



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

Obtención y caracterización de una emulsión acrílica para su uso en la fabricación de recubrimientos para madera.

Mirna Luz Mercado Ortega, Ing. Qca.

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Química y Ambiental
Bogotá D.C., Colombia
2015

Production and characterization of acrylic emulsion for use in the manufacture of wood's coatings

Mirna Luz Mercado Ortega, Ing. Qca.

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Química y Ambiental
Bogotá D.C., Colombia

2015

Obtención y caracterización de una emulsión acrílica para su uso en la fabricación de recubrimientos para madera.

Mirna Luz Mercado Ortega, Ing. Qca.

Trabajo final de Maestría presentado como requisito parcial para optar al título de:
Magister en Ingeniería Química

Director:
MSc, Luis Alejandro Boyacá Mendiviello

Codirector:
Qco. Omar Ricardo Vera

Línea de Investigación:
Procesos de polimerización y materiales

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Química y Ambiental
Bogotá D.C., Colombia
2015

Nota de aceptación

Jurado

Jurado

Director

Dedicatoria

A Dios, gracias, quién estuvo y está conmigo en cada paso que doy, pues es quien me llena de fortaleza y fe para alcanzar todo lo que me propongo. Sin su guía y amor eterno nada de lo que haría tendría resultado. Te doy gracias por ser mi escudo, mi fuerza y quien me mantiene altamente motivada, declaro que tu gloria ha sido mi fortaleza y cada día me esforzaré por alcanzar todo lo que Tú me has confiado.

A mi papá, gracias, eres un gran ejemplo de perseverancia y valentía, porque eres quien me motiva, y me impulsa en todo lo que hago, quién me aconseja, y quién ha sido una constante ayuda en todos mis estudios.

A mi mamá, gracias por cuidarme desde el cielo, siempre estarás presente en mi corazón y en todo lo que haga.

A Clara y a mis hermanos Luz Dary, Anibal José, Carolina y Daris María, por creer, por estar pendiente de mí y por ser mí apoyo siempre.

A mis compañeros y amigos de la maestría, por todos los momentos vividos y por la oportunidad de compartir con ellos este nuevo logro.

Agradecimientos

Al Ingeniero Luis Alejandro Boyacá, director del proyecto, por su guía en cada etapa del presente trabajo, por sus oportunas recomendaciones y valiosos aportes.

Al químico Omar Vera, codirector del proyecto, por su gran contribución en el transcurso de este trabajo, por su interés, motivación, aportes en conocimiento y por facilitar la materia prima y equipos necesarios para el desarrollo de esta investigación.

A la Dra Claudia Montaña, por su ayuda en el préstamo de los equipos, materiales y por su colaboración con el proyecto.

A los operarios del laboratorio de Ingeniería Química, en especial a Ricardo Cortés, por su cooperación incondicional y su amable ayuda.

Al personal administrativo del Departamento de Ingeniería Química, por su participación tanto intelectual como material, y por brindar los espacios físicos para cumplir con el desarrollo de la maestría.

A todas aquellas personas que directa o indirectamente contribuyeron en el desarrollo del presente trabajo final.

Tabla de Contenido

Resumen	7
Introducción	8
Capítulo 1	10
1.1. EMULSIÓN	10
1.2. POLIMERIZACIÓN.....	10
1.3. POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN	10
1.3.1. Reacciones Redox.....	11
1.3.2. Modelo de Harkins.....	12
1.4. MATERIAS PRIMAS POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN	13
1.4.1. Agua	13
1.4.2. Monómeros.....	13
1.4.3. VeoVa.....	13
1.4.4. Tensoactivos	15
1.4.5. Coloides protectores.....	17
1.4.6. Agentes de transferencia de cadena.....	17
1.4.7. Iniciadores	17
1.4.7.1. Tipos de iniciadores:	17
1.4.8. Reguladores de pH.....	18
1.4.9. Bactericidas	18
1.4.10. Antiespumantes	18
1.5. TÉCNICA CORE-SHELL (NÚCLEO-CORAZA).....	18
1.6. CARACTERIZACIÓN DE EMULSIONES	20
1.6.1. Potencial de Hidrógeno pH	20
1.6.2. Contenido de sólidos totales	21
1.6.3. Viscosidad	21
1.6.4. Temperatura de transición vítrea (Tg).....	21
1.6.5. Calorimetría diferencial de barrido (DSC):	22
1.6.6. Tamaño de partícula.....	24
1.6.7. Hidroxilo libre (ASTM E222).....	24
1.6.8. Estabilidad:	25
1.6.9. Monómero residual:	26
1.7. CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS.....	27

1.7.1.	Pegajosidad residual	27
1.7.2.	Formación y apariencia de película.....	27
1.7.3.	Temperatura mínima de formación de película (MFT):.....	27
1.7.4.	Microscopía electrónica de barrido	27
1.8.	COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES (COV'S):	28
1.8.1.	Regulación de emisiones de COV's:	30
1.8.2.	Regulaciones COV's en el mundo.....	31
1.8.3.	Regulaciones COV's en Colombia.....	31
1.8.4.	Recubrimientos ecológicos	32
Capítulo 2	33
2.1	Montajes y preparaciones de la materia prima	33
2.1.1	Adecuación del reactor de 1L en el laboratorio:.....	34
2.2	Ensayos realizados	43
2.2.1	Emulsiones inestables	43
2.3	Obtención de emulsiones al variar el tensoactivo.....	50
2.3.1	Datos obtenidos para 700 g con tensoactivo Alcohol graso poliglicol éter al 10%	50
2.3.1.1	<i>Pruebas realizadas y resultados</i>	51
2.3.2	Datos obtenidos para 700 g con tensoactivo Nonil Fenol 10 moles	58
2.3.2.1	<i>Pruebas realizadas y resultados</i>	59
2.3.3	Comparación entre los resultados obtenidos con nonil fenol y con alcohol graso.	65
2.4	Emulsión final con un reactor de 3000 g.	66
Capítulo 3	71
Bibliografía	72

Lista de Figuras

Figura 1-1: Esquema de una micela esférica (Baiges Olivan, 2005)	11
Figura 1-2 Ilustración esquemática del modelo de polimerización en emulsión de Harkins. (Garrett, 2013)	12
Figura 1-3 Estructura Veova 10 (Momentive, 2011)	14
Figura 1-4 Estructura del tensoactivo (Elaboración propia)	15
Figura 1-5: Variación de la tensión superficial con la concentración de tensoactivo	16
Figura 1-6 Micela obtenida proceso núcleo-coraza (Elaboración propia)	19
Figura 1-7 Proceso de la Técnica núcleo-coraza (Elaboración propia)	20
Figura 1-8 Curva calorimétrica de un termoplástico semicristalino. (Balart Gimeno, 2004)	23
Figura 1.9 Procesos que determinan el destino de los COVs en la atmósfera (Koppmann, 2008)	29
Figura 2-1 Metodología preparación emulsiones	33
Figura 2-2 Montaje laboratorio	34
Figura 2-3 Diagrama de Flujo Carga Inicial	38
Figura 2-4 Diagrama de flujo iniciadores	38
Figura 2-5 Diagrama de flujo Preemulsión 1	39
Figura 2-6 Diagrama de flujo Preemulsión 2	40
Figura 2-7 Diagrama de flujo del proceso de reacción	42
Figura 2-8 Obtención de N-metilol acrilamida	43
Figura 2-9 Separación de fases en la emulsión (Primera etapa de la reacción)	44
Figura 2-10 Separación de fases en la emulsión (segunda etapa de la reacción)	45
Figura 2-11 Separación de fases preemulsión	45
Figura 2-12 Emulsiones con grumos	48
Figura 2-13 Agitador	49
Figura 2-14 Registro de la temperatura de reacción vs tiempo	50
Figura 2-15 Ensayo en centrífuga para medición de estabilidad	51
Figura 2-16 Calentamiento de blancos y muestras con piridina y ácido acético a 98°C	52
Figura 2-17 Figura tras realizar la titulación con NaOH	52
Figura 2-18 Equipo DSC	53
Figura 2-19 Temperatura de transición vítrea	54
Figura 2-20 Equipo medidor tamaño de partícula	55
Figura 2-21 Resultados tamaño de partícula	55
Figura 2-22 Tamaño de partícula Alcohol graso poliglicol segunda corrida	56
Figura 2-23 Fotografía del equipo Mastersizer 2000, con la unidad de dispersión Hydro 2000MU	57
Figura 2-24 Resultados de tamaño de partícula equipo Mastersizer 2000	57

Figura 2-25 Registro de la temperatura vs tiempo	58
Figura 2-26 Fotografía de nata resultante al final del ensayo	59
Figura 2-27 Temperatura de transición vítrea	61
Figura 2-28 Tamaño de partícula Nonil Fenol primera corrida	62
Figura 2-29 Tamaño de partícula Nonil Fenol segunda corrida	63
Figura 2-30 Resultados de tamaño de partícula. Equipo Mastersizer 2000	64
Figura 2-28 Registro de la temperatura	66
Figura 2-32 Fotografía reactor de acero con capacidad máxima de 5000 litros	66
Figura 2-33 Registro de Temperatura vs tiempo	67
Figura 2-34 Aplicador de película	68
Figura 2-35 Temperatura de transición Vítrea, emulsión 3000 g	69

Lista de Tablas

Tabla 1-1 Propiedades térmicas de termoplásticos. (Balart Gimeno, 2004)	23
Tabla 1-2 Principales VOC's (Kim, 2006)	30
Tabla 2-1 Monómeros acrílicos y sus propiedades (Sancho, 2011)	35
Tabla 2-2 Cálculo teórico de la temperatura de transición vítrea para	36
Tabla 2-3 Cálculo teórico de la temperatura de transición vítrea para la	36
Tabla 2-4 Datos teóricos calculados Tg	37
Tabla 2-5 Preparación de la carga inicial	37
Tabla 2-6 Preparación de los iniciadores	38
Tabla 2-7 Preparación de la emulsión 1	39
Tabla 2-8 Preparación de la emulsión 2	40
Tabla 2-9 Preparación de los iniciadores- terminadores	41
Tabla 2-10 Cantidades finales	42
Tabla 2-11 Resultados de ensayos (pH, preemulsiones, % de sólidos y residuo)	43
Tabla 2-12 Resultados de ensayos	46
Tabla 2-13 Valores de pH de las preemulsiones	51
Tabla 2-14 Pruebas realizadas a la emulsión final	51
Tabla 2-15 Datos tomados para el cálculo del número de hidroxilo	53
Tabla 2-16 Valores de pH de las preemulsiones	59
Tabla 2-17 Pruebas realizadas a la emulsión final	60
Tabla 2-18 Datos tomados para el cálculo del número de hidroxilo	60
Tabla 2-19 Cuadro comparativo de los 2 tensoactivos utilizados	65
Tabla 2-20 Valores de pH de las preemulsiones	68
Tabla 2-21 Pruebas realizadas a la emulsión final	68
Tabla 2-22 Resultados tamaño de partícula valor ácido y numero de hidroxilo	70

Resumen

En el siguiente trabajo se presenta el análisis de los aspectos característicos de una emulsión acrílica polimérica, al cambiar el tipo de tensoactivo no iónico de las preemulsiones acuosas iniciales. La emulsión obtenida tiene como finalidad, ser utilizada como materia prima en la fabricación de recubrimientos para madera de la empresa Sygla Colombia LTDA. Se prefirió el uso de preemulsiones acuosas frente a las orgánicas porque al ser menos contaminante, ofrece beneficios comerciales a la empresa al abrir nuevos mercados en países que tienen restringida la compra de mobiliario pintado con recubrimientos a base de solventes orgánicos. Se realizaron ensayos comparativos con los tensoactivos nonil fenol 10 moles y alcohol graso poliglicol éter al 10%, siendo este último el que presentó los mejores resultados según las pruebas establecidas y cumplió con los parámetros requeridos.

Introducción

La polimerización es una tecnología que ha venido tomando una gran fuerza, debido al importante papel que juegan dentro de las necesidades de consumo del ser humano y su gran interés de tener alternativas sintéticas a las gomas naturales, de hecho, hoy en día es la base de muchas industrias a nivel mundial gracias a la versatilidad y la facilidad de controlar las propiedades del polímero formado, por ello las industrias y la academia realizan múltiples investigaciones para desarrollar nuevas técnicas y mejores productos.

La polimerización en emulsión, es una técnica que continúa expandiéndose aceleradamente y tiene múltiples aplicaciones, entre ellas se encuentran las gomas sintéticas, pinturas, tintas, adhesivos, pulimentos para suelos, cementos selladores y recubrimientos. La importancia industrial de esta técnica estriba en las altas velocidades de polimerización, con la simultánea producción de altos pesos moleculares, y excelente transferencia de calor en reactores voluminosos. Dicho mecanismo, es un proceso altamente dependiente de la naturaleza del monómero utilizado, e involucra el uso de tensoactivos, protectores de coloide, y compuestos hidrosolubles generadores de radicales libres también llamados iniciadores. (Farías Mancilla, Olmedo Martínez, Pérez , Hernández , Vega, & Zaragoza , 2013)

Los tensoactivos en el proceso de polimerización en emulsión, cumplen importantes funciones tales como la estabilización de las gotas de monómeros, la formación de micelas, la determinación del número de partículas, el grado de crecimiento y la estabilidad de las partículas formadas durante y después de la polimerización. (Botelho & Bittencourt, 2008).

Otro aspecto de vital importancia al abordar este tipo tecnología y que se tuvo en cuenta para la definición de las sustancias que se involucrarían en la preparación del polímero fue el aspecto ambiental. Debido a la preocupación por el cuidado del medio ambiente, se continúan estudiando formulaciones en las cuales se sustituyan los recubrimientos base solventes orgánicos por los base acuosa, ya que cuando los recubrimientos orgánicos son aplicados, los solventes pasan a ser parte de la atmósfera formando oxidantes fotoquímicos (a través de su reacción con otros contaminantes atmosféricos como los óxidos de nitrógeno) siendo dicha reacción la principal antecesora del fenómeno llamado "smog fotoquímico", común en las grandes ciudades con un alto nivel de contaminación.

Los compuestos orgánicos volátiles (COV) son emitidos a la atmósfera por el uso de productos que contienen disolventes, tal es el caso de los recubrimientos para madera convencionales. Estas emisiones producen reacciones químicas en la atmósfera que a su vez, producen oxidantes que afectan la salud humana, representando un riesgo para la seguridad de los trabajadores al ser absorbidos por la inhalación o a través de la piel y llegando a generar graves consecuencias, inmediatas o a largo plazo.

Por otro lado, casi todos los disolventes son inflamables, descomponiéndose a altas temperaturas y generando sustancias tóxicas, lo cual es un factor importante de riesgo

tanto para las personas que trabajan directamente con recubrimientos para madera, como para la comunidad en general que pueda verse afectada en caso de mal uso o por desconocimiento de las condiciones en que estos deben ser manipulados.

Es por ello que los esfuerzos del presente trabajo, se enfocaron en una emulsión acrílica preparada sustituyendo los solventes por agua y se realizaron pruebas cambiando el tensoactivo para verificar aquel que permita una emulsión acrílica con las mejores características, que disminuya las emisiones de VOC's en el producto final (ya que deberá ser utilizada como materia prima en la fabricación de recubrimientos para madera) y manteniendo propiedades tales como: resistencia química, secado y dureza, e igualar en lo posible las características de desempeño conseguidas con formulaciones convencionales.

Otra ventaja de obtener una emulsión ambientalmente amigable, es que permitirá la apertura de nuevos mercados para la exportación de muebles pintados con estos recubrimientos a países como Alemania, Francia, España y Estados Unidos en los cuales está restringida la compra de mobiliario pintado con recubrimientos a base de solventes orgánicos.

En Colombia aún no se cuenta con estrictas regulaciones que impidan el uso de disolventes en recubrimientos, pero es necesario adelantarse a este hecho, para que cuando se promulgue la legislación ya se tengan alternativas bastante avanzadas y de esta forma reemplazar los recubrimientos usados en la actualidad.

En cuanto a la preparación, las emulsiones poliméricas se elaboraron a partir de pre-emulsiones, con el fin de generar la estructura núcleo y coraza, tan benéfica en el ámbito de los recubrimientos. El mecanismo de reacción utilizado fue redox, en el cual, las emulsiones poliméricas se prepararon con un sistema de iniciación para mejorar la distribución del tamaño de partícula, acelerar la reacción, y poder manejar temperaturas no muy altas (65°C a 75°C); para posteriormente, realizar una etapa de agotamiento o post polimerización para que se consumiera el monómero residual

A las emulsiones finales se les determinó el porcentaje de sólidos, viscosidad, tamaño de partícula, pH, acidez, número hidroxilo, estabilidad, y formación de película.

El proyecto tuvo el respaldo de la empresa SYGLA COLOMBIA LTDA, la cual tenía a su disposición las materias primas requeridas para el proceso de obtención de la resina, al igual, se contó con los equipos y materiales en el Laboratorio en la Universidad Nacional de Colombia Sede Bogotá necesarios para realizar el proceso y la caracterización de la resina.

Capítulo 1

MARCO TEÓRICO

1.1. EMULSIÓN

Una emulsión es una dispersión coloidal compuesta por dos sustancias inmiscibles, en la cual hay una fase líquida discontinua, dispersa a través de una fase líquida continua.

Los diámetros de las partículas que se encuentran dispersas están en el rango entre 0.1 y 20 μm . Aunque se traten de dispersiones termodinámicamente inestables, las emulsiones pueden llegar a ser cinéticamente estables debido a la presencia de agentes tensoactivos que presentan la capacidad de absorción en las superficies de las gotas. (Aranberri et al, 2006)

1.2. POLIMERIZACIÓN

Es el proceso químico por medio del cual, pequeñas moléculas bi-funcionales llamadas monómeros, se unen para formar una macromolécula o polímero. Los monómeros deben ser reactivos mínimo en dos de sus extremos para poder sujetarse a la cadena en formación y poder así mismo sujetar al siguiente monómero o a la molécula de finalización.

1.3. POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN

Es una técnica que involucra una reacción de propagación de radicales libres con moléculas de monómeros relativamente hidrofóbicas en un muy largo número de partículas discretas de polímeros, dispersas en la fase acuosa continua. (Chern, 2008)

En este tipo de polimerización los monómeros son muy poco solubles o totalmente insolubles en agua, por ende, se deben emulsionar con surfactantes como jabones alcalinos, alcoholes grasos sulfonados o sulfonato de sodio, en presencia de iniciadores que sean solubles en el medio acuoso, como los persulfatos o perburatos. (Uribe Velasco, 2010). Los iniciadores usados son solubles en agua (o en el solvente), por lo tanto, el proceso de polimerización no se da en las gotas a diferencia de mecanismos como la polimerización por suspensión, sino en unas conformaciones promovidas por el tensoactivo llamadas *micelas* que son alimentadas por el monómero que viaja por difusión a través del medio. (López Santamaría, 2011)

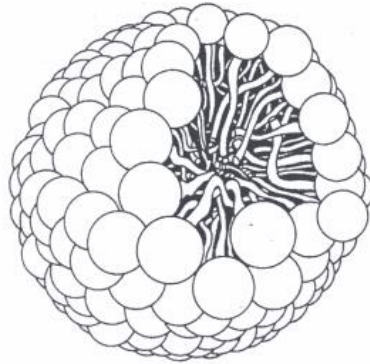


Figura 1-1: Esquema de una micela esférica (Baiges Olivan, 2005)

La polimerización en emulsión tiene la ventaja de reemplazar disolventes costosos por agua. Debe tenerse en cuenta que este tipo de polimerización es altamente dependiente de la naturaleza del monómero utilizado y las otras sustancias que intervienen ya que cada una tiene una función específica que garantiza el éxito del proceso.

1.3.1. Reacciones Redox

En este tipo de reacciones, existe una transferencia de electrones con la cual, una sustancia se oxida (agente reductor) y la otra se reduce (agente oxidante). Las reacciones redox son ampliamente utilizadas en nuestro diario vivir, por ejemplo, gracias a ellas podemos volver portátiles las fuentes de energía mediante las baterías o contribuir al ámbito de la polimerización por radicales libres.

