



**UNIVERSIDAD MICHOACANA  
DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO**

**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO  
FACULTAD DE INGENIERÍA Y  
TECNOLOGÍA DE LA MADERA**



**TESIS:**

**RECUBRIMIENTO DE  
POLIURETANO PARA MADERA  
A PARTIR DEL ÁCIDO ABIÉTICO  
HIDROXILADO.**

**PRESENTA:**

**I.Q. ERANDINI GUZMÁN MEJÍA.**

**GRADO ACADÉMICO A OBTENER: MAESTRA EN CIENCIAS  
Y TECNOLOGÍA DE LA MADERA**

**DIRECTORA DE TESIS: DRA. NELLY FLORES RAMIREZ.**

**CODIRECTOR: DR. SALOMÓN RAMIRO VÁSQUEZ GARCÍA.**

**Morelia Michoacán Febrero 2016**

## RESUMEN

### RECUBRIMIENTO DE POLIURETANO PARA MADERA A PARTIR DEL ÁCIDO ABIÉTICO HIDROXILADO.

Por: I.Q. Erandini Guzmán Mejía.

Maestra en Ciencias en Ingeniería y Tecnología de la Madera

Dirigida por: Dra. Nelly Flores Ramírez.

Co-director: Dr. Salomón Ramiro Vásquez García.

Febrero 2016

La brea de colofonia está constituida por ácidos resínicos principalmente por el ácido abiético, un material enantioméricamente puro y económico. En este trabajo, se empleó este ácido abiético para sintetizar un monómero dihidroxilado por oxidación mediante  $\text{KMnO}_4$ , y ácido peroxifósforico. Más allá, este monómero reaccionó con un disocianato para obtener un poliuretano, el cual fue aplicado sobre superficies maderables. Así en esta investigación se presenta en detalle un estudio de las condiciones de síntesis del monómero y el polímero, así como de la aplicación de este polímero como recubrimiento. Los análisis se realizaron mediante SEM, FTIR, cromatografía de gases e hidroxilos libres. Estos estudios indicaron la presencia de grupos hidroxilos en el ácido abiético funcionalizado y la homogeneidad superficial del recubrimiento. Así mismo se llevó a cabo un amplio número de análisis físico-químicos de la brea y los productos finales, los cuales avalaron el uso del nuevo poliuretano a base de ácido abiético para recubrimientos sobre superficies maderables. Adicionalmente, el comportamiento de ácido abiético analizado por simulación mecánica molecular, a la mínima energía conformacional.

Palabras claves: Madera, brea, ácido abiético, poliuretano, barniz.

## **ABSTRACT**

By: Ch.E. ErandiniGuzmánMejía

February 2016

Adviser: Ph.D. Nelly Flores Ramirez

Department of Wood Engineering and Technology, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo,

### **POLYURETHANE COATING FROM ABIETIC ACID**

Rosin pitch consists of resin acids, of which the main constituent is abietic acid, this is a pure enantiomerically and inexpensive material. In this paper, this abietic acid was used to synthesize a dihydroxy monomer by oxidation using  $\text{KMnO}_4$  and peroxyphosphoric acid. Further, this monomer reacted with a diisocyanate to obtain a new polyurethane, which was applied to wood surfaces. So in this research is presented in detail a study of the conditions of synthesis of a monomer and polymer as well as the application of this polymer as a coating. The analyses were performed by SEM, FTIR, GC and free hydroxyls. These studies indicated the presence of hydroxyl groups in the functionalized abietic acid and the smoothness of the coating. Likewise, we conducted a large number of physical and chemical analyzes of the pitch and finished products, which support the use of the new polyurethane based coatings abietic acid for wood coating. In addition, the behavior of abietic acid was analyzed by molecular mechanics simulation at the minimum conformational energy.

## DEDICATORIA

***“A MIS PADRES, A MI HERMANO POR SU AMOR INCONDICIONAL, TRABAJO Y SACRIFICIOS EN TODOS ESTOS AÑOS, GRACIAS A USTEDES HE LLEGADO HASTA AQUÍ Y ME HE CONVERTIDO EN LA MUJER QUE SOY, HA SIDO UN PRIVILEGIO SER SU HIJA, HERMANA Y UNA BENDICIÓN EL TENERLOS EN MI VIDA.”***



## AGRADECIMIENTOS

*A Dios: Padre, Hijo y espíritu Santo por darme la vida y permitirme formar parte de la de cada uno de ustedes, la sabiduría para continuar mis estudios y fortaleza para seguir adelante.*

*A mi mamá María Reyna Mejía Ortiz por su apoyo incondicional, por darme fortaleza y motivación en esos momentos precisos en donde mostraba flaqueza ante las diferentes adversidades, por enseñarme que con determinación y tenacidad se logran las metas, por amarme día a día.*

*A mi padre José Luis Guzmán Guzmán por ser mi maestro, mi guía, un ejemplo a seguir y mi inspiración; gracias a sus enseñanzas, críticas constructivas y exigencias estoy aquí, escribiendo la tesis para concluir otro logro más en mi carrera profesional.*

*A mi hermano José Luis Guzmán por su apoyo, compañía y amor brindado en todo momento.*

*A mi abuelita por su gran amor, consejos y oraciones que me acompañan y cuidan día a día.*

*De manera especial quiero agradecer al Dr. José Cruz de León por darme la confianza desde antes de entrar a la maestría, por creer en mí y las ganas de superarme académicamente, por brindarme su apoyo para el ingreso, porque aun sin conocerme me dio su voto de confianza.*

*A mi directora de tesis la Dra. Nelly Flores Ramírez y al Dr. Salomón Ramiro Vásquez García por brindarme su amistad, por creer en mí, por su paciencia, apoyo en todo momento, por sus grandes enseñanzas y convertirse en mis guías en este camino de superación académica. ¡Gracias por el tiempo brindado siempre!*

*A cada uno de los miembros de mi mesa sinodal; al Dr. Leandro García, al M.C. Roberto Calderón Muñoz, al Dr. José Cruz de León, por el gran apoyo que me brindaron en todo momento, enseñanzas y aportaciones durante el seguimiento de esta etapa hasta la culminación de la maestría.*

*Al Dr. Medardo Serna Gonzales por brindarme su apoyo siempre que lo he necesitado, por los sabios consejos hacia un camino de rectitud, de superación académica y espiritualidad, por creer en mí, por ser un gran maestro dentro y fuera del aula.*

*A la Facultad de Ingeniería y Tecnología de la madera por abrirme sus puertas para continuar mi preparación académica, de igual manera a la señora Estelita por su gran apoyo.*

*A la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo por brindarme la oportunidad de continuar mi preparación profesional y por el apoyo económico brindado.*

*A la empresa de Resinas Sintéticas por el apoyo brindado en todos los aspectos, por darme la oportunidad de superarme académicamente para generar conocimiento nuevo útil en el ámbito industrial.*

*A ellos y a ustedes lectores que se toman un poco de tiempo para leer estas palabras, ya que cada uno es un pilar importante dentro de este eslabón que no termina aquí, porque todo lo aprendido de cada uno de ustedes lo llevo conmigo y como mis padres siempre me lo inculcaron “El conocimiento es el tesoro más grande que nos podemos llevar”, y me ayudará durante el trayecto de mi vida laboral, académica y social, les deseo una vida prospera llena de bendiciones en compañía de su familia, no sin antes compartirlas la alegría y satisfacción que me invade en estos momentos.*

*Erandini Guzmán Mejía.*



*¿Qué es un Maestro?  
No es aquel que enseña algo,  
sino aquel que inspira al alumno  
a dar lo mejor de sí  
para descubrir un conocimiento  
que ya tiene dentro de su alma.  
Osho.*

## NOMENCLATURA

<b>AAH:</b>	Acido AbieticoHidroxilado.
<b>PAR:</b>	Polímero de alto reticulado.
<b>nm:</b>	Nanómetro.
<b>FTIR:</b>	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier.
<b>MEB:</b>	Microscopía electrónica de barrido.
<b>UV-VIS:</b>	Espectroscopia de luz Ultravioleta y Visible.
<b>NCO:</b>	Grupos isocianatos.
<b>CG:</b>	Cromatografía de Gases.
<b>A:</b>	Absorbancia.
$\lambda$ :	Longitud de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ).
<b>R&amp;B:</b>	Punto de ablandamiento anillo y bola.
<b>A.S.T.M:</b>	Asociación Americana de Ensayos y Materiales.
<b>MDI:</b>	Diisocianato de difenilmetano.
<b>Ia:</b>	Índice de Acidez
<b>Cp:</b>	Centipoise.
<b>U.S.D.A:</b>	Por sus siglas en ingles significa Departamento de Agricultura de los Estados Unidos.
<b>KMnO4:</b>	Permanganato de Potasio.
<b>M:</b>	Concentración en unidades de Molaridad. (gr/ml)
<b>PM:</b>	Peso Molecular.

- UNE:** Entidad Española.
- AENOR:** Asociación Española de Normalización y Certificación
- p.f.** Punto de fusión.
- IUPAC:** Por sus siglas en ingles la unión Internacional de Química Pura y Aplicada.
- LSP:** Límite superior de proceso.
- LC:** Límite de Control.
- LIP:** Límite Inferior de Proceso.

## GLOSARIO

- Abrasión:** Acción mecánica de rozamiento y desgaste que provoca la erosión de un material.
- Ácido Abiético:** Ácido resínico principal de la brea.
- Barniz:** Es una disolución de aceites o sustancias resinosas en un disolvente que se volatiliza o seca al aire mediante evaporación, dejando una capa o superficie sobre la que se ha aplicado.
- Brea:** En el ámbito industrial se le denomina “brea” al producto de la destilación de la resina.
- Carbonilo:** Es un grupo estructural que consiste en un átomo de carbono con un doble enlace a un átomo de oxígeno.
- Colofonia:** Término utilizado en la industria para llamar al exudado de los pinos.
- Copolímeros:** Es una macromolécula que une durante la polimerización dos o más monómeros distintos.
- Covalente:** Un enlace covalente se produce cuando los átomos se unen, para alcanzar el octeto estable, compartiendo electrones del último nivel.
- Cromóferos:** Es la parte o conjunto de átomos de una molécula responsable de su color.
- Destilación:** Es la operación que separa las distintas sustancias que componen una mezcla líquida mediante vaporización y condensación selectiva.
- Diisocianato:** Son compuestos fundamentales en la síntesis del poliuretano.
- Elastómeros:** Son polímeros amorfos que se encuentran sobre su temperatura de transición vítrea, de ahí esa considerable capacidad de deformación.
- Filtración:** Proceso unitario de separación de sólidos en una suspensión por medio de un medio mecánico poroso, también llamados tamiz, criba, cedazo.
- Filtración al vacío:** Técnica de separación de mezclas sólido-líquido, mediante embudo Buchner (con papel filtro) sobre un matraz Kitasato, que usa vacío.
- Fuerzas de Vander Waals:** Son las fuerzas atractivas o repulsivas entre átomos neutros por un momento dipolar inducido.

