversión, en cada hora, del ácido acrílico (AA) y de la glicerina (GLI), obteniendo una conversión promedio final de noventa y ocho por ciento de la glicerina, en las reacciones escala de doscientos cincuenta mililitros; y una conversión de noventa y seis por ciento en las reacciones escala de dos litros.

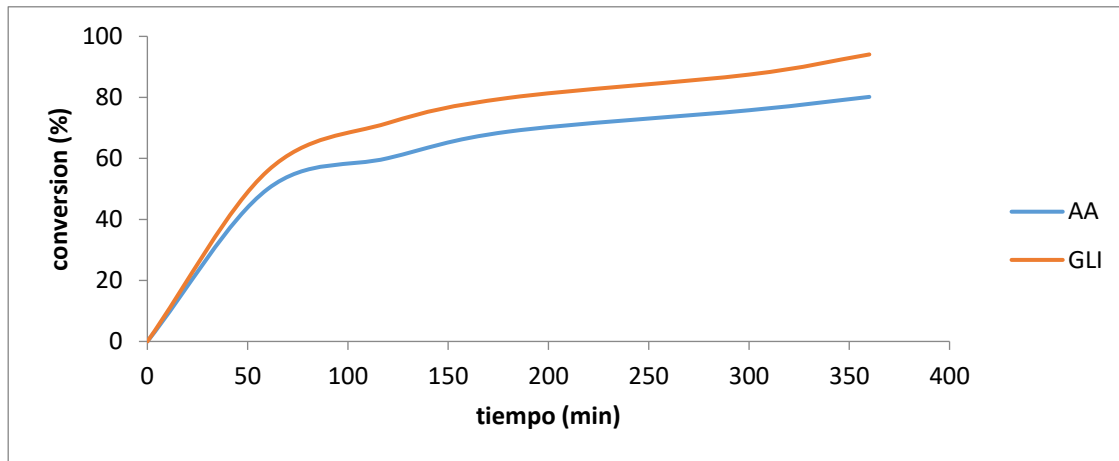


Figura 4.1. Conversión de los reactivos AA y GLI.

Fuente: Elaboración propia con datos experimentales.

El avance de reacción del BES acrilado se realizó mediante la medición del índice de oxirano (ver anexo B.1), el comportamiento permaneció constante al variar la cantidad de inhibidor; al variar el exceso de ácido acrílico cambió el tiempo de reacción y el perfil de conversión, aunque el grado máximo de conversión fue de noventa y cinco por ciento para todas las reacciones como se muestra en la figura 4.2. La reacción correspondiente al escalamiento obtuvo un comportamiento similar y la conversión alcanzada fue de 88%.

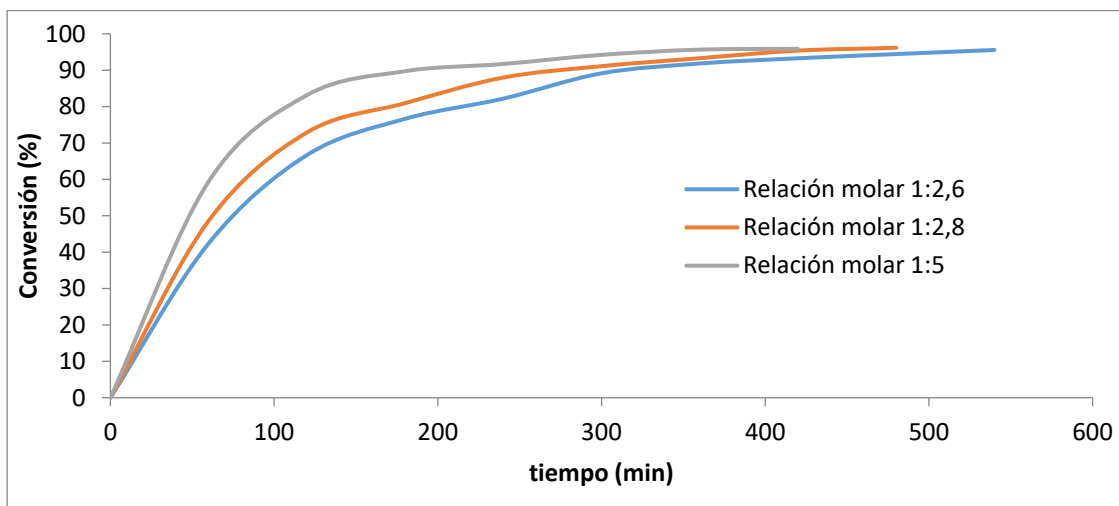


Figura 4.2. Conversión BES acrilado.

Fuente: Elaboración propia con datos experimentales.



### 4.2. Caracterización de los productos

En este apartado se describirá la forma de caracterizar cada uno de los productos obtenidos en la experimentación (TAGOL Y BES acrilado) y se dará una breve interpretación de los datos obtenidos para las cargas de 250 mL y 2000 mL.

Para la caracterización de los productos se utilizó la técnica de cromatografía de gases (GC-MS) y la espectroscopia infrarroja (FT- IR), todas las muestras se inyectaron en disolución a 50 g/L, usando como disolvente acetona.

#### 4.2.1. Triacrilato de glicerol (TAGOL)

En la tabla 4.2 se muestran los resultados de la caracterización del producto sintetizado (TAGOL). La viscosidad aumenta al aumentar el tiempo de purificación esto debido a que la reacción se mantiene a 100 ° C sin la introducción de oxígeno, este aumento de viscosidad se ve reflejado en la formulación final. La densidad en cada uno de los productos no presenta un cambio importante, ya que se puede observar que están en un intervalo de 1.235 a 1.248 g/cm<sup>3</sup>. El olor presente en algunos productos se debe a una pequeña cantidad de ácido acrílico que no se logró destilar debido a una presión de vacío debajo de los 40 cmHg. Uno de los factores que contribuye al color es el flujo de aire durante la reacción, el segundo factor que se pudo observar es que al utilizar catalizador lavado (ver anexo B.4.) este tuvo un color más oscuro que cuando se utilizó el catalizador nuevo.

Tabla 4.2. Caracterización por densidad, viscosidad, color y olor TAGOL.

	T <sub>medición</sub> (°C)	$\rho$ (gr/cm <sup>3</sup> )	$\mu$ (cP)	Color	Olor	t <sub>purificación</sub> (h)
T-R1	23	1.235	790	Ligeramente amarillento	sin AA	6
T-R2-2	24	1.237	476	Amarillento	sin AA	3
T-R3	24	1.245	475	Ligeramente amarillento	ligero AA	3
T-R4	24	1.248	484	Claro	sin AA	3
T-ER1	24	1.235	606	Amarillento	ligero AA	6
T-ER2	22	1.237	803	Ligeramente amarillento	ligero AA	7

Fuente: Datos experimentales.

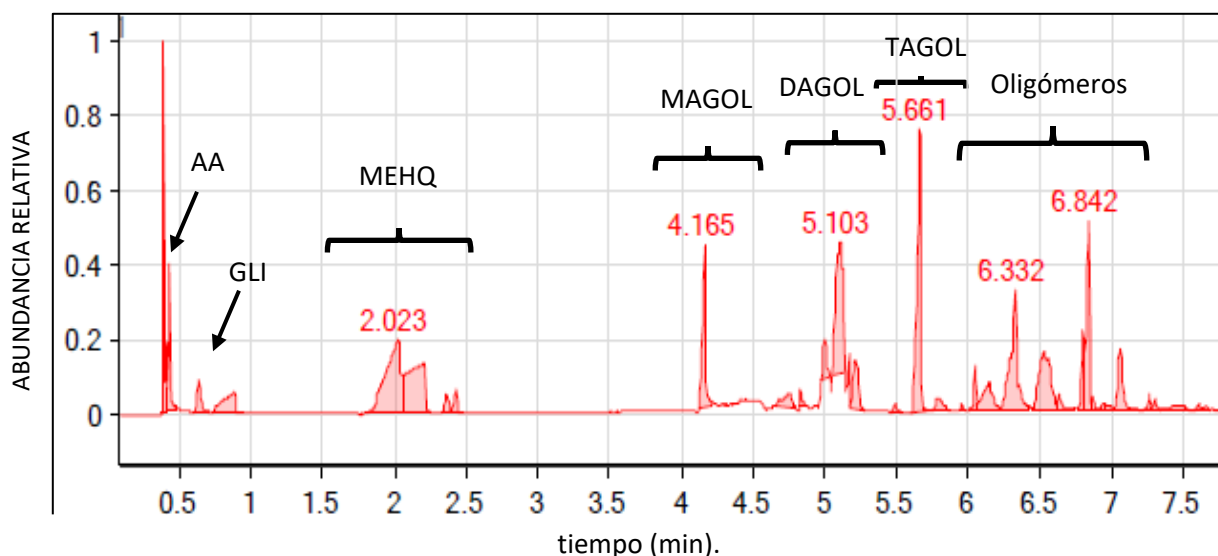


Figura 4.3. Cromatograma del producto de la reacción T-R1.

Fuente: Datos obtenidos durante la experimentación.

En la figura 4.3 se observan los datos obtenidos por el GC-MS de la reacción T-R1, en el eje “y” se observa la abundancia de los compuestos que se van detectando, mientras que en el eje “x” nos da el tiempo de retención de cada uno, se observa que hay pocas trazas de glicerina que no reaccionó y está presente en todos los productos en mayor proporción en las reacciones de escalamiento lo que indica una menor conversión. La medida del área o de la altura de un pico cromatográfico es el factor más importante a la hora de hacer el análisis cuantitativo ya que proporciona una exactitud aceptable del cromatograma en los que presenten picos agudos, estrechos claramente definidos y muy simétricos. Se observan trazas de ácido acrílico, a pesar de más horas de destilación estas pequeñas trazas se mantienen; es decir, no se puede eliminar el ácido acrílico por completo mediante la destilación. En el minuto 2.023 se observa el inhibidor (MEHQ), esta no debe ser una cantidad elevada y ni debe agotarse por completo. Del minuto 4.165 al 5.103 se puede observar el área correspondiente al MAGOL, del 5.103 al 5.661 se puede observar el área correspondiente al DAGOL y en el minuto 5.661 se observa el área correspondiente al TAGOL.

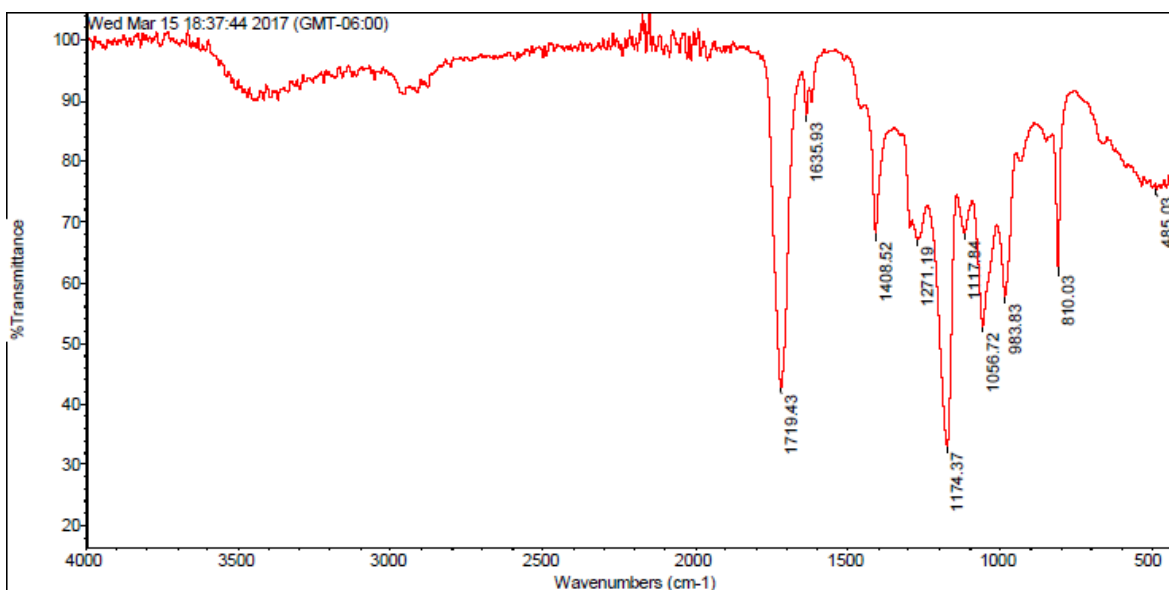


Figura 4.4. Espectro Infrarrojo del producto de la reacción T-R1.