Muchas reacciones de oxido-reducción pueden ser iniciadoras de polimerización, a este proceso se les conoce como iniciación redox o descomposición química del iniciador. Bajo este mecanismo, el iniciador es el oxidante y el promotor actúa como reductor durante el proceso, reduciendo el iniciador con la formación de radicales libres. Estas especies sólo intervienen en la etapa de iniciación, es decir que no contribuyen a la propagación ni la finalización. Las cantidades del iniciador y el promotor son directamente proporcionales a la velocidad de iniciación y polimerización, sin embargo, los solventes y las diferentes especies existentes en el medio pueden afectarlas.

La ventaja de este tipo de iniciación es la posibilidad de trabajar a temperaturas moderadas o bajas, pudiendo así manejar un rango de temperaturas que con la iniciación por descomposición térmica del iniciador no es posible. No obstante, la temperatura es directamente proporcional con la velocidad de iniciación y polimerización, pero subirla en demasía puede llegar a afectar el mecanismo de reacción.

1.3.2. Modelo de Harkins

La teoría de Harkins es la base del entendimiento del mecanismo de polimerización en emulsión y se puede resumir de la siguiente forma:

- a) El iniciador se descompone en la fase acuosa en radicales libres que son capturados por las micelas del tensoactivo.
- b) Cada radical libre comienza la polimerización del monómero solubilizado dentro de la micela. Una vez que el radical libre ha entrado en la micela, este comienza a polimerizar.
- c) Monómeros adicionales se difunden desde las gotas del monómero a través de la fase acuosa y entran al polímero, donde se sostiene el crecimiento de la partícula por polimerización. Conforme al crecimiento de las partículas, estas adsorben moléculas de tensoactivo de las micelas para estabilizar su incremento de área superficial.
- d) Las micelas desaparecen debido a la absorción de radicales, convirtiéndose en partículas de polímero, o debido al empobrecimiento de sus moléculas por adsorción o por partículas de polímero en crecimiento. Una vez todas las micelas desaparecen, no se da inicio a nuevas partículas.
- e) Una vez iniciada, una partícula continúa en crecimiento hasta que un segundo radical entra a la partícula y termina la polimerización. Un tercer radical puede reiniciarla, hasta que todo el monómero se convierta en polímero.

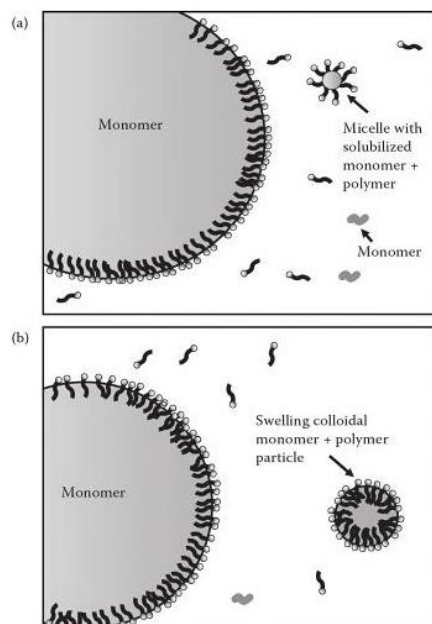


Figura 1-2 Ilustración esquemática del modelo de polimerización en emulsión de Harkins. (Garrett, 2013)

1.4. MATERIAS PRIMAS POLIMERIZACIÓN EN EMULSIÓN

Los principales componentes en una emulsión son los monómeros y el agua, pero además de ellos, es necesario incluir tensoactivos, coloides, espesantes, iniciadores y agentes de transferencia de cadena.

1.4.1. Agua

Fase continua que conserva baja la viscosidad. Es adecuado para la buena transferencia de calor, lo que ayuda en el proceso, debido a que la reacción de polimerización es exotérmica. Es el medio para la descomposición de los iniciadores, intercambio de emulsionantes entre las fases y la transferencia de monómero. (Sancho, 2011)

Es recomendable el uso de agua des ionizada, para que no se generen problemas en la estabilidad, causados por la presencia de cationes multivalentes los cuales también pueden influir en el tamaño de partícula de la emulsión.

1.4.2. Monómeros

Son los componentes que van a formar la cadena del polímero a dispersar. Se clasifican en “duros” y “blandos” según la temperatura de transición vítrea del homopolímero que forman, que determina la temperatura de formación de la película (MFT), y a la vez determinará las características finales del recubrimiento en cuanto a dureza y resistencia al rayado. (Rivera, 2013).

Entre los principales monómeros se encuentran:

- Acetato de vinilo (VAM): $\text{CH}_3\text{COOCH}=\text{CH}_2$
- Esteres del ácido acrílico
- Butilacrilato $\text{CH}_2=\text{CHCOOC}_4\text{H}_9$
- Metilmetacrilato. $\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOOCH}_3$
- Estireno: $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$.
- Butadieno: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$.
- VeoVa

1.4.3. VeoVa

Son monómeros basados en éster vinílicos de diferentes ácidos versáticos, estos se caracterizan por una alta resistencia a la saponificación. (Fernandez de Santiago, 2006). Son moléculas de C_{10} o C_{11} , es decir que existen dos variantes, una en la cual un carbono tiene sustituidos sus cuatro hidrógenos, uno por el grupo ácido y los otros tres por cadenas

de dos a tres carbonos cada una, lo cual hace que exista sobre el grupo éster del polímero un fuerte impedimento estérico, el cual tiene como propiedad la resistencia a los álcalis.

Imparte una combinación de flexibilidad (de media a baja Tg), hidrofobicidad y muy buena resistencia química y UV (Momentive, 2011). Entre las aplicaciones de los polímeros en los que se utiliza el Veova 10 se encuentran:

- Pinturas decorativas y yesos.
- Pinturas y recubrimientos industriales tales como pinturas anti-corrosión, revestimientos de madera, barnices y recubrimientos para poliolefinas.
- látex y polvos redispersables secados por aspersion de mezclas de mortero.
- látex para adhesivos.

La estructura se muestra en la FIGURA 1-6:

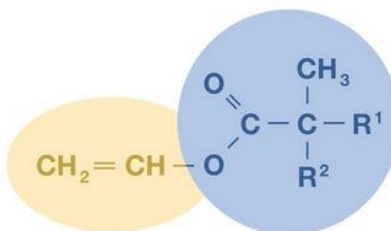


Figura 1-3 Estructura Veova 10 (Momentive, 2011)

De acuerdo a las propiedades requeridas para una emulsión, se deben determinar los monómeros a utilizar, regularmente se utilizan combinaciones de monómeros blandos y duros, según la aplicación.

Entre las diferentes clases de monómeros y su función en la emulsión se encuentran:

- **Monómeros estabilizantes:** Crean una esfera hidrofílica estabilizante alrededor de la partícula, también actúan como coloides protectores internos. (Sancho, 2011)
- **Monómeros de reticulación:** Se clasifican en 3 categorías
- **Reticulación Homogénea:** Un monómero di o polifuncional es copolimerizado en la mezcla de monómeros con una distribución idealmente homogénea de los sitios de reticulación dentro de la cadena de polímero, ej: divinilbenceno, etilenglicol dimetacrilato (EGDMA). (Sancho, 2011)
- **Reticulación interfacial:** Los grupos reticulantes están ubicados sobre la superficie de las partículas del látex, y reaccionan al entrar en contacto con las partículas durante la formación de la película. (Sancho, 2011)
- **Reticulación intersticial:** La reticulación ocurre en la fase acuosa, donde polímeros solubles o dispersos en agua sufren reticulación. (Sancho, 2011)

Los sistemas de reticulación permiten mejorar una serie de propiedades del polímero, como son:

- Resistencia a la abrasión.
- Resistencia a los solventes
- Estabilidad de las propiedades mecánicas a los cambios de temperatura
- Resistencia al impacto
- Dureza (Sancho, 2011)

1.4.4. Tensioactivos

Los tensioactivos son moléculas duales o anfífilas, es decir, que tienen una doble afinidad ya que al presentar un grupo hidrófilo y lipófilo son polares y apolares a la vez (pero no en demasía). La parte polar está formada por un grupo funcional como los sulfonatos, los alcoholes, los fosfatos, las amidas, las aminas, los ácidos, etc. La parte apolar está conformada por un grupo de poca polaridad como por ejemplo las cadenas alquílicas o bencilalquílicas. (López Santamaría, 2011). Este antagonismo entre secciones de la molécula y el equilibrio que esto genera, le da al compuesto sus propiedades activas de superficie. El grupo hidrófilo se orienta hacia la fase acuosa ejerciendo un efecto solubilizante y tendiendo a llevar a la molécula a disolución completa. El grupo hidrófobo, en cambio, se orienta hacia la fase no acuosa y debido a su insolubilidad tiende a contrarrestar la tendencia del otro.

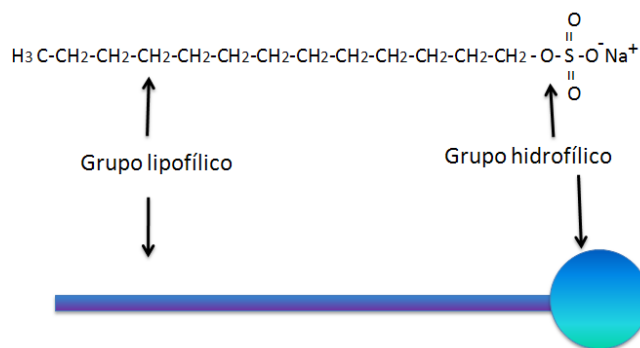


Figura 1-4 Estructura del tensioactivo (Elaboración propia)

La polimerización en emulsión se basa precisamente en el fenómeno por el cual un tensioactivo o emulsionante puede dar lugar a agregados de él mismo, es decir, las micelas.

1.4.1 CMC: Concentración Micelar Crítica

Los agregados o micelas, se formarán a partir de un valor de concentración de tensoactivo (llamado CMC), a partir del cual no disminuye la tensión superficial de la solución.

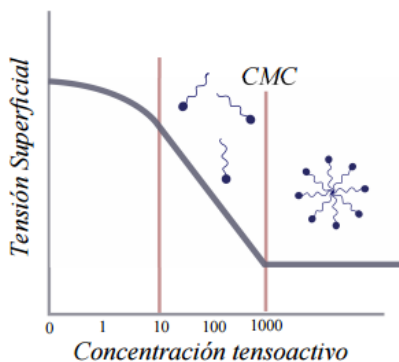


Figura 1-5: Variación de la tensión superficial con la concentración de tensoactivo (López Santamaría, 2011)

A medida que se va concentrando la solución con el tensoactivo, éste se va a la superficie y disminuye la tensión superficial de la solución. Sin embargo, cuando el seno y la superficie de la solución se saturan de tensoactivo, éste comienza a formar las micelas y por tanto la solución mantendrá constante su tensión superficial sin importar la cantidad de tensoactivo que se siga agregando.

1.4.2 Tensoactivos No Iónicos

Los surfactantes o tensoactivos no-iónicos son aquellos que sin ionizarse, se solubilizan mediante un efecto combinado de un cierto número de grupos solubilizantes débiles (hidrófilos) tales como enlace tipo éter o grupos hidroxilos en su molécula. Como representantes están los alcoholes grasos o fenoles a los que se les agregan una o varias moléculas de óxido de etileno (SEMARNAT, 2012). Por lo anterior, en el presente documento se realizará la comparación utilizando dos representantes de los tensoactivos no iónicos, a saber: Nonil fenol 10 moles (CMC: 55) y Alcohol graso Poliglicol Eter al 10%.

En la polimerización en emulsión, los tensoactivos no iónicos pretenden conseguir un rango amplio de insensibilidad a las fluctuaciones de pH. Del control del pH del medio reactor dependerá la estabilidad de la emulsión. Si el pH es demasiado bajo, ciertos emulsionantes se pueden hidrolizar, lo que conllevará a una desestabilización del sistema. En este caso, los emulsionantes no iónicos son menos susceptibles a este efecto que los aniónicos (Baiges Olivan, 2005)

Para analizar los resultados obtenidos en la polimerización en emulsión, se pueden aplicar modelos cuantitativos o cualitativos. En el presente trabajo se implementó el modelo cualitativo de Harkins por ser uno de los más comúnmente desarrollados en este ámbito y por ser sumamente intuitivo y gráfico. Los análisis cuantitativos no hacen parte del alcance de este trabajo y se sugieren para posteriores investigaciones.

1.4.5. Coloides protectores

Son compuestos de polímeros de alto peso molecular solubles en agua. Proveen estabilidad coloidal a las partículas en crecimiento: estabilizan la emulsión rodeando las partículas (no forman micelas) evitando que estas puedan colapsar. (Fernandez de Santiago, 2006). A diferencia de los tensoactivos, estos no forman micelas, y sus soluciones y sus soluciones presentan viscosidades mucho mayores que las soluciones de emulsionantes.

1.4.6. Agentes de transferencia de cadena

Han sido también llamados reguladores (del peso molecular). Cuando se utilizan en grandes proporciones, se denominan telógenos, dado que producen polímeros de bajo peso molecular (telómeros), en reacciones de telomerización. Es importante resaltar que el radical libre nuevo producido por transferencia de cadena, dependiendo de su actividad, puede iniciar otro proceso de formación de cadena de polímero o no. Los retardadores, los terminadores de cadena y muchos antioxidantes producen radicales libres nuevos de baja actividad de polimerización.

1.4.7. Iniciadores

Son compuestos inestables en agua que se descomponen formando radicales libres de vida media muy corta. Aumentan sensiblemente la velocidad de reacción (no son catalizadores). Transfieren la reactividad a las partículas de monómero iniciando una reacción en cadena. (Fernandez de Santiago, 2006). Para su selección se tiene en cuenta el tiempo o temperatura de vida media.

1.4.7.1. Tipos de iniciadores:

- **DE DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA:** Persulfatos de sodio, sulfato, potasio, persulfato de amonio, amonio y peróxido de hidrógeno. Peróxidos como BPO (peróxido de dibenzoilo) TBPO (peróxido de di terbutilo) cuando se busca solubilidad en fase orgánica.

- **PAR REDOX**

La combinación de agentes oxidantes y reductores genera radicales libres a bajas temperaturas. Se utilizan peróxidos orgánicos como oxidantes y compuestos de azufre en bajo estado de oxidación (bisulfito y metabisulfito de sodio) como reductores. En los procesos de polimerización, los monómeros utilizados raramente alcanzan conversión completa, por lo que inevitablemente, queda monómero residual en el polímero. La presencia de este monómero no es deseable, debido a su toxicidad u olor desagradable, por lo que se hace necesaria la etapa llamada agotamiento redox o post polimerización. (Fernandez de Santiago, 2006)

1.4.8. Reguladores de pH

Las sustancias que alteran o controlan la acidez o alcalinidad en la emulsión, denominados, agentes reguladores, tampones o “*buffers*”. (García, 2010). Algunos ejemplos de estos son el bicarbonato de sodio, acetato de sodio, bórax, hidróxido de amonio y el amoníaco.

1.4.9. Bactericidas

Sustancia que evita la proliferación de bacterias, hongos y microorganismos, alargando su vida útil.

1.4.10. Antiespumantes

Reducen y dificultan la formación de espuma en la emulsión.

1.5. TÉCNICA CORE-SHELL (NÚCLEO-CORAZA)

Una forma de modificar las propiedades de los materiales poliméricos es sintetizando polímeros microestructurados, entre los que se encuentran los polímeros núcleo-coraza. Estos materiales se caracterizan por tener una combinación de las propiedades de los polímeros que los forman; por ejemplo, utilizando un polímero rígido y uno flexible se puede obtener un material rígido pero con una buena resistencia al impacto. (Mendizábal Mijares, 2008).

En esta técnica se aprovecha la dosificación de los monómeros para variar la relación entre ellos, y se obtiene una dispersión con partículas integradas por zonas de copolímeros de distintas composiciones monoméricas, combinando así intrínsecamente propiedades disímiles en las partículas. (Schweigger, Manual de pinturas y recubrimientos plásticos, 2007).

Las dispersiones producidas mediante esta técnica se utilizan para elaborar recubrimientos para madera, que requieren la combinación de elasticidad y resistencia al bloqueo, también para producir recubrimientos elásticos con baja temperatura de transición vítrea y poca pegajosidad, y para recubrimientos con temperatura mínima de formación de película menores de 5°C con alta cohesión del polímero.

(Schweigger, Manual de pinturas y recubrimientos plásticos, 2007).

Los polímeros núcleo-coraza son usualmente sintetizados mediante un proceso de polimerización de dos etapas. En la FIGURA 1-9 se observa en color amarillo, el primer grupo de monómeros que integran la preemulsión 1 y que harán parte del núcleo de la estructura, de color rojo se observa la preemulsión 2 formada por el grupo de monómeros que hacen parte de la coraza de la micela, y alrededor de esta se observan las partículas de tensoactivos que se encuentran alrededor.

El núcleo ayuda a controlar el número de partículas que se forman y la distribución de sus tamaños, y la coraza cambia parcialmente las características que posee el núcleo para lograr una emulsión con las propiedades aptas para el fin requerido. Además las estructuras núcleo coraza mejoran la estabilidad química y térmica, y ayudan a la solubilidad. (Lamas, 2011)

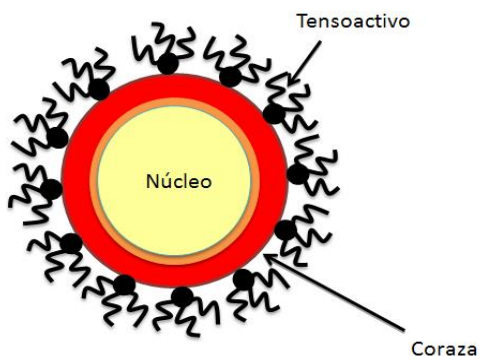


Figura 1-6 Micela obtenida proceso núcleo-coraza (Elaboración propia)

En la primera etapa se preparan las semillas de un polímero, usualmente del que tiene un comportamiento rígido, a condiciones ambiente, mediante polimerización en emulsión. En seguida se agrega un segundo monómero, el cual recubre a las semillas (núcleo) para formar la coraza, la cual es de un polímero cuyo comportamiento es elástico a temperatura ambiente. (Ovando Medina, 2007)

Los polímeros núcleo-coraza, los cuales exhiben sinergia en muchas de sus propiedades, pueden ser utilizados en forma de películas en recubrimientos, adhesivos y materiales de empaque. Es posible que la síntesis *in situ* de partículas núcleo – coraza permita obtener

partículas recubiertas de manera homogénea, lo cual favorecería la eficiencia de la dispersión de las partículas en la matriz. (Ovando Medina, 2007).

En la FIGURA 1-10 se muestra el proceso que transcurre en la obtención de partículas con núcleo y coraza, en la primera parte se tiene el tensoactivo en el agua, luego se agrega la primera pre emulsión, y se forma una micela llena de monómero, luego de adicionar los iniciadores, se da la formación del polímero, que en este caso formará el núcleo, después se agrega la segunda pre emulsión la cual por la adición continua de iniciador también polimeriza, dando origen a la coraza, originando así las partículas compuestas por un núcleo (centro) y una coraza (alrededor del núcleo).

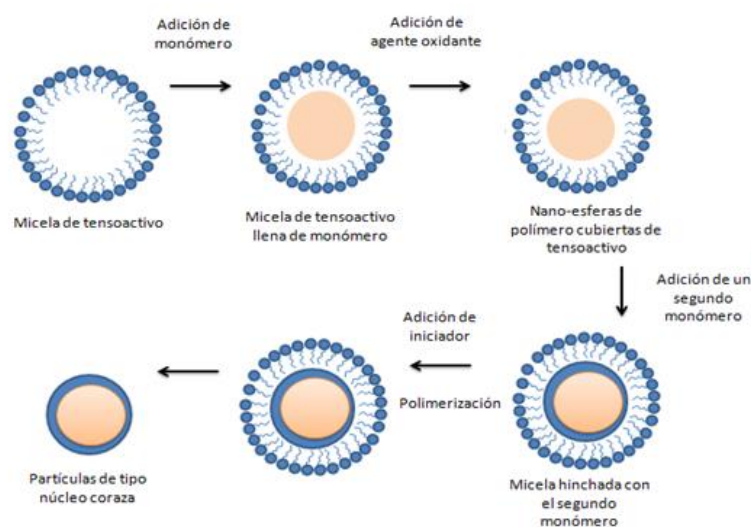


Figura 1-7 Proceso de la Técnica núcleo-coraza (Elaboración propia)

1.6. CARACTERIZACIÓN DE EMULSIONES

Para evaluar las propiedades de las emulsiones obtenidas se realizan mediciones de diferentes parámetros como son:

1.6.1. Potencial de Hidrógeno pH

Es la medida de acidez o alcalinidad de la emulsión. Frecuentemente los ajustes de pH se pueden realizar con soluciones amoniacales, soluciones de hidróxido de sodio o aminas. (Calvo Carbonell, 2011).