<b>Glicol:</b>	Hidrocarburo que sustituye dos hidrógenos por dos grupos hidroxilos.
<b>Hidrófoba:</b>	Sustancia que rechaza el agua.
<b>Hidroxilación:</b>	Reacción química en la que se introduce un grupo hidroxilo (OH) en un compuesto reemplazando un átomo de hidrogeno, oxidando al compuesto.
<b>Impermeable:</b>	Sustancia o material que no permite el paso de la humedad, el agua u otro líquido.
<b>Insaponificables:</b>	Materiales que no contienen ácidos grasos.
<b>Isocianatos:</b>	Es un grupo químico de formula molecular $N=C=O$ . Cuando una sustancia química presenta dos grupos isocianatos se denomina di-isocianato.
<b>Madera:</b>	Se denomina así a aquella parte más sólida y fibrosa de los árboles y que se ubica debajo de su corteza, está constituida por carbono, oxígeno, hidrogeno y nitrógeno, entre otros, es un material anisótropico y ortótropico.
<b>Monómero:</b>	Molécula pequeña de baja masa molecular que está unida a otros monómeros, a veces cientos o miles por medio de enlaces químicos.
<b>Polímero:</b>	Macromoléculas formadas por la unión de moléculas pequeñas o unidades respectivas llamadas monómeros.
<b>Poliuretanos:</b>	Son polímeros muy versátiles que se preparan por reacción de isocianatos, un macroglicol y un extendedor de cadena
<b>Resina:</b>	Secreción orgánica que producen muchas plantas, particularmente los arboles de tipo conífera, cuya composición es de un 60-75 % de ácidos resínicos; ácido abiético, palustrico, dehidroabiético y más, un 10-15 % terpenos y de un 5-10 % de otras sustancias.
<b>Sustrato:</b>	Superficie de un objeto.
<b>Thinner:</b>	También conocido como adelgazador o rebajador de pinturas, es una mezcla de disolventes orgánicos derivados del petróleo que ha sido diseñado para disolver sustancias insolubles en agua.
<b>Uretanos:</b>	Con el nombre de uretanos se designan los esteres del ácido carbámico.

# CONTENIDO

RESUMEN .....	ii
ABSTRACT .....	ii
DEDICATORIA .....	iii
AGRADECIMIENTOS .....	iv
NOMENCLATURA .....	vi
GLOSARIO .....	viii
<b>CAPÍTULO I.....</b>	<b>1</b>
<i>Introducción.</i> .....	1
<i>Objetivos</i> .....	2
Objetivo General.....	2
Objetivos Específicos. ....	2
<i>Justificación.</i> .....	3
<i>Alcance.</i> .....	3
<i>Hipótesis.</i> .....	3
<b>CAPÍTULO II.....</b>	<b>4</b>
<i>Marco Teórico.</i> .....	4
Recursos maderables.....	4
Agentes de deterioro de la madera .....	4
Deterioro Por Acción Atmosférica .....	5
Materiales Poliméricos .....	6
Estructura y propiedades de las macromoléculas. ....	7
Polímeros Orgánicos. ....	8
Polímeros Uretánicos.....	10
Uretano .....	10
Recubrimientos.....	11
Barnices .....	11
Materias Primas. ....	12
Resina.....	13
Aceites.....	14
Disolventes Volátiles .....	14
Secantes .....	15
Clasificación.....	15
Propiedades de los Barnices a base de Poliuretano.....	15
Peligros .....	16
Pruebas y especificaciones.....	17

Normalización.....	17
Normas ASTM. ....	17
Color ASTM 1544 .....	18
Número de Acidez o Índice de Acidez .ASTM 465. ....	18
Punto de Ablandamiento Anillo y Bola (R&B) ASTM E-28. ....	19
Hidroxilos libres ASTM E-222.....	19
Viscosidad Brookfield (ASTM D2196-81). ....	19
Control Estadístico de Proceso .....	20
Técnicas de caracterización .....	20
Análisis morfológico superficial. ....	20
Microscopía electrónica de barrido (SEM). ....	20
Cromatografía de Gases.....	21
Análisis espectroscópicos.....	21
Espectroscopia Infrarroja (FT-IR) .....	22
Simulación molecular.....	22
Pruebas de Eficiencia.....	23
Contenido no volátil. ASTM D154-50, TT-P-14lb-404.1 .....	23
Rapidez de secado. (TT-P-14lb-406.1).....	24
Resistencia al agua y a los agentes químicos. (A.S.T.M. D154-50, D154-52T, TT-P-14lb-601.1).....	25
Viscosidad Copa Zahn. ....	25
Temperatura de inflamación. (ASTM D56-52, TT-P-14lb-429.1).....	25
Flexibilidad. (A.S.T.M. D154-50, TT-P-14lb-415.1) .....	26
Encostramiento. (ASTM D154-50, TT-P-14lb-414.1).....	26
Durabilidad. (A.S.T.M. D822-46T, D1006-51T, D1014-51, TT-P-14lb-414.1).....	26
Retención de Color.....	26
<b>CAPÍTULO III.....</b>	<b>27</b>
<b>METODOLOGÍA .....</b>	<b>27</b>
Reactivos y materiales .....	27
Obtención de ácido abiéticohidroxilado (AAH) para generar sitios hidroxilos activos. ....	29
Proceso a micro escala; hidroxilación con Permanganato de Potasio. ....	30
Proceso a nivel laboratorio; Hidroxilación con Permanganato de Potasio. ....	31
Hidroxilación con ÁcidoPeróxifósforico. ....	33
Caracterización Físico-Química de la Brea.....	34
Color. ....	34
Índice de Acidez.....	34
Punto de Ablandamiento Anillo y Bola. (R&B) .....	34
Hidroxilos libres.....	35
Control Estadístico de Proceso.....	35
Técnicas de caracterización. ....	35
Microscopía electrónica de barrido (SEM) .....	35
Determinación de los componentes de la Brea por Cromatografía de Gases (CG) .....	35
Análisis Estructural por espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR-ATR).....	36
Viscosidad Brookfield (ASTM D2196-81).....	36
Simulación teórico molecular.....	36

Generación de un poliuretano de alto reticulado (PAR) a través de la reacción del AAH con grupos isocianatos.	37
.....	37
Aplicación del Recubrimiento.....	39
Caracterización del Recubrimiento Obtenido .....	40
% Material no volátilASTM D154-50, TT-P-14lb-404.1. ....	40
Rapidez de Secado(TT-P-14lb-406.1). ....	41
Resistencia al agua y a los agentes químicos(A.S.T.M. D154-50, D154-52T, TT-P-14lb-601.1). ....	41
Viscosidad copa Zanh # 2 ASTM D2196-81. ....	42
Temperatura de Inflamación(ASTM D56-52, TT-P-14lb-429.1). ....	43
Flexibilidad(A.S.T.M. D154-50, TT-P-14lb-415.1). ....	43
Encostramiento(ASTM D154-50, TT-P-14lb-414.1).....	43
<b>CAPÍTULO IV. ....</b>	<b>44</b>
<i>RESULTADOS</i> .....	44
Proceso a micro escala; Hidroxilación con Permanganato de Potasio. ....	44
Proceso a nivel Laboratorio; Hidroxilación con Permanganato de Potasio. ....	44
Hidroxilación Con Permanganato de Potasio .....	45
Hidroxilación con Ácido Peroxifósforico. ....	45
Caracterización Físico Química comparativa entre los dos métodos. ....	46
Color .....	46
Índice de Acidez.....	47
Punto de Ablandamiento Anillo y Bola.....	47
Hidroxilos libres.....	47
Control Estadístico de Proceso.....	48
Técnicas de Caracterización Instrumental. ....	50
Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).....	50
Simulación Mecánica Molecular .....	53
.....	<b>53</b>
Cromatografía de Gases. ....	53
Caracterización Estructural por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) de la breá. ..	56
Viscosidad Brookfield .....	58
Comparación de tiempos de Reacción. ....	59
Caracterización del barniz.....	60
Técnicas de Caracterización. ....	60
Microscopia Electrónica de Barrido (MEB). ....	60
Caracterización Estructural por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier(FTIR) del barniz	61
Caracterización Físico – Química del barniz .....	61
%Contenido no Volátil. ....	61
Rapidez de Secado .....	62
Resistencia al agua y a los Agentes Químicos .....	68
Viscosidad Copa Zahn .....	70
Temperatura de Ignición.....	70
Flexibilidad. ....	70
Encostramiento .....	71

<b>CAPITULO V</b> .....	<b>72</b>
<i>Conclusiones</i> .....	72
Hidroxilación con KMnO <sub>4</sub> : .....	72
Hidroxilación con AcidoPeróxifosforico .....	73
Generación del Recubrimiento a partir del Permanganato de Potasio .....	73
Las pruebas Físico mecánicas del barniz.....	74
<i>Conclusión General</i> .....	74
<i>Propuestas</i> .....	75
<b>APÉNDICE</b> .....	<b>76</b>
<b>PERLAS DE SABIDURÍA</b> .....	<b>78</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA</b> .....	<b>79</b>

## ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

Ilustración 1. Cadena larga en formación desordenada (a), y extendida (b) .....	7
Ilustración 2. Polímeros.....	8
Ilustración 3. Estructura Química del Poliuretano. ....	10
Ilustración 4. Tipos de Resinas utilizadas para la preparación de barnices. ....	13
Ilustración 5. Patrones de colores U.S.D.A. ....	18
Ilustración 6. Viscosímetro Brookfield modelo RTV. ....	19
Ilustración 7.Representación gráfica de la región espectroscópica. ....	22
Ilustración 8.a) Imagen de Aguarrás y Brea; b) Hidroxilación de Brea (Separación del precipitado de MnO <sub>2</sub> ).....	30
Ilustración 9.Evaporación del Aguarrás de la brea Hidroxilada.....	30
Ilustración 10.Método de Hidroxilos Libres. ....	31
Ilustración 11.Secuencia de la reacción de hidroxilación con KMnO <sub>4</sub> . ....	33
Ilustración 12.Colorímetro Orbeco para determinación de color Gardner.....	34
Ilustración 13.Cromatografo de Gases Perkin Elmer Clarus 500.....	35
Ilustración 14.Espectrómetro de Infrarrojo. a) Se muestra el FTIR-ATR Spectrum Two L1050242-E y el software. b) ATR universal de diamante para sólidos y líquidos.....	36
Ilustración 15.Barniz de brea hidroxilada a diferentes concentraciones (a); Barniz Comercial Sayer Lack brillo directo. ....	38
Ilustración 16.Probetas de Madera de Pino y Cedro Rojo. ....	39
Ilustración 17. Procedimiento para la aplicación del barniz en las probetas en igual proporciones (mismo peso). ....	40
Ilustración 18. % Materia no Volátil.....	40
Ilustración 19. Metodología para probar la resistencia de los barnices con diferentes sustancias en las probetas. ....	41
Ilustración 20.Metodología para probar la resistencia extrema al agua. ....	42
Ilustración 21.Método de Viscosidad Copa Zahn #2. ....	42
Ilustración 22 . Aspecto físico de las breas. a) Brea; b) Brea Hidroxilada con KMnO <sub>4</sub> ; c) Brea Hidroxilada con ácido Peroxifosforico.....	47
Ilustración 23.Punto de Ablandamiento Anillo y Bola. ....	48
Ilustración 24.Índice de Acidez.....	49
Ilustración 25. % Hidroxilos Libres. ....	49
Ilustración 26.Color.....	49
Ilustración 27.Micrografías MEB de la brea. ....	50
Ilustración 28.Micrografía MEB del MDI a 250x, 500x y 1000x.....	51
Ilustración 29.Micrografía MEB de la Brea hidroxilada con KMnO <sub>4</sub> , a) 250x, b) 500x, c) 1000x.....	52