Fuente: Datos obtenidos durante la experimentación.

En la figura 4.4 se muestra el espectro infrarrojo de la reacción T-R1, en el cual se puede observar en el eje “y” la transmitancia la cual expresa la cantidad de energía que atraviesa un cuerpo en la unidad de tiempo, mientras que en el eje “x” nos indica los números de onda, se puede observar las siguientes frecuencias:  $1719.43 \text{ cm}^{-1}$  que corresponde al grupo carbonilo presente en los grupos cetona y ácido carboxílico, con un tipo de vibración en estiramiento,  $1635.93 \text{ cm}^{-1}$  en el grupo cetona,  $1408.52 \text{ cm}^{-1}$  que indica la presencia del grupo vinilo con tipo de vibración en torsión, entre las frecuencias de  $1280$  a  $1118 \text{ cm}^{-1}$ , se encuentra el grupo éster con tipo de vibración simétrico y asimétrico, respectivamente (Cervera & Romo, 2003). Lo anterior se verifica por las señales en la región de  $1056$  a  $810 \text{ cm}^{-1}$ , que indican la deformación de enlaces carbono-hidrógeno en compuestos con dobles enlaces carbono-carbono.

El análisis nos indica presencia de ácido acrílico y de productos como son el MAGOL, DAGOL y el producto de nuestro interés que es el TAGOL (grupo éster). En el anexo C se muestran algunos de los cromatogramas y espectros infrarrojos de los demás productos realizados.





### 4.2.2. Biodiesel Epoxidado de Soya acrilado

En la tabla 4.3 se muestran los resultados de la caracterización del BES acrilado. La viscosidad está relacionada con el tiempo de reacción, el valor más alto corresponde al producto de una reacción de 10.5 horas y el valor menor corresponde a un tiempo menor de reacción, en estas reacciones no se ve el impacto que tiene la purificación en la viscosidad debido a que el tiempo es de 2.5 horas. La densidad se encuentra en intervalos de 1.05 a 1.063 g/cm<sup>3</sup>, se aprecia en la tabla 4.3 que no hay una diferencia fuera de los rangos en la densidad de los productos. El color de los productos era afectado de importante manera por el flujo de aire cambiando de un color amarillo ligero a colores oscuros, en estas reacciones el catalizador lavado no influyó en el color. El olor de ácido acrílico era totalmente eliminado y solo permaneció olor ligero a biodiesel que es aceptable.

Tabla 4.3. Caracterización por densidad, viscosidad, color y olor BES acrilado.

	T <sub>m</sub> (°C)	f (gr/cm <sup>3</sup> )	μ (cP)	Color	Olor
B-R1-2	24.5	1.055	476.7	Vino	biodiesel
B-R2-3	25	1.063	490	Vino	biodiesel
B-R3	27	1.056	420	café oscuro	biodiesel
B-R4	24	1.05	198	Ámbar	biodiesel
B-R5	24	1.048	304	Ámbar	biodiesel

Fuente: Datos experimentales.

En la figura 4.5 se pueden observar los datos obtenidos del GC-MS de la reacción B-R5, se observa que no quedan rastros de ácido acrílico, esto se debe a que en la destilación se retira el excedente de ácido; se observa que hay presencia de inhibidor (MEHQ) el cual no debe agotarse y no debe tener una cantidad elevada para que no impacte en la tinta. En el 6.261 se observa el éster metílico de ácido oleico, es un triglicérido mixto epóxico que pertenece a la familia de los ésteres epóxicos; se observa un pico de éster metílico de ácido linoleico del 7.163 al 7.970 minutos de retención se trata de un ácido graso saturado; el minuto 8.688 muestra el monómero de interés, el BES acrilado.

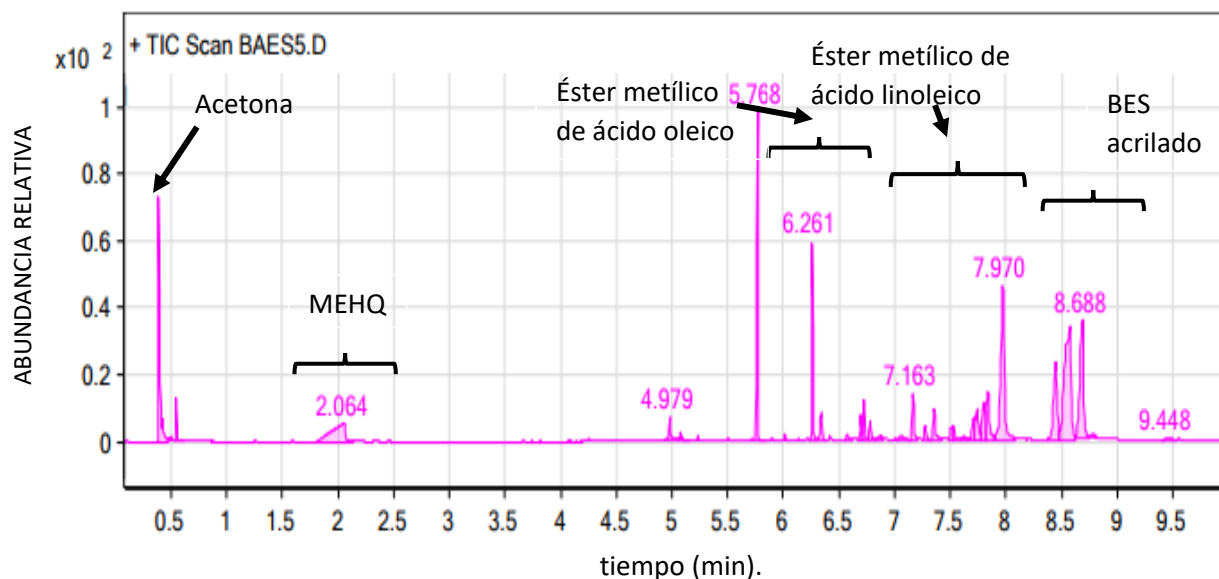


Figura 4.5. Cromatograma del producto de la reacción B-R5.

Fuente: Datos obtenidos durante la experimentación.

En la figura 4.6 se pueden observar las siguientes frecuencias:  $2927.57\text{ cm}^{-1}$  y  $2855.18\text{ cm}^{-1}$  corresponden al grupo ácido carboxílico con un tipo de vibración en estiramiento (banda ancha),  $1727.89\text{ cm}^{-1}$  que es la frecuencia característica del grupo carbonilo con un tipo de vibración en estiramiento (banda ancha),  $1437.02\text{ cm}^{-1}$  y  $1407.06\text{ cm}^{-1}$  que son señales características de deformación del enlace carbono-hidrógeno, las frecuencias de  $1268.18\text{ cm}^{-1}$  y  $1174.53\text{ cm}^{-1}$  se observa la presencia de un grupo éster con un tipo de vibración simétrico y asimétrico (Cervera & Romo, 2003). Lo cual se corrobora con las señales de  $1056.85\text{ cm}^{-1}$ ,  $985.03\text{ cm}^{-1}$  y  $809.72\text{ cm}^{-1}$ , que son características de diferentes deformaciones del enlace C-H en olefinas. En el anexo C se muestran algunos de los cromatogramas y espectros infrarrojos de los demás productos realizados.

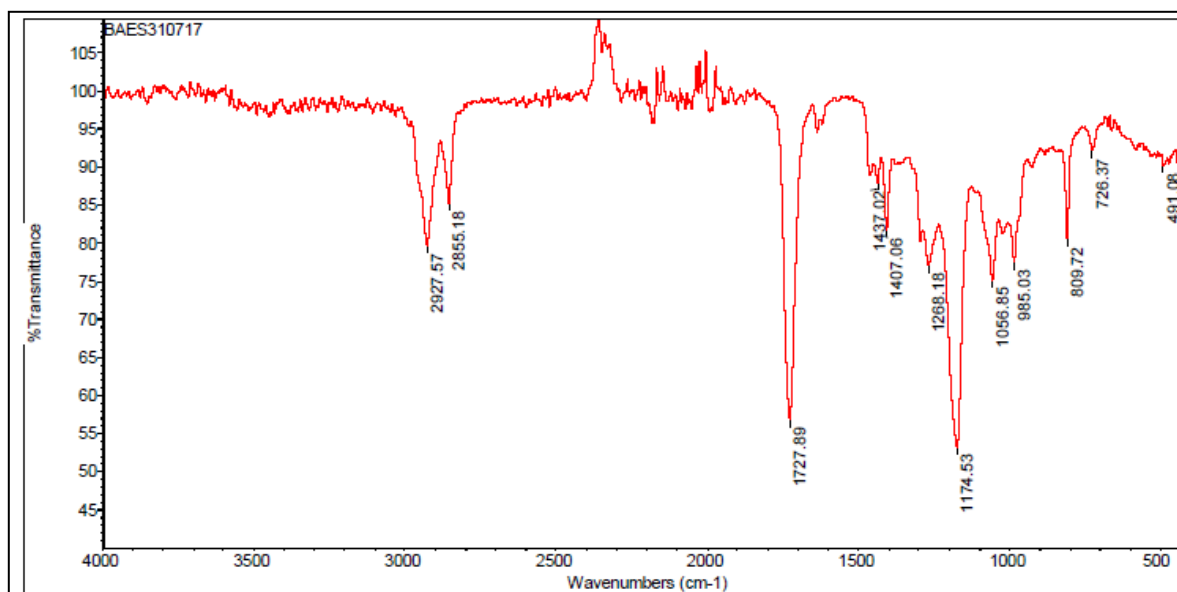


Figura 4.6. Espectro Infrarrojo del producto de la reacción B-R5.

Fuente: Datos obtenidos durante la experimentación.