1.6.2. Contenido de sólidos totales

Representa la cantidad de material no volátil en la emulsión.

Para calcularlo, se siguieron los parámetros de la norma ICONTEC NTC 1774 (ICONTEC, 1994), lo cual consiste en tomar un papel aluminio de medidas aproximadas de 30 x 12 cms, se pesa el papel doblado y se anota este resultado, luego se deposita una pequeña cantidad de emulsión, aproximadamente 0,5 g, se anota el valor de emulsión agregada, se dobla el papel en dos partes esparciendo la muestra, se desdobra completamente y se pone a secar en un horno a 105°C por 30 minutos aproximadamente, se saca del horno y se pesa nuevamente el papel con la muestra seca y se anota este último valor. Luego se calcula el porcentaje de la siguiente manera:

$$\text{Porcentaje de sólidos} = \frac{\text{Peso papel seco} - \text{peso del papel}}{\text{Peso muestra}} \times 100$$

1.6.3. Viscosidad

La viscosidad es la resistencia de la emulsión a fluir, normalmente es indicada en centipoises (cP) o en milipascales segundo y para su medición se utiliza un viscosímetro tipo Brookfield. Para realizar comparaciones se debe conocer el usillo empleado y la velocidad de rotación de este. (Calvo Carbonell, 2011).

1.6.4. Temperatura de transición vítrea (Tg)

Cuando un polímero se encuentra en estado líquido, el movimiento de sus cadenas se realiza libremente, no tienen un orden específico. Cuando el polímero se empieza a enfriar las cadenas no se mueven como antes, el movimiento se restringe poco a poco, pero no se efectúan cambios trascendentales, manteniendo el mismo desorden en las cadenas. A medida que la temperatura va disminuyendo, las interacciones por enlaces secundarios entre las cadenas aumentan, lo cual restringe la movilidad hasta que el material alcanza el estado sólido. Si sigue bajando la temperatura, el movimiento se restringe aún más hasta alcanzar la temperatura de transición vítrea (Tg). El material aquí es altamente rígido, y por ello frágil. (Balart Gimeno, 2004).

Cuando hay mezclas de polímeros, la transición vítrea se utiliza como un indicador de compatibilidad termodinámica, debido a que las propiedades de la mezcla van a depender de manera trascendental de si la temperatura a la que se trabaja el sistema es mayor o menor que la Tg. (Luengo Rico, 2005)

La transición vítrea de un polímero involucra un cambio en las características de éste, debido a que pasa de ser dúctil a frágil consecuencia de la restricción en la movilidad de

las cadenas. (Balart Gimeno, 2004).

Esta temperatura puede ser medida mediante diversas técnicas como son el DTA (*diferential thermal analyzer*), DMTA (*dynamicmechanical thermal analyzer*), TSA (*termical scanner analyzer*), (Calvo Carbonell, Pinturas y recubrimientos: introducción a su tecnología, 2011), y el DSC (*Differential scanning calorimetry*).

Esta última fue la que se utilizó durante el presente trabajo la cual se define como:

1.6.5. Calorimetría diferencial de barrido (DSC):

El propósito de la calorimetría diferencial de barrido es registrar la diferencia en el cambio de entalpía que tiene lugar entre la muestra y un material inerte de referencia en función de la temperatura o del tiempo, cuando ambos están sometidos a un programa controlado de temperaturas.

El equipo para analizar DSC, mide la diferencia entre el flujo de calor proporcionado a una muestra a estudiar y a una muestra referencia, las cuales estarán sometidas a un mismo régimen de temperaturas. (Balart Gimeno, 2004).

La transición vítrea en el ensayo de calorimetría se puede identificar por un salto en la línea base, debido a que no hay ningún calor latente relacionado a esta transición con los que se puedan observar grandes picos. (Balart Gimeno, 2004).

Para realizar la medición, la muestra se aplica sobre una cápsula de aluminio, la cual posee una tapa del mismo material pero de diámetro un poco menor. Se utiliza una prensa especial para compactar completamente las piezas, también se prepara una muestra referencia, con la cual se sigue un proceso similar, pero en este caso la cápsula se prensa vacía. (Santamarta, 2001).

En la FIGURA 1-11 se muestra una curva calorimétrica en la cual se observa el salto en la línea base que representaría la temperatura de transición vítrea, en este caso de un termoplástico cristalino.

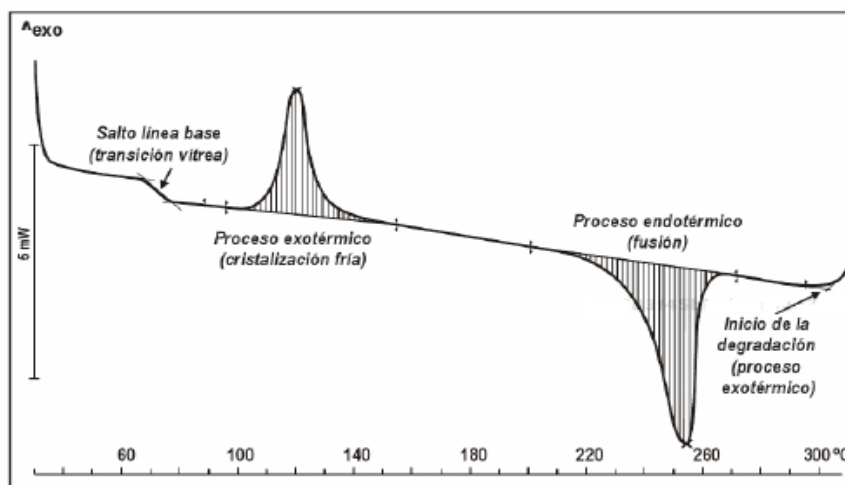


Figura 1-8 Curva calorimétrica de un termoplástico semicristalino. (Balart Gimeno, 2004)

En la tabla 1-1 se detallan las distintas temperaturas de transición vítrea para diferentes polímeros.

Tabla 1-1 Propiedades térmicas de termoplásticos. (Balart Gimeno, 2004)

Polímero	Símbolo	Tg [°C]	Tm [°C]	$\Delta_{fus}H$, 100 % crist. [J/g] (teórico)
Policloruro de vinilo plastificado	PVC-P	-40 – 10		
Copolímero de etileno – acetato de vinilo	EVAC	-20 – 20	40 – 100	
Poliétileno de baja densidad	PE-LD	(-100)	120	290
Poliétileno de alta densidad	PE-HD	(-70)	135	290
Copolímero de polioxido de metileno	POM		164 – 168	
Polipropileno	PP	(-30)	165	170
Policloruro de vinilideno	PVDC	-17		
Polióxido de metileno homopolímero	POM		175 – 180	250
Polifluoruro de vinilideno	PVDF		178	
Poliámidas 12	PA 12	(40)	180	
Poliámidas 11	PA11		186	
Poliacetato de vinilo	PVAC	30		
Policloruro de vinilo	PVC-U	80 – 85	(190)	
Polibutileno tereftalato	PBT	65	220	
Poliámidas 6	PA6	(40)	220 – 230	190
Poliámidas 610	PA610	(46)	226	
Poliálcool vinílico	PVAL	85		
Poliestireno	PS	90 – 100		
Polimetilmetacrilato	PMMA	105		
Polióxido de fenileno	PPE		230	
Policarbonato	PC	155	(235)	
Poliámidas 66	PA66	(50)	260	200
Poliétileno tereftalato	PET	69	256	115
Copolímero de etileno – tetrafluoretileno	E/TFE		270	
Copolímero de polifluoretileno – propileno	FEP		280	
Polisulfuro de fenileno	PPS	80	280	
Poliálftalamida	PPA	125	310	
Poliacrilonitrilo	PAN	100	(320)	
Poli tetrafluoretileno	PTFE	(-20)	327	
Poliéter sulfona	PES	220	-	
Poliéter imida	PEI	220	-	

1.6.6. Tamaño de partícula

Entre menor sea el tamaño de partícula mayor será la superficie específica del polímero y debido a esto, mayor será su capacidad aglomerante. (Calvo Carbonell, 2011)

De forma subjetiva se puede decir que cuando la emulsión es transparente, el tamaño de las partículas de la emulsión es pequeño, si es opaca se concluye que los tamaños de las partículas son grandes, también se puede predecir que el tamaño de partícula es muy pequeño cuando se observan reflejos de colores en la emulsión. (Calvo Carbonell, 2011)

Un tamaño de partícula pequeño garantiza una mejor penetración en la superficie. (Calvo Carbonell, 2011). Dependiendo esto, principalmente de los tensoactivos usados y en algunos casos del tipo y grado de agitación.

El tamaño de las emulsiones acrílicas que se usan en la preparación de recubrimientos para madera es de máximo 150 nanómetros.

1.6.7. Hidroxilo libre (ASTM E222)

El valor de índice de hidroxilo para el tipo de emulsión que se busca obtener debe ser por lo menos de 130 mg de KOH / gr.

Los materiales utilizados para esta prueba fueron 4 frascos de vidrio con tapa resistentes a la alta temperatura y presión, 2 para los blancos y 2 para las muestras, un baño térmico con control de temperatura, aceite térmico, bureta, beakers, y una cabina de extracción.

Reactivos:

- Anhídrido acético: Es inflamable, evitar todo contacto, alejarlo de la humedad, para su manipulación se debe contar con respirador con filtro, traje de protección química, y gafas de protección.
- Piridina: Es altamente inflamable (evitar las llamas), las mezclas vapor aire son explosivas, se debe trabajar en campana, usar protección respiratoria, guantes protectores, protección ocular.
- Agente de acetilación: Debe usarse el mismo día en que se prepara, se preparan 100 ml, y está compuesto por 11,2 mL de Anhídrido acético y 88,75 mL de Piridina.
- Solución de NaOH
- Biftalato de potasio: $C_8H_5KO_4$, patrón primario.
- Se utilizaron 3,66 gramos de muestra.

Procedimiento:

1. Se pesan las muestras de emulsión dentro de los frascos, estas deben estar completamente libres de humedad, se agregan a estas 6,7 ml de agente acetilante.
2. Se cierran los frascos y se colocan dentro del baño de aceite térmico a 98°C, durante 2 horas, (el aceite debe cubrir las muestras contenidas en los frascos), se debe realizar agitación a los frascos, durante este tiempo.
3. Luego de pasadas las 2 horas, se espera a que las muestras estén a temperatura ambiente, después se abren los frascos y se agregan 15 mL de agua destilada, y se agrega una gota de fenolftaleína, y se titula con NaOH.
4. Si el volumen de la titulación es menor al 80% del utilizado para titular el blanco, significa que la muestra es muy grande, y se debe repetir la prueba con un tamaño de muestra más pequeño.
5. Luego se anotan los volúmenes de la titulación, y se aplica la siguiente fórmula¹:

$$\#OH = 56,1 \cdot \frac{(B-A)}{W} + VA$$

1.6.8. Estabilidad:

Es la propiedad física más significativa en una emulsión, y se relaciona con los fenómenos de formación de nata o sedimentación, y la destrucción ocasionada por la coalescencia de las gotas. La aparición de natas se origina por una diferencia de densidad entre las dos fases. (Bringas, 2012).

Está relacionada con la ausencia de cambios en una emulsión durante un período de tiempo suficientemente largo, según la aplicación, lo cual puede variar desde minutos hasta algunos años.

La separación de fases, es un fenómeno producido por diferentes agentes e interacciones o las originadas por combinaciones de variables durante el proceso de preparación como son la velocidad de agitación, aireación del producto, diseño del agitador entre otros. (Restrepo Gallego, 2009).

La evolución del tamaño de las gotas con el tiempo es el principal parámetro para caracterizar la estabilidad de las emulsiones, debido a que el fenómeno de inestabilidad afecta o se ve afectado por el tamaño de las gotas. (Pichot, 2010).

¹ Donde A son los mililitros de NaOH utilizados en la titulación; B son los mililitros de NaOH requeridos para titular el blanco; W son los gramos de la muestra utilizada y VA es el valor ácido de la muestra (# de mg de KOH requeridos para neutralizar los ácidos libres de 1 gramo de muestra)

Además son muchos los factores que comprometen la estabilidad de la emulsión, la resolución de estas dificultades constituyeron retos técnicos que se solucionarán mediante análisis del proceso y verificando la respuesta mediante la experimentación.

La inestabilidad de una emulsión puede determinarse a simple vista si en ella aparece uno de los siguientes eventos:

- El “*creaming*”, el cual se caracteriza por una capa de color blanquecino-amarillento en la parte superior de la emulsión, y
- La sedimentación, la cual se identifica cuando la capa aparece en la parte inferior de la emulsión. (Pichot, 2010).

Entre las distintas formas para determinar la estabilidad de la emulsión se encuentran:

- **Estabilidad por centrífuga:** Constituye un método simple y rápido para determinar la estabilidad de varias fórmulas emulsionadas. Una buena emulsión debe ser capaz de resistir hasta 5000 a 10000 rpm durante 30 minutos sin manifestar señales de separación.
- **Estabilidad Térmica:** Una muestra de la emulsión se introduce en un horno a 60 o 70°C, y se deja allí por 6 días. Al transcurrir este tiempo se observa si ha habido cambios de color, o si han aparecido grumos.
- **Estabilidad con el tiempo:** Se deja la emulsión almacenada por 4 o 5 horas para notar si hay sedimentación.

1.6.9. Monómero residual:

En la reacción de polimerización en emulsión, rara vez se llega a una conversión completa, debido a esto, cierta cantidad de monómero queda sin reaccionar, permaneciendo en el polímero, éste es denominado monómero residual. De acuerdo a las regulaciones ambientales y requerimientos del mercado, es necesario eliminar los monómeros residuales y otros compuestos orgánicos del látex (COV's). (Asua, 2003)

La post polimerización y la desgasificación, son usadas para reducir el contenido de monómero residual en los látex. La post polimerización consiste en añadir iniciadores cuando acabe la polimerización principal, para polimerizar el monómero residual. (Asua, 2003), que fue proceso utilizado en la presente investigación.

1.7. CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS

1.7.1. Pegajosidad residual

Es la pegajosidad persistente de una película de emulsión que permanece durante un largo período de tiempo.

Es necesario que los recubrimientos no posean pegajosidad residual, pues si lo presentan significaría que podrían ensuciarse fácilmente, pues el polvo se impregnaría fácilmente en la superficie. (Calvo Carbonell, 2011).

1.7.2. Formación y apariencia de película

Se utilizó un aplicador de acero inoxidable y una lámina de vidrio de medidas aproximadas 15 x 20cm, limpios y secos, según lo detalla la norma ICONTEC NTC 1774 (ICONTEC, 1994). Se coloca el vidrio en una superficie horizontal y se deposita una cierta cantidad de muestra libre de espuma que cubra todo el ancho de la superficie. Utilizando el aplicador y apoyando el borde a la lámina, se extiende la muestra manteniendo suficiente presión y movimiento uniforme. La película se observa en un lugar con bastante luz y se anotan las observaciones.

1.7.3. Temperatura mínima de formación de película (MFT):

La formación de película a partir de emulsiones poliméricas, depende de la habilidad con que las gotas que se encuentran finamente dispersas en el polímero, confluyan, una vez el agua se ha evaporado. La temperatura mínima de formación de película es entonces la temperatura por debajo de la cual no ocurre el flujo conjunto de gotas y la emulsión no forma una película satisfactoria. Esta temperatura es independiente del tamaño de partícula del polímero, pero está relacionada con la tensión superficial y la rigidez del polímero.

1.7.4. Microscopía electrónica de barrido

Un microscopio electrónico está provisto de un filamento emisor de electrones, un sistema que acelera el haz, conjunto de lentes magnéticas condensadoras y focalizadoras, un

sistema de deflexión para barrer la superficie de la muestra, y un sistema de visualización. (García Martín, 2005).

Cuando ocurre la interacción entre los electrones y la muestra, algunos de ellos se retrodispersan, y otros ionizan los átomos de la muestra, permitiendo la emisión de electrones secundarios, con estas transiciones es posible originar una imagen topográfica de la muestra. (García Martín, 2005).

Las interacciones que sufre el haz de electrones pueden dar información sobre la composición del espécimen, topografía, cristalografía, potencial eléctrico, campo magnético local, etc. (UAM, 2008)

En la microscopía electrónica de barrido (SEM) se pueden observar las muestras en tres dimensiones a diferencia de la microscopía electrónica de transmisión (TEM) en la cual las muestras se observan en dos dimensiones. (UAM, 2008)

La microscopía SEM puede brindar información para conocer si se ha dado la formación de las partículas núcleo y coraza.

1.8. COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES (COV'S):

Los compuestos orgánicos son aquellas sustancias que contienen como mínimo carbono y uno o más de los siguientes: hidrógeno, oxígeno, azufre, fósforo, silicio, nitrógeno o algún halógeno, con la excepción de los dióxidos de carbono, los carbonatos y los bicarbonatos inorgánicos. Los COV por su parte, son aquellos compuestos orgánicos cuyo punto de ebullición inicial es inferior a 250 °C a presión estándar, es decir, 103,3 kPa (Calvo Carbonell, 2010).

Los compuestos orgánicos volátiles son los principales contribuyentes de la contaminación al medio ambiente, estos se pueden originar a partir de una variedad de fuentes entre las que se destacan los recubrimientos (pinturas y barnices), los cuales pueden generar un efecto adverso en la salud humana, así como un impacto sensorial en los habitantes de las construcciones que han sido pintadas con estos materiales. (Fumi, 2009).

Las primordiales fuentes de COV están relacionadas principalmente con el petróleo y sus derivados, por ejemplo, los vapores de automóviles debido a una combustión incompleta (aromáticos, olefinas y parafinas) (Hernández, 2006); emisiones de industrias de pinturas, tintas, lacas y esmaltes (alcanos y cicloalcanos), lo cual está ligado al uso de solventes en las formulaciones de estos recubrimientos industriales, siendo la evaporación del solvente después de su aplicación el aspecto esencial de su función.

Otra de las fuentes son los vapores de gasolina emitidos desde tanques de almacenamiento, escape de disolventes empleados en pinturas y operaciones de

desengrasado y limpieza (hexano, ciclohexano y aromáticos derivados del tolueno y xileno); vapores originados de adhesivos (metil-etil cetona, derivados tipo nafta, tricloroetano); aplicación de aerosoles; emisiones de industrias de plásticos (compuestos clorados). (Hernández, 2006). También el formaldehído, productos que segregan formalehído, agentes filmógenos como disolventes y plastificantes y monómeros libres en dispersiones plásticas son principios de contaminación por COV. (Schweigger, Manual de pinturas y recubrimientos plásticos, 2007).

En la FIGURA 1-12 se observan los diferentes procesos que experimentan los compuestos orgánicos volátiles en la atmósfera al reaccionar con otros compuestos, allí se observa también los efectos dañinos que causan tanto para la salud como para el medio ambiente.