Ilustración 30.Simulación Molecular del ácido abiético en el programa Accelrys Materials Studio.....	53
Ilustración 31.Cromatograma de CG correspondiente a la muestra de Brea.....	55
Ilustración 32.Cromatograma de CG correspondiente a la muestra de Brea Hidroxilada (KMnO <sub>4</sub> ).....	55
Ilustración 33. Cromatograma de CG correspondiente a la muestra de Brea Hidroxilada. (Ac.Peroxifosforico).....	56
Ilustración 34.Espectro comparativo Infrarrojo de la Brea Vs. Brea Hidroxilada (KMnO <sub>4</sub> ). ....	57
Ilustración 35.Espectro comparativo Infrarrojo de la Brea Vs. Brea Hidroxilada (Ac. Peroxifósforico). ...	57
Ilustración 36. Grafica comparativa de Viscosidad Vs. Temperatura de la Brea y Brea Hidroxilada. ....	59
Ilustración 37.Micrografías MEB del barniz PAR a a) 500x, b) 1000x y c) 5000x. ....	60
Ilustración 38.Espectro comparativo MDI Vs. Barniz PAR. ....	61
Ilustración 39. (a y b) Probetas de madera con los 3 barnices de brea hidroxilada (Barniz 1, 2 y 3); (c) Barniz comercial. ....	63
Ilustración 40. (a) Prueba de secado al tacto; (b) Prueba de la huella. ....	64
Ilustración 41. (a) Apariencia de las muestras de los Barnices 1,2 y 3 transcurrida una hora después de la 2da. capa.....	64
Ilustración 42.Tiempo de Secado al tacto. ....	66
Ilustración 43.Tiempo entre mano y mano, en color negro se muestra el valor mínimo de secado y en blanco el valor máximo requerido.....	67
Ilustración 44.Apariencia física de las probetas después de transcurridas 24 horas de aplicación. ....	68
Ilustración 45.(a) Probeta Barniz 1 después de aplicar etanol; (b) Probeta Barniz 2 después de aplicar etanol; (c) Probeta Barniz 3 después de aplicar etanol; (d) Probeta Barniz Comercial después de aplicar thinner. ....	68
Ilustración 46.Aspecto de las láminas después de la determinación de resistencia al agua mediante inmersión en agua hirviendo por 30 min.....	69
Ilustración 47.Determinación del Punto de Ignición.....	70
Ilustración 48. Pruebas de Flexibilidad; (a) Láminas de aluminio, (b) Láminas recubiertas con el barniz, (c) Prueba de Flexibilidad. ....	71
Ilustración 49.Pruebas de Encostramiento; (a) Tiempo: Instante de Preparación, (b) Tiempo: Transcurridas 48 horas. ....	71

## ÍNDICE DE REACCIONES

Reacción 1. Hidroxilación de Alquenos.....	29
Reacción 2.Reacción de Hidroxilación en el ácido abiético, se puede visualizar el rompimiento del doble enlace carbono-carbono.....	29
Reacción 3.Reacción del PAR (Polímero de alto reticulado).....	37

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Clasificación de los Polímeros en base al comportamiento mecánico y térmico (11). .....	9
Tabla 2. Disolventes según su poder disolvente.....	14
Tabla 3.Comparativo de propiedades de barnices según su uso. ....	24
Tabla 4.Temperaturas de inflamación de los disolventes de barnices.....	25
Tabla 5.Hidroxiolos Libres. ....	31
Tabla 6.Condiciones de Reacción Procedimiento inicial. ....	31
Tabla 7.Condiciones de Procesos inicial a nivel laboratorio I. ....	32
Tabla 8. Condiciones de Procesos inicial a nivel laboratorio II. ....	32
Tabla 9. Conversión de unidades para Viscosidad .....	42
Tabla 10.Análisis Físico-Químicos Proceso 1 .....	44
Tabla 11.Análisis Físico-Químicos correspondientes a los Procesos a nivel laboratorio. ....	44
Tabla 12. Análisis Físico-Químicos correspondientes a los Procesos a nivel laboratorio. ....	45
Tabla 13.Análisis Físico-químico de 10 lotes con procedimiento óptimo para la reacción de Hidroxilación con KMnO <sub>4</sub> .....	45
Tabla 14.Análisis de 2 lotes siguiendo el procedimiento establecido para la reacción de Hidroxilación con Acido Peroxifosforico. ....	46
Tabla 15.Valores Promedio comparativos de los análisis Físico-Químicos de las Breas Hidroxiladas por los dos métodos. ....	46
Tabla 16.Hidroxiolos Libres. ....	48
Tabla 17.Composición química de las Breas en estudio. ....	54
Tabla 18.Tabla abreviada de las frecuencias de grupo de los grupos orgánicos. ....	58
Tabla 19.Comparativo de tiempos de reacción de hidroxilación con KMnO <sub>4</sub> Y Ac. Peroxifósforico. ....	59
Tabla 20. % Contenido no volátil Barniz Monocomponente.....	62
Tabla 21. %Contenido no volátil Barniz de dos componentes.....	62
Tabla 22.Peso del barniz aplicado en cada probeta.....	63
Tabla 23. Pruebas de secado 2 da. capa a los 30 min después de aplicación. ....	63
Tabla 24. Pruebas de secado 2 da. capa a la hora después de aplicación.....	64
Tabla 25. Pruebas de secado 3 era. Capa a los 30 min después de aplicación. ....	64
Tabla 26.Pruebas de secado 3 era. Capa a la hora después de aplicación.....	64
Tabla 27. Pruebas de secado 3era. Capa, horas continuas después de aplicación.....	65
Tabla 28.Pruebas de secado entre capa y capa.....	65
Tabla 29. Pruebas de secado a las 24 horas de aplicación. ....	67
Tabla 30.Pruebas de Resistencia a diferentes Agentes Químicos. ....	69
Tabla 31.Viscosidad en copa Zahn-2 a 25 °C. ....	70

Tabla 32. Temperaturas de Ignición.....70  
Tabla 33. Flexibilidad. ....71

## CAPÍTULO I

### Introducción.

La madera ha sido utilizada por el hombre desde la antigüedad, los arboles proporcionan una fuente de muchos productos requeridos por el ser humano, tales como alimentos, combustibles, fabricación de herramientas, utensilios de construcción, fabricación de muebles y muchos usos más(1). En particular, para este último uso la madera requiere de un aditivo para su conservación a largo plazo protegiéndola de la exposición a la intemperie, particularmente de la acción de factores atmosféricos y rayos UV(2).

Un recubrimiento es un material que es depositado sobre la superficie o sustrato, que protegen, embellecen o impiden que elementos extraños entren en contacto con la superficie, los cuales incluyen, a pinturas, barnices, lacas entre otros. La composición de los barnices está basada en la utilización de materiales poliméricos que poseen una menor tensión superficial, una de las materias primas naturales de amplia aplicación en la elaboración de barnices es la resina de colofonia la cual está compuesta fundamentalmente por ácidos resínicos, siendo el ácido abiético el principal componente. Recientemente se han realizado síntesis de materiales novedosos a partir del ácido abiético debido a que es un material de partida enantioméricamente puro, barato y fácilmente disponible que se puede utilizar en la síntesis selectiva (3).

Por otra parte, los poliuretanos son polímeros muy versátiles que se preparan por reacción de isocianatos, un macroglicol y un extendedor de cadena. Los barnices de Poliuretano son populares ya que es un material impermeable, resistente a la abrasión y longevo(4).

Por lo anterior, en este trabajo de investigación se formuló y fabricó un recubrimiento orgánico a base de brea de colofonia partiendo de una reacción de hidroxilación localizada en el ácido abiético, formando un diol, que adicionado con un poliuretano aumenta sus propiedades físico-químicas (5) aportando además un acabado fino, delicado y elegante con un toque sutil de un colorante natural en la madera utilizada en la fabricación de muebles, y acabados en interiores.

## Objetivos

### Objetivo General.

Obtener un recubrimiento de buen desempeño físico-químico basado en ácido abiético funcional e isocianatos compatible con superficies maderables.

### Objetivos Específicos.

- a) Obtener ácido abieticohidroxilado (AAH) mediante saturación en medio ácido para generar sitios hidroxilos activos.
- b) Generar un poliuretano de alto reticulado (PAR) a través de la reacción del AAH con grupos isocianatos, para estimar sus propiedades físicas inherentes.
- c) Obtener un recubrimiento para madera empleando el PAR por medio de aplicación manual para proteger el sustrato.
- d) Conocer y entender los productos obtenidos de la etapa experimental (a-d), mediante un estudio estructural, físico y químico para valorar su uso como recubrimiento.
- e) Analizar la estructura del ácido abiético hidroxilado en base a un estudio teórico molecular mediante celdas y analizar su afinidad molecular con grupos isocianatos.

## **Justificación.**

La madera ha sido utilizada por su durabilidad natural por ser un material sumamente versátil y con excelentes características de trabajabilidad. Sin embargo, una de las principales debilidades de este material es la degradación del color natural por intemperismo. La degradación del color ocurre rápidamente, en especial cuando la madera es expuesta sin ninguna protección al medio ambiente; factores como la radiación solar, la temperatura, el viento y la lluvia. Particularmente la penetración de la luz ultravioleta y visible inciden sobre el cambio de color. La incidencia a estos dos tipos de radiaciones, producen procesos químicos que se desarrollan en las paredes celulares que conforman la madera, afectando en especial a la lignina y los extraíbles y que conllevan a generar carbonilos y cromóforos al carboxilo que son los principales compuestos orgánicos que producen cambios de color en la superficie.

## **Alcance.**

El presente trabajo de investigación plantea la obtención de un recubrimiento a partir de la hidroxilación en el ácido abiético, el cual es un componente de la brea. El aporte de los grupos hidroxilos logrará la interacción inter-molecular con un isocianato favoreciendo la polimerización entre ambos, basado en enlaces por puentes de hidrogeno y de Van der Waals. Con lo anterior, se pretende obtener un barniz para emplearse sobre madera en acabados de interiores.

## **Hipótesis.**

Los grupos polares en algunas moléculas favorecerían la atracción de isocianatos. Por lo que la bifuncionalización del ácido abiético con grupos hidroxilos ofrecería sitios activos para la unión con los isocianatos, formando un barniz de poliuretano con alta afinidad a la madera.

## CAPÍTULO II.

### Marco Teórico.

#### Recursos maderables

No hace muchos años la madera se consideraba imprescindible en todas las formas de construcción. Pero en los últimos cincuenta años la madera ha entrado en competencia creciente con el acero, el hormigón, el cemento y otros productos afines. Esto hizo que el incremento en el uso de la madera no fuera paralelo al desarrollo industrial y al crecimiento de la población. Por lo anterior, las personas y organismos interesados en fomentar el uso de los productos forestales han trabajado durante los últimos años para aumentar la utilidad de la madera y el beneficio que resulta de su empleo.

Se han introducido notables mejoras en el secado de la madera, lo cual ha aumentado su calidad y utilidad, incluso en las especies estimadas antes como inferiores. La finalidad fundamental del tratamiento preservador de la madera es aumentar la vida del material que se pone en servicio, disminuyendo así el costo final en las construcciones permanentes o semipermanente(1).

#### Agentes de deterioro de la madera

La madera en sus diversas formas está sometida a distintos tipos de deterioro desde el momento en que se saca del bosque. Los hongos lignícolas, especialmente los que con su actividad llegan a pudrirla, destruyen o deprecian todos los años enormes cantidades de madera. Los insectos xilófagos, particularmente las termitas, causan grandes daños a la madera almacenada o en servicio y los animales destructores marinos son una amenaza constante para los pilotes y otros objetos de madera expuestos al agua salada(6).

El fuego impone una amenaza seria a los edificios, además gran cantidad de madera se hace inservible para nuevo uso debido al desgaste mecánico. Incluso la intemperie puede realizar una verdadera desintegración de la madera en ciertas condiciones de exposición. Con frecuencia, actúan conjuntamente dos o más agentes de destrucción. El deterioro de vigas, pisos, muebles y otras formas de madera utilizadas en la construcción, representa una pérdida anual de muchos millones. Un gran porcentaje de la destrucción o depreciación de estos productos es inevitable, especialmente cuando el material esta en servicio(1).