### 4.3. Evaluación de las formulaciones

#### 4.3.1. Formulación de barniz

La tabla 4.4 muestra un fila sombreada que corresponde a los resultados de la evaluación del barniz y película estándar, estos datos se usaron como referencia para comparar los datos de las filas posteriores. Todas las pruebas curaron y fue aceptable la prueba de scratch (rasguño), las pruebas de percepción mostraron que la película no mostraba anomalías y que no se desprendía. La viscosidad de los barnices es alta, lo que produce un grosor de película mayor aunque esta situación no ha tenido un impacto en el brillo. El brillo promedio del barniz es de 91.74 para el área blanca y 91.8 para el área negra, todos los valores que se encuentren tres unidades máximo debajo de ello se consideran brillos aceptables, el brillo en área negra es aceptable en todas las películas, sin embargo el brillo en área blanca queda debajo de lo aceptable en los barnices correspondientes a las reacciones T-R4 y T-ER1 (escalamiento), el primer barniz aún contenía trazas de ácido acrílico y el segundo barniz contenía altas concentraciones de inhibidor, lo que indica que en las pruebas de brillo debido a un proceso de curado bajo en conversión. La prueba

de color en luz negra no es satisfactorio para el barniz donde se utilizó el producto T-ER2, debido a que una de las etapas fue distinta en la formulación (calentamiento a baño maría en una etapa de la mezcla), el resto de los barnices es superior al estándar aunque al ser más viscoso este efecto puede ser propiciado por ello.

Tabla 4.4. Evaluación comparativa de los barnices.

	Curó	Scratch	$\mu$ (cP)	Color <sup>Barniz</sup>	Color <sup>película luz negra</sup>	BB	BN
Estándar	✓	✓	212,5	Claro	Blanco	91,74 promedio	91,8 promedio
T-R1	✓	✓	630	Oscuro	Más blanco que std	92,4	91,4
T-R2-2	✓	✓	590	Oscuro	Más blanco que std	91,4	92,1
T-R3	✓	✓	558	Oscuro	Más blanco que std	90,1	92,7
T-R4	✓	✓	574	Oscuro	Más blanco que std	87,8	89,9
T-ER1	✓	✓	584	Oscuro	Blanco igual a std	87,8	91
T-ER2	✓	✓	784	Oscuro	Blanco menor a std	92,3	91,5

Fuente: Elaboración con datos experimentales.

La figura 4.7 muestra la comparación de un barniz estándar con un barniz en donde se ha sustituido un monómero por el TAGOL, a pesar de ser de diferente color esto no afectó en las pruebas realizadas a las películas. La figura 4.8 muestra la prueba realizada a los barnices.



Figura 4.7. Comparación de color de barniz estándar (izquierda) y sustituido (derecha).

Fuente: Martínez, 2017.



Figura 4.8. Prueba de luz negra (izquierda) y luz blanca (derecha).

Fuente: Martínez, 2017.

#### 4.3.2. Formulación de tintas

La tabla 4.5 muestra los resultados de las evaluaciones de la tinta y película que forma, la formulación estándar (sombreado en azul) y las formulaciones elaboradas sustituyendo el monómero hexafuncional con el BES acrilado. En las dos primeras pruebas se sustituyó únicamente un 3.5% del monómero hexafuncional en la fórmula, posteriormente se decidió sustituir el 7% para observar un impacto mayor en la evaluación. Todos las impresiones de tinta en sustrato curaron sin problemas con una potencia de  $93 \text{ mJ/cm}^2$  emitida por la lámpara UV; como se dijo en el punto anterior un brillo bajo puede ser causado por un exceso de inhibidor, ya que el ácido acrílico se elimina completamente de los monómeros sintetizados, las pruebas que presentan el problema de brillo bajo son en las que sustituyó el monómero por: B-R3 y B-R4. La fluidez en todas las pruebas es aceptable (flow), lo que demuestra que el monómero BES acrilado puede contribuir a que la tinta pueda fluir e incluso con mejores resultados que el estándar. La viscosidad de las dos primeras pruebas (correspondientes a los monómeros B-R1-2 y B-R1-3) resultó alta, debido a que los productos utilizados en la tinta eran de una viscosidad mayor al estándar. En pruebas posteriores la tinta contenía mayor porción del monómero sintetizado y este



al tener una viscosidad menor al estándar dio como resultado pruebas aceptables de viscosidad. La densidad óptica (DO) es aceptable para las dos primeras pruebas, las posteriores pruebas son bajas lo que indica que se necesitaría mayor tinta para obtener el mismo efecto o puede estar influido por el color que no es el esperado.

Tabla 4.5. Evaluación comparativa de las tintas.

	Curó	Flow	$\mu$ (cP)	D	Color película	DO	BB
Estándar	✓	0	358,02	29,36	Rojo	1,89	35
B-R1-2	✓	0	420,33	46,91	Rojo amarillento	1,87	35
B-R2-3	✓	0	471,24	39,69	Rojo amarillento	1,85	38
B-R3	✓	0,1	308,72	27,19	Rojo amarillento	1,81	24
B-R4	✓	0,1	224,79	35,87	Rojo amarillento	1,81	26
B-R5	✓	0,1	286,47	24,18	Rojo amarillento	1,82	35

Fuente: Datos de la evaluación experimental.

En la figura 4.9 se muestra la comparación de las impresiones de tinta en sustrato estándar y el que es elaborado con el monómero B-R1-5, el color de la película es amarillento en comparación al rojo del estándar, lo que indica que el color del monómero, que es un amarillo oscuro, contribuye de manera directa en la película y entre mayor es el porcentaje del monómero sintetizado en la tinta, el efecto de un rojo amarillento aumenta. Las pruebas de percepción en todas las películas formadas demuestran que no hay anomalías, que la película no se desprende, que toda el área del papel cuché es cubierta (no se muestran puntos sin tinta) y que los espesores son aceptables.



Figura 4.9. Impresiones de tinta en sustrato de la formulación estándar (izquierda) y en la que se utilizó el monómero B-R1-5 (derecha).

Fuente: Martínez, 2017.



# CAPÍTULO 5

## 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

En este último capítulo se muestran las conclusiones y recomendaciones que, a consideración personal, se obtienen de la revisión bibliográfica y de la discusión de resultados, presentado en capítulos anteriores.

### 5.1. CONCLUSIONES

La presente investigación se ha dedicado al estudio comparativo del efecto que tiene la sustitución de un monómero comercial, por BES acrilado y TAGOL en la formulación de una tinta y un barniz comerciales.

En el desarrollo del trabajo que ha dado lugar a la presente tesis se han alcanzado los objetivos en cuanto a:

- i. La comparación de las formulaciones comerciales y en aquellas en las que un monómero sintetizado en el laboratorio, sustituye a una formulación comercial, al obtenerse parámetros que permitieron realizar una evaluación comparativa de los productos líquidos y la película que forman.
- ii. La obtención de los monómeros acrilados BES acrilado y TAGOL utilizando ácido acrílico sintetizados a escala de 200 mL y 2000 mL.
- iii. La purificación de las mezclas resultantes de las reacciones, se realizó por destilación del ácido acrílico la cuál fue a vacío.
- iv. La caracterización de los monómeros mediante la determinación de la densidad, viscosidad, color y olor. Y su identificación mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas y espectrometría infrarroja.





- v. La hipótesis planteada es afirmada al observar, que al cambiar las condiciones en el proceso de obtención de los monómeros, había cambios en la formulación UV, lo que permitió analizar en qué parámetro afectaban con mayor impacto estos cambios.

Como resultado de la revisión bibliográfica se concluye que:

- i. Al sustituir un monómero de menor funcionalidad, la rapidez de curado será menor.
- ii. El espesor de la película formada debe ser el ideal, si es demasiado grande afectará la rapidez de curado y el brillo.
- iii. Los componentes de las formulaciones al oxidarse por efecto de la luz UV tienden a un producto amarillento.
- iv. Las formulaciones UV alcanzan una conversión de 90 a 98% como máximo.

Como resultado del análisis del desarrollo experimental se concluye:

- i. Es viable que el TAGOL pueda sustituir al monómero comercial, aunque el brillo sería 2% menor en la película.
- ii. Con respecto al BES acrilado, se necesita mayor cantidad de tinta para obtener el espesor adecuado, en las películas formadas, donde se sustituya por BES acrilado un monómero hexafuncional.
- iii. Un cambio en metodología de mezclado en la formulación de un barniz podría afectar el desempeño del mismo.
- iv. La viscosidad de los monómeros aumenta al estar a temperaturas mayores a las del ambiente.
- v. Al escalar las reacciones de 200 mL a 2000 mL, en la producción de BES acrilado el avance de reacción es similar. El inhibidor se agotó antes de finalizar la reacción. En el caso de la producción de TAGOL la conversión baja se debe a la humedad presente.
- vi. Es posible separar, el BES acrilado de ácido acrílico por destilación. Por el contrario el TAGOL no es totalmente purificado.



- vii. Es viable utilizar amberlyst-15 en la síntesis de BES acrilado debido al color de la mezcla conseguido, conversión alcanzada, tiempo de reacción y un catalizador que puede reutilizarse.

### 5.2. RECOMENDACIONES

Los resultados obtenidos durante la investigación fueron aceptables desde un punto técnico; sin embargo, se podrían tener mejoras para este trabajo, que permitan optimizar el proceso y el desempeño de la formulación UV.

- I. Realizar una amplia investigación sobre el catalizador, para obtener información necesaria de cómo influye éste en el producto.
- II. Utilizar el monómero BES acrilado en una tinta de color naranja o amarillo, ya que el color del monómero es amarillo.
- III. Se sugiere que el flujo de aire suministrado a la mezcla sea el mínimo o probar una mezcla con menor porcentaje de oxígeno.
- IV. Aumentar el número de parámetros analizados realizando más pruebas a las formulaciones UV y películas.
- V. Hacer pruebas para purificación de los productos que no conlleven a elevar la temperatura, como lo son los lavados.
- VI. Utilizar otros sustratos.
- VII. Variar los porcentajes de los componentes de la formulación.



### *BIBLIOGRAFÍA*

- [1] Albers, H. F. Resin systems. In: Tooth colored restoratives. Chapter 2. 7th. Ed. Alto Books, Co., 1985.
- [2] Angeloni, L. M. Polímeros obtidos a partir do biodiesel epoxidado dos óleos de oliva e soja: preparação e caracterização química e fisicoquímica. Universidad Federal do Rio Grande do Sul Brasil, 2011.
- [3] Atlas de la agroenergía y los biocombustibles en las Américas: II Biodiesel / IICA Programa Hemisférico en Agroenergía y Biocombustibles [en línea]. San José, C.R.: IICA, 2010. Disponible en <http://www.olade.org/sites/default/files/CIDA/IICA/Atlas%20de%20Bioenergia%20y%20Combustibles%202.pdf> [Consultado 13 de marzo 2016].
- [4] Ayala, C. & de Regil, R. Secuenciación de proteínas por espectrometría de masas, Instituto de Biotecnología, Métodos en bioquímica. UNAM, 2014.
- [5] Bamford, C.H. Radical Polymerization and Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 13, Wiley-Interscience, New York, 1988.
- [6] BASF Corporation. Ácido acrílico. New Jersey, E.U.A., 2004. Disponible en <http://msdssearch.dow.com> [Consultado 12 de febrero 2016].
- [7] Boyacá, L.A. & Beltrán, A. A. Producción de epóxido de soya con ácido peracético generado in situ mediante catálisis homogénea. 2010, Revista Ingeniería e Investigación vol. 30 N 1 Colombia.
- [8] Bueno, C. Bio-compuestos termoplástico basado en aceites vegetales. Estudio a su aplicabilidad en alimentos. Tesis doctoral. Universidad de Alicante, España.
- [9] Breña J.L., Neira E. F. & Viza C. Química orgánica III. Perú, 1 era. Ed. Universidad Nacional de Ingeniería. Editorial Universitaria, 2012.
- [10] Carillo, C. & Monroy, A. M. Métodos de activación de la fotopolimerización (parte II). Revista: Asociación Dental Mexicana Vol. LXV, No. 5, 2009.