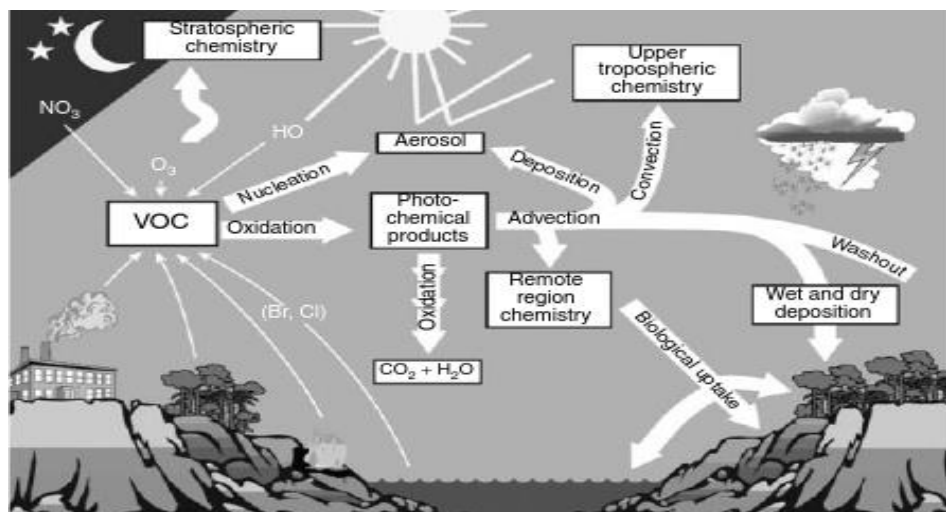


Figura 1-9 Procesos que determinan el destino de los COVs en la atmósfera (Koppmann, 2008)

1.8.1. Regulación de emisiones de COV's:

En la siguiente tabla (TABLA 1-2) se pueden observar cuales son los principales COV's y algunas de sus características:

Tabla 1-2 Principales VOC's (Kim, 2006)

Official toxic VOCs and their characteristics from the American EPA Method TO-14

Compound	Molecular formula	Molecular weight	Boiling point (°C)
Dichlorodifluoromethane	Cl ₂ CF ₂	120.91	-29.8
Methyl chloride	CH ₃ Cl	50.49	-24.2
1,2-Dichlorotetrafluoroethane	ClCF ₂ CF ₂ Cl	170.92	3.8
Vinyl chloride	H ₂ C=CHCl	62.5	-13.9
Bromomethane	H ₃ Br	94.94	4
Ethyl chloride	C ₂ H ₅ Cl	64.52	12.3
Trichlorofluoromethane	CFCl ₃	137.37	23.7
1,1-Dichloroethene	H ₂ C=CCl ₂	96.94	30.0-32.0
Methylene chloride	CH ₂ Cl ₂	84.93	39.8-40.0
1,1,2-Trichlorotrifluoroethane	ClCF ₂ CCl ₂ F	187.38	47.0-48.0
1,1-Dichloroethane	Cl ₂ CHCH ₃	98.96	57.0-59.0
1,2-Dichloroethane	ClCH=CHCl	96.94	48.0-60.0
Chloroform	CHCl ₃	119.38	60.5-61.5
1,2-Dichloroethane	ClCH ₂ CH ₂ Cl	98.96	83
1,1,1-Trichloroethane	CH ₃ CCL ₃	133.41	74.0-76.0
Benzene	C ₆ H ₆	78.11	80
Carbon tetrachloride	CCl ₄	153.82	77
1,2-Dichloropropane	H ₃ CH(Cl)CH ₂ Cl	112.99	96
Trichloroethylene	ClCH=CCl ₂	131.39	86.9
<i>cis</i> -1,3-Dichloropropene	ClCH ₂ CH=CHCl	110.97	105.0-106.0
<i>trans</i> -1,3-Dichloropropene	ClCH ₂ CH=CHCl	110.97	97.0-112.0
1,1,2-Trichloroethane	ClCH ₂ CHCl ₂	133.41	110.0-115.0
Toluene	C ₆ H ₅ CH ₃	92.14	111
1,2-Dibromoethane	BrCH ₂ CH ₂ Br	187.87	131.0-132.0
Tetrachloroethylene	Cl ₂ C=CCl ₂	165.83	121
Chlorobenzene	C ₆ H ₅ Cl	112.56	132
Ethylbenzene	C ₆ H ₅ C ₂ H ₅	106.17	136
<i>m</i> -Xylene	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	106.17	138.0-139.0
<i>p</i> -Xylene	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	106.17	138
Styrene	C ₆ H ₅ CH=CH ₂	104.15	145.0-146.0
<i>o</i> -xylene	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	106.17	143.0-145.0
1,1,2,2-Tetrachloroethane	Cl ₂ CHCHCl ₂	167.85	147
1,3,5-Trimethylbenzene	C ₆ H ₃ (CH ₃) ₃	120.2	162.0-164.0
1,2,4-Trimethylbenzene	C ₆ H ₃ (CH ₃) ₃	120.2	168
<i>m</i> -Dichlorobenzene	C ₆ H ₄ Cl ₂	147	172.0-173.0
<i>p</i> -Dichlorobenzene	C ₆ H ₄ Cl ₂	147	173
<i>o</i> -Dichlorobenzene	C ₆ H ₄ Cl ₂	147	179.0-180.0
1,2,4-Trichlorobenzene	C ₆ H ₃ Cl ₃	181.45	214
Hexachloro-1,3-butadiene	Cl ₂ C=CClCCl=CCl ₂	260.76	210.0-220.0

1.8.2. Regulaciones COV's en el mundo.

El gobierno de Korea inició el control en cuanto a calidad del aire en el año 2004. La reglamentación emitida por el Ministerio de Medio Ambiente, reguló el uso de materiales que emitieran contaminantes. En esta regulación se prohíbe la utilización de productos con emisiones de TVOC (Total de COV's) mayores de 4,0 mg/m² h. (Kim, 2006)

Así como en Asia, en Europa se han desarrollado reglamentaciones como ECO-label, en la cual se establecen normas referentes al consumo de disolventes. Para pinturas con brillo menor de 45% a 60°C, se permite un contenido de disolvente máximo de 30 g/l, en pinturas con brillo mayor a 45% a 60°C, se permite un contenido máximo de 200 g/l. (Schweigger, 2007)

1.8.3. Regulaciones COV's en Colombia.

Las regulaciones en el uso de materiales que ocasionan contaminación al ambiente por medio de la liberación de COV's en Colombia, son pocas y no son lo suficientemente severas. Aún en el país se continúan usando deliberadamente solventes contaminantes en la fabricación de recubrimientos.

En el 2008 el Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial, expidió la resolución 909, en la cual se establecen las actividades industriales a las cuales les corresponde el monitoreo de COV's, entre ellas se encuentran la industria de artes gráficas, la industria de procesamiento y transformación de caucho natural o sintético y la industria de recubrimiento de superficies. Las mediciones deben realizarse anuales durante los dos primeros años que se cuentan a partir de la entrada en vigencia de la resolución. (Ministerio de Ambiente, Alcaldía de Bogotá, 2008)

En el Protocolo para el control y vigilancia de la contaminación atmosférica generada por fuentes fijas y en la Resolución 2153 de 2010 emitidas por el Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial se establecen los métodos de monitoreo y las consideraciones para las tomas de muestras y consecuente medición de COV's. (Ministerio de Ambiente, 2010).

1.8.4. Recubrimientos ecológicos

Entre los avances logrados en el tema de los recubrimientos ecológicos se encuentran las pinturas sin olor, en las cuales se reemplaza el amoníaco utilizado por aminas pesadas; las pinturas sin solventes, en las cuales se sustituye el solvente por un plastificante o se utilizan dispersiones plásticas y las pinturas ecológicas, las cuales se fabrican sin quebrantar las normas actuales en cuanto a recubrimientos. (Schweigge, Manual de pinturas y recubrimientos plásticos, 2007).

Si se realiza una buena formulación y una excelente aplicación al sustrato, la vida útil de un recubrimiento podría alcanzar hasta los 10 años. (Schweigge, Manual de pinturas y recubrimientos plásticos, 2007).

Capítulo 2

Desarrollo experimental

2.1 Montajes y preparaciones de la materia prima

Para la realización de las emulsiones se partió de una fórmula sugerida por el equipo de investigación y desarrollo de la empresa SYGLA LTDA, las características de la emulsión se definieron de acuerdo a la aplicación final (uso en recubrimientos), y el procedimiento se basó en resolver los problemas de estabilidad de la emulsión, control del proceso a escala laboratorio y piloto, y caracterización del producto. Para ello se siguieron los siguientes pasos:

- Adecuación de un reactor de 1 litro en el Laboratorio de Ingeniería Química de la Universidad. Nacional, para la puesta en marcha del proyecto.
- Realización de emulsiones y ajuste de variables (tiempos, temperatura, formulación, agitación).
- Caracterización de emulsiones estables (sin presencia de natas, ni separación).
- Prueba final en un reactor con capacidad de 3000 g.
- Caracterización de la emulsión.

La metodología desarrollada se describe en la FIGURA 2-1

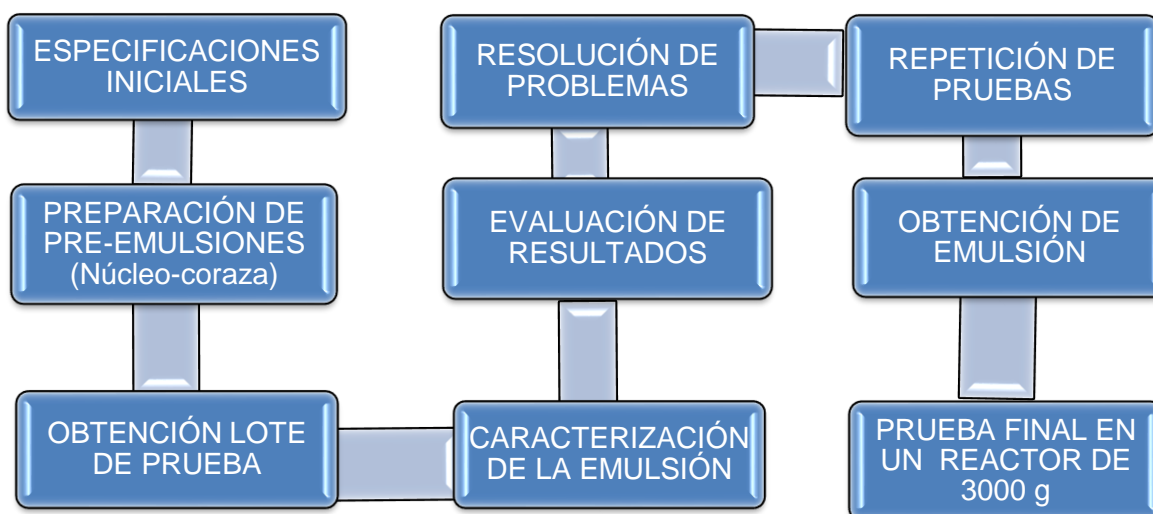


Figura 2-1 Metodología preparación emulsiones

A continuación se describirán cada uno de los pasos realizados en el proyecto, y se detallarán los resultados obtenidos.

2.1.1 Adecuación del reactor de 1L en el laboratorio:

El montaje fue realizado en el Laboratorio de ingeniería, en el área de catálisis, consistió de un reactor enchaquetado de vidrio con capacidad de 1 litro, con tapa de 5 bocas, motor agitador, condensador de bolas, 1 adaptador de doble esmerilado, 1 adaptador 19/26 de 2 bocas hembra sin esmerilado, 2 buretas de 25 mL, 1 termocupla, 1 baño controlador de temperatura y 1 embudo de adición, en la FIGURA 2-2 se puede observar el montaje efectuado.

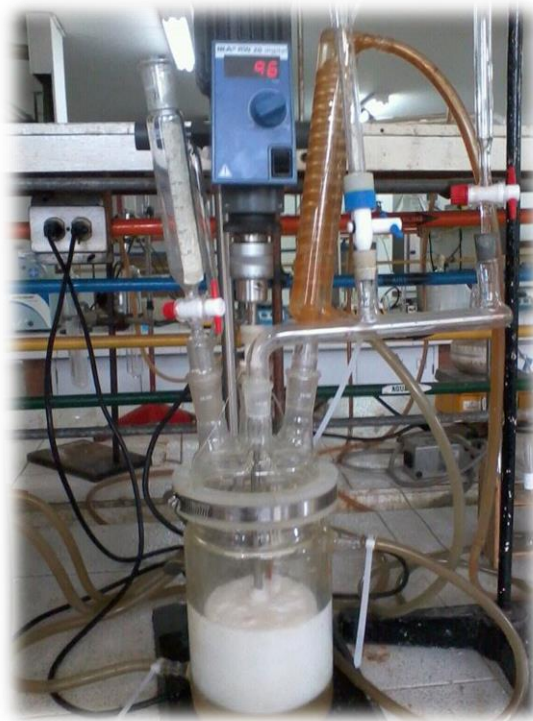


Figura 2-2 Montaje laboratorio

2.1.2 Proceso de fabricación de la emulsión acrílica.

El producto a obtener es una emulsión acrílica que al ser utilizada como materia prima en recubrimientos para madera, pueda igualar o mejorar las características de los productos obtenidos utilizando solventes convencionales que producen COV's.

Para la obtención de la emulsión acrílica se prepararon 2 pre emulsiones, la primera constituiría el núcleo de las partículas generadas, y la segunda formaría la coraza. Para ello se utilizaron diferentes monómeros acrílicos, los cuales se presentan en la Tabla 2-1, los cuales se seleccionaron determinando si sus propiedades eran aptas para tenerlas en el producto final.

Tabla 2-1 Monómeros acrílicos y sus propiedades (Sancho, 2011)

Monómero	Estado y características	Propiedades	Tipo de monómero	Tg ² (°C)
Metil metacrilato	Líquido incoloro. Color característico.	Transparencia, resistente al medio ambiente. Produce polímeros duros, claros y resistentes, aumenta la temperatura de transición vítrea y fortalece el polímero resultante.	Monómero duro	105
Butilacrilato	Líquido incoloro de olor fuerte	Lleva a la plastificación interna, flexibilidad, adherencia, resistencia a la intemperie y tack de los copolímeros resultantes.	Monómero blando	-54
N-metilol acrilamida 48%	Líquido	Comúnmente son utilizados en proporciones de 1 a 7% y generan la incorporación de sitios de reticulación dentro de las partículas del látex. Posee propiedades reticulantes, se emplea en la obtención de diversos polímeros para aplicaciones en pegamentos y pinturas. También es usada como agente aglutinantes para pinturas y fibras. (Bott, 1995).	Monómero reticulante	+100
Ácido Acrílico	Líquido corrosivo, incoloro y de olor penetrante	Presenta una gran tendencia a la autoreticulación.	Monómero estabilizante	+166
Veova 10	Líquido claro	Caracterizado por su hidrofobicidad. Aumenta la resistencia química, a la hidrólisis, a la descomposición UV. Imparte flexibilidad. En copolimerización, ayuda a disminuir Tg.	Monómero blando	-2
Hidroxipropil acrilato	Líquido incoloro.	Producen resinas que son útiles en aplicaciones de alto desempeño, como el caso de recubrimientos. Los grupos hidroxilo colgantes actúan como sitios para la reacción con una variedad de agentes de reticulación. Este monómero permite ciclos de curado más rápido.	Monómero reticulante	-7

² Temperatura de transición vítrea

2.1.2.1 Estimación teórica de la temperatura de transición vítrea

Tomando los valores de las temperaturas de transición vítrea para estos monómeros se estipuló como sería su distribución en la coraza y en el núcleo, de acuerdo a las propiedades deseadas en la emulsión. La Tg de acuerdo al objetivo particular se estableció en 44°C para el núcleo y de -10 °C para la coraza. En la segunda etapa, es decir en la formación de la coraza se tuvieron en cuenta la adición de monómeros que ayudan a disminuir la Tg y que aporten propiedades fisicoquímicas a látex.

Para ello se realizó el cálculo de la temperatura de transición vítrea del copolímero formado a partir de la de cada homo polímero, relacionándolas con la fracción masa según la ecuación de Fox (Chavati Rozsa, 2005), en la cual:

$$\frac{1}{Tg} = \sum_{i=1}^n \frac{W_i}{Tg_i}$$

Donde Tg_i es la temperatura de transición vítrea en Kelvin y W_i es la fracción en peso de cada monómero.

En la TABLA 2-2 y 2-3 se presentan los datos reportados y los valores obtenidos al realizar los cálculos correspondientes se presentan en la tabla 2.4, para luego ser confrontados con las mediciones obtenidas en un equipo DSC:

Tabla 2-2 Cálculo teórico de la temperatura de transición vítrea para la preemulsión 1 (núcleo)

Monómero	Cantidad (g)	W fracción masa	Tg (K)
Butilacrilato	24,22	0,2623	219
Metil Metacrilato	60,79	0,6584	378
N-Metilol Acrilamida (sln 48%)	2,71	0,0294	307
Acido acrílico	4,61	0,0499	439
TOTAL	92,33	1	

Tabla 2-3 Cálculo teórico de la temperatura de transición vítrea para la preemulsión 2 (coraza)

Monómero	Cantidad (g)	W fracción masa	Tg (K)
Veova 10	50,38	0,23	271
ButilAcrilato	97,73	0,45	219
Metil Metacrilato	51,35	0,24	378
N-Metilol Acrilamida (sln 48%)	4,26	0,02	307
Hidroxipropil Acrilato	7,65	0,04	266
Acido acrílico	6,03	0,03	439
TOTAL	217,4	1	

Al usar la ecuación de Fox, se obtuvo las siguientes temperaturas:

Tabla 2-4 Datos teóricos calculados Tg

Tg del Núcleo (Pre emulsión 1)	
Tg (K)	318
Tg (°C)	44

Tg de la coraza (Pre emulsión 2)	
Tg (K)	264
Tg (°C)	-9

Se pudo corroborar que teóricamente los monómeros escogidos para realizar la emulsión mediante la técnica de núcleo y coraza es correcta.

2.1.2.2 Preparación de la emulsión acrílica.

Con el fin de obtener la emulsión acrílica usando la técnica de núcleo y coraza, fue necesario preparar 2 pre-emulsiones con los diferentes monómeros que se utilizarían, de tal forma se aprovecha la dosificación de los monómeros para generar un núcleo con la adición de la pre-emulsión 1 y posteriormente envolverlo en una coraza con la adición de la pre-emulsión 2.

Sin embargo antes de obtener las preemulsiones, fue preciso preparar una “carga inicial” en el reactor, la cual involucró:

- Un antiespumante.
- Bicarbonato de sodio para regular pH a un valor de 8,5.
- Un tensoactivo que combina las ventajas del aniónico con las del no iónico muy utilizado en polimerizaciones de emulsión llamado *Alquilaril poliglicoleter sulfonato de sodio*.
- Un monómero muy utilizado para la formación de polímeros y copolímeros llamado *vinil sulfonato de sodio*.

Las cantidades que se usaron para preparar la carga inicial se muestran a continuación:

Tabla 2-5 Preparación de la carga inicial

MATERIA PRIMA	Cantidades (g)
Agua	82,9
Bicarbonato de sodio pH=8,5	0,28
Antiespumante	0,37
Alquilaril poliglicoleter sulfato de sodio (35%)	6,91
Vinil sulfonato de sodio (25%)	1,52

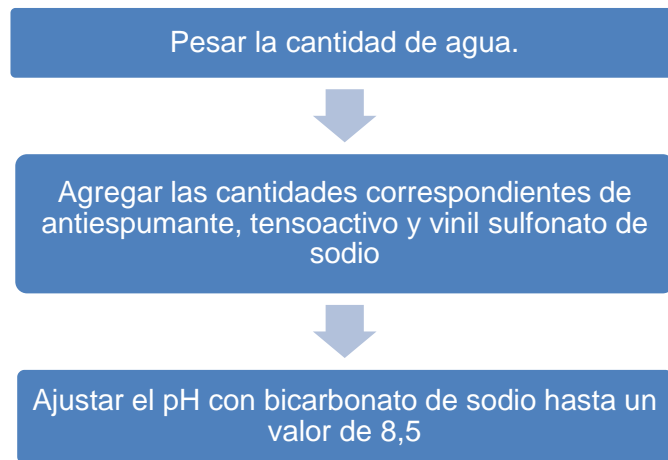


Figura 2-3 Diagrama de Flujo Carga Inicial

La cantidad de bicarbonato de sodio utilizada se reporta en la tabla 2.5

2.1.2.3 Preparación de los iniciadores

Para esta polimerización se usan dos iniciadores, el primero es *Tert butyl hidroperoxide* (THBP) un agente oxidante fuerte utilizado frecuentemente como iniciador. El segundo es metabisulfito de sodio un compuesto reductor inorgánico altamente tóxico

Tabla 2-6 Preparación de los iniciadores

Agua	23,03
THBP	1,38
Concentración de THBP	6%
Agua	23,03
Metabisulfito de sodio	1,2
Concentración de Metabisulfito	5%

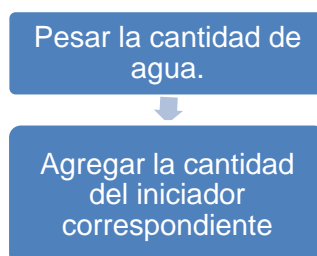


Figura 2-4 Diagrama de flujo iniciadores

2.1.2.4 Preparación de la pre-emulsión 1

Tabla 2-7 Preparación de la emulsión 1

MATERIA PRIMA	Cantidades (g)
Agua	46,05
Alquilaril poliglicoleter sulfato de sodio (35%)	4,61
Metil Metacrilato	60,79
ButilAcrilalto	24,22
N-Metilol Acrilamida (sln 48%)	5,66
Acido acrílico	4,61
Promotor de Adhesión	0,64
Alcohol graso poliglicol éter (10%)	36,84
Agua de enjuague	9,34

La pre-emulsión 1 se prepara con 4 monómeros, los cuales son:

- Metil Metacrilato
- ButilAcrilalto
- Acido acrílico
- N-Metilol Acrilamida (sln 48%)

Un promotor de adhesión el cual es el responsable de la polimerización, al entrar en contacto con el iniciador Redox, generando así los radicales libres.