### Deterioro Por Acción Atmosférica

Cuando se expone a la intemperie una madera sin pintar o barnizar, queda sometida a distintas clases de deterioro, cuyos efectos se atribuyen a la acción atmosférica. Las superficies expuestas de un tablero u otra pieza de madera presentan lo que se llama comúnmente grano levantado, haciéndose ásperas y arrugadas o apelusadas; aparecen pequeñas hendiduras y fisuras que a veces se convierten en grandes grietas que abarcan todo el madero; el tablero tiende a torcerse e incluso se escapa de las piezas que se lo mantienen sujeto; por último las fibras de la superficie se disgregan y se desintegran, de manera que las capas expuestas de la madera van desgastándose gradualmente(7).

El grano levantado, las hendiduras e incluso el alabeo pueden presentarse en unas semanas o meses pero el desgaste de las capas de la superficie, es un poco lento y se hace evidente solo después de que la madera lleva expuesta a la intemperie varios años.

El deterioro causado por la acción atmosférica se debe fundamentalmente a los cambios dimensionales de la madera. Siendo un material higroscópico, la madera es influida fácilmente por los cambios constantes de las condiciones de la humedad atmosférica con el resultado de que las superficies expuestas de una pieza no protegida absorben humedad y se hinchan en tiempo húmedo y lluvioso, pierden humedad y se contraen durante los periodos de sequia. Sin embargo debido a la penetración relativamente del agua en la madera se producen pocos cambios o ninguno en el volumen del interior de la pieza, a menos que el estado de humedad o sequedad de la atmosfera continúe durante un tiempo considerable. En consecuencia los cambios de dimensión se encuentran comúnmente en la capa externa de la madera, estableciéndose tensiones alternas de compresión y dilatación que por ultimo producen la desintegración mecánica de las capas superficiales. Otros factores, como la acción de las heladas, el efecto erosivo de la lluvia, el granizo y las partículas de polvo y arena llevados por el viento, y las alteraciones químicas de la madera producidas por la luz, humedad y el oxígeno contribuyen también a este proceso. La madera puede protegerse contra estos efectos de la acción atmosférica aplicando pintura y barniz sobre las superficies que quedan expuestas [1].

## Materiales Poliméricos

Se entiende por polimerización el encadenamiento de un número de estas unidades manométricas en largas cadenas, formándose macromoléculas, según el concepto de Staudinger, aceptado generalmente, cada monómero forma un eslabón de una interrumpida cadena lineal. La saturación de cada entidad desaparece de los polímeros en aquellos casos en que solo existe un doble enlace. Por la polimerización desaparece el doble enlace de cada una de las unidades.

Según sea el tratamiento y sus condiciones se supone que pueden formarse cadenas de distintas longitudes. Las propiedades del polímero dependerán del grado hasta donde se haya llevado la polimerización, o en otras palabras, de la longitud de las cadenas alcanzadas. Su peso molecular determinado generalmente por la viscosidad, nos dará el grado de polimerización. Cuanto más crece la longitud del polímero, tanto más evidente resultan sus valiosas propiedades mecánicas (8)

Los polímeros tienen fundamental importancia para nuestra existencia y nuestra cultura y se forman de dos modos generales:

- a) En la *polimerización por reacción en cadena* hay una serie de reacciones, cada una de las cuales consume un monómero reactivo y genera otro similar, de modo que cada reacción individual depende de otra previa. La fracción reactiva pueden ser radicales libres, cationes o aniones. Un ejemplo típico es la polimerización del etileno.(9).
- b) En la *polimerización por reacción en etapas* hay una serie de reacciones cada una de las cuales es esencialmente independiente de la precedente; se forma un polímero donde el monómero reacciona con más de un grupo funcional; por ejemplo un glicol reacciona con un ácido dicarboxílico para formar un éster; pero cada unidad de éster simple aun contiene un grupo que puede reaccionar para generar otra unión éster y, en consecuencia, una molécula más grande, la cual a su vez puede continuar reaccionando, y así sucesivamente (7).

Hay un segundo sistema de clasificación, menos significativo: polimerización por adición, donde los monómeros se unen entre ellos; polimerización por condensación, donde los monómeros se combinan con pérdida de alguna molécula, como el agua. Sucede que ambos

sistemas prácticamente coinciden mientras que las polimerizaciones por reacción en cadena son casi todas por adición. Incluso algunos químicos usan la descripción <<polimerización por adición>> en el sentido de polimerización en cadena.

### Estructura y propiedades de las macromoléculas.

Lo más importante de una macromolécula es su gran tamaño. Este no afecta mayormente sus propiedades químicas. Un grupo funcional reacciona como le corresponde, encontrándose en una molécula grande o pequeña; las macromoléculas difieren de las ordinarias en sus propiedades físicas, y éstas determinan sus funciones especiales. En la *cristalinidad*, un compuesto no iónico tiene un orden muy regular y simétrico, con un arreglo geométrico que se repite regularmente. Si una molécula larga ha de caber en un arreglo así, no puede hallarse en una conformación irregular con vueltas, enrollada, sino que debe estar estirada en forma de zigzag regular (Ilustración 1). Esta falta de irregularidad corresponde a una entropía desfavorable para el sistema. Por otra parte, la regularidad y buen empaquetamiento de las moléculas en un cristal permite que actúen fuerzas intermoleculares fuertes-puentes de hidrogeno, atracciones dipolo-dipolo, fuerzas de Van der Waals lo que resulta en una entalpía (contenido calórico) favorable. Esta tensión molecular y su falta es clave para determinar el uso de una macromolécula(9 pág. 1070)

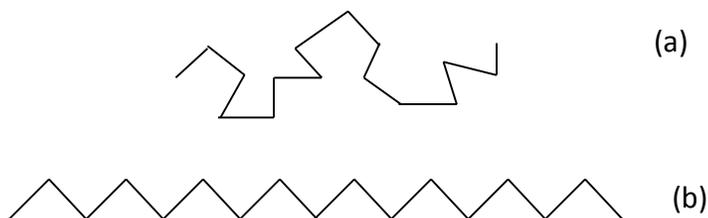


Ilustración 1. Cadena larga en formación desordenada (a), y extendida (b)

Generalmente, un polímero no presenta una conformación totalmente cristalina, incluso aquel cuya regularidad estructural lo habilita para tal fin. El problema se encuentra en el tamaño de la molécula cuando comienza la solidificación, crece la viscosidad del material, lo que va obstaculizando el movimiento de las moléculas poliméricas, por lo que es difícil encontrar el arreglo molecular necesario para la formación del cristal. Se enredan las cadenas; el cambio de la forma de una cadena debe implicar rotaciones a enlaces tipo simples, lo que se va obstaculizando por un impedimento a las oscilaciones de los grupos colgantes. En consecuencia, los polímeros forman sólidos constituidos por zonas de cristalinidad, llamadas *cristalitos*, alojadas en un

material amorfo. El grado de *cristalinidad* de un polímero indica hasta qué punto está constituido por *cristalitos*.

Las propiedades físico- mecánicas de los polímeros dependen de su estructura, y de las interacciones intra- e intermoleculares que posean. Los polímeros de red espacial o bien, las resinas, tienen muchos enlaces transversales, por lo que forman estructuras tridimensionales, aunque irregulares y rígidas. Para una sola cadena de extremo peso molecular, el calentamiento no la ablanda, puesto que el ablandamiento requiere la ruptura de enlaces covalentes; el calentamiento incluso puede generar enlaces transversales adicionales, con que el material se endurece aún más, razón por la que estos polímeros se llaman termoestables.

A pesar de su enorme tamaño, las estructuras químicas de los polímeros no son muy complicadas, su simplicidad se debe a que están formadas por una estructura sencilla que se repite indefinidamente. La clasificación de los polímeros puede darse bajo el siguiente orden:

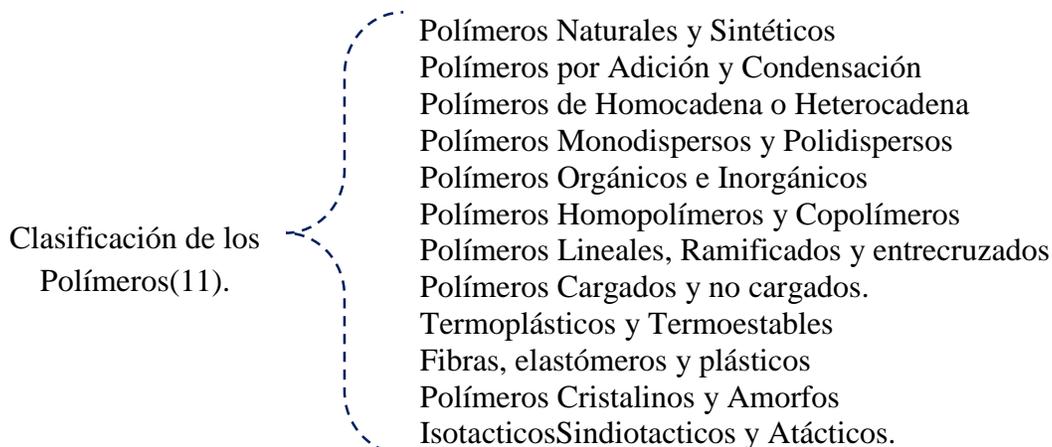


Ilustración 2. Polímeros

### Polímeros Orgánicos.

Son grandes estructuras basadas en una cadena principal compuesta por carbono de elevado peso molecular dado por la unión repetida de monómeros (10). Estos polímeros poseen propiedades como baja conductividad eléctrica, lo que permite que participen como aislantes térmicos, son fácilmente deformables, resistentes a medios agresivos y no presentan las propiedades mecánicas de los metales y los cerámicos. Sin embargo, se deterioran a temperaturas relativamente bajas

(200-300 °C). Los polímeros orgánicos son polidispersos, es decir, presentan polidispersidad del peso molecular. Así, al final del proceso de polimerización se obtiene una mezcla de cadenas de diversos pesos moleculares (de diferente grado de polimerización) (4).

La unión de los monómeros para obtener el polímero se realizan por enlaces covalentes que poseen energía de enlaces alrededor de 50-100 kcal. Así, el proceso de polimerización favorece la formación de fuerzas intermoleculares entre las cadenas. Una cadena polimérica con cadenas adyacentes, operan a distancias de 3-4 Armstrong y pueden atraerse mediante diversos tipos de fuerzas: enlaces por puentes de hidrogeno, fuerzas dipolo-dipolo y fuerzas de Vander Waals (11).

Los polímeros se clasifican de varias formas, el método más utilizado es en función a su comportamiento mecánico y térmico (Tabla 1).

- a) **Termoplásticos.** Son polímeros que se funden al aumentar la temperatura y pueden ser moldeados fácilmente para darles su forma definitiva que se estabiliza al enfriar. Está clasificación comprende el 90% de los polímeros. Son termoplásticos: el poliestireno, polimetacrilato de metilo, el PVC, entre otros.
- b) **Termoestables.** También llamados termofijos, son polímeros que están formados por polímeros de cadenas largas, a menudo sin ramificaciones. Conservan su forma al calentarse, debido a que son cadenas muy rígidas y están entrecruzadas entre sí por enlaces covalentes, por ejemplo: resinas epoxi entrecruzadas, poliuretanos, bakelita, etc.

Tabla 1. Clasificación de los Polímeros en base al comportamiento mecánico y térmico(11).

<b>Termoplásticos</b>	<b>Termoestables</b>
• Sintetizados por adición, sin ramificaciones.	• Sintetizados por condensación y se forman estructuras tridimensionales.
• Se ablandan por calentamiento, ya que las fuerzas intermoleculares se pierden fácilmente por calor o presión.	• No se ablandan ante el calentamiento. Sin embargo, en calentamientos prolongados, los polímeros se carbonizan.
• Pueden reutilizarse y volver a formarse	• No se pueden reutilizar y volver a formarse.
• Son blandos, débiles y menos frágiles.	• Son usualmente duros, fuertes y frágiles.
• Pueden ser recuperados por desgaste.	• Estos no se pueden recuperar del desgaste.
• Son usualmente solubles en solventes indicados.	• Por sus entrecruzamientos, son insolubles en los solventes orgánicos.