[11] Colorado, R., Rivera, J. M. La Química del Olor, Facultad de Ciencias Químicas-Orizaba, Universidad Veracruzana, dirección de comunicación de las ciencias, 2014. [Consultado 23 de julio de 2017].

Recuperado de <https://www.uv.mx/cienciauv/blog/quimicadelolor/>

[12] Corral G. K. F. Determinación de las condiciones de reacción para la producción de triacrilato de glicerol para la formulación de barnices de curado ultravioleta. Tesis de licenciatura, UNAM, 2016.

[13] Costa, C. E., Bettendorff, C., Ayuso, S., Vallejo, G. & Bupo, S. Medición comparativa de la densidad urinaria: tira reactiva, refractómetro y densímetro, Argentina v.108 n.3, 2010.

[14] Cruz A. K, Sáenz G. A, Montañez S. JC, Aguilar N. C & Flores L. E. Aceite vegetales: una fuente renovable y económica para obtener plásticos. Revista Científica de la Universidad Autónoma de Coahuila. Volumen 4, No. 8, 2012.

[15] De Cassia, R.S., Lara, L. R. S, Bitencourt, T. B., Nascimento M. G. & Dos Santos, N. M. Chemo-Enzymatic Epoxidation of Sunflower Oil Methyl Esters. Journal Brazil Chemical Society. Vol. 20, No. 8, 1473-1477, 2009.

[16] Decker, C. UV-Curing Chemistry: Past, Present, and Future, J. of Coatings Technology, 2001. [Consultado 4 de agosto de 2017].

Recuperado de <https://books.google.com.mx/books>

[17] Decker, C. & Decker, D. UV-radiation curing of acrylate/epoxide systems. Departement de Photochimie Generale. Artículo, (2000). [Consultado 6 de agosto 2017]. Recuperado de [www.elsevier.nl/locate/polymer](http://www.elsevier.nl/locate/polymer)

[18] Deysi, R. Formulación y evaluación de tintas para artes gráficas en el negocio de publicaciones de la Empresa Sunchemical Venezuela C.A Valencia Edo. Carabobo. Universidad de Carabobo, Facultad Experimental de Ciencias y Tecnología, Departamento de Química, Venezuela, 2013.



- [19] Díaz, M. & Saboyá, C. A. Desarrollo de un barniz de secado por luz ultravioleta para el sector de las artes gráficas en Colombia. Tesis de licenciatura. Universidad Nacional de Colombia Facultad de Ingeniería y Arquitectura. Colombia, 2003.
- [20] Dietliker, K. Chemistry and Technology of UV & EB formulation for coatings inks & paints. ed P.K.T., sin año.
- [20] Domínguez M. A. Diseño de un espectrofotómetro de dos mediciones simultáneas para recubrimientos inhomogéneos. Tesis de maestría. UNAM. México, 2012.
- [21] Durán, J. A. Esterificación Del Alcohol Isoamílico Con Ácido N-Butírico: Estudio Del Equilibrio Químico Y De Fases. Tesis de maestría. Universidad Nacional De Colombia Facultad De Ingeniería Departamento De Ingeniería Química Y Ambiental. Colombia, 2013.
- [22] Ednesajjad. Handbook of Biopolymers and Biodegradable Plastics: Properties, Processing and applications Waltham, Estados Unidos. Editorial Elsevier, 2013. Recuperado de <https://www.amazon.es/Handbook-Biopolymers-Biodegradable-Plastics-Applications/dp/1455728349>
- [23] Giudice, A. C. & Pereyra, M. A. Tecnología de pinturas y recubrimiento componentes, formulación, manufactura y control de calidad. 1a ed. Buenos Aires: Edutecne, 2009.
- [24] Giudice, C. A. & Pereyra A. M. Control de calidad de películas de pinturas. Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas. Universidad Tecnológica Nacional Facultad Regional La Plata. Argentina, 2015.
- [25] Gómez, R. & Murillo, R. Espectroscopia infrarroja, Facultad de Ciencias UNAM, México., 2013.
- [26] Gómez, A., Rincón, S. & Klose, W. Carbón activado estudio de termogravimetría y estructura. Instituto de ingeniería térmica. Facultad de ingeniería mecánica, Universidad de Kassel, Alemania., 2010.



- [27] Gutiérrez, L., V. Síntesis y caracterización de resinas de curado rápido para la elaboración de componentes herméticos de iluminación automotriz. Universidad Autónoma de Nuevo León. Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica. Tesis de licenciatura. San Nicolás de los Garza, N. L., 2013.
- [28] Grupo de Síntesis Orgánica. Universidad Jaume I., 2011. [Consultado 17 de mayo de 2017]. Recuperado de <http://www.sinorg.uji.es/master.htm>
- [29] GTM. Hoja de seguridad de la glicerina., 2017. [Consultado 6 de marzo de 2017]. Recuperado de <http://www.gtm.net/images/industrial/g/GLICERINA.pdf>
- [30] Holleben, M.L.A. & Schuch, C.M. Quim. Nova, 1997.
- [31] Idacavage, M. J. Introduction to the Basics of UV/EB Chemistry and Formulations. Institute for Sustainable Materials and Manufacturing, 2012.
- [32] Information Transfer and Program Integration Division. Revestimientos, tintas y adhesivos curados con ultravioleta y haz de electrones .Artículo, 2004.
- [33] Innovative Oberflächen technologien GmbH, 2013. [Consultado 8 de abril de 2017].  
Recuperado de <http://www.iot-gmbh.de/en/uv-systems/excimer/applications/matting>
- [34] J. Cahill, V. A Short History and Current Development of UV-Curing for Ink Jet printing, sin año. Recuperado de [www.vcesolutions.com/library/uv-curing.pdf](http://www.vcesolutions.com/library/uv-curing.pdf)
- [35] Juárez, F. H. Saberlite sistema de iluminación basado en ahorro de energía. Tesis de licenciatura. México, UNAM, 2012.
- [36] Kifli, H. & Aini, N. Usos nuevos y potenciales del aceite de palma. (Artículo) Revista Palmas Volumen 14, Número Especial Washington D.C., 2003.
- [37] Lamarque, A., Zygadlo, J., Labuckas, D., López, L., Torres, M. & Maestri, D. Fundamentos teórico-prácticos de química orgánica, Editorial Encuentro. Argentina, 2008.



- [38] Liu, X., He, H., Wang, Y., Zhu, S. & Piao, X. Transesterification of soybean oil to biodiesel using CaO as a solid base catalyst. *Fuel*. 87(2): p. 216-221, 2008.
- [39] Lozada, Z., Suppes, G.J., Tu, Y-Ch. & Hsieh, F.H. Soy-based polyols from oxirane ring opening by alcoholysis reaction. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009.
- [40] Maya L. M. Determinación de las condiciones de reacción para acrilar biodiesel epoxidado de soya y ser usado en tintas y recubrimientos ultravioleta, Tesis de licenciatura, UNAM., 2015.
- [41] Mawyb, T. UV LED is Shining New Light on an Old Subject. Flint Group Artículo, 2014.
- [42] Márquez, J. Espectro electromagnético., 2017. [Fotografía] Recuperada de <https://sobrecuriosidades.com/2014/03/10/que-es-el-espectro-electromagnetico/>
- [43] Miyagawa H, Misra M, Drzal L T. Fracture toughness and impact strength of anhydride-cured biobased epoxy. *Polymer Engineer Sciences* 45: 487–495, 2005.
- [44] Morrison, R.T. & Boyd, R.N. *Química Orgánica*. Addison Wesley Longman, 1998.
- [45] Muñiz, C. Evidencias de que las luces de curado de alta intensidad y algunos adhesivos mono componentes son incompatibles, *Revista. Asociación Dental Mexicana* Vol. LVII, No. 2, 2000.
- [46] Nicolau, A. Polímeros obtidos a partir do ácido oleico: obtenção e caracterização físico-química no estado sólido e em solução. Universidade Federal do Rio Grande do sul Instituto de Química programa de pós- graduação em química. Porto Alegre, 2009.
- [47] Oldring. SITA Technology Ltd, London, 1991.
- [48] Pal, R., Sarkar, T. & Khasnobis, S. Amberlyst-15 in organic synthesis Department of Chemistry, Acharya Jagadish Chandra Bose College, India, 2012.



- [49] Pedraza, P. Especificaciones de calidad de la materia prima. Primera edición editorial IC, Málaga, España. 2014.
- [50] Pubchem. Open chemistry data base. EE.UU. 2006. Recuperado de <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/6454051#section=Top>
- [51] Quintana E., Gómez N., Villar J. C., Miranda J. & Quiles R. Efecto del tipo tinta y de las propiedades del papel estucado de alta gama en la calidad de impresión, XXI.Lisboa, Portugal, 2010.
- [52] QuimiCorp. Especialidades Industriales. 2013. [Consultado 14 de marzo de 2017]. Recuperado de <http://www.quimicorp.com/especialidades-industriales.html>
- [53] Ramírez, M. E. Potencial técnico y económico del uso de biodiesel a partir de aceite comestible usado en México, Tesis de licenciatura, UNAM. 2013.
- [54] Rammohan, Pal., Taradas, S. & Shampa, K. Amberlyst-15 in organic synthesis. India. 2012. Recuperado de <http://www.arkat-usa.org/get-file/44731>
- [55] Reoil México. Reoil y el Biodiesel. 2009. Recuperado de [http://www.reoil.net/pdf/reoil\\_biodiesel\\_2009.pdf](http://www.reoil.net/pdf/reoil_biodiesel_2009.pdf)
- [56] Rius, A., C.A. Éteres, epóxidos y sulfuros. Depto. Química Orgánica. [Entrada de blog] F.Q. UNAM, 2007. Recuperado de <http://slideplayer.es/slide/1070807/>
- [57] Salimon J., Mudhaffar B., Salih N. Optimization of the oxiranering opening reaction in biolubrican base oil production. Revista. Arabian Journal of Chemistry. School of Chemical Sciences and Food Technology, Faculty of Science and Technology, Universiti Kebangsaan Malaysia, 2016.
- [58] Seider, W.D. & S. Widagdo, Multiphase equilibria of reactive systems. Fluid Phase Equilibria. 1996.
- [59] Sirlin, E. Las fuentes de luz. Universidad de Buenos Aires. Facultad de Arquitectura, Diseño y Urbanismo. Editorial Atuel, 2006.





[60] Schwalm, R. UV Coatings: Basics, Recent Developments and New Applications. 2007. [Consultado 20 de junio de 2017].

Recuperado de <https://books.google.com.mx/books>

[61] Tan S. G. & Chow W. S. Biobased Epoxidized Vegetable Oils and Its Greener Epoxy Blends: A Review. Polymer Plastics Technology and Engineering. 49: 1581-1590. 2010.

[62] Three Bond Technical News. Revisit, Vol. 44. 1995.

[63] Vargas, Y., Obaya A. E., Vargas G. I., Gómez, V., Chávez J. A. & García A. Introducción a la caracterización de materiales, nanomateriales y catalizadores, Revista digital universitaria UNAM vol.14, No.5 2013. <http://www.revista.unam.mx/vol.14/num5/art07/>

[64] Wade, L. G. Química orgánica volumen 2. 7ma ed. México: Pearson. 2012.