El *alcohol graso poliglicol éter* es el tensoactivo no polimerizable que se quiere evaluar.

El agua de enjuague se refiere a la cantidad de agua que se utilizó para extraer los residuos de los reactivos que permanecían en los recipientes.

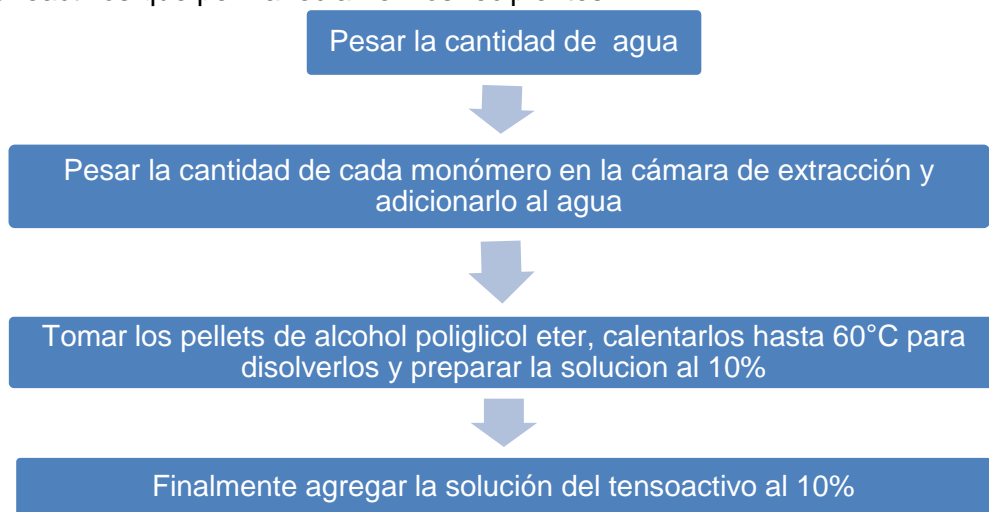


Figura 2-5 Diagrama de flujo Preemulsión 1

Para evitar la pérdida de monómero en la reacción es preciso realizar lavados a todos los beaker, este dato se reporta como agua de enjuague en la tabla 2.7.

2.1.2.5 Preparación de la pre-emulsión 2

Tabla 2-8 Preparación de la emulsión 2

MATERIA PRIMA	Cantidades (g)
Agua	69,08
Alquilaril poliglicoleter sulfato de sodio (35%)	4,61
Metil Metacrilato	51,35
ButilAcrilato	97,73
N-Metilol Acrilamida (sln 48%)	8,89
Acido acrílico	6,03
Veova 10	50,38
Hidroxipropil Acrilato	7,65
Alcohol graso poliglicol éter (10%)	36,84
Agua de enjuague	4,74

La pre-emulsión 2 se prepara con los mismos 4 monómeros iniciales, pero además de eso se incluyen 2 monómeros que son:

- Veova 10
- Hidroxipropil Acrilato

Estos últimos son los responsables de la coraza, además la adición posterior de los demás monómeros favorece a la polimerización. Estos monómeros fueron asignados directamente por la empresa Sygla Colombia LTDA.

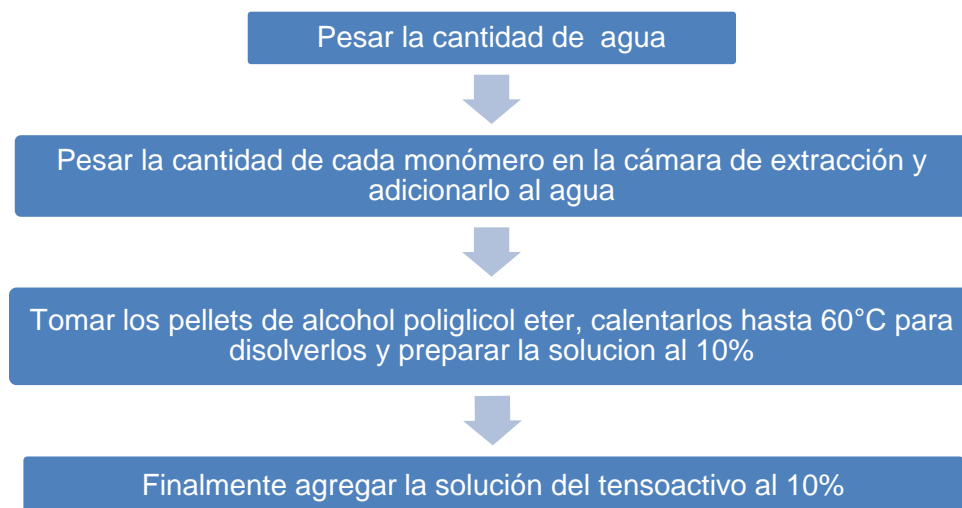


Figura 2-6 Diagrama de flujo Preemulsión 2

Para terminar la polimerización es necesario incluir una pequeña adición de iniciador, el cual en este caso acoplará sus pares electrónicos libres con la cadena del polímero cargada, dando así la finalización de la cadena polimérica. Los datos de las soluciones de iniciadores preparadas con este fin se muestran a continuación:

Tabla 2-9 Preparación de los iniciadores- terminadores

MATERIA PRIMA	Cantidad (g)
Iniciador-terminación 1	
Agua	3,22
THBP	0,3
Iniciador-terminación 2	
Agua	3,22
Metabisulfito de sodio	0,22

Diagrama de flujo del proceso de reacción

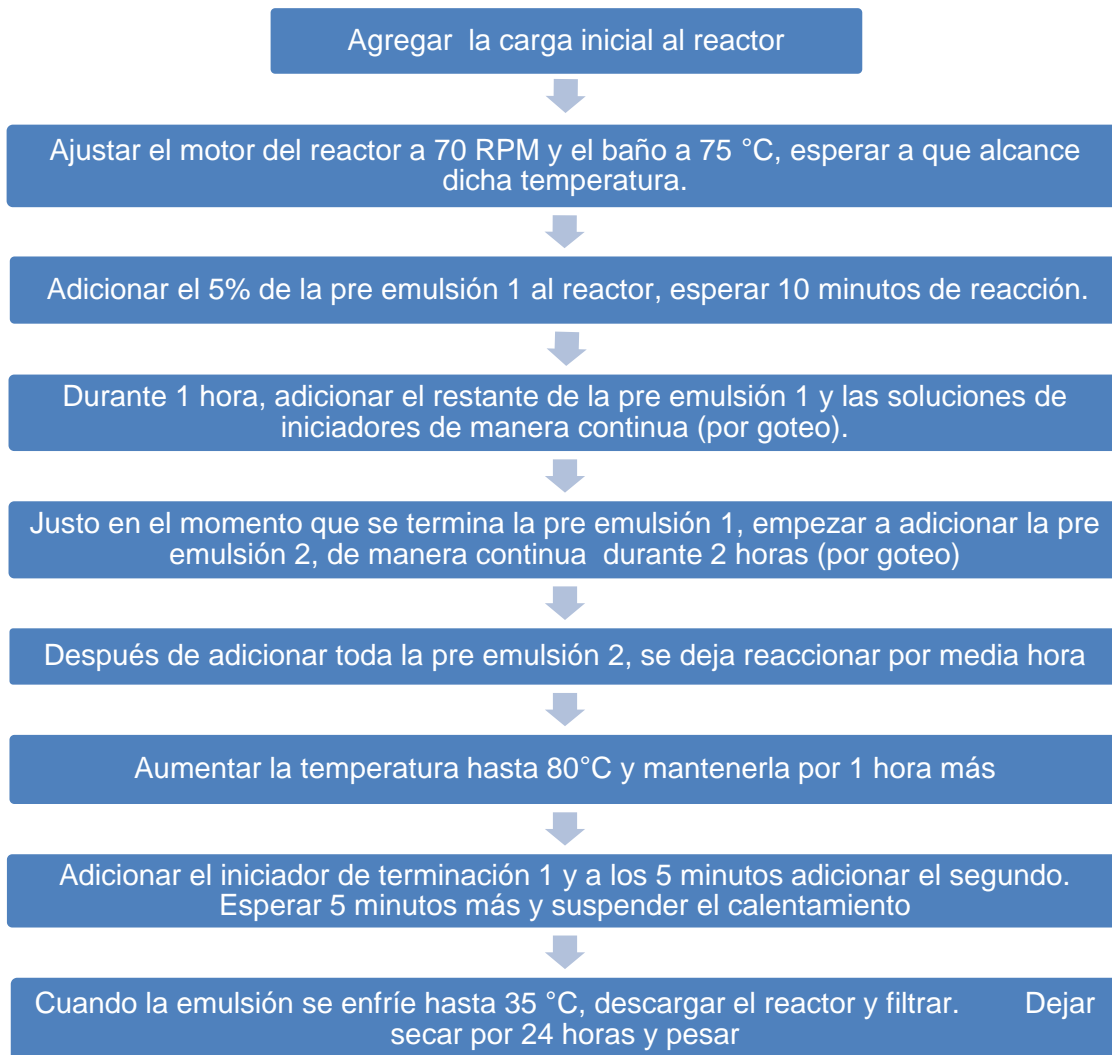


Figura 2-7 Diagrama de flujo del proceso de reacción

Al terminar la reacción se esperó a que la emulsión se enfriara a temperatura ambiente, luego se ajustó el pH final mediante la adición de amoníaco lentamente y con agitación, fue necesario agregar gran cantidad de agua para diluirlo. Se esperó 10 minutos para la homogenización completa de la emulsión, durante este tiempo se agregó biocida con el fin de prevenir la proliferación de bacterias. Los datos obtenidos se muestran a continuación.

Tabla 2-10 Cantidades finales

	Cantidad (g)
Amoniaco	2,33
Agua de enjuague	18,42
Biocida	1,61

2.1.2.6 Obtención de la N-metilol acrilamida:

El uso de la N-metilol Acrilamida en la formulación es importante pues ayuda a mejorar las propiedades mecánicas como dureza y elasticidad. Debido a que no se pudo conseguir este monómero en el mercado, se procedió con su obtención según el procedimiento descrito en la patente europea N° 2 124 000 (Bott, 1995). Se utilizaron 56g de acrilamida, 24,24 g de formaldehído al 37%, y como catalizador se usaron 0,4 g de carbonato potásico, para obtener 80,64 g del producto. Estos se mezclaron en un reactor de vidrio enchaquetado, adaptado a un baño de calentamiento, el cual se programó a una temperatura de 50°C, el tiempo de reacción fue de 30 minutos, transcurridos estos se obtiene una solución clara que se deja enfriar hasta temperatura ambiente, hasta que cristalice, en la FIGURA 2-3 se observa la obtención de la n-metilol acrilamida cristalizada, luego se solubiliza en agua para obtener N-metilol acrilamida al 48%.



Figura 2-8 Obtención de N-metilol acrilamida

2.2 Ensayos realizados

2.2.1 Emulsiones inestables

Para la primera parte del desarrollo del presente proyecto se realizaron 11 ensayos, usando los monómeros antes descritos, y utilizando una carga total del reactor de 700 g, los resultados se consignaron a continuación en la TABLA 2-11:

Tabla 2-11 Resultados de ensayos (pH, preemulsiones, % de sólidos y residuo)

Ensayos	pH pree 1	pH pree 2	% de sólidos	Residuo
1	2,6	2,8	45%	0,31%
2	2,35	2,33	46,5%	0,25%
3	2,4	2,4	47,9%	0,17%
4	2,4	2,32	51%	0,40%
5	2,9	2,85	50,50%	0,38%

6	4,13	3,88	50%	0,53%
7	2,86	3,0	52%	0,14%
8	2,6	2,5	44%	0,16%
9	3,7	4,0	45%	0,20%
10	2,4	2,3	46%	0,40%
11	2,65	2,67	47%	0,75%

Al realizar estos primeros ensayos se observaban 2 fases, una transparente en la superficie y otra de color blanco en el fondo, las 2 fases normalmente se empezaban a observar cuando se comenzaba a agregar la pre emulsión 2. A continuación en las FIGURAS 2-9 y 2-10 se observa la separación de fases presentadas en el proceso:

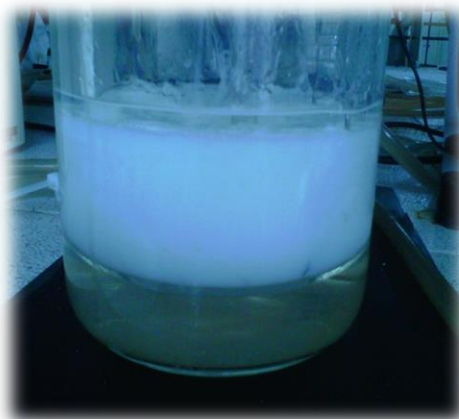


Figura 2-9 Separación de fases en la emulsión (Primera etapa de la reacción)



Figura 2-10 Separación de fases en la emulsión (segunda etapa de la reacción)

Desde la preparación de la preemulsión 1 se observó que esta se separaba a los minutos de preparada, como se observa en la FIGURA 2-11



Figura 2-11 Separación de fases preemulsión

Para estos inconvenientes de inestabilidad se aplicaron algunos cambios en el proceso, los cuales se reportan en la TABLA 2-12. Se inició agregando bicarbonato a las pre emulsiones para aumentar el pH antes de ser agregadas al reactor, se aumentaron las revoluciones al momento de agregar la pre emulsión 2, teniendo en cuenta que a partir de esta etapa se empezaban a observar la separación de 2 fases.

Tabla 2-12 Resultados de ensayos

Ensayo	Temp.	RPM	pH final	Cambios realizados	Observaciones
1	75°C	71	2,95	Se agregó 0,1 g de bicarbonato a la pre emulsión 2 antes de ser agregada al reactor.	Se realiza agitación vigorosa en las pre emulsiones 1 y 2 antes de ser agregadas al reactor, lo cual ayuda a que no se formen 2 fases, como había acontecido en emulsiones preparadas anteriormente. A los 15 min de agregada la pre emulsión 1, se empiezan a formar pequeños grumos, y a 1 hora reacción se observaron natas en la superficie.
2	75°C	71	2,43	Se aumentaron las revoluciones al reactor después de 2 horas de reacción.	A los 15 minutos empiezan a formarse grumos alrededor del agitador. Cuando se empieza a agregar la pre emulsión 2 se observa la formación de una fase transparente, se subió el agitador y se aumentó las revoluciones, desapareció la fase transparente pero al final queda la formación de una nata gruesa en la parte superior del reactor.
3	75°C	130	2,97	Se trató de realizar un mejor control en la adición de la pre emulsión y de los iniciadores al reactor.	Se aumentaron las revoluciones en el agitador a 130 RPM, para verificar si disminuye la formación de grumos. A los 40 minutos de agregada la pre emulsión 1 ya se observan pequeños grumos.
4	75°C	130	3,82	Se realizó cambio del OC-25 por AES	Se siguió trabajando a 130 las revoluciones, a los 45 minutos de agregada la pre emulsión 1 se inicia la formación de grumos, a la hora y 15 minutos ya se observa una nata en toda la superficie.
5	75°C	100	3,35	Se realizaron ajustes durante la reacción al agitador, se subía mientras transcurría la reacción para garantizar la agitación en toda la emulsión.	Ya a los 25 minutos de agregada la pre emulsión 1 se observan pequeños grumos alrededor del agitador, y la formación de nata se observa a la hora y 15 min.

Ensayo	Temp.	RPM	pH final	Cambios realizados	Observaciones
6	70°C	71	4,32	Agregando bicarbonato a preemulsiones 1 y 2, y se disminuyó en 5 °C la temperatura.	Se agregó bicarbonato a las pre emulsiones 1 y 2 (0,5 g a cada una). A los 10 minutos luego de agregada la pre emulsión 1 ya se empiezan a ver grumos en la emulsión, y la formación de nata se observa a las 2 horas y 55 minutos.
7	70°C	71	3,56	Agregando bicarbonato a preemulsiones 1 y 2.	A los 20 minutos se empiezan a observar grumos alrededor del agitador, a los 40 se observa la formación de la nata.
8	70°C	71	3,57	Realizando estricto control al goteo de preemulsión e iniciadores.	Se observan pequeños grumos a los 15 min, a la hora y 50 minutos, ya no se notan grumos, pero se ha formado una nata bastante gruesa en la superficie de la emulsión.
9	70°C	75	3,5	Agregando bicarbonato a preemulsiones 1 y 2.	Grumos a los 20 minutos de agregada la pre emulsión 1, se nota la formación de una nata a la hora y 25 minutos.
10	70°C	71	3,5	Realizando estricto control al goteo de preemulsión e iniciadores.	A los 30 minutos se empiezan a formar pequeños grumos alrededor del agitador, a los 40 minutos ya se nota una nata en toda la superficie de la emulsión.
11	70°C	71	3,75	Realizando estricto control al goteo de preemulsión e iniciadores.	A los 30 minutos se empiezan a notar pequeños grumos alrededor del agitador, cuando se empieza a agregar la pre emulsión 2, esto es a la hora de empezar a agregar la pree 1, se observa la formación de la nata en la superficie de la emulsión. El espesor que llega a tener la nata es aproximadamente de 2 cms.

También se realizaron estrictos controles en la adición de las preemulsiones y los iniciadores, verificando que no se realizara un goteo muy rápido o demasiado lento, pues en caso contrario esto podría conllevar a la formación de grumos.

En todas las emulsiones antes mencionadas, se observa la formación de grumos en la superficie, entre los 10 y 45 minutos de iniciada la reacción, al finalizar el proceso, en la emulsión se notaba una capa muy gruesa de nata como se observa en la FIGURA 2-12, lo que conllevó también a que el porcentaje de residuo para estos ensayos fuese bastante alto, y a que no se generara una medida confiable al realizar la determinación del porcentaje de sólidos.

En la siguiente etapa se procedió a mejorar la adición de la pre emulsión y los iniciadores al reactor, para que se realice por goteo estabilizado y sea equilibrada la adición de acuerdo con los cálculos teóricos, pero siguieron apareciendo grandes cantidades de grumos en el proceso. También se realizó el cambio de tensoactivo no iónico, variaciones en la temperatura, cambios en el orden de adición de la pre emulsión 1 (antes de agregar las semillas de THBP y Metabisulfito), y se realizaron modificaciones en la agitación. Pero con estos ensayos no se logró obtener una emulsión en la cual no se generaran natas las cuales dificultaron la realización de otros ensayos de caracterización, pues además, cuando ya se ha realizado la filtración a la emulsión final, a los pocos segundos, empieza a observarse nuevamente formación de natas pero muy delgadas en la superficie.



Figura 2-12 Emulsiones con grumos

Otro cambio que se hizo fue el diseño del agitador, el anteriormente utilizado era tipo hélice, se diseñó uno tipo paleta, el cual contaba con una paleta en la parte inferior y otra en la parte superior (invertidas en 45°) para garantizar una agitación completa desde la superficie hasta el fondo de la emulsión (FIGURA 2-13).



Figura 2-13 Agitador

Además se realizó una variación en los adaptadores utilizados para permitir el goteo de los iniciadores, pues estos descendían muy lento al reactor, y cierta cantidad quedaba estancada, antes de que entraran a reaccionar.

Manteniendo una buena agitación a las pre emulsiones 1 y 2 antes de ser agregadas al reactor se garantizó la no separación de fases y que los residuos se disminuyeran considerablemente.

2.3 Obtención de emulsiones al variar el tensoactivo

Luego de corregir estos problemas de estabilidad se obtuvo las 2 emulsiones, una utilizando Nonil fenol 10 moles, y otra utilizando alcohol graso poliglicol éter como tensoactivo no iónico, para verificar con cuál de los dos se obtenía la mejor estabilidad.