## Polímeros Uretánicos.

### Uretano

Con el nombre de uretanos se designan los ésteres del ácido carbámico,  $\text{NH}_2\text{COOH}$  y de sus derivados N-sustituídos  $\text{RR}'\text{NCOOH}$ . (Ilustración 3). Como el uretano es éster y amida del ácido carbónico, exhibe ambas funciones: se hidroliza fácilmente con ácidos acuosos produciendo alcohol, dióxido de carbono y una sal de amonio, y por las bases dando alcohol etílico, amoniaco y un carbonato, la hidrólisis básica en potasa alcohólica de etanol y cianato de potasio.

A nivel industrial las aplicaciones de los carbamatos son variadas, los “poliuretanos” se preparan por reacción de los diisocianatos con los glicoles. En Europa existe una amplia difusión de los recubrimientos de poliuretano derivados de poliésteres e isocianatos modificados(12). Los polímeros uretánicos o polímeros de isocianatos son quizá los más nuevos en nuestro país. La preparación de los poliuretanos se basa en las reacciones entre un diisocianato (por el hidrógeno activo) y otros compuestos como los glicoles o el agua. El grupo isocianato,  $\text{NCO}$ , reacciona con los compuestos que tienen un hidrógeno activo, es decir, hidrógeno sustituible por sodio. Los alcoholes, los ácidos carboxílicos y el agua forman una clase de compuestos que reaccionan con mediana rapidez a  $25\text{-}50\text{ }^\circ\text{C}$ . Con los alcoholes se producen uretanos (carbamatos).

Normalmente los revestimientos se preparan en soluciones de poliésteres y un poliisocianato, e incluyen pequeñas cantidades de otros componentes; por ejemplo sustancias fluidificantes. Por lo general no se utilizan catalizadores y puesto que se desea la máxima duración, el agua se excluye cuidadosamente de las soluciones de poliésteres(13).

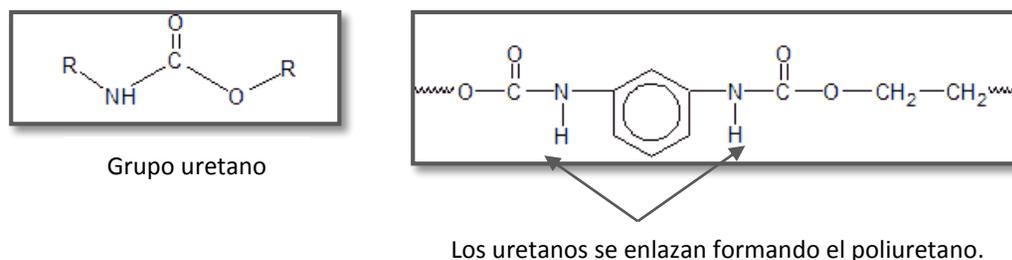


Ilustración 3. Estructura Química del Poliuretano.

Se prefiere que haya exceso de isocianatos sobre el teóricamente necesario para reaccionar con el poliéster. Es indudable que durante el curado normal de los revestimientos ocurra cierto grado de reacción con la humedad atmosférica y de esta manera se consume el exceso de isocianatos(12).

### **Recubrimientos**

Un recubrimiento es un material que es depositado sobre la superficie de un objeto denominado sustrato, que después de su aplicación y secado se transforma en una película continua sin pegajosidad y con las características para las cuales ha sido concebido. Los anglosajones siempre han utilizado la palabracoating cuya traducción más cercana es recubrimiento.

Los recubrimientos son productos especializados que protegen, embellecen o impiden que elementos extraños entren en contacto con la superficie(14). Los cuales incluyen, pero no se limitan a pinturas, barnices, lacas y recubrimientos para mantenimiento industrial, y pueden ser aplicados tanto a unidades o equipos móviles como a superficies estacionarias(15).

### **Barnices**

Un barniz es una mezcla transparente y homogénea de aceite, secante, resina, y disolvente, tratada por el calor y que aplicada como película delgada, pierde el disolvente por evaporación, se oxida o se polimeriza y forma un recubrimiento duro, transparente y continuo. Los barnices se emplean principalmente para proteger sustratos en las siguientes circunstancias(16):

- 1) Cuando la superficie debe permanecer visible; por ejemplo los recubrimientos para muebles de madera, barnices sobre impresos de papel.
- 2) Cuando la superficie no debe ser oscurecida y un barniz aportara mejor protección o a menor costo, que un recubrimiento pigmentado (esmalte); por ejemplo: recubrimientos de latas con alimentos, barnices aislantes, revestimientos interiores de cápsulas de botellas.

La fuerza de adherencia entre un barniz y un material se debe a varios factores pero fundamentalmente a la diferencia de tensiones superficiales existentes entre ambos materiales. Los tratamientos superficiales protectores (barnices) buscan igualar las tensiones superficiales entre el material base y el barniz utilizado.

La composición de las barnices está basada en la utilización de materiales poliméricos que poseen una menor tensión superficial que el resto de los materiales utilizados en construcción y de esta manera garantizan su unión. Pero cualquier barniz que se coloque sobre esta protección

(basada en la utilización de elementos de estructura polimérica), también de tensión superficial baja, no generará adherencia, puesto que al no existir diferencia de tensiones superficiales no se generan enlaces fuertes (iónicos, covalentes o metálicos), sino débiles (Vander Waals y puentes de hidrógeno) y, por tanto, se podrán eliminar con facilidad (16).

Las macromoléculas de los copolímeros ofrecen excelente resistencia mecánica debido al entrelazamiento de las cadenas moleculares. Los barnices de tipo acrílico, incorporan el ácido acrílico para elevar la polaridad de los copolímeros, mejorando la adherencia entre ésta y la base.

Los barnices basados en poliuretanos, igualan tensiones superficiales entre la base y el barniz.

La disminución de los valores de tensión superficial de un material está también relacionada con los fenómenos de ensuciamiento. Éste se produce por la reacción entre los componentes superficiales y los compuestos químicos que lo producen. El ensuciamiento está causado por enlaces fuertes o por enlaces débiles(6). La superficie de los materiales poliméricos presenta un valor de fuerza de enlace correspondiente a enlaces del tipo Vander Waals, teniendo el menor valor de fuerza de enlace en relación con el resto de los materiales. Pero a la vez, y debido a la carga polar que las fuerzas de Vander Waals poseen, presentan un altísimo valor de fuerza de atracción electrostática, que interactúa a grandes distancias, atrayendo el polvo ambiental y los componentes químicos que se encuentren en el aire, produciendo un rápido ensuciamiento de las superficies en contacto con el aire (pero con una mínima fuerza de enlace) y limpiándose con gran facilidad (siempre que no se utilicen compuestos que posean disolventes)(8).

Dado que existe una diferente casuística de tipos de polímeros utilizados por las diversas ofertas comerciales existentes, cada una de ellas poseerá una tensión superficial específica que interactuará de diferente modo con las bases sobre las que se aplique, con fenómenos de adherencia específicos, se degradará de modo diferente a otros tipos de polímeros, sufrirá diversos fenómenos de envejecimiento, dando lugar a ensuciamientos específicos para cada tipo de polímero, y establecerá modificaciones en la percepción de las texturas y coloraciones que posea cada tipo de base sobre la que puedan aplicarse(17).

### *Materias Primas.*

Cuatro grupos de materias primas se emplean en la fabricación de barnices; resinas, aceites, disolventes volátiles y secantes.

## Resina

Las resinas tal y como se emplean en la fabricación de barnices, son sólidos no cristalinos duros, frágiles, solubles en los disolventes orgánicos (Ilustración 4). Fundida o disuelta, y aplicada como capa delgada, la resina forma una película continua. Las principales funciones de la resina, cuando se emplea como barniz son:

- Contribuir al secado rápido.
- Contribuir a la dureza y tenacidad.
- Dar brillo.

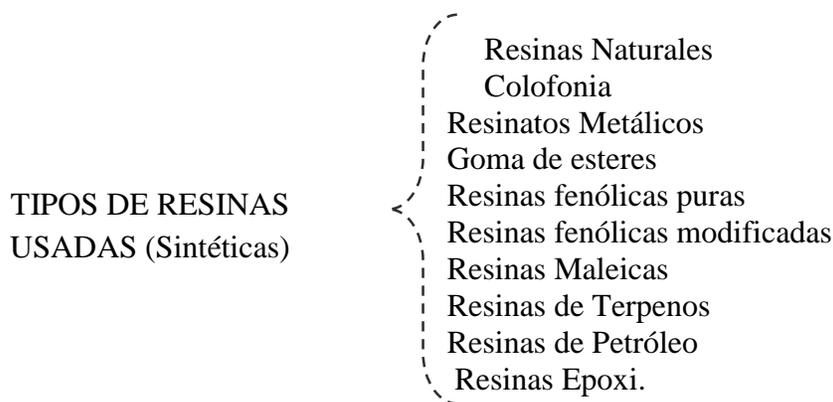


Ilustración 4. Tipos de Resinas utilizadas para la preparación de barnices.

*Colofonia.*- Es, con gran diferencia la resina más empleada. No se usa sola, sino que es transformada para formar un grupo de derivados de colofonia y resinas sintéticas modificadas. Esta reacción puede tener lugar durante la preparación de barniz por el calor, o puede tratarse previamente la colofonia y venderla a los fabricantes de barnices como resina sintética(18).

Está compuesta fundamentalmente en la mayoría de los casos por 85 % de ácidos resínicos, siendo el ácido abiético el principal componente seguido de sus isómeros como el ácido levopimárico e isodextropimárico; el resto son ésteres complejos de estos ácidos junto con algunos materiales insaponificables. La fórmula empírica es  $C_{20}H_{30}O_2$ , con un peso molecular de 302.5 g/gmol.

Se realizan trabajos de síntesis a partir del ácidoabiético (soluble en acetona, etanol, benceno, cloroformo, tolueno, etc.) debido a que es un material de partida enantioméricamente puro, barato y fácilmente disponible que se puede utilizar en la síntesis selectiva(19).

## Aceites

Los aceites dan al barniz flexibilidad, adherencia y durabilidad. Varían considerablemente en la rapidez de polimerización y oxidación como se muestra más adelante. Los aceites pueden ser empleados en la forma natural; pero también pueden ser tratados física y químicamente para mejorar la viscosidad, la rapidez de secado y la resistencia al agua y agentes químicos.

Una posibilidad especial de mejorar los recubrimientos consiste en utilizar aceites grasos secantes, mediante elevación del grado de funcionalidad, a cuyo fin se empieza por esterificar los de un triol (glicerina, trimetiol-propano) y después se someten a un tratamiento posterior con un diisocianato (preferentemente clorofenilo). Los productos resultantes son llamados uretanoles y se caracterizan por provocar aumento considerable del poder secante y mejorar la calidad de las películas(16).

## Disolventes Volátiles

Los disolventes reducen la viscosidad del aceite polimerizado más la resina base de madera que pueda ser aplicado en una película delgada. Al evaporar el solvente queda una película completa. También se distinguen en la tabla, los disolventes de bajo y elevado poder de disolución (Tabla 2). Los más potentes disuelven ciertas resinas sintéticas, las cuales son insolubles en los disolventes de uso común(16).

Tabla 2. Disolventes según su poder disolvente.