[65] Wallata III, S. Radiation-curable coatings. Control Technology Center, 1991.

[66] Yoshio, M. R. Síntese de acrilatos de glicerina e aplicação como agente de reticulação para obtenção de copolímeros com metacrilato de metila. Tesis de licenciatura. Brasil, 2011.

[67] Zhang, Y., Dube, M.A., McLean, D.D. & Kates, M. Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment. 2003. Recuperado de <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/12676496>

[68] Zero, S. Investigation of genetically modified soybean oil for the synthesis of pressure sensitive adhesives university delaware, EE.UU, 2009.



# ANEXO

# A

## ANEXO A. PROPIEDADES FÍSICAS, QUÍMICAS Y TOXICOLÓGICAS.

### A.1. Ácido acrílico

El ácido acrílico es también conocido como ácido 2-propenoico  $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$ , y a sus ésteres  $\text{CH}_2=\text{CHCOOR}$  también se les conoce como acrilatos.

El ácido acrílico es un ácido carboxílico, incoloro, inflamable, volátil y medianamente tóxico. Ésteres como el metil, etil, n-butil, y 2-etil-hexil acrilato, así como el ácido acrílico se utilizan principalmente como polímeros. Otros ésteres, incluyendo acrilatos multifuncionales se producen para aplicaciones especiales.

El ácido acrílico es estable cuando es almacenado y manejado bajo condiciones recomendadas. El ácido acrílico disponible comercialmente es estabilizado (inhibido) con mono metil éter de hidroquinona (MEHQ) que prolonga el tiempo de vida en el tiempo antes que ocurra una polimerización espontánea. De cualquier manera, el tiempo de vida es reducido exponencialmente con el aumento de temperatura. Por esto, la exposición a altas temperaturas debe ser evitada.

La polimerización del ácido acrílico puede ser muy violenta, desarrollando temperaturas y presiones considerables lanzando vapor caliente y polímeros que pueden autoinflamarse. El peligro de explosión existe debido al aumento extremadamente rápido de presión. En la tabla A1 se muestran algunas de las propiedades físicas y químicas del ácido acrílico.



Tabla A1. Propiedades físicas y químicas del ácido acrílico.

Propiedades	Valor/información
Peso molecular (g/mol)	72,06
Fórmula condensada	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>
Estado físico	Líquido arriba de 13°C
Color	Incoloro
Olor	Acre
Densidad 20°C (g/mL)	1,05
Viscosidad 20°C (cP)	1,19
Temperatura de ignición (°C)	420
Punto de ebullición a 50 mm Hg (°C)	69
760 mm Hg (°C)	141
Punto de congelación (°C)	13
Presión crítica (atm)	56
Temperatura crítica (°C)	342
Calor de polimerización (kJ/gmol)	77,5
Estructura	

Fuente: BASF Corporation, 2004.

### Toxicología del ácido acrílico.

El contacto con el ácido acrílico puede causar quemaduras graves. La exposición a nubes de vapor superior a los límites recomendados pueden producir irritaciones o lesiones en los ojos, nariz o a los pulmones. La gravedad de la lesión depende del grado de exposición. Los síntomas pueden incluir irritación respiratoria o lagrimeo. Cualquier situación en que el ácido acrílico entre en contacto con los ojos debe ser considerada una emergencia médica. Aunque diluido en soluciones acuosas el ácido acrílico puede producir serias lesiones en los ojos.

Sobre todo, investigaciones de largo plazo y estudios sobre los efectos genéticos y reproductivos, indican que el ácido acrílico no tiene efectos genotóxicos o cancerígenos y no causa ningún efecto sobre la reproducción o el desarrollo. El TLV actual da la ACGIH (Conferencia Americana de Higienistas Industriales



Gubernamentales) de 2 ppm protege contra los efectos potenciales adversos a la salud.

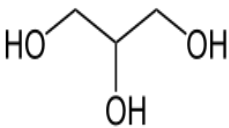
## A.2. GLICERINA

La glicerina, también conocida como glicerol, es un alcohol en cuya composición están presentes tres hidroxilos. Los hidroxilos se forman de un átomo de oxígeno y un átomo de hidrógeno.

La glicerina tiene consistencia líquida y la capacidad de atraer agua del entorno, ya sea en su forma líquida o en forma de vapor; también es completamente inodora, es de sabor dulce y tiene un alto coeficiente de viscosidad.

También hay presencia de glicerina en las células animales y vegetales formando parte de la membrana celular. En la tabla A2. Se muestran las propiedades físicas y químicas de la glicerina.

Tabla A2. Propiedades físicas y químicas de la glicerina.

Propiedades	Valores/información
Peso molecular (g/mol)	92,09
Fórmula condensada	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>
Color	Incoloro
Olor	Inodoro
Estado físico	Líquido viscoso
Viscosidad a 25°C (cP)	1490
Densidad a 20°C (g/mL)	1.261
Punto de ebullición (°C)	290
Punto de fusión (°C)	18
Punto de ignición (°C)	350
Temperatura máx. de operación(°C)	120
Estructura	

Fuente: GTM, 2017. Hoja de seguridad de la glicerina.



Toxicología de la glicerina.

Toxicidad aguda: DL<sub>50</sub> (oral, rata): 12600 mg/Kg

Baja toxicidad. No son de esperar características peligrosas.

Observar las precauciones habituales en el manejo de productos químicos.

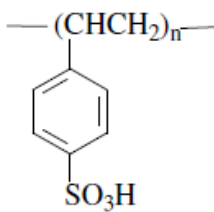
### A.3. Amberlyst – 15

Es un potente y selectivo catalizador ácido para las reacciones de esterificación, también es utilizado para la producción de biodiesel, el rendimiento del biodiesel obtenido ha sido del 97%. La transesterificación de ésteres con alcoholes se ha logrado ya que actúa como un catalizador ácido de Bronsted para transesterificación de diversos cetoésteres con diferentes alcoholes incluyendo alcoholes alélicos y alcoholes secundarios y primarios estéricamente impedidos en condiciones de reflujo.

Es un poliestireno reticular macro basado en resina de intercambio iónico con un grupo sulfónico fuertemente ácido. Por lo tanto, sirve como una excelente fuente de protones. Se ha utilizado en diversas reacciones catalizadas con ácido. Es fácil medida, seguro de usar, y fácilmente eliminado al final de la reacción. Una ventaja adicional es que el catalizador se puede regenerar y puede ser utilizado varias veces. En la tabla A3 se muestran sus propiedades físicas y químicas.



Tabla A3. Propiedades físicas y químicas del Amberlyst-15.

Propiedades	Valores/información
Peso molecular (g/mol)	314.39
Fórmula condensada	$(C_{10}H_{10})_n.(C_8H_8O_3S)_m$
Color	Gris marrón
Estado físico	Sólido
Viscosidad a 25°C (cP)	No aplica
Densidad a 20°C (g/mL)	No aplica
Punto de ebullición (°C)	No aplica
Tamaño de partícula (mm)	0,600 a 0,850
Diámetro de poro (Å)	300
Temperatura máx. de operación(°C)	120
Estructura	

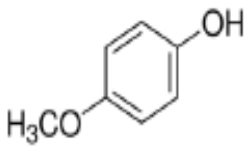
Fuente: Rammohan, Pal. Et. al., 2012. Amberlyst-15 in organic synthesis.

#### A.4. Mono metil éter de hidroquinona (MEHQ)

El mono metil éter de hidroquinona (MEHQ) es un inhibidor de polimerización utilizado comúnmente en la fabricación de acrílicos. Es también un intermediario en la organosíntesis de productos agroquímicos y farmacéuticos. Puede aplicarse como estabilizador de materiales celulósicos, particularmente en la fabricación de papel y cartón que están en contacto con productos alimenticios, así como en detergentes líquidos (QUIMICorp, 2013). En la tabla A4. Se muestran las principales propiedades físicas y químicas del MEHQ.



Tabla A4. Propiedades físicas y químicas del MEHQ.

Propiedades	Valores/información
Peso molecular (g/mol)	124,14
Fórmula condensada	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>
Color	Blanco brillante
Olor	Característico (fenólico)
Estado físico	Sólido
Viscosidad a 25°C (cP)	No aplica
Densidad a 20°C (g/mL)	4.3
Punto de ebullición (°C)	243
Punto de fusión (°C)	55-57
Punto de ignición (°C)	420
Punto de flama (°C)	110
Estructura	

Fuente: Quimi Corp, 2013.

### Toxicología del MEHQ

Toxicidad aguda: DL<sub>50</sub> (oral, rata): 1600 mg/Kg

DL<sub>50</sub> (intraperitoneal, ratón): 250 mg/Kg

Nocivo por inhalación, por ingestión o por absorción a través de la piel.

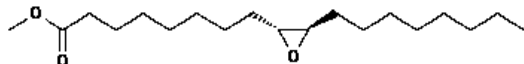
Causa irritación severa en los ojos. Irritante de las membranas mucosas y del tracto respiratorio superior. Causa irritación en la piel. Dependiendo de la intensidad y duración de la exposición, los efectos pueden variar desde irritación leve a severa destrucción del tejido. El contacto prolongado puede causar, daños en los ojos e irritaciones severas o quemaduras.



### A.5. Biodiesel epoxidado

Es un líquido aceitoso amarillo claro bajo temperatura normal nombró el éster metílico del ácido graso del epoxy, se hace del aceite vegetal natural. Como un nuevo tipo epoxy plastificante, puede reemplazar al DOP y DBP en la producción de productos plásticos del PVC. Es soluble con resina de PVC, es estable a la luz y el calor y tiene baja volatilidad. Se puede aplicar a todos los productos de PVC, especialmente en PVC plástico y productos de cuero artificial. También es ampliamente utilizado en el alambre del cable, el tubo plástico del PVC, la suela plástica del PVC y la tira de la glándula. En la tabla A5. Se muestran las propiedades físicas y químicas del biodiesel epoxidado.

Tabla A5. Propiedades físicas y químicas del biodiesel epoxidado.

Propiedades	Valores/información
Peso molecular (g/mol)	312.49
Fórmula condensada	C <sub>19</sub> H <sub>36</sub> O <sub>3</sub>
Color	Amarillo claro
Estado físico	Líquido
Viscosidad a 25°C (cP)	No aplica
Densidad a 20°C (g/cm <sup>3</sup> )	0.880-0.950
Punto de ebullición (°C)	170
Temperatura máx. de operación(°C)	No aplica
Estructura	

Fuente: Pubchem, 2006. Open chemistry database.

Toxicología del biodiesel epoxidado.

Prueba de toxicidad aguda del Centro de Control de Enfermedades de la provincia de Fujian, debe ser reconocida como plastificante no tóxico.



# ANEXO B. TÉCNICAS SECUNDARIAS

# ANEXO B

## B.1. Medición del índice de oxirano

Es una medida del contenido de anillo oxirano en resinas, grasas y aceites, expresado como gramos equivalentes de grupos epoxi por cien gramos de la resina.

El procedimiento a seguir es:

1. Pesar de 0.34 a 0.36 gramos de resina en un matraz Erlenmeyer de 125 mL.
2. Agregar 10 mL de ácido acético glacial al 100%.
3. Adicionar 5 mL de la solución de bromuro de tetraetil amonio y agitar.
4. Agregar 8 gotas de cristal violeta al 0.1%.
5. Titular con ácido perclórico 0.1 N, hasta la aparición de un color azul agitar; agregar gota a gota en ácido perclórico hasta la aparición de un color verde esmeralda (este cambio se puede observar en la figura B1).