2.3.1 Datos obtenidos para 700 g con tensoactivo Alcohol graso poliglicol éter al 10%

Se realizó la medición de la temperatura de la emulsión dentro del reactor cada 5 minutos, el registro se muestra en la FIGURA 2-14.

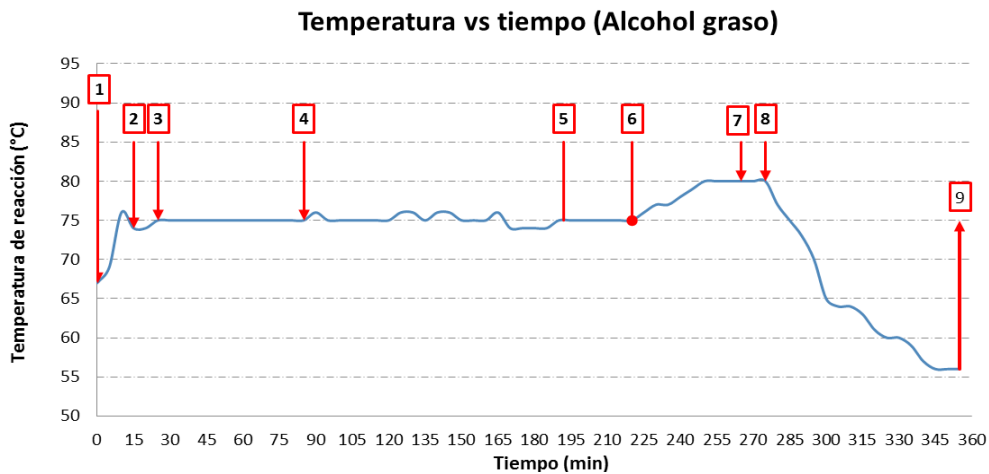


Figura 2-14 Registro de la temperatura de reacción vs tiempo

En la gráfica anterior, también se muestra cada momento en que se adicionaba alguna sustancia al reactor:

1. Carga inicial al reactor³.
2. Se adicionó del 5% de la preemulsión 1.
3. Se comenzó con la adición el 95% restante de la preemulsión 1 y las soluciones de iniciadores de manera continua (por goteo) durante 1 hora.
4. Se terminó de adicionar la preemulsión 1 y se empezó a adicionar la preemulsión 2 de manera continua (por goteo) durante 2 horas.
5. Se terminó de adicionar la preemulsión 2.
6. Se inició el calentamiento del reactor hasta 80 °C.
7. Se adicionó el iniciador-terminación 1
8. Se adicionó el iniciador-terminación 2
9. Se descargó la emulsión del reactor para pruebas posteriores.

³ En la sección 2.1.2.2 se explica en detalle que contiene la carga inicial.

2.3.1.1 Pruebas realizadas y resultados:

Estabilidad térmica: Se dejaron en un horno a 60°C, 50 g de emulsión por el periodo de 5 días, la emulsión se notó un poco opaca, color blanco un poco amarillento y se observó una pequeña porción de esta bastante espesa.

Estabilidad por centrifuga: Se sometieron a centrifugación muestras de la emulsión a 2000 RPM por el espacio de 2 horas, (Figura 2-15), sin mostrar ningún indicio de sedimentación.



Figura 2-15 Ensayo en centrifuga para medición de estabilidad

Formación de la película: Se realizó la prueba con un aplicador de vidrio, la película es azulosa, con presencia baja de grumos (despreciable), buena adherencia y sin tack residual. Los valores de pH iniciales de las preemulsiones se muestran en la tabla 2-13, esto indica claramente que eran soluciones ácidas.

Tabla 2-13 Valores de pH de las preemulsiones

Prueba	Resultado
pH preemulsión 1	2,6
pH preemulsión 2	2,5

Otras pruebas finales: A la emulsión final se le determinó pH, porcentaje de sólidos, y porcentaje de residuo los valores obtenidos se detallan en la TABLA 2-14.

Tabla 2-14. Pruebas realizadas a la emulsión final

Prueba	Resultado
pH final	4,67
pH ajustado con amoniacó	7,45
% de sólidos	44,05
Peso final (g)	680,5
% Residuo	0,21
Viscosidad (cP)	618
Apariencia	Pocos grumos, película azulosa, sin olor a monómero

Es necesario llevar el pH a un valor de 7,45 pues el rango de estabilización para la emulsión formada esta entre 7 y 8.

Valor ácido:

Se realizó una titulación con hidróxido de potasio (KOH), para determinar el valor ácido de la emulsión, el procedimiento consistió en pesar en un vaso de precipitado aproximadamente 20 gramos de muestra, se adicionan 2 gotas de fenolftaleína y se titula con KOH al 0,1 N hasta observar la aparición de un color rosado. Luego se registra el volumen empleado y se aplica la siguiente fórmula:

$$\text{Acidez libre} = \frac{\text{Volumen KOH} * \text{Normalidad KOH}}{\text{Peso de la muestra}} * 56,1$$

El valor ácido de la emulsión final obtenido para este ensayo fue de **12,145 mg de KOH / g**, este valor es útil para hallar el número de hidroxilo de la emulsión.

Ensayo número de hidroxilo:

En la FIGURA 2-16 se muestra la fotografía del baño térmico utilizado para calentar los 4 frascos, 2 con muestras y los otros 2 con blancos, los cuales se agitaban constantemente durante las 2 horas que estuvieron en el baño,



Figura 2-16 Calentamiento de blancos y muestras con piridina y ácido acético a 98°C

Luego de apagado el baño y de esperar a que las muestras estuviesen a temperatura ambiente se agregaron 15 mL de agua destilada y fenolftaleína y se titula con NaOH hasta alcanzar un color rosa como el mostrado en la FIGURA 2-17,



Figura 2-17 Figura tras realizar la titulación con NaOH

Tabla 2-15 Datos tomados para el cálculo del número de hidroxilo

Volumen blanco(mL)	57,7
Volumen titulación muestra (mL)	48,65
Normalidad Soda (eq/litros)	0,16
Peso muestra (g)	0,5
Valor ácido (mg KOH /g)	12,145

La ecuación que permite calcular el número de hidroxilo a partir del valor ácido se muestra a continuación:

$$\#OH = \frac{(B-V) \cdot N \cdot 56,1}{W} + VA$$

Donde:

B = Volumen titulación del Blanco

V= Volumen de titulación muestra

N= Normalidad de la soda

W= Peso de la muestra

VA= Valor ácido

#OH= Número de hidroxilo

Al reemplazar los datos obtenidos en la ecuación, se obtiene para esta emulsión:

$$\#OH = 174.61 \text{ mg KOH/g}$$

Análisis térmico.

Para la realización de la prueba se utilizó un equipo DSC, de la marca TA instruments (FIGURA 2-18), el cual mide la temperatura y el flujo de calor asociado con las transiciones térmicas de la película. El equipo se encuentra en el Laboratorio de Ingeniería Química de la Universidad Nacional de Colombia, específicamente en el Laboratorio de Polímeros.



Figura 2-18 Equipo DSC

Para realizar el ensayo se aplicó una película de la emulsión en vidrio y se dejó secar a temperatura ambiente por media hora, luego se introdujo en un horno a 100°C por el término de una hora, después de transcurrido este tiempo se separa la película del vidrio con ayuda de una pinza y se pesa, se pesaron 3,8 mg de muestra en una cápsula de aluminio la cual se prensa y se le hace una perforación con punta de aguja para facilitar la salida de volátiles. Se inició el ensayo desde temperatura ambiente hasta 95°C, manteniendo la isoterma por 15 min y se realizó un nuevo barrido entre 95°C y -20°C. Se trabajó a una velocidad de calentamiento de 10°C/m. La curva obtenida se muestra en la FIGURA 2-19

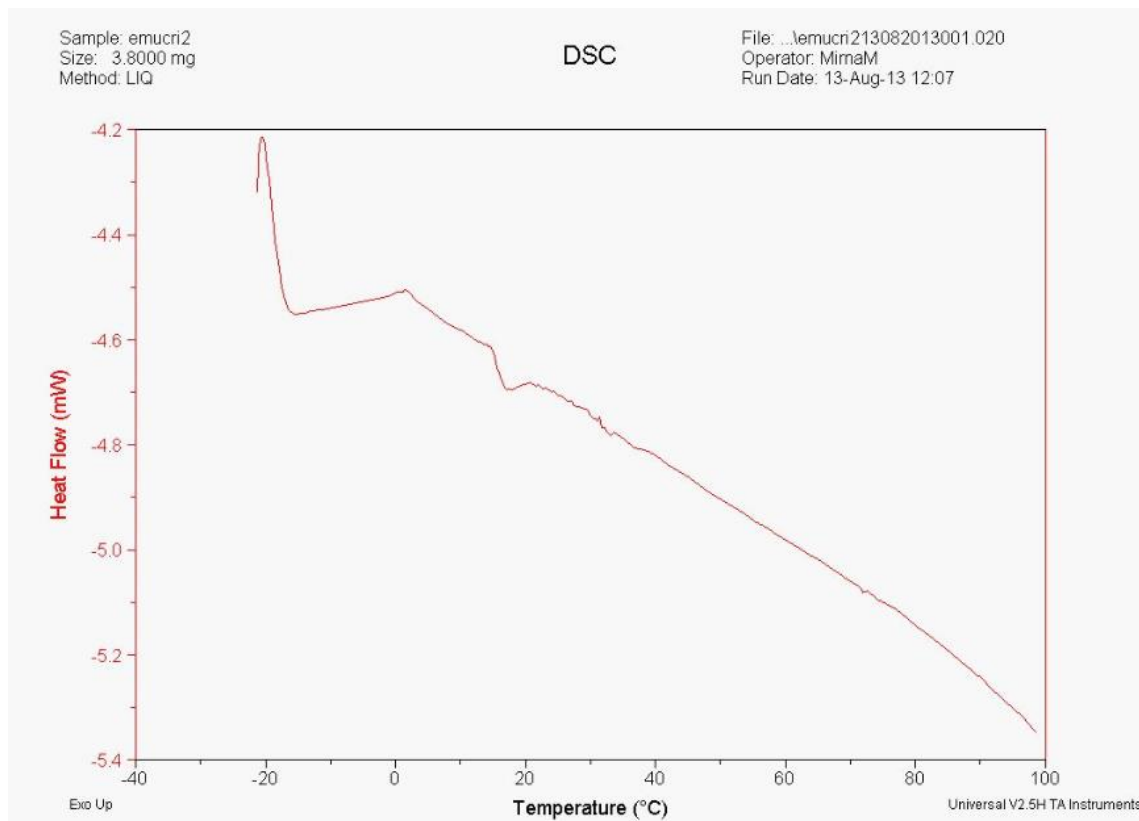


Figura 2-19 Temperatura de transición vítrea

Tamaño de partícula

El tamaño de partícula promedio de las emulsiones fue obtenido mediante la técnica de dispersión de luz dinámica (DLS), la cual no tiene en cuenta la dependencia del ángulo, sino la variación de la intensidad de dispersión en el tiempo (Crolly, 1998), para esto se utilizó el equipo Zetasizer Nano Zs de Malvern, el cual utiliza un láser He-Ne de 4 mW, operando a una longitud de onda de 633 nm.

Cada muestra se disolvió en agua a una concentración de 1mg/mL, luego se encendió el equipo y se esperó media hora para iniciar la corrida. La emulsión disuelta en agua se

agrega a la celda del equipo, y se inicia la medición. En la FIGURA 2-20 se muestra la fotografía del equipo utilizado.



Figura 2-20 Equipo medidor tamaño de partícula

Los resultados que arrojó el equipo para la primera corrida se muestran en la FIGURA 2-21

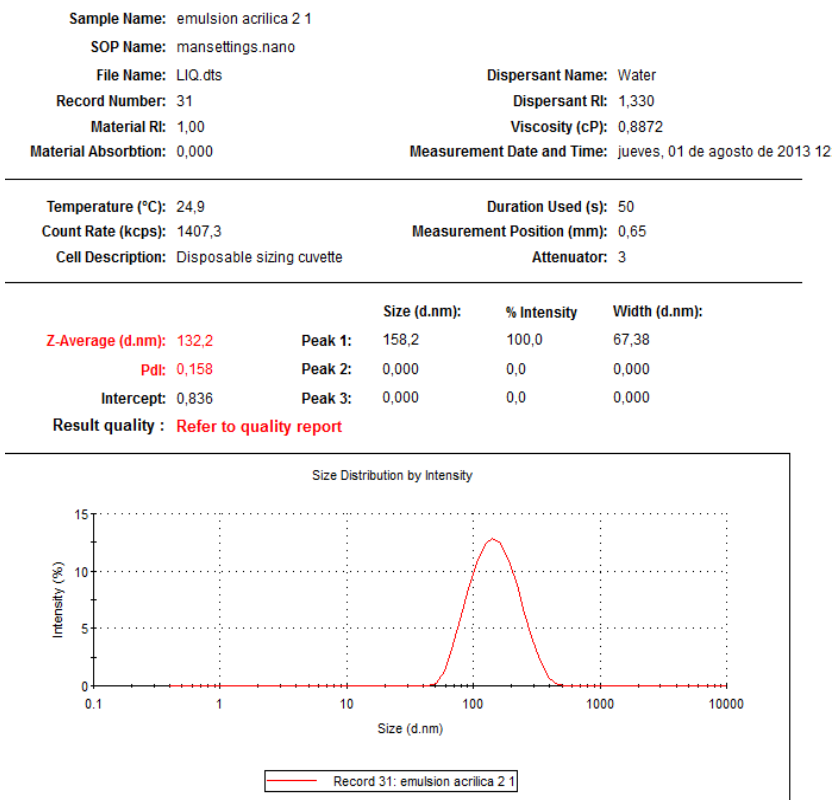


Figura 2-21 Resultados tamaño de partícula

El tamaño promedio de partícula para este ensayo fue **de 132,2 nanómetros**

Se realizó una segunda corrida para la misma muestra para ratificar los resultados (FIGURA 2-22), en ésta, el tamaño de partícula que determinó el equipo **fue de 131,5 nm**

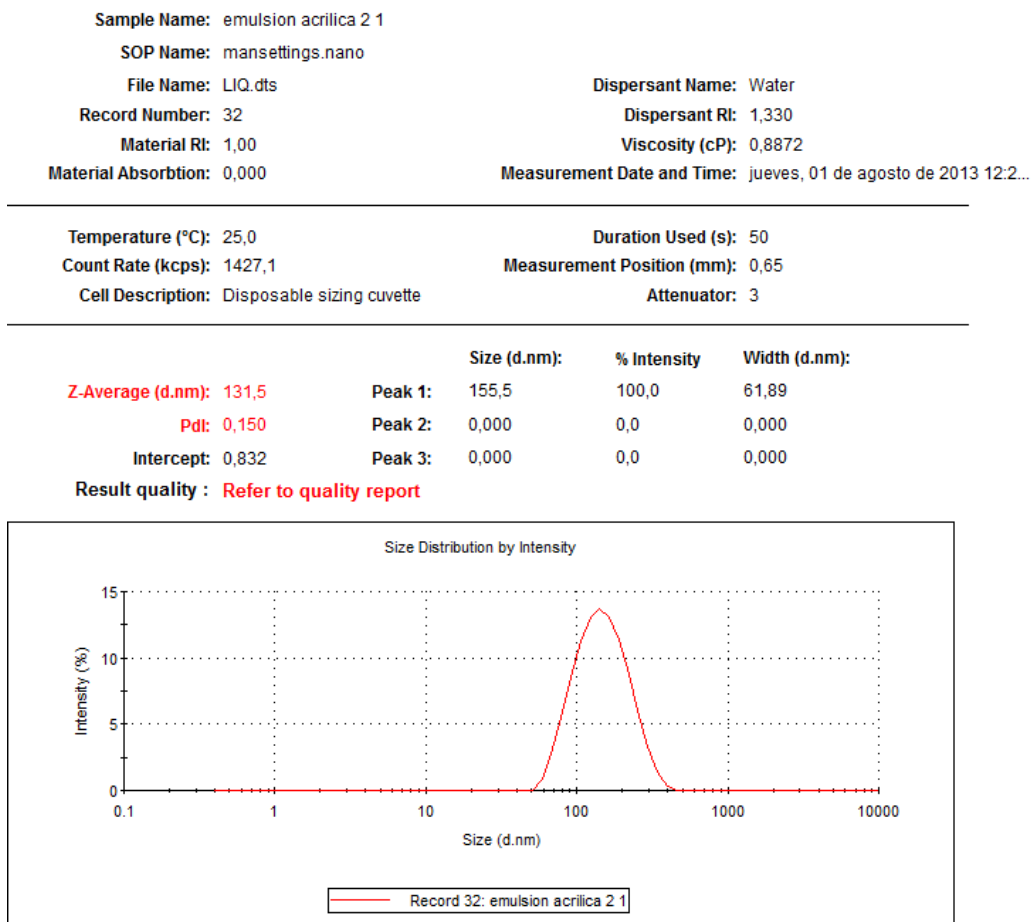


Figura 2-22 Tamaño de partícula Alcohol graso poliglicol segunda corrida

Se corroboraron los datos obtenidos utilizando un equipo Mastersizer 2000 de Malvern (Analizador de Tamaño de Partículas modular con tecnología de Difracción láser) ubicado en el laboratorio de la empresa Sygla Colombia LTDA, cuya fotografía se puede observar en la FIGURA 2-23, el cual contaba con una unidad de dispersión Hydro 2000MU, vía húmeda sobre vaso de precipitado, compatibilidad con base acuosa, provisto con un láser Helio-Neón (633 nm). El rango de medición del equipo se encuentra entre los 0,1 μm a 1000 μm .