Bajo poder disolvente		Alto poder disolvente	
Alifáticos del petróleo	Valor en butanol y kauri <sup>a</sup>	Aromáticos del petróleo o del alquitrán de la hulla	Valor en butanol y kauri <sup>a</sup>
Nafta para barnices	35-40		
Sustitutivo del Tolueno <sup>b,c</sup>	35-40	Tolueno	100
Sustitutivo del Xileno <sup>c</sup>	35-40	Xileno	95
Espíritu Mineral Ordinario	35-40	Nafta de alto p. de inflam.	85
Inodoro	25		
Alta potencia <sup>d</sup>	60-80		
Queroseno refinado	30-35		

<sup>a</sup>La cifra más alta denota un disolvente de mayor potencia.

<sup>b</sup>Disolventes ordenados según su rapidez de evaporación: el sucedáneo del tolueno es el más rápido, el queroseno refinado es el más lento.

<sup>c</sup>Estos tienen la misma evaporación, pero mucho menor poder disolvente que los correspondientes productos aromáticos.

°Una mezcla de espíritu mineral aromático y alifático procedente de petróleo rico en aromáticos o producida por hidrogenación catalítica.

### Secantes

Excepto cuando el contenido en aceite es muy bajo, los barnices requieren los catalizadores llamados secantes para acelerar la oxidación y la polimerización de la película. Los secantes son jabones de metales pesados, ordinariamente plomo, cobalto o magnesio. El procedimiento más común es añadir una solución del secante a la mezcla ya preparada. Las secantes más usadas según el orden de su importancia decreciente son: naftenatos, resinatos del aceite de pino, etilhexoatos (octoatos), linoleatos y resinatos(16).

### Clasificación

Los barnices de Poliuretano son populares en el tratamiento de pavimento de madera, tarima o parquet ya que es un material impermeable, resistente a la abrasión y longevos. Se encuentran en 3 formatos:

1. Base Acuosa: Conocidos normalmente como “barniz de agua”. Se encuentran en monocomponente o bicomponente (AB) con una toxicidad de expansión y uso bajo. Se curan por evaporación y humedad. Tienen buena resistencia a la abrasión y agua. Mejor resistencia a los rayos UV que los barnices estándar. No se amarillean ni oscurecen.
2. Base Disolvente: Se encuentran en formato AB. Presenta buena resistencia a la abrasión y al agua. Poseen alta toxicidad de aplicación y baja-mediana durante uso. Se curan por evaporación del disolvente al contacto con el aire. Oscurecen la madera con el contacto directo.
3. Base Aceite: Es un monocomponente de buena resistencia a la abrasión y al agua.

### *Propiedades de los Barnices a base de Poliuretano*

Por sus propiedades son recomendados tanto para interiores como para exteriores. Por su alta resistencia al tráfico es ideal para pisos, puertas, ventanas, muebles de madera y cualquier superficie porosa como barro, cantera, concreto incluso metales.

La fuerza de adherencia entre un barniz y un metal se debe a varios factores pero fundamentalmente a la diferencia de tensiones superficiales existentes entre ambos materiales.

Los tratamientos superficiales protectores (barnices) basados en poliuretano buscan igualar las tensiones superficiales entre el material base y el barniz utilizado(20).

La composición de los barnices está basada en la utilización de materiales poliméricas que poseen una menor tensión superficial que el resto de los materiales utilizados en construcción y de esta manera garantizan su unión.

La disminución de los valores de tensión superficial de un material está también relacionada con los fenómenos de ensuciamiento. Este se produce por la reacción entre los componentes superficiales y los compuestos químicos que la producen. El ensuciamiento esta causado por enlaces fuertes o enlaces débiles. La superficie de los materiales poliméricos presenta un valor de fuerza de enlace correspondiente a enlaces de tipo de Vander Waals, poseyendo el menor valor de fuerza de enlace en la relación al resto de los materiales. Pero a la vez y debido a la carga polar que las fuerzas de Vander Waals poseen, presentan un altísimo valor de fuerza electrostática, que interactúa a grandes distancias, atrayendo el polvo ambiental y los componentes químicos que se encuentran en el aire, produciendo un rápido ensuciamiento de las superficies en contacto con el aire (pero con la misma fuerza de enlace) y limpiándose con gran facilidad.

Los barnices de poliuretano tienen una excelente adherencia y son barnices muy duros y elásticos, por lo que tienen una elevada resistencia a los choques y golpes, a la abrasión y al rayado. No se manchan al contacto con productos de uso domestico, tales como leche, vino, licores, alcohol, colonia, vinagre, aceite, mantequilla, jugos de fruta, etc. Tampoco con disolventes o combustibles como aguarrás, gasolina, petróleo, gasoil, etc. Tienen buena resistencia al agua hirviendo y al calor (20 min a 180°C). Son totalmente lavables con agua, jabón o detergentes.

### *Peligros*

El riesgo más grande en la fabricación de barnices es el incendio. Las causas típicas de los incendios con los barnices son: inflamación del vapor del aceite o del disolvente, autoignición y la espuma. Aunque estos peligros existen en grado ligero en las unidades de caldera cerrada, son mayores en el viejo procedimiento de caldera abierta.

### *Pruebas y especificaciones*

Algunas de las pruebas descritas a continuación son pruebas de control de calidad en la producción la mayor parte de ellas aun usadas por el consumidor industrial o gubernamental para determinar si el barniz cumplirá o no las funciones que le son propias, dichas pruebas se rigen bajo normas establecidas a nivel internacional.

### *Normalización*

Acuerdo voluntario al que llegan fabricantes, consumidores, usuarios y la administración sobre las características que debe reunir un sistema, producto o servicio. Se trata de garantizar que cumplan criterios de seguridad, aptitud a la función o compatibilidad con otros productos, servicios o sistemas. AENOR (Asociación Española de Normalización y Certificación) es la entidad española responsable de elaborar las normas UNE.

#### Normas ASTM.

Desde su fundación en 1898, ASTM International (American Society for Testing and Materials) es una de las organizaciones internacionales de desarrollo de normas más grandes del mundo. En ASTM se reúnen productores, usuarios y consumidores, entre otros, de todo el mundo, para crear normas de consenso voluntarias.

Las normas de ASTM se crean usando un procedimiento que adopta los principios del Convenio de barreras técnicas al comercio de la Organización Mundial del Comercio (World Trade Organization Technical Barriers to Trade Agreement). El proceso de creación de normas de ASTM es abierto y transparente; lo que permite que tanto individuos como gobiernos participen directamente, y como iguales, en una decisión global consensuada.

Las normas de ASTM International se usan en investigaciones y proyectos de desarrollo, sistemas de calidad, comprobación y aceptación de productos y transacciones comerciales por todo el mundo.

Estas normas son utilizadas y aceptadas mundialmente y abarcan áreas tales como metales, pinturas, plásticos, textiles, petróleo, construcción, madera, el medio ambiente, productos para consumidores, dispositivos y servicios médicos y productos electrónicos.

*Color ASTM 1544*

Cuanto más pálido es el barniz, menos alterará el color de la superficie sobre la cual se aplica. El color es medido por comparación con los patrones Gardner o de Hellige, los cuales están clasificados de 1 a 18 en intensidad creciente de color. (Ilustración 5)(21).

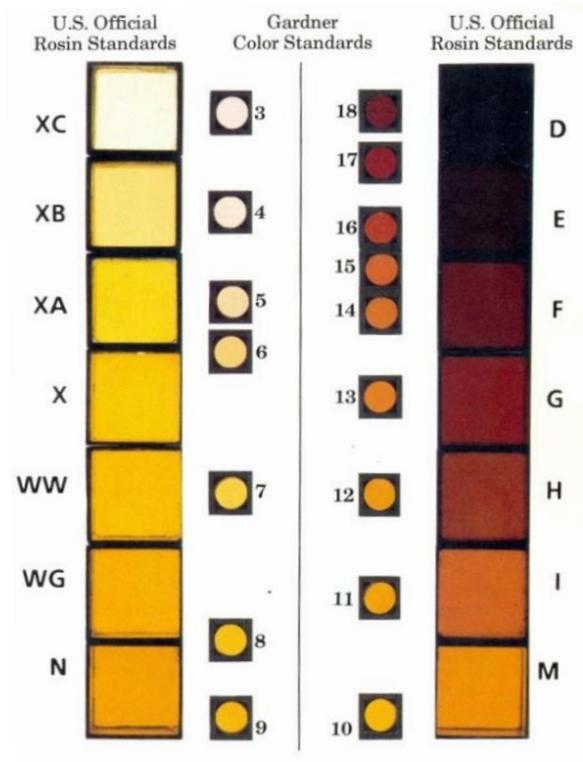


Ilustración 5. Patrones de colores U.S.D.A.

*Número de Acidez o Índice de Acidez .ASTM 465.*

Se disuelve una muestra de barniz en una mezcla de disolvente miscible en agua; por ejemplo, alcohol y benzol, y se neutraliza con solución valorada de un álcali en presencia de un indicador. El número de acidez es el número de miligramos de hidróxido de potasio requeridos para neutralizar un gramo de muestra.

En general el número de acidez bajo (por ejemplo inferior a 15 basado en los sólidos) es deseable, puesto que denota baja reactividad residual en el barniz. Un barniz bien reaccionado tiene en grado óptimo las cualidades de secado, resistencia química y resistencia al agua para este tipo en particular de barniz. La baja acidez es especialmente importante si el barniz ha de ser

mezclado con aluminio. En un vehículo ácido el aluminio pierde su capacidad de imbricación en un tiempo relativamente corto(21).

*Punto de Ablandamiento Anillo y Bola (R&B) ASTM E-28.*

Este método de ensayo, se define como la temperatura a la que un disco de muestra dentro de un anillo horizontal es forzado hacia abajo una distancia de 25.4 mm.

Estos métodos de ensayo están destinados para determinar el punto de reblandecimiento de resinas (incluyendo resinas de colofonia y terpénicas), así como de sus productos derivados(21).

*Hidroxilos libres ASTM E-222.*

El contenido de Hidroxilos libres se determina mediante la acetilación con anhídrido acético, donde se evalúa la reacción Química en la que se introduce un grupo hidroxilo (OH) en un compuesto reemplazando un átomo de hidrogeno(21).

*Viscosidad Brookfield (ASTM D2196-81).*

Este método consiste en la determinación de la viscosidad aparente de un producto mediante la medida de la fuerza rotatoria con una aguja que está girando a una velocidad constante en el seno del mismo, para ello se utilizó un viscosímetro Brookfield modelo RTV (Ilustración 6) aguja no.27 a 20 r.p.m, se pesaron 10.5 gr de muestra dentro de una copa thermosel, la cual se coloca dentro del aparato de viscosidad controlando la temperatura de operación de 190 °C con un termostato, el resultado de la viscosidad será dado en unidades de cp(21) .



**Ilustración 6. Viscosímetro Brookfield modelo RTV.**

### *Control Estadístico de Proceso*

Un proceso industrial está sometido a una serie de factores de carácter aleatorio que hacen imposible fabricar dos productos exactamente iguales, donde las características del producto fabricado no son uniformes y presentan una variabilidad. Esta es indeseable y el objetivo ha de ser reducirla lo más posible o al menos mantenerla dentro de unos límites. El *Control Estadístico de Procesos* es una herramienta útil para alcanzar este segundo objetivo. Dado que su aplicación es en el momento de la fabricación, puede decirse que esta herramienta contribuye a la mejora de la calidad de la fabricación. Permite también aumentar el conocimiento del proceso (por monitoreo de “*el pulso*”) lo cual en algunos casos puede dar lugar a la mejora del mismo.

Un gráfico de control es aquel que se usa para monitorizar la calidad de un proceso. Los límites superior e inferior de control son dos líneas horizontales trazadas en el gráfico. Si los puntos de datos caen fuera de estas líneas, eso indica que es estadísticamente probable que exista un problema con el proceso. Estas líneas por lo regular se sitúan a una distancia de la media igual a tres veces la desviación estándar, de modo que existe una probabilidad del 99.7 por ciento de que los datos se hallen entre dichos límites(22).