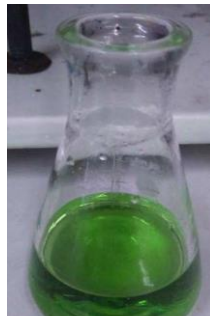


Figura B1. Cambio de color del indicador cristal violeta (izquierda inicial y derecha final).

Fuente: Martínez, 2017.

$$\% \text{ Oxirano} = \frac{V_{\text{HClO}_3} N_{\text{HClO}_3} 1.6}{W}$$

Dónde:

V = mL de solución perclórico 0.1 N requeridos para la muestra.

N = normalidad de la solución de ácido perclórico 0.1 N.

W = gramos de muestra usados.

### B.2. Medición de humedad % p/p (titulador Karl Fischer)

El método Karl Fischer es un procedimiento de análisis químico basado en la valoración coulombimétrica (técnica de química analítica que determina la cantidad de materia transformada en una reacción de electrólisis midiendo la cantidad de electricidad consumida o producida) para determinar la cantidad de agua. Se utiliza una solución yodada y sulfurada en la valoración potenciométrica de una muestra en metanol, en la figura B2 se muestra el equipo utilizado.

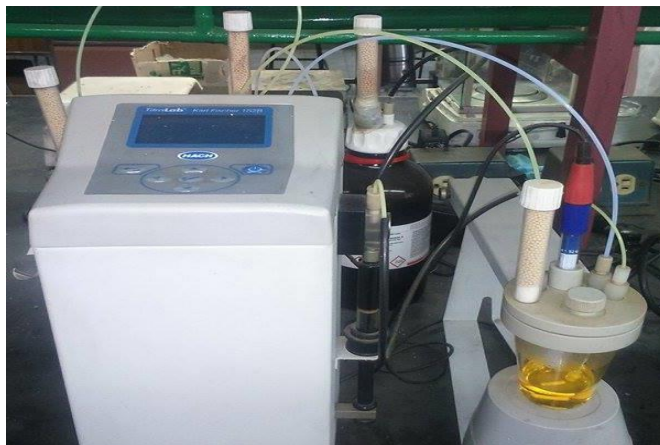


Figura B2. Titulador Karl Fischer.

Fuente: Martínez, 2017.



Para determinar la cantidad de agua de una muestra, se deben seguir los siguientes pasos:

1. Seleccionar en el equipo Titrar.
2. Ingresar el número de programa, de acuerdo a la cantidad de agua esperada y a lo mostrado en la tabla B1.

Tabla B1. Programas del equipo de Karl Fischer.

Contenido de agua (%)	Cantidad de muestra requerida (g)	Consumo de titulador (mL)	Número de programa
10	0.1-0.2	2-4	P1
1	1	2	P1
Mayor a 1	5-10	1-2	P2
Mayor a 10	0.1	20	P3

Fuente: Manual del titulador Karl Fischer.

3. Seleccionar disp., para vaciar el medio de la celda de titulación si esta se encuentra muy por encima del nivel del electrodo.
4. El titulador acondicionará la celda de titulación y desplegará la leyenda pre-titración, una vez concluida solicitará la muestra.
5. Tomar la muestra de acuerdo con la tabla B1 con ayuda de una pipeta, colocarla en la balanza analítica y tarar su peso a 0 g.
6. Abrir el tapón de la celda de titulación, y con rapidez, vaciar la muestra evitando salpicar las orillas de la celda o hacer contacto entre la pipeta y el medio de titración, posteriormente se debe tapar la celda.
7. Seleccionar empezar titración, el equipo comenzará la titulación
8. Colocar la pipeta en la balanza para registrar la masa adicionada al vaso de titulación.
9. Una vez realizada la titulación el equipo solicitara la masa de la muestra introducida en la celda, introducir la masa de muestra.
10. El equipo mostrará la concentración de agua de la muestra.



### B.3. Reactivación de carbón

El carbón utilizado, para purificar los monómeros acrilados, contiene las impurezas adsorbidas y está contaminado con los monómeros acrilados, debido a su viscosidad, los pasos a seguir son los siguientes:

1. Separar el carbón del papel filtro mediante lavados de acetona y colocarlo en un vidrio de reloj.
2. Lavar el carbón con acetona para poder disolver los monómeros acrilados y poder separarlos del carbón sin problema, esperar a que el carbón seque completamente para continuar.
3. Se introduce el carbón activado en un horno a una temperatura de 100 °C durante una hora, para separar las impurezas adsorbidas.

En el proceso de reactivación, se pierden cantidades pequeñas del carbón y la capacidad es ligeramente inferior a la de un carbón virgen.

### B.4. Recuperación del catalizador

La limpieza del catalizador se ha realizado mediante los siguientes pasos:

1. Separar el catalizador del papel filtro mediante lavados de acetona e introducirlo en un vaso de precipitados.
2. Lavado con disolventes. El catalizador utilizado se lava primero con acetona y luego con agua, durante cuatro horas cada lavado, el lavado se efectúa en un vaso de precipitados y la mezcla es agitada en todo momento.
3. Filtrar el catalizador después de cada lavado, esperar a que seque perfectamente para continuar.
4. Para eliminar los orgánicos absorbidos en la superficie del catalizador, se introduce el catalizador en un horno a 100 °C durante 12 horas.

En este proceso se pierde catalizador, el catalizador no recupera el protón y gran parte del catalizador se fragmenta en los lavados.



# ANEXO C

## ANEXO C. CROMATOGRAMAS Y ESPECTROS INFRARROJOS.

En este anexo se muestran los cromatogramas obtenidos en cada uno de los productos, así como los espectros infrarrojos de las reacciones más relevantes.

### C.1. Cromatogramas de los productos del Triacrilato de Glicerol

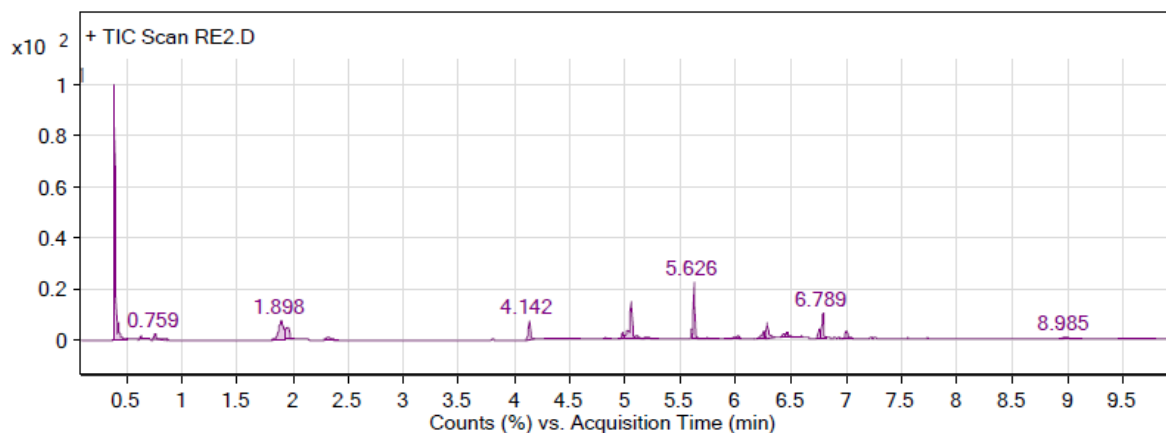


Fig. C1. Cromatograma producto T-R2.

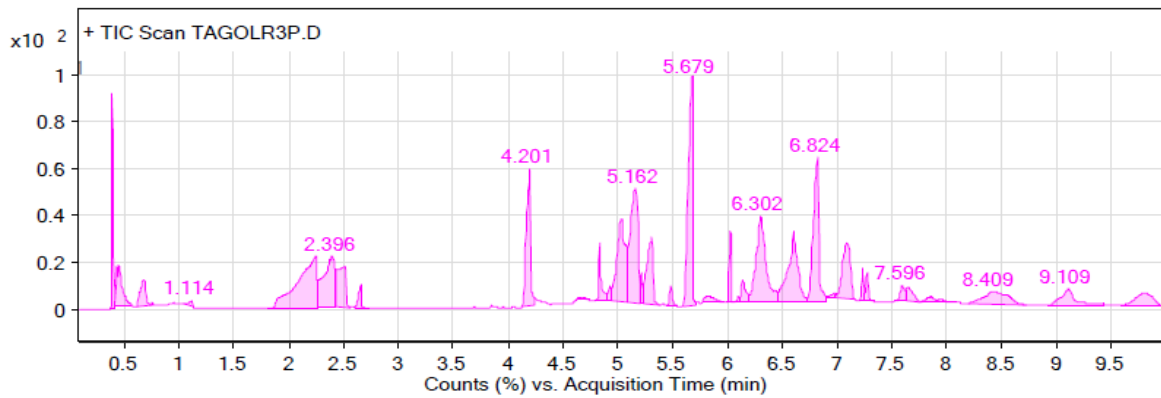


Fig. C2. Cromatograma producto T-R3.

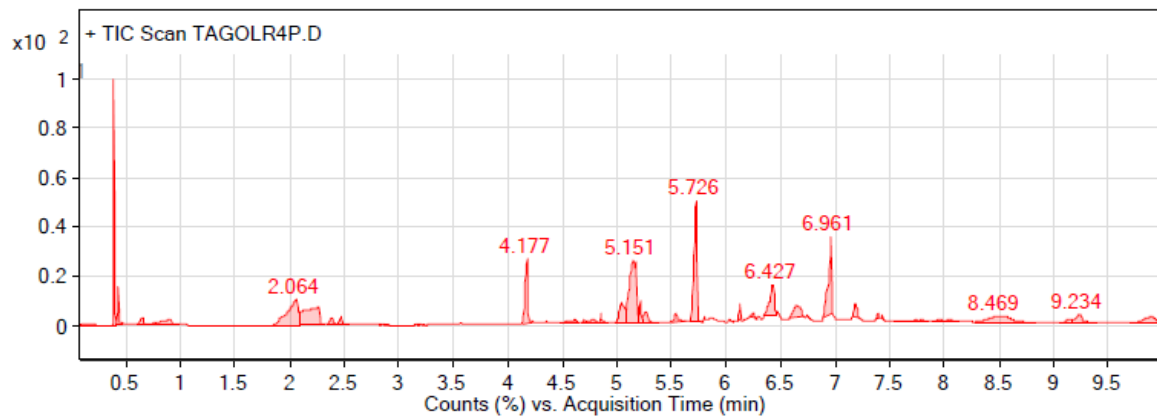


Fig. C3. Cromatograma producto T-R4.