Figura 2-23 Fotografía del equipo Mastersizer 2000, con la unidad de dispersión Hydro 2000MU

En la FIGURA 2-24 se muestra el reporte del resultado de los análisis

Result Analysis Report

Sample Name: EMUACRI 2 - Average	SOP Name:	Measured: martes, 10 de septiembre de 2013 03:25:48 p.m.	
Sample Source & type: muestra	Measured by: Laboratorio	Analysed: martes, 10 de septiembre de 2013 03:25:49 p.m.	
Sample bulk lot ref:	Result Source: Averaged		
Particle Name: RESINA ACRILICA PURA	Accessory Name: Hydro 2000MU (A)	Analysis model: Single narrow mode (spherical)	Sensitivity: Enhanced
Particle RI: 1.490	Absorption: 0	Size range: 0.100 to 1000.000 um	Obscuration: 2.07 %
Dispersant Name: Water	Dispersant RI: 1.330	Weighted Residual: 4.506 %	Result Emulation: Off
Concentration: 0.0055 %Vol	Span : 0.630	Uniformity: 0.198	Result units: Volume
Specific Surface Area: 37.1 m ² /g	Surface Weighted Mean D[3,2]: 0.162 um	Vol. Weighted Mean D[4,3]: 0.170 um	

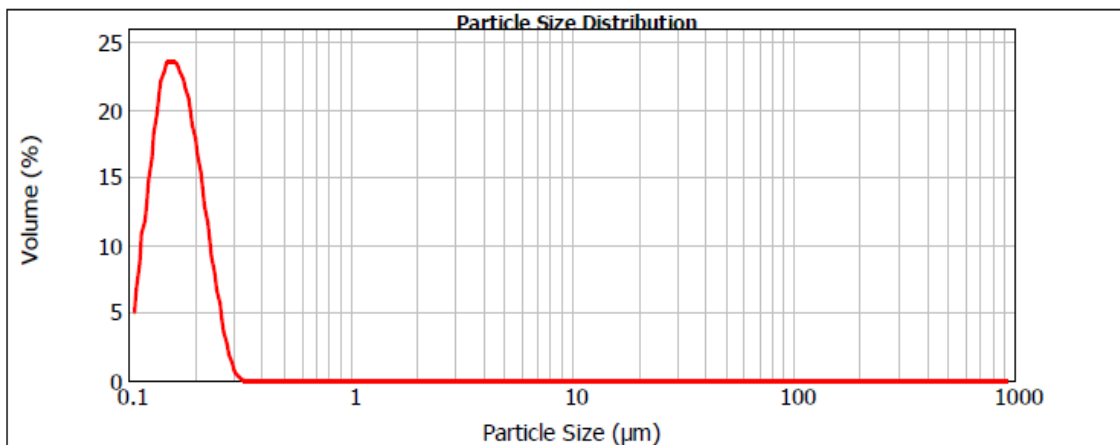


Figura 2-24 Resultados de tamaño de partícula equipo Mastersizer 2000

Se obtuvo un resultado de **131,7 nm**, corroborando los datos anteriormente obtenidos

2.3.2 Datos obtenidos para 700 g con tensoactivo Nonil Fenol 10 moles

Se realizó la obtención de la emulsión, utilizando el tensoactivo nonil fenol, la variación de la temperatura con respecto al tiempo se observa en la siguiente figura:

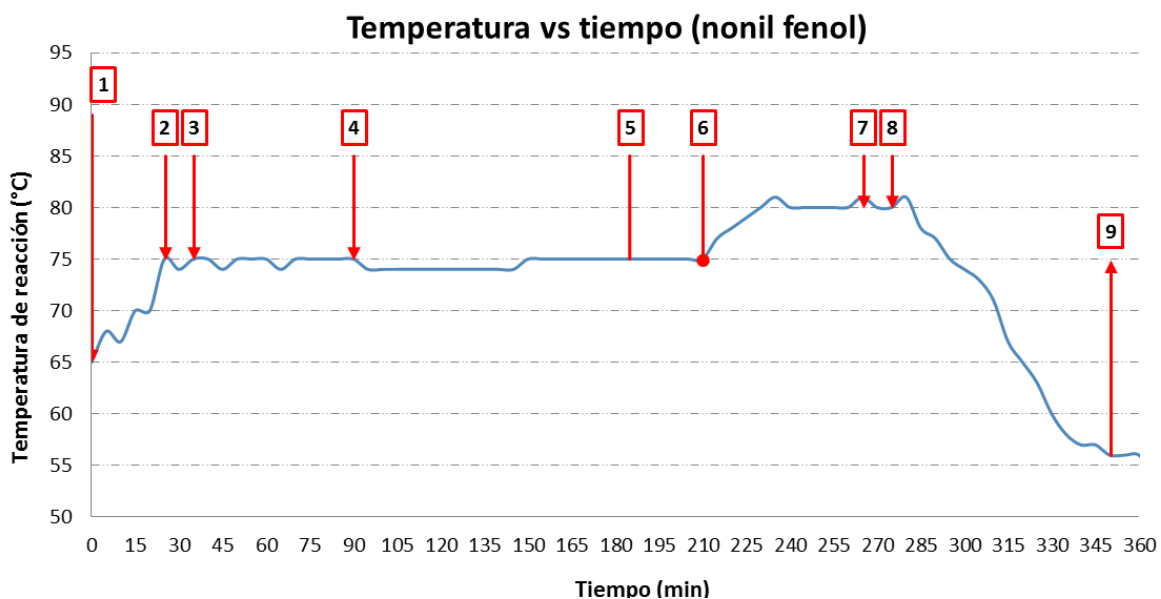


Figura 2-25 Registro de la temperatura vs tiempo

En la gráfica anterior, también se muestra cada momento en que se adicionaba alguna sustancia al reactor:

1. Carga inicial al reactor⁴.
2. Se adicionó del 5% de la preemulsión 1.
3. Se comenzó con la adición el 95% restante de la preemulsión 1 y las soluciones de iniciadores de manera continua (por goteo) durante 1 hora.
4. Se terminó de adicionar la preemulsión 1 y se empezó a adicionar la preemulsión 2 de manera continua (por goteo) durante 2 horas.
5. Se terminó de adicionar la preemulsión 2.
6. Se inició el calentamiento del reactor hasta 80 °C.
7. Se adicionó el iniciador-terminación 1
8. Se adicionó el iniciador-terminación 2
9. Se descargó la emulsión del reactor para pruebas posteriores.

⁴ En la sección 2.1.2.2 se explica en detalle que contiene la carga inicial.

Al final de la reacción al sacar la emulsión del reactor se observó una delgada capa de nata en el reactor como se muestra en la FIGURA 2-26



Figura 2-26 Fotografía de nata resultante al final del ensayo

2.3.2.1 Pruebas realizadas y resultados:

Estabilidad térmica: Se dejaron en un horno a 60°C, 50 g de emulsión por 5 días, la emulsión se notó un poco opaca, color blanco un poco amarillento y se observó una pequeña porción de ésta, bastante espesa.

Estabilidad por centrifuga: Se sometieron a centrifugación muestras de la emulsión a 2000 RPM por el espacio de 2 horas, al final se observó en la parte inferior del tubo sedimentos de aproximadamente 3 mm de espesor.

Formación de la película: Se realizó la prueba con un aplicador de vidrio, la película es azulosa, con presencia de grumos. No hay pegajosidad residual. Mala nivelación, secado al tacto rápido, adherencia media a baja sin rompimiento.

Se tomaron las medidas de pH de las preemulsiones, porcentaje de sólidos, y peso viscosidad y apariencia las cuales se describen en la TABLA 2-13 Y 2-14

Los valores de pH iniciales de las preemulsiones se muestran en la tabla 2-16, esto indica claramente que nuevamente eran soluciones ácidas.

Tabla 2-16. Valores de pH de las preemulsiones

Prueba	Resultado
pH preemulsión 1	2,45
pH preemulsión 2	2,38

Otras pruebas finales: A la emulsión final se le determinó pH, porcentaje de sólidos, y porcentaje de residuo los valores obtenidos se detallan en la TABLA 2-17.

Tabla 2-17. Pruebas realizadas a la emulsión final

Prueba	Resultado
pH final	3,6
pH ajustado con amoniaco	7,01
% de sólidos	45,09
Peso final (g)	692,47
% Residuo	0,21
Viscosidad (cP)	720
Apariencia	Pocos grumos, película azulosa, sin olor a monómero

Valor ácido:

Realizando la titulación con Hidróxido de Potasio el valor ácido obtenido fue de **13,513 mg de KOH / g**.

Ensayo número de hidroxilo:

Se realizó el ensayo del número hidroxilo según la norma ASTM E222 los resultados obtenidos fueron:

Tabla 2-18. Datos tomados para el cálculo del número de hidroxilo

Volumen blanco(mL)	60
Volumen titulación muestra (mL)	52,45
Normalidad Soda (eq/litros)	0,16
Peso muestra (g)	0,5
Valor ácido (mg KOH /g)	13,513

Al utilizar la misma fórmula que en el caso anterior se obtiene un valor de hidroxilo para esta emulsión de: **#OH = 158 mg KOH/g**

Análisis térmico:

Se aplicó una película de la emulsión en vidrio y se dejó secar a temperatura ambiente por media hora, se introdujo luego en un horno a 100°C por una hora, se separa la película y se pesa. Se pesaron 7,9 mg de muestra en una cápsula de aluminio la cual se prensa y se le hace una perforación con punta de aguja para eliminar el agua. Se inició el ensayo desde temperatura ambiente hasta 95°C, manteniendo la isoterma por 15 min y se realizó un nuevo barrido entre 95°C y -20°C. Se trabajó a una velocidad de calentamiento de 10°C/m. La curva obtenida se muestra en la FIGURA 2-27

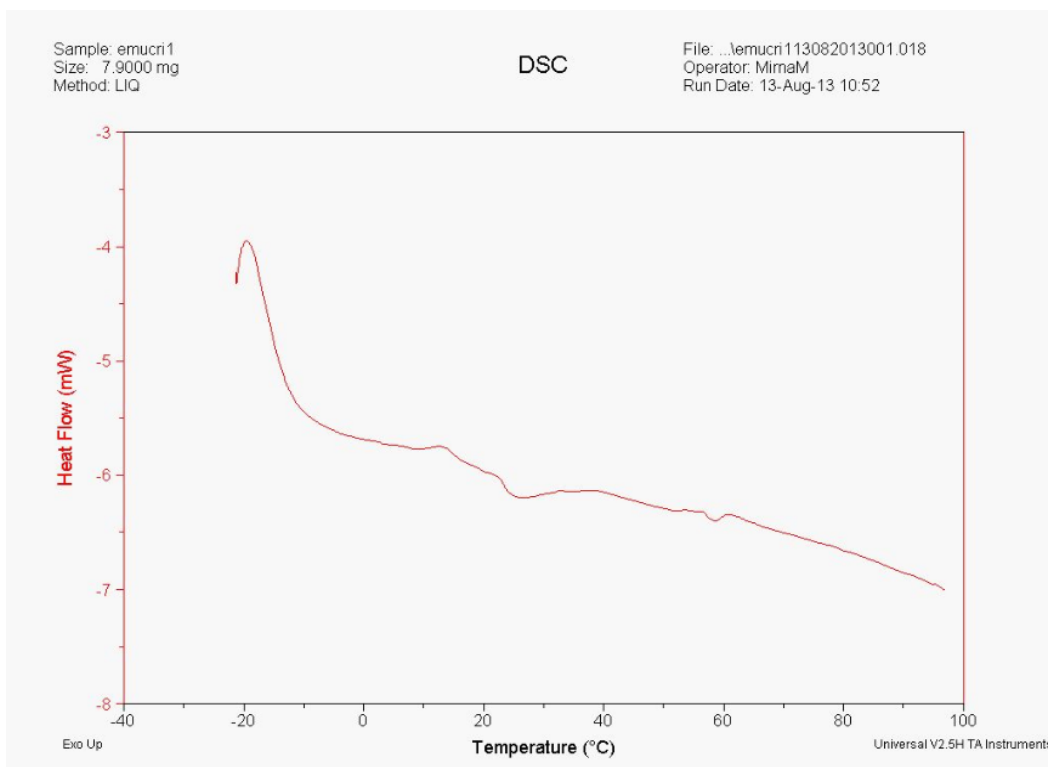


Figura 2-27 Temperatura de transición vítrea

Para estos 2 ensayos se utilizaron las mismas cantidades de materia prima, y se realizó el mismo procedimiento descrito para la preemulsión obtenida con el alcohol graso poliglicol éter, realizando una buena agitación en las preemulsiones, los cambios en el agitador, y las variaciones en los adaptadores por los cuales se agregan los iniciadores al reactor.

Tamaño de partícula

La medición se realizó para las 2 emulsiones con los mejores resultados, y se hicieron duplicados para cada medición.

Las muestras se disolvieron en agua a una concentración de 1mg/ml, luego se encendió el equipo y se esperó media hora para iniciar la corrida. La emulsión disuelta en agua se agrega a la celda del equipo, y se inicia la medición.

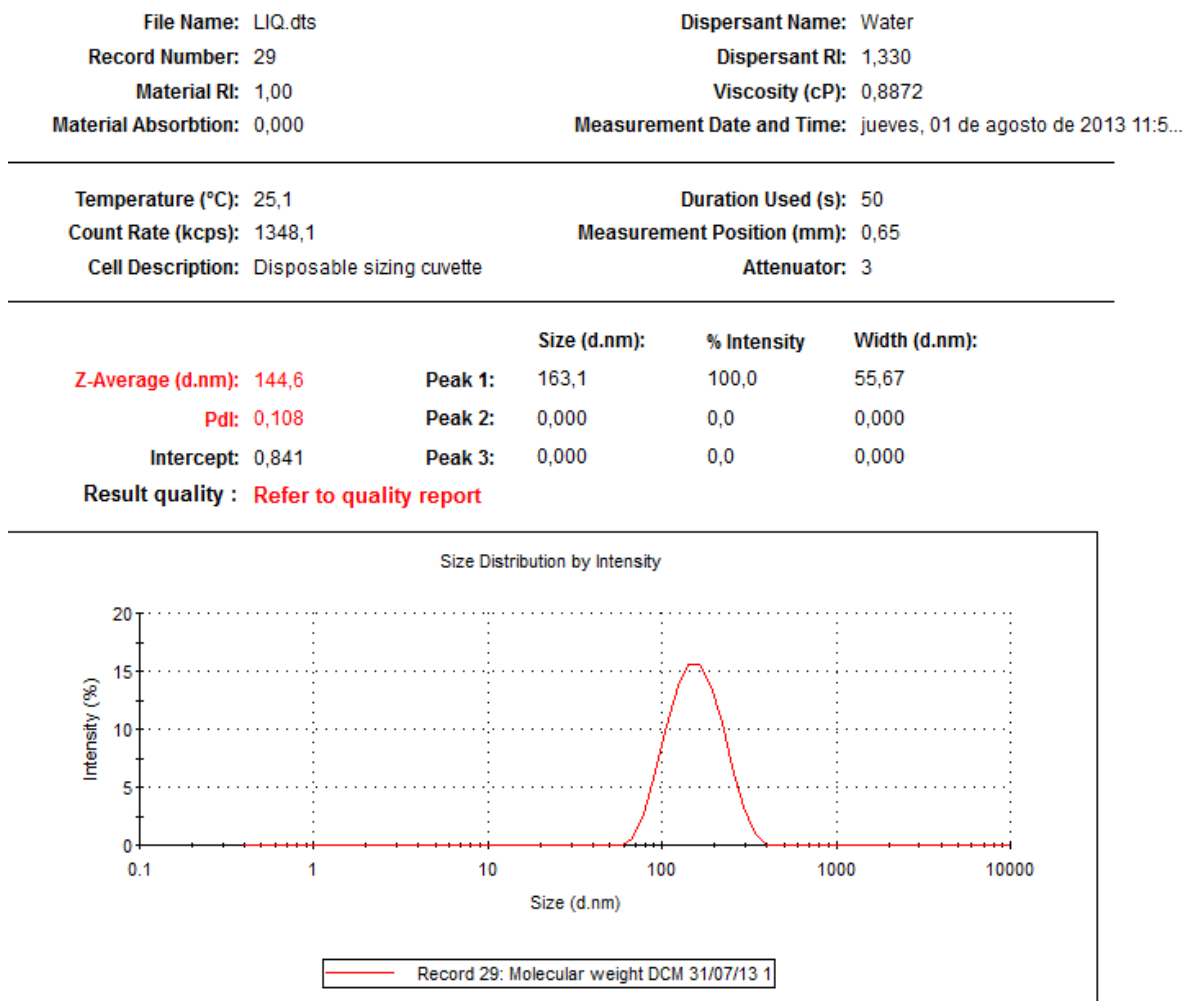


Figura 2-28 Tamaño de partícula Nonil Fenol primera corrida

Este ensayo arrojo un tamaño de partícula **de 144,6 nm**

Se realizó una segunda corrida con el mismo equipo para corroborar el tamaño de partícula. Los resultados se muestran en la FIGURA 2-29

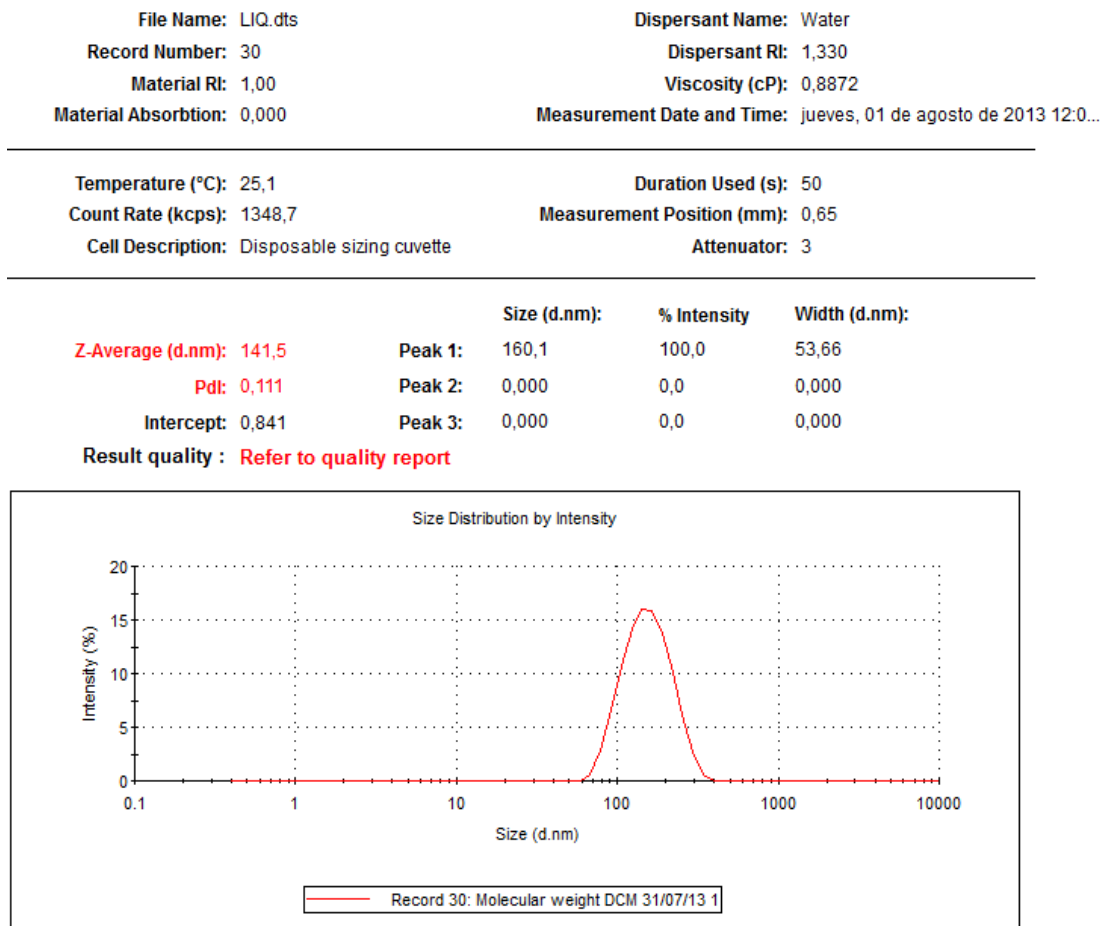


Figura 2-29 Tamaño de partícula Nonil Fenol segunda corrida

Este ensayo arrojo un tamaño de partícula **de 141,5 nm**

También se realizó una corrida en el equipo Mastersizer 2000, para verificar los datos anteriormente obtenidos. El resultado se reporta en la FIGURA 2-30.

Result Analysis Report

Sample Name: EMUACRI 1 - Average	SOP Name:	Measured: martes, 10 de septiembre de 2013 03:01:46 p.m.
Sample Source & type: muestra	Measured by: Laboratorio	Analysed: martes, 10 de septiembre de 2013 03:01:48 p.m.
Sample bulk lot ref:	Result Source: Averaged	

Particle Name: RESINA ACRILICA PURA	Accessory Name: Hydro 2000MU (A)	Analysis model: Single narrow mode (spherical)	Sensitivity: Enhanced
Particle RI: 1.490	Absorption: 0	Size range: 0.100 to 1000.000 um	Obscuration: 2.21 %
Dispersant Name: Water	Dispersant RI: 1.330	Weighted Residual: 4.988 %	Result Emulation: Off

Concentration: 0.0055 %Vol	Span : 0.667	Uniformity: 0.21	Result units: Volume
Specific Surface Area: 36.1 m ² /g	Surface Weighted Mean D[3,2]: 0.166 um	Vol. Weighted Mean D[4,3]: 0.176 um	

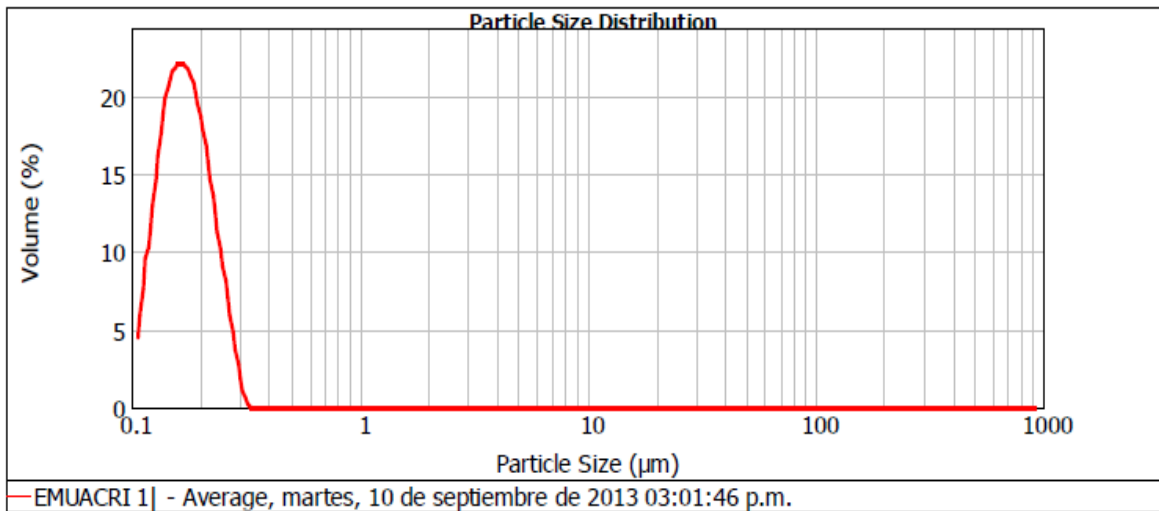


Figura 2-30 Resultados de tamaño de partícula. Equipo Mastersizer 2000

El resultado arrojado por el equipo es **de 149 nm**.