### *Técnicas de caracterización*

En esta sección se describe el empleo de diversas técnicas de caracterización en los materiales poliméricos, permitiendo conocer la morfología que posee, su estructura y composición molecular, las transiciones térmicas involucradas, y el peso molecular que posee.

#### *Análisis morfológico superficial.*

Mediante estos análisis se puede tener conocimiento sobre la naturaleza física superficial que poseen diversos sólidos. Así, se señala la importancia del uso de las técnicas microscópicas para la caracterización de polímeros.

#### *Microscopía electrónica de barrido (SEM).*

Por SEM se conoce la morfología superficial de los materiales. En un rastreo programado se escanea la superficie del sólido con un haz de electrones de energía elevada, produciéndose en la superficie diversas señales. En las micrografías, las áreas oscuras corresponden a zonas de baja reflectividad y las áreas blancas a zonas rugosas y relieves superficiales. Al recubrir

metálicamente las muestras, se incrementa la conductividad de la superficie, y se elimina la estática y aumentar la reflectividad electrónica(23).

### Cromatografía de Gases

En Cromatografía de Gases, la muestra se volatiliza y se inyecta en la cabeza de una columna cromatográfica. La elución se produce por el flujo de una fase móvil de un gas inerte y a diferencia de la mayoría de los tipos de cromatografía, la fase móvil no interacciona con las moléculas del analito; su única función es la de transportar el analito a través de la columna.

Existen dos tipos de Cromatografía de gases: la cromatografía gas-sólido y la cromatografía gas-líquido. La cromatografía gas-líquido tiene una gran aplicación en todos los campos de la ciencia y su denominación se abrevia normalmente como cromatografía de gases (GC).

La cromatografía gas-líquido se basa en la distribución del analito entre una fase móvil gaseosa y una fase líquida inmovilizadora sobre la superficie de un sólido inerte.

Los cromatogramas se usan a menudo como criterio de pureza de compuestos orgánicos. Los contaminantes, si están presentes, se manifiestan por la aparición de picos adicionales; las áreas de estos picos proporcionan una estimación del grado de contaminación. Los tiempos de retención sirven para la identificación de los componentes de una mezcla, siempre que se disponga de un patrón(24).

### Análisis espectroscópicos

Los métodos espectroscópicos (Ilustración 7) son los más empleados para el análisis de polímeros, son resonancia magnética nuclear (NMR) e infrarrojo (FTIR). Estas técnicas permiten detectar la presencia de las principales características estructurales de las moléculas(25).

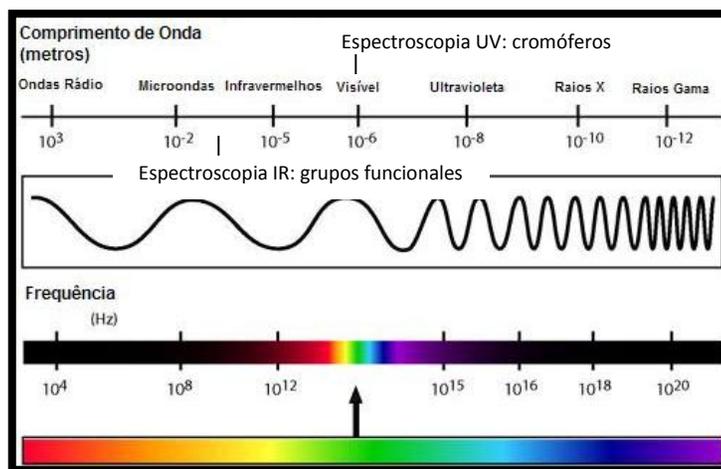


Ilustración 7. Representación gráfica de la región espectroscópica.

### *Espectroscopia Infrarroja (FT-IR)*

Constituye una técnica espectroscópica de amplio uso basada en la excitación de los modos de vibración de las moléculas por absorción de la radiación infrarroja. Aunque esta comprende longitudes de onda ( $\lambda$ ) entre el visible y el microondas, la región de infrarrojo medio entre 4000-300  $\text{cm}^{-1}$  es la más empleada desde el punto de vista práctico. Durante la excitación es necesaria una variación del momento dipolar de la molécula para que se produzca absorción en el IR que puede asociarse a vibraciones de tensión (simétrica o asimétrica) o de deformación. El espectro infrarrojo de un compuesto proporciona gran información sobre sus propiedades internas como: composición química, impurezas, interacción entre sustituyentes, análisis de grupos funcionales, etc. Por lo que es de suma importancia para el análisis cualitativo(26)(27).

### *Simulación molecular.*

Durante los últimos años, ha habido una gran expansión en la capacidad para recabar y procesar datos generados en experimentos. Esta capacidad se ha logrado a partir de grandes avances tecnológicos relacionados con el aumento en la sofisticación instrumental, la automatización y otros acontecimientos relacionados. Además, la disponibilidad de poderosas computadoras ha permitido trabajar en problemas científicos de una magnitud previamente inaccesibles, es decir,

propicia que se puedan realizar experimentos en los que el número de variables a procesar son muy grandes(Rapaport 2004).

La simulación molecular se ha desarrollado atendiendo teorías sobre el comportamiento y el acomodamiento de los átomos en los materiales. Incluyen todas aquellas técnicas computacionales que tienen como finalidad el estudio estructural tridimensional de las moléculas. Permiten simular su estructura y calcular la estabilidad (absoluta o relativa) de los distintos conformeros posibles para las mismas(Cirilo, Llombart et al. 2003). Los métodos de simulación molecular son usados para investigar la estructura, dinámica y termodinámica de sistemas inorgánicos, biológicos y poliméricos. Esta técnica permite reducir tiempos y costos de investigación cuando se busca realizar síntesis de compuestos con posibilidades de aplicación en diversas áreas químicas y biológicas. Se ha demostrado que el modelado molecular es una poderosa herramienta en la caracterización de una gran cantidad de sistemas químicos. Muchas propiedades se pueden calcular con una precisión que es comparable a la capacidad experimental. La simulación de propiedades es importante para sistemas difíciles de estudiar experimentalmente, debido a su limitada solubilidad en solventes comunes. En otros casos, el experimento en sí mismo, puede ser difícil por la sensibilidad para preparar la muestra o a las ambigüedades en la interpretación de resultados (Derecskei and Derecskei-Kovacs 2006).

AccelrysMaterials Studio es un programa computacional de modelado y simulación, diseñado principalmente para líneas de investigación en química, materiales y desarrollo de farmacéuticos. Provee soluciones y aplicaciones para el estudio de materiales, estructura de cristales y procesos de cristalización, catálisis, propiedades de polímeros y relación estructura-actividad de las moléculas(28). AccelrysMaterials Studio ha sido muy empleado para la simulación de macromoléculas en el ámbito biológico (Zhang, Lu et al. 2008) así como biomacromoléculas y para biopolímeros(Wang and Somasundaran 2005).

### *Pruebas de Eficiencia*

Contenido no volátil. ASTM D154-50, TT-P-141b-404.1

Una prueba de identificación importante es la determinación de la cantidad de disolvente en el barniz. Si la parte no volátil de un barniz es baja (alto contenido de disolvente) en la viscosidad debida, entonces hay que prolongar la cocción; esto es: aumenta la polimerización. Si la parte no

volátil es alta en una viscosidad dada, se aminora la cocción. Las desviaciones de la viscosidad hasta un 1 % del valor normal se consideran aceptables; pero una mayor variación hace temer la gelatinización durante el almacenaje si el barniz es sobrerrecocido y mala desecación o escasa resistencia al agua y a los agentes químicos si es menos cocido.

El contenido no volátil se determina por evaporación del disolvente en un peso medido (1gramo) del barniz calentado a 104 °C por una hora y posteriormente el cálculo del porcentaje de base remanente(16).

Rapidez de secado. (TT-P-141b-406.1)

El secado rápido es conveniente si no afecta la aplicación con brocha. El secado rápido es esencial en los barnices para muebles y pisos. En los barnices para muebles, el polvo es siempre un problema, por lo que el secado debe ser extremadamente rápido. Los pisos barnizados deben quedar cuanto antes listos para el tránsito y por eso el barniz debe secarse rápido (Tabla 3).

Tabla 3.Comparativo de propiedades de barnices según su uso.

Propiedad	TT-S-176 A Impermeabilizador de suelos		TT-V-71d Suelos y Adornos	TT-V-86 Frotamiento de muebles	TT-V- 121C Mástiles
	Clase 1	Clase 2			
Color, máx.	-	-	14	14	14
Viscosidad, poises	.5 máx.	.22 máx.	.85-2.0	1.25-2.0	.85-2.0
% materia no volátil	40	25	45	45	55
Formación de costras (48 hrs)	nada	nada	nada	nada	nada
Libre de pegajosidad, máx. hrs	-	-	24 -	-	24
Resistencia al agua					
Agua Fría, min, hrs.	24	24	72	72	72
Agua hirviendo, min., minutos	30	30	15	15	15

Resistencia al agua y a los agentes químicos. (A.S.T.M. D154-50, D154-52T, TT-P-141b-601.1).

La resistencia al agua debe ser por lo menos mediana en todos los barnices y debe ser buena en los barnices para pisos y exteriores (Tabla 3). La resistencia del agua se prueba sumergiendo parcialmente una lámina revestida bien seca en agua fría (1-7 días) o en agua hirviendo (de 15 min a 7 horas), variando el tiempo con la calidad del barniz. Después de la inmersión es aceptable algún cambio en la lámina, con tal que el cambio no sea perceptible después de un corto periodo de recuperación (de 1 a 2 horas)(16).

Las pruebas para otros agentes químicos o disolventes a los cuales debe ser resistente el barniz pueden hacerse por contacto directo con la superficie(16).

Viscosidad Copa Zahn.

Los resultados se expresan en tiempo en segundos para que el líquido fluya por el orificio hasta que se produzca el primer corte en el flujo. El cuerpo esta maquinado a partir de una barra sólida de aluminio y el orificio esta hecho de bronce. Se miden con ayuda de una copa Zahn #2 y después utilizando una gráfica de equivalencias podemos convertir estos resultados en cualquier unidad de viscosidad necesaria.

Temperatura de inflamación. (ASTM D56-52, TT-P-141b-429.1)

Para mayor seguridad, un barniz debe tener temperatura de inflamación tan alta como sea posible sin mengua de cualidades de secado deseadas. (Un disolvente de evaporación rápida ha de tener una temperatura de inflamación relativamente baja). El gobierno federal requiere una mínima de 35 °C. La Comisión de Comercio entre estados exige etiqueta roja de peligro en todos los productos cuya temperatura de inflamación es inferior a 80°F. La (Tabla 4) expone las temperaturas de inflamación de algunos disolventes de barnices(16).

**Tabla 4. Temperaturas de inflamación de los disolventes de barnices.**

Disolvente	Temperatura de inflamación °C
Nafta para barnices	-6.7
Espíritu mineral	40.6
Tolueno	4.4
Xileno	29.4
Nafta de alto punto de inflamación	40.6

Flexibilidad. (A.S.T.M. D154-50, TT-P-141b-415.1)

La flexibilidad tiene importancia dondequiera que exista posibilidad de que las tensiones internas del sustrato por flexión o por cambios de temperatura puedan producir una rotura en la película del barniz. Esto es insignificante en los barnices para exteriores o mástiles de barcos.

Para hacer este ensayo se revisten láminas de estaño o aluminio de 4 pulgadas de largo por 1 pulgada de ancho. Después se dejan enfriar las láminas a temperatura de la habitación y se doblan sobre un mandril de 1/8 de pulgada (9.5 mm)(16).

Encostramiento. (ASTM D154-50, TT-P-141b-414.1).