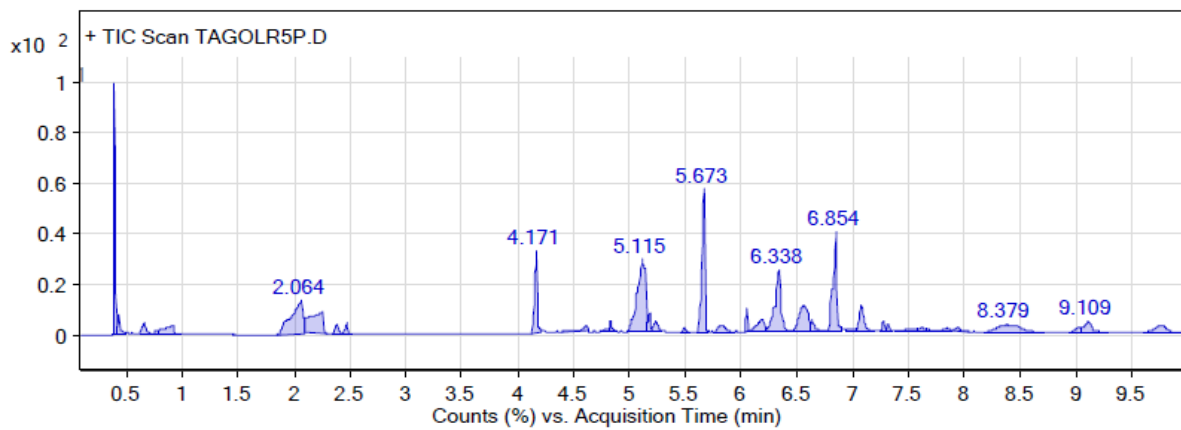


Fig. C4. Cromatograma producto T-R5.



## C.2. Cromatogramas productos del Biodiesel epoxidado de soja

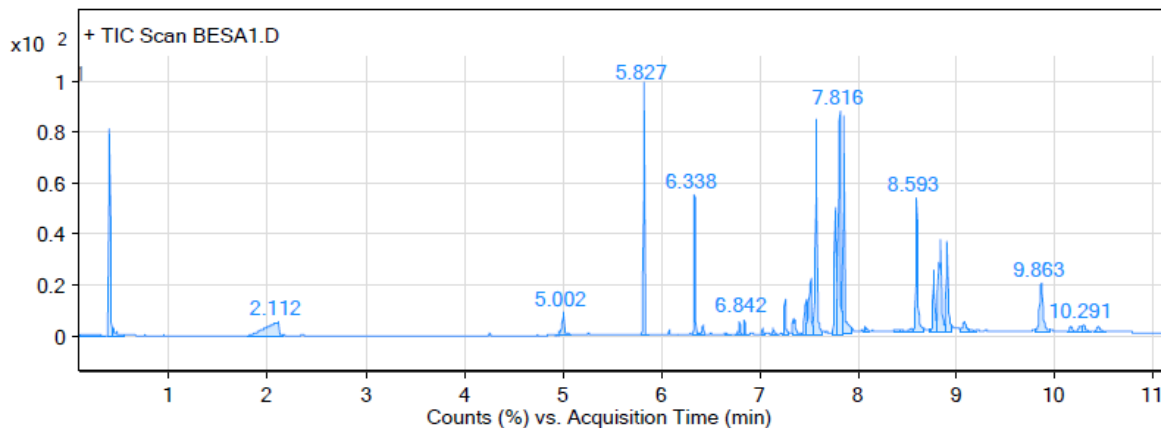


Fig. C5. Cromatograma producto B-R1.

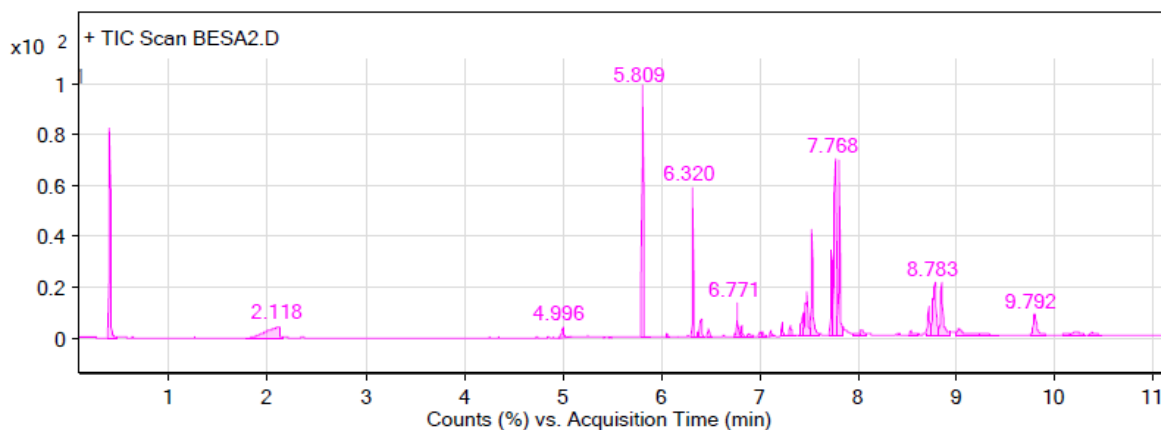


Fig. C6. Cromatograma producto B-R2.

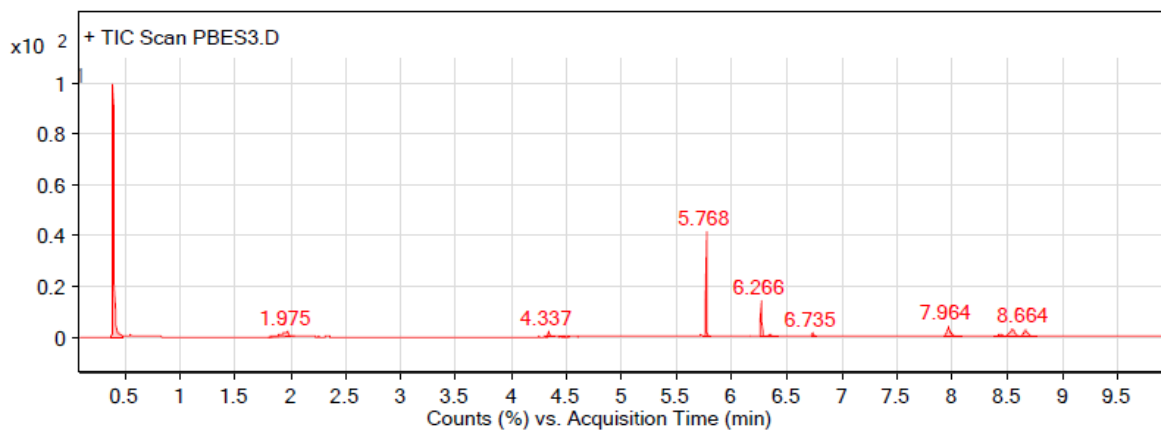


Fig. C7. Cromatograma producto B-R3.

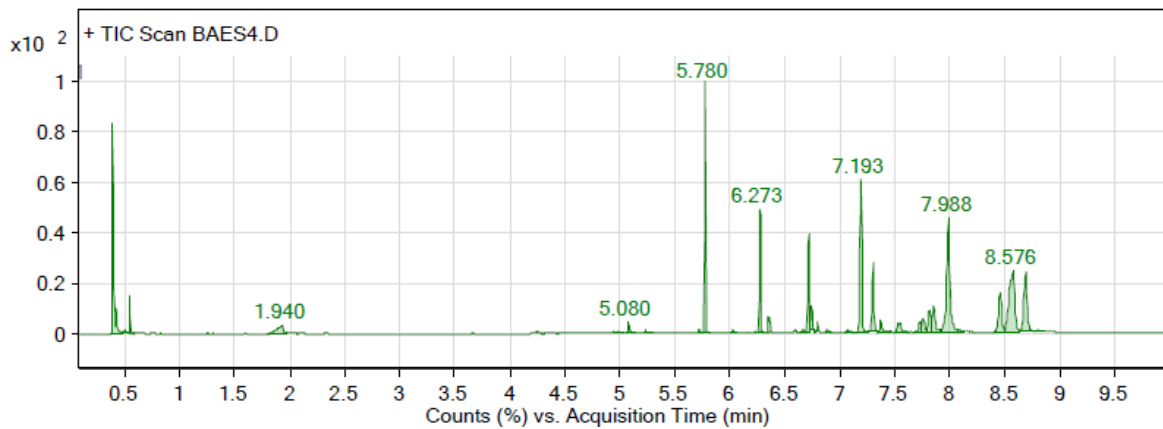


Fig. C8. Cromatograma producto B-R4.

### C.3. Espectros infrarrojos del Triacrilato de Glicerol

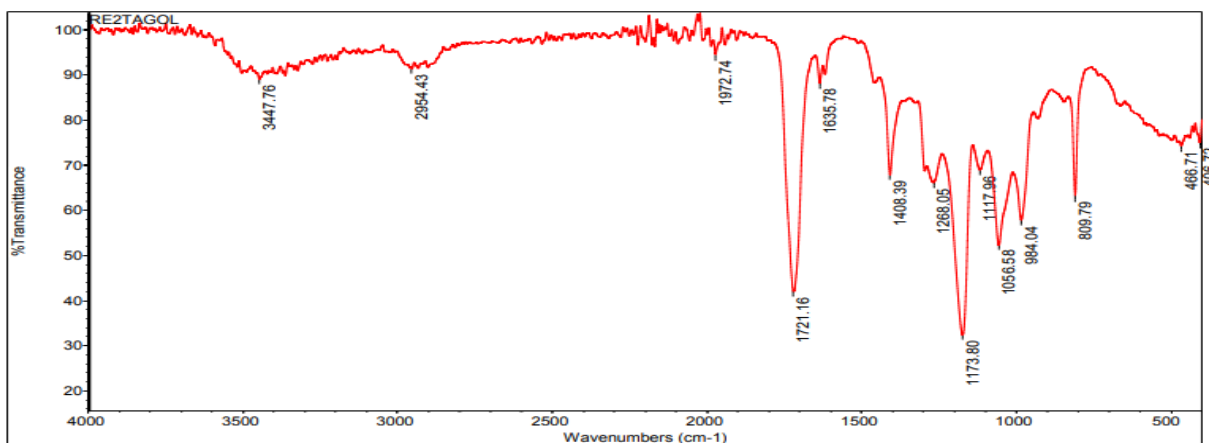


Fig. C9. Espectro infrarrojo producto T-R2.

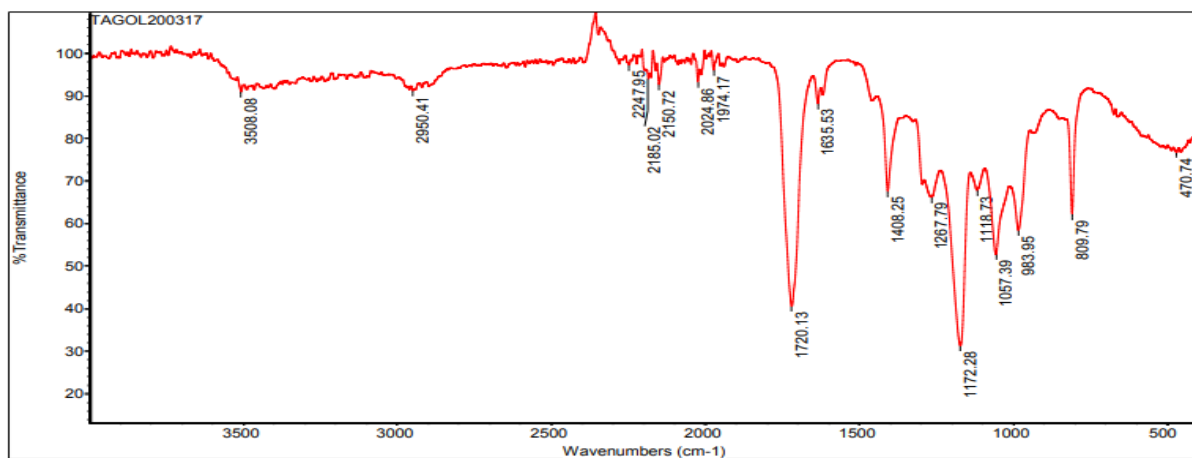


Fig. C10. Espectro infrarrojo producto T-R3.