2.3.3 Comparación entre los resultados obtenidos con nonil fenol y con alcohol graso.

Se evaluaron los dos tensoactivos con el fin de saber cuál era mejor para la preparación de la emulsión, a continuación se muestra una tabla que compara 3 propiedades mecánicas fundamentales a la hora de generar la resina.

Tabla 2-19. Cuadro comparativo de los 2 tensoactivos utilizados

Tensoactivo	Estabilidad térmica	Estabilidad por centrifuga	Formación de película
Alcohol graso poliglicol éter al 10%	Emulsión un poco opaca, color blanco un poco amarillento y se observó una pequeña porción de esta bastante espesa	No muestra ningún indicio de sedimentación	La película es azulosa, sin presencia de grumos, buena adherencia y sin tack residual
Nonil fenol 10 moles	Emulsión un poco opaca, color blanco un poco amarillento y se observó una pequeña porción de esta bastante espesa	Presenta sedimentos de aproximadamente 3mm de espesor	La película es azulosa, con presencia de grumos. No hay pegajosidad residual. Mala nivelación, secado al tacto rápido, adherencia media a baja sin rompimiento.

De los resultados obtenidos se puede apreciar que la estabilidad térmica no se ve afectada por el tipo de tensoactivo que se utilice, sin embargo en la prueba de estabilidad por centrifuga, el tensoactivo nonil fenol 10 moles presenta sedimentos que no son apropiados para la resina, debido a que uso final es para recubrimiento. Por lo tanto el nonil fenol tiene una gran desventaja en este aspecto.

En cuanto a la formación de película, el nonil fenol vuelve a tener problemas para la elaboración de la resina, pues esta presenta grumos.

Además de eso en la figura 2-26, se muestra la formación de una nata producto de la polimerización usando nonil fenol como tensoactivo, este resultado no es bueno debido a que gran parte del monómero se pierde dentro del recipiente, además de los problemas que se tienen para el mantenimiento de reactores a escala industrial si se llegara a producir la resina.

Al comparar los tamaños de partícula de las emulsiones obtenidas con el alcohol graso y Nonil Fenol respectivamente, se puede observar que se obtiene menores tamaños de

partícula con el primero, pues promediando las 2 corridas el diámetro obtenido con Nonil fenol fue de 143,05 nm y con el alcohol graso fue de 131,85 nm.

Además de todo lo anterior, el Nonil Fenol es de uso restringido en países como Canadá, Estados Unidos y Japón, es de uso condicionado por su efecto dañino al medio ambiente, en Europa se considera como “sustancia peligrosa prioritaria” según lo expresado en la Directiva 2003/53/EC (Diario Oficial, 2003), por estos motivos se concluye elaborar una emulsión a escala piloto usando el tensoactivo Alcohol graso poliglicol éter y observar los resultados obtenidos.

Por todo lo anterior, el tensoactivo utilizado para la prueba final es **Alcohol graso poliglicol éter**

2.4 Emulsión final con un reactor de 3000 g.

La prueba final se realizó en un reactor enchaquetado en acero inoxidable 316 con capacidad máxima de 5000 g, con agitador de paletas invertidas en 45°C, con características similares al reactor de planta, el cual tiene un mejor control de temperaturas, pues cuenta con aceite de enfriamiento y de calentamiento, el cual automáticamente controla la temperatura y la mantiene estable. Se elaboró una emulsión de 3000 g, utilizando el tensoactivo no iónico alcohol graso poliglicol éter.



Figura 2-32 Fotografía reactor de acero con capacidad máxima de 5000 litros

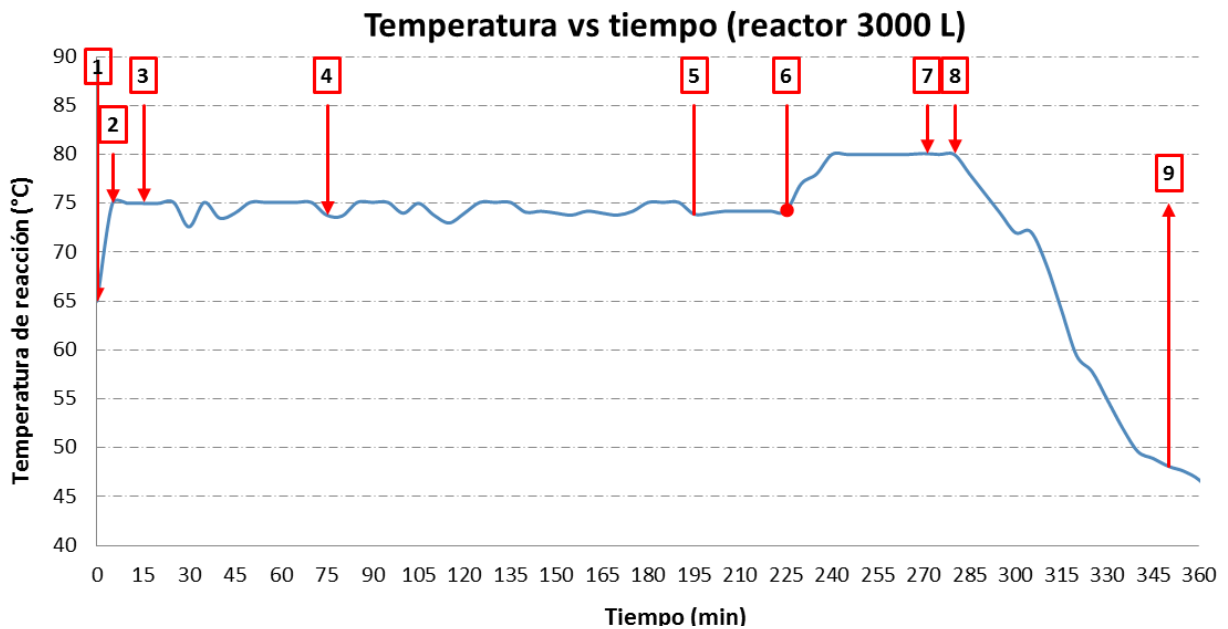


Figura 2-33 Registro de Temperatura vs tiempo

En la gráfica anterior, también se muestra cada momento en que se adicionaba alguna sustancia al reactor:

1. Carga inicial al reactor⁵.
2. Se adicionó del 5% de la preemulsión 1.
3. Se comenzó con la adición el 95% restante de la preemulsión 1 y las soluciones de iniciadores de manera continua (por goteo) durante 1 hora.
4. Se terminó de adicionar la preemulsión 1 y se empezó a adicionar la preemulsión 2 de manera continua (por goteo) durante 2 horas.
5. Se terminó de adicionar la preemulsión 2.
6. Se inició el calentamiento del reactor hasta 80 °C.
7. Se adicionó el iniciador-terminación 1
8. Se adicionó el iniciador-terminación 2
9. Se descargó la emulsión del reactor para pruebas posteriores.

Apariencia de la película:

El resultado que se obtuvo fue esta se nota azulosa, no evidencia problemas de nivelación, cualitativamente evidencia pequeño tamaño de partícula, sin presencia de pegajosidad residual, posee secado al tacto después de 1 hora. (FIGURA 2-34)

⁵ En la sección 2.1.2.2 se explica en detalle que contiene la carga inicial.

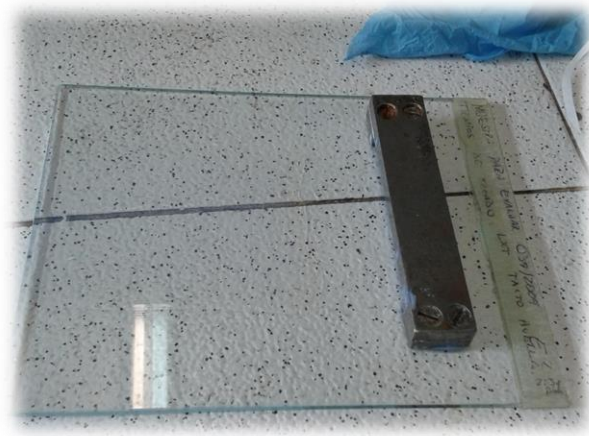


Figura 2-34 Aplicador de película

Realizando la medición de pH, viscosidad, porcentaje de sólidos y observando la apariencia de la emulsión se obtuvieron los resultados consignados en las TABLAS 2-20 y 2-21

Tabla 2-20.. Valores de pH de las preemulsiones

Prueba	Resultado
pH preemulsión 1	2,67
pH preemulsión 2	2,52

Otras pruebas finales: A la emulsión final se le determinó pH, porcentaje de sólidos, y porcentaje de residuo los valores obtenidos se detallan en la TABLA 2-14.

Tabla 2-21.. Pruebas realizadas a la emulsión final

Prueba	Resultado
pH final	3,7
pH ajustado con amoniac	7,0
% de sólidos	45,08
Peso final (g)	2985
% Residuo	0,13
Viscosidad (cP)	630
Apariencia	Pocos grumos, película azulosa, sin olor a monómero

Para ese ensayo las RPM del reactor se ajustaron a 180 y la temperatura fue de 75°C

El porcentaje de sólidos obtenido es acorde con los cálculos teóricos realizados, de los cuales se esperaba obtener un porcentaje de 46,29%, y se obtuvo un 45,8%, lo que demuestra que hubo una alta conversión de monómero a polímero, lo que también se verifica cuando se terminó el proceso de obtención de la emulsión, ya que esta no presentaba olor a monómero apreciable.

No se percibieron grumos ni natas en la superficie, ni en el fondo de la emulsión, esto se corrobora con el porcentaje de residuo obtenido que fue mucho menor que en las emulsiones obtenidas a nivel laboratorio. Además una vez se realizó la descarga del producto, el reactor quedó bastante limpio, sin emulsión residual.

Análisis térmico

Se aplicó una película de la emulsión en vidrio y se dejó secar a temperatura ambiente por media hora, se introdujo en un horno a temperatura de 100°C por el término de una hora, luego se separó la película del vidrio, se pesó en una cápsula de aluminio sin prensar, se trabajó a una rampa de 20°C/m, primero se llevó a una isoterma por 10 minutos a 100°C para eliminar el agua que pueda contener y para que la muestra fluya y se distribuya uniformemente en la base de la cápsula, y luego se realizó una corrida desde -60°C hasta 120°C.

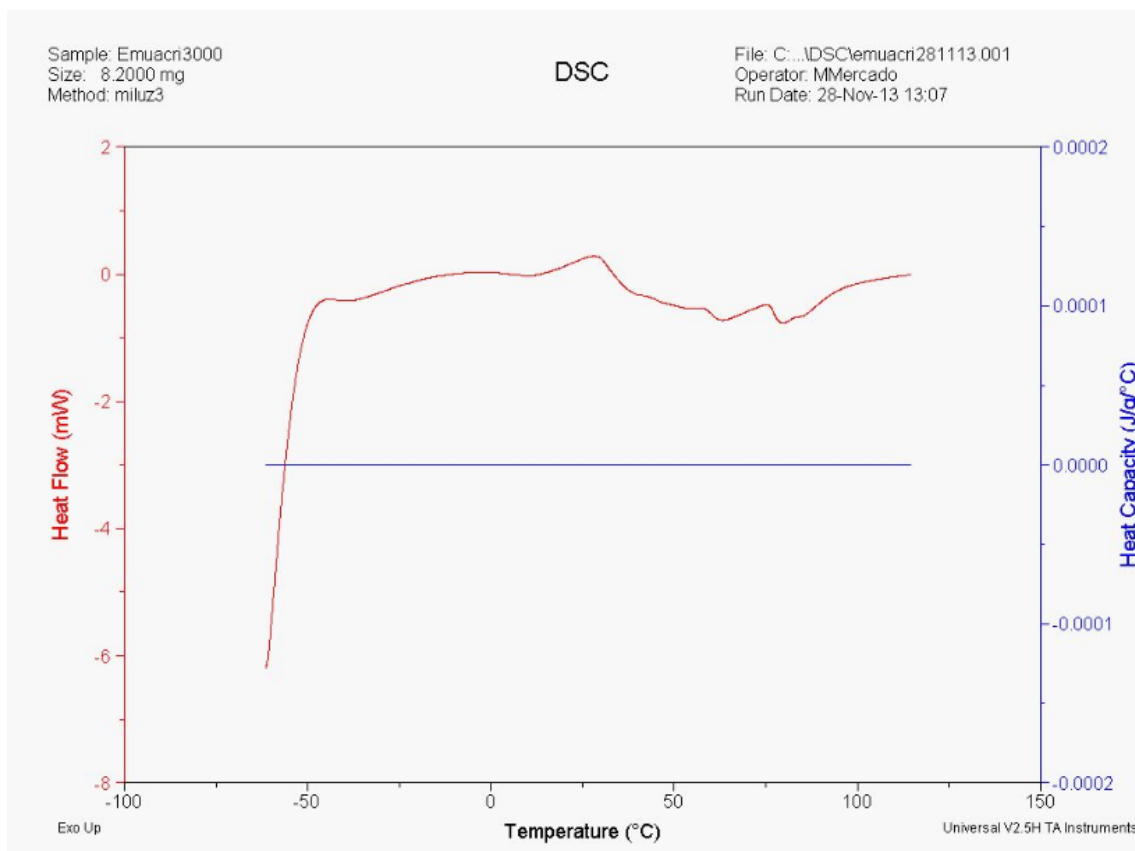


Figura 2-35 Temperatura de transición Vítrea, emulsión 3000 g

Los resultados de tamaño de partícula, valor ácido y número de hidroxilo, se encuentran dentro de los rangos requeridos:

Tabla 2-22 Resultados tamaño de partícula valor ácido y numero de hidroxilo

Tamaño de partícula	130,5 nm
Valor ácido	11,89 mgKOH/g
Número de Hidróxilo	178,2 mg KOH/g

Capítulo 3

Conclusiones

Para el desarrollo de estas emulsiones es importante estandarizar el goteo tanto de iniciadores como de las preemulsiones, porque pequeños cambios en la adición conllevan a grandes cambios en la estabilidad de la emulsión, es por ello que se debe tener una bitácora donde se registren en cada tiempo la cantidad de sustancia agregada, y mantener un estricto control en la agitación, puesto que esto también puede acarrear grandes cambios en viscosidades y temperaturas de reacción.

Un elemento importante para tener en cuenta en el desarrollo de las emulsiones es el agua utilizada en su producción, debido a los electrolitos presentes y al pH de ésta. A escala industrial por lo general se utiliza agua proveniente del grifo para no incurrir en altos costos al realizar un tratamiento al agua, es por ello que en las emulsiones obtenidas en el presente trabajo se utilizó agua del grifo con el fin de que la elaboración fuese lo más cercana al proceso industrial.

Como uno de los fines de este trabajo era obtener una emulsión amigable con el medio ambiente, se prefiere escoger un tensoactivo que no cause un impacto sobre este y que ofrezca tal estabilidad para que no se formen natas en la superficie ni grumos al interior de la emulsión, es por ello que se elige al alcohol graso poliglicol éter, puesto que tensoactivos como el nonil fenol causan fuertes impactos en el medio ambiente.

Recomendaciones

Se recomienda verificar por medio de microscopía electrónica de transmisión TEM y microscopía electrónica de barrido SEM la aparición de partículas núcleo y coraza.

Es conveniente realizar la obtención de la emulsión lograda a escala industrial con el fin de corroborar las propiedades de los productos obtenidos.

De acuerdo a los resultados logrados en la realización de este trabajo, se recomienda probar la emulsión, en la fabricación de un recubrimiento para madera y realizar un análisis a las propiedades de este producto final.

Se recomienda la realización de un estudio económico de esta emulsión comparada con el estudio de las resinas que se utilizan actualmente en la industria de los recubrimientos.

Bibliografía

- Aranberri et al, B. B. (2006). Elaboración y caracterización de emulsiones estabilizadas por polímeros y agentes tensioactivos. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 211-231.
- Baiges Olivan, G. e. (2005). *Síntesis de una resina acrílica para tintas*.
- Botelho, C., & Bittencourt, E. (2008). Emulsión con sustitución de los APes. *Revista Iberoamericana de polímeros*.
- Bott, K. D. (1995). *Patente nº 2124000*. España.
- Calvo Carbonell, J. (2010). *Pinturas y recubrimientos: introducción a su tecnología*. España: Ediciones Díaz de Santos.
- Calvo Carbonell, J. (2011). *Pinturas y recubrimientos: Introducción a su tecnología*. España: Ediciones Díaz de Santos.
- Chavati Rozsa, D. D. (Julio de 2005). MISCIBILIDAD DE MEZCLAS POLIMÉRICAS DE POLIHIDROXIALCANOATOS. *Revista Iberoamericana de Polimeros*, 5.
- Chern, C. -S. (2008). *Principles and applications of emulsion polymerization*. New Jersey: Willey.
- Crolly, G. (1998). *Enciclopedia FRITSCH*. Recuperado el 25 de Octubre de 2013, de <http://www.fritsch-sizing.es/enciclopedia/dispersion-de-luz-dinamica/>
- Diario Oficial, d. l. (18 de Junio de 2003). Directiva 2003/53/CE del parlamento europeo y del consejo. Europa.
- Farías Mancilla, B., Olmedo Martínez, J., Pérez , F., Hernández , C., Vega, A., & Zaragoza , A. (2013). Desarrollo de látexes acrílicos vía emulsión on Tg baja, para aplicación en recubrimientos. *Congreso Internacional de Investigación Científica Multidisciplinaria*. Chihuahua, México: Centro de investigación en materiales avanzados S.C. .
- Farías, B. (2013). Desarrollo de látexes acrílicos vía emulsión con Tg baja, para aplicación en recubrimientos. *Congreso Internacional de Investigación Científica Multidisciplinaria 2013*, 8.
- Fernández García, M. L. (2005). *Copolimerización de acrilatos e itaconatos de n-Alquilo: estudios de composición, cinética y transiciones vítreas*. España: Universidad Complutense de Madrid .
- Garrett, P. R. (2013). *The Science of Defoaming* (Vol. 155 de Surfactant science series). Broken Sound Park NW: CRC Press.

- López Santamaría, C. A. (2011). Modelo de estabilidad de emulsiones poliméricas. Bogotá: Universidad Nacional de Colombia.
- Nomura, H. T. (2004). Emulsion Polymerization: Kinetic and Mechanistic Aspects. *Department of Materials Science and Engineering, Fukui University*, 128.
- Ramis, J. X. (2003). Estudio de la eficiencia de sistemas químicos de iniciación del curado de resinas poliéster insaturado. Barcelona, España.
- Roberts, M. C. (1977). *Basic principles of organic chemistry*. California: W. A. Benjamin, Inc.
- Rudin, A., & Choi, P. P. (2012). *The Elements of Polymer Science & Engineering, Third Edition*. Canadá: AP.
- Sancho, A. G. (2011). *Universidad politécnica de Cataluña*. Recuperado el 13 de Enero de 2012, de http://upcommons.upc.edu/pfc/bitstream/2099.1/6174/4/03_Mem%C3%B2ria.pdf
- Schweigger, E. (2005). *Manual de pinturas y recubrimientos plásticos*. España: Ediciones Díaz de Santos.
- SEMARNAT. (2012). *Secretaría de medio ambiente y recursos naturales de los Estados Unidos Mexicanos*. Recuperado el 15 de Abril de 2015, de Clasificación de Tensoactivos: <http://www.semarnat.gob.mx/archivosanteriores/temas/gestionambiental/Materiales%20y%20Actividades%20Riesgosas/sitioscontaminados/GTZ/E-Clasificacion%20de%20Tensoactivos.pdf>
- Uribe Velasco, M. M. (2010). *Los polímeros: síntesis, caracterización, degradación y reología*. México: Instituto Politécnico Nacional.