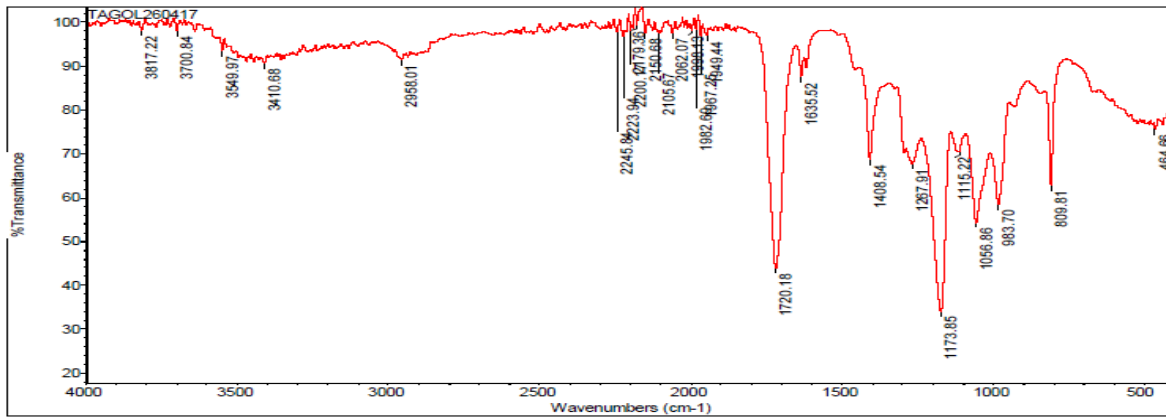


Fig. C11. Espectro infrarrojo producto T-R4.

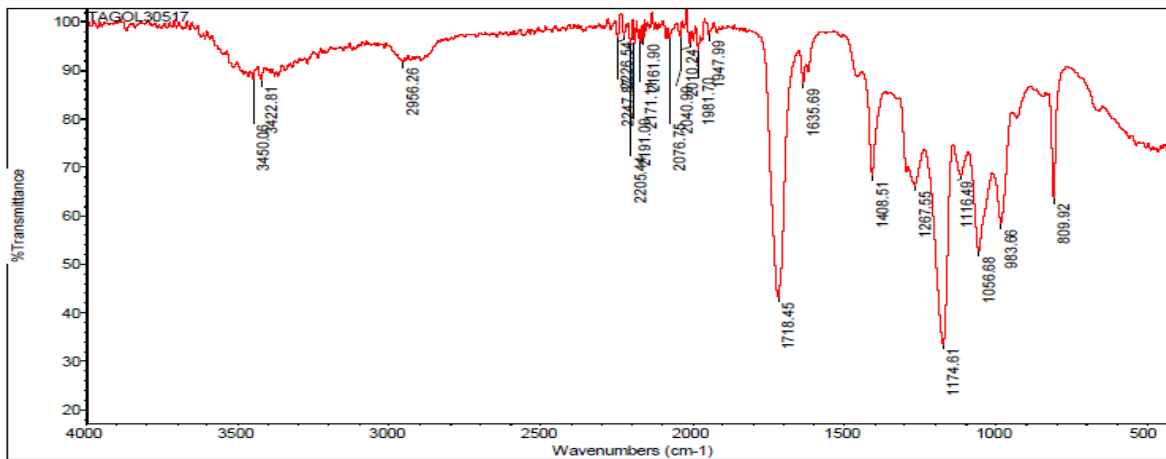


Fig. C12. Espectro Infrarrojo producto T-R5.

## C.4. Espectros infrarrojos del Biodiesel Epoxidado de Soya Acrilado

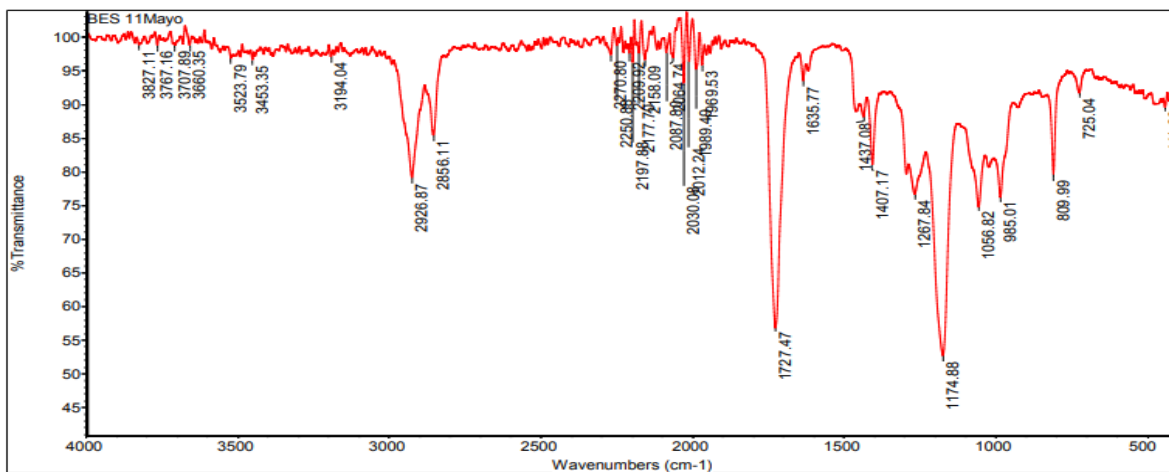


Fig. C13. Espectro infrarrojo producto B-R1.

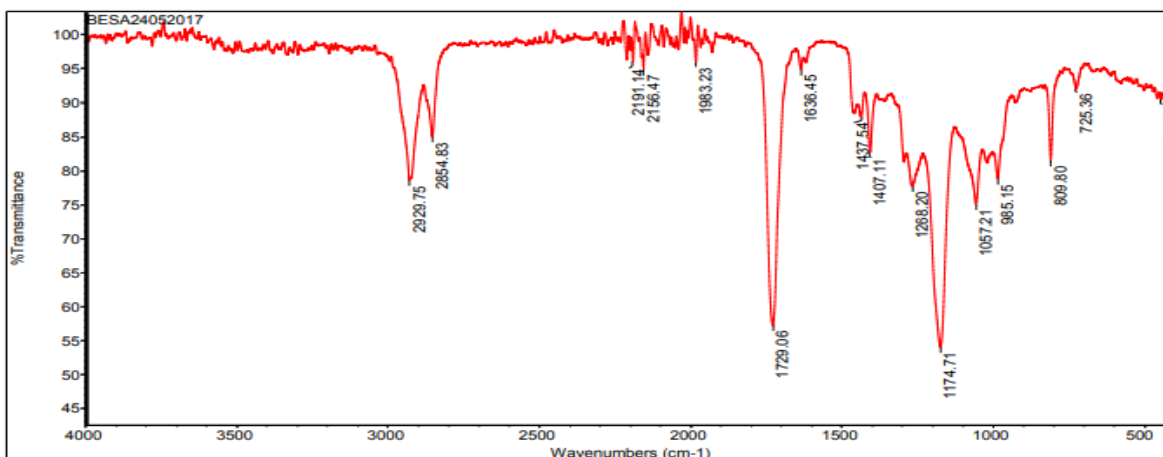


Fig. C14. Espectro infrarrojo producto B-R2.

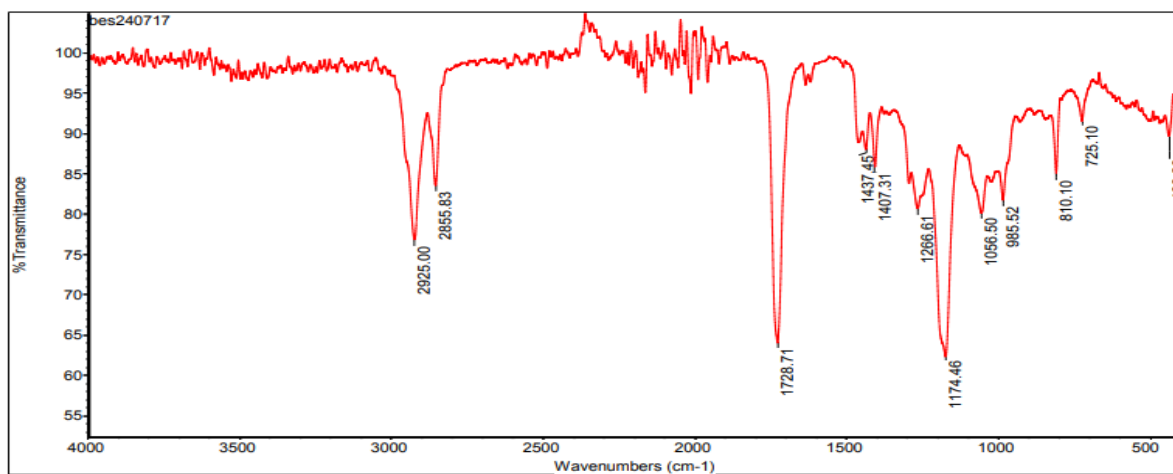


Fig. C15. Espectro infrarrojo producto B-R3.

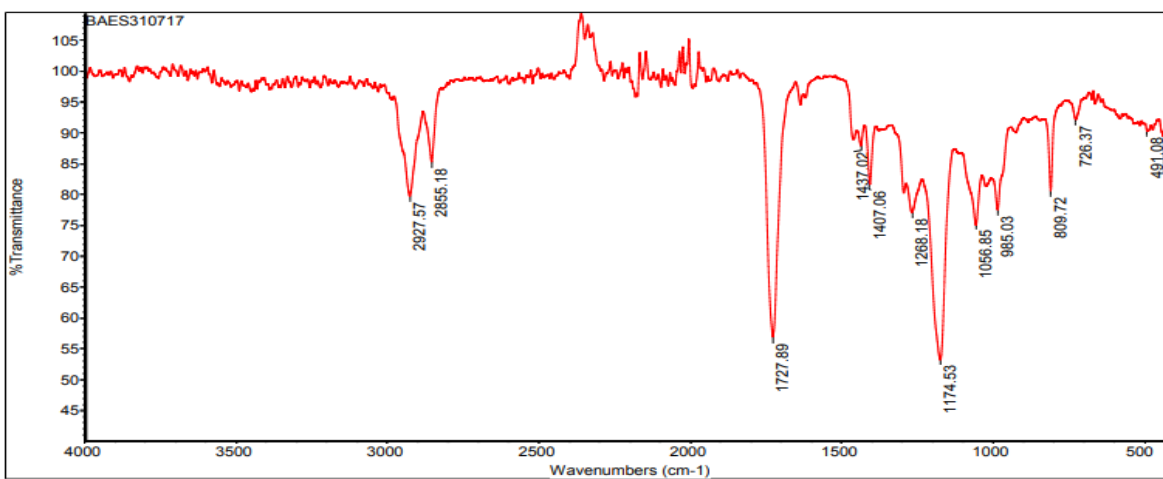


Fig. C16. Espectro infrarrojo producto B-R4.