Es la tendencia del barniz a formar una costra insoluble en una superficie durante el almacenaje. Un barniz bien elaborado no debe formar costra cuando se almacena en un recipiente lleno. Para comprobar esta propiedad se llena un bote de vidrio en los  $\frac{3}{4}$  con el barniz y se cierra. Algunas especificaciones exigen que no deba observarse ninguna costra después de 48 horas(16).

Durabilidad. (A.S.T.M. D822-46T, D1006-51T, D1014-51, TT-P-141b-414.1).

En el caso de barnices para exteriores, las pruebas de durabilidad son la medida final del valor proyectivo del producto. Se revisten con el barniz láminas de sustrato iguales a los usados en la práctica y se exponen a diversos agentes. El método mejor, aunque es más lento, consiste en exponer las láminas a condiciones idénticas a las que va estar sometido el producto en la práctica. Un método más rápido es exponer las láminas con una inclinación de 45 ° bajo condiciones bruscas de clima(16).

Retención de Color.

Los barnices difieren mucho en su tendencia a cambiar de color con la edad los barnices para superficies claras, como las maderas blanqueadas, deben tener buena retención de color. No hay prueba específica para esta propiedad; pero los barnices pueden ser comparados con otros, cubiertos parcialmente a la luz normal del día o en la luz ultravioleta para resultados acelerados. El barniz superior presentará poco cambio, o ninguno, tanto por exposición como en el área cubierta de la lámina(16).

## CAPÍTULO III.

### METODOLOGÍA

#### Reactivos y materiales

**Tolueno** (99.5 % de Karal,  $C_7H_8$  (C: 91.25 %, H: 8.75 %). Peso molecular 92.13 g/gmol, pureza  $\geq$  %. Líquido incoloro, aroma característico, poco soluble en agua, miscible con éter, acetona, etanol, cloroformo. Temperatura de ebullición  $110^\circ\text{C}$ , densidad 0.8623 (a  $25^\circ\text{C}$ ).

**Metanol** (99.8 %  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Peso molecular 32 g/gmol. Líquido incoloro, aroma característico, soluble en agua, acetona, etanol, benceno, cloroformo y éter. Temperatura de ebullición  $64.5^\circ\text{C}$ , densidad 1.10. Se mantiene almacenado en un lugar seco, y a temperatura ambiente.

**Hidróxido de Potasio** (KOH). Es una base inorgánica. Son hojuelas blancas, tiene una solubilidad en agua de 119 g, peso molecular de 56.1056 g/mol punto de fusión  $360^\circ\text{C}$ .

**Fenolftaleína** ( $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$ ) es un indicador de pH que en disoluciones ácidas permanece incoloro, en presencia de disoluciones básicas toma un color rosado con un punto de viraje entre  $\text{PH}=8.2$  (incoloro) a  $\text{PH}=10$  (magenta o rosado). Es un polvo blanco con densidad de  $1.277\text{ g/cm}^3$ , de peso molecular 318.32 g/mol, pf  $258^\circ\text{C}$ .

**Etanol** ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ), es un líquido incoloro e inflamable con un punto de ebullición de  $78.4^\circ\text{C}$ , pf  $-114^\circ\text{C}$ , punto de inflamabilidad  $13^\circ\text{C}$ , peso molecular 46.07 g/mol.

**Glicerina** (propanotriol), es un alcohol con tres grupos hidroxilos (-OH).

**Piridina** ( $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ) Peso molecular 79.1 g/mol, es un líquido incoloro de olor desagradable que puede provocar estornudos. Es un heterocíclicoaromático (relacionado al benceno), es miscible en agua con punto de ebullición de  $115.2^\circ\text{C}$  y densidad de 0.9819 A  $20^\circ\text{C}$ .

**Ácido Acético**(Ácido etanoico,  $C_2H_4O_2$ ). Se encuentra en el vinagre. Pesos molecular de 60.0211 g/mol, p.f.  $17^\circ C$ , punto de ebullición  $118^\circ C$ .

**MDI**( $C_{15}H_{10}N_2O_2$ )difenilmetano 4,4, disocianato es un diisocianato aromático, se emplea abundantemente combinado con diferentes polioles, glicoles, y/o diaminas en la producción de poliuretano. Sólido pálido blanquizco, densidad  $1.18 \text{ g/cm}^3$ , con peso molecular de 250.2 g/mol, con pf  $37^\circ C$  y un punto de ebullición de  $314^\circ C$ .



Inicialmente, se realizó un trabajo a micro escala para evaluar las condiciones generales del proceso, para después diseñar los experimentos y optimizar el proceso de reacción.

Proceso a micro escala; hidroxilación con Permanganato de Potasio.

Proceso para la determinación de las condiciones ideales de Reacción:

1. Se preparó una solución al 60% en peso de resina- aguarrás; esto, con la finalidad de hacer más fluida la muestra.
2. Se preparó una solución de permanganato de potasio al 1M.
3. En un vaso de precipitado se mezclaron ambas soluciones en proporciones de 2:1, y se prosiguió con un calentamiento moderado, a una temperatura de 60-70 °C.
4. Al término del proceso se observó un cambio en la coloración del producto y formación de un precipitado pardo ( $MnO_2$ ), el cual fue separado con ayuda de una centrífuga (Ilustración 8).

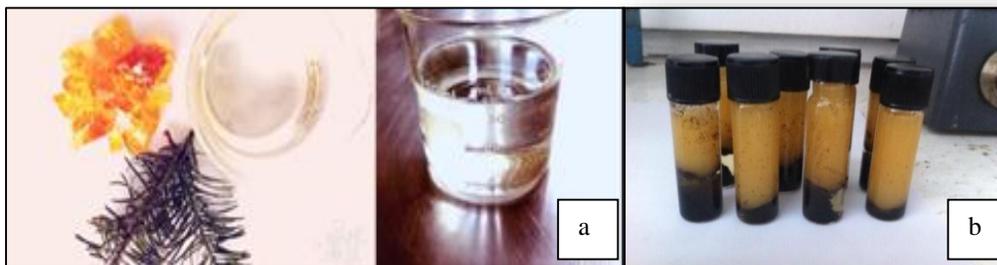


Ilustración 8.a) Imagen de Aguarrás y Brea; b) Hidroxilación de Brea (Separación del precipitado de  $MnO_2$ )

5. Se colectó la capa superior que corresponde a la resina hidroxilada en solución, y se sometió a calentamiento para evaporación del solvente (aguarrás) (Ilustración 9).



Ilustración 9. Evaporación del Aguarrás de la brea

6. La resina final se analizó mediante el método % de hidroxilos libres, comparándola con una muestra de una brea sin tratamiento (Ilustración 10 y Tabla 5).



Ilustración 10. Método de Hidroxilos

Tabla 5. Hidroxilos Libres.

Brea	% Hidroxilos libres
Brea	1.15
Brea Hidroxilada	4.5

En relación a los resultados obtenidos, se corroboró que la reacción de oxidación con permanganato de potasio generó grupos hidroxilos; estas condiciones se tomaron de referencia para definir las condiciones de reacción a nivel laboratorio (Tabla 6).

Proceso a nivel laboratorio; Hidroxilación con Permanganato de Potasio.

Tabla 6. Condiciones de Reacción Procedimiento inicial.

CONDICIONES DE REACCIÓN: Proceso 1	
Solución	60% en peso Brea-Aguarrás
Temperatura de Reacción	70 °C
Solución KMnO <sub>4</sub>	1 M
Tiempo de Reacción	1 hora
Filtración	Vacío
Destilación	1 hora

Posteriormente, se trabajó con 11 procesos, en los cuales se varió la temperatura y tiempo de reacción, concentración del KMnO<sub>4</sub>, tipo de filtración y solvente (Tabla 7 y 8), para valorar el

rendimiento, propiedades fisico-químicas y número de hidroxilos libres. Para cada proceso se realizaron 2 repeticiones.

Tabla 7. Condiciones de Procesos inicial a nivel laboratorio I.

Analisis	Proceso 2	Proceso 3	Proceso 4	Proceso 5	Proceso 6
Solución	60% B-A	50% B-A	60% B-T	60% B-T	60% B-T
T <sub>Reacción</sub>	80 °C	100 °C	100 °C	150 °C	180 °C
t <sub>Reacción</sub>	1 hora	1 hora	1 hora	1 hora	1 hora
KMnO <sub>4</sub>	0.5 M	0.5M	0.5M	0.2 M	0.1 M
Filtración	c/ Vacío y precapa	c/ Vacío y precapa	c/ Vacío y precapa	-	c/ Vacío y precapa
Lavados	-	-	-	1	1
Destilación	1 hora	1 hora	1 hora	1 hora	1 hora
Rendimientos	85%	85%	88%	87 %	87 %
Observaciones (problemas)	Filtración Lenta	Filtración Lenta y destilación	Filtración Lenta		

Tabla 8. Condiciones de Procesos inicial a nivel laboratorio II.

Analisis	Proceso 7	Proceso 8	Proceso 9	Proceso 10	Proceso 11
Solución	60% B-T	60% B-T	60% B-T	70% B-T	<b>60% B-T</b>
T <sub>Reacción</sub>	180 °C	180 °C	180 °C	180 °C	<b>180 °C</b>
t <sub>Reacción</sub>	2 horas	2 horas	4 horas	5 horas	<b>4 horas</b>
KMnO <sub>4</sub>	0.1 M	0.1 M	0.1 M	0.1 M	<b>0.1 M</b>
Filtración	c/ Vacío y precapa	-	-	-	<b>-</b>
Lavados	2	3	2	2	<b>2</b>
Destilación	1 hora	1 hora	1 hora	1 hora	<b>1.5 horas</b>
Rendimientos	87 %	87 %	88 %	80%	<b>90 %</b>
Observaciones	Buena limpieza	Producto sin impurezas	Buena limpieza	Más difícil los lavados.	<b>Proceso optimo</b>

Después de seleccionar las condiciones óptimas de reacción en base a los 11 procesos previos, se llevó a cabo una reacción más con 10 repeticiones bajo las mismas condiciones (Ilustración 11):

1. La reacción se llevó a cabo en un reactor de tres bocas, provisto de un condensador.
2. Agitación y temperatura  $80 \pm 2$  °C constantes durante la adición de los reactivos: 2kg de Brea/Tolueno al 60%, 500 ml de NaOH 0.1 M, bajo atmósfera inerte.
3. La temperatura se incrementó a 180 °C y se mantuvo durante 4 horas.
4. El producto hidroxilado, se lavó 2 veces y se destiló, hasta que el agua formada durante la reacción y el solvente se evacuaron en su totalidad.



Ilustración 11. Secuencia de la reacción de hidroxilación con  $\text{KMnO}_4$ .

### Hidroxilación con Ácido Peroxifósforico.

1. Se preparó una solución al 70% en peso de peróxido de hidrogeno con ácido fosfórico.
2. Se fundió la brea y se le adicionó lentamente por goteo la solución de ácido peroxifósforico.
3. La mezcla anterior se mantuvo a reflujo ( $T=110^{\circ}\text{C}-120^{\circ}\text{C}$ ) por 1 hora.
4. Después se enfrió el proceso para adicionar el agua, y posteriormente se mantuvo a una temperatura de  $80^{\circ}\text{C}$  por 6 horas.
5. Por último se destiló y evaluó la calidad del producto.

Los materiales obtenidos, se caracterizaron por color, índice de acidez, punto de ablandamiento anillo y bola, hidroxilos libres activos. Cromatografía de Gases, FTIR y MEB.

## Caracterización Físico-Química de la Brea.

### *Color.*

La determinación del color Gardner se realizó por el método ASTM-1544, la brea se disuelve en una mezcla 1:1 en tolueno hasta completa disolución, y se compara visualmente usando un comparador Gardner (Ilustración 12), que se rige bajo estándares oficiales de la U.S.D.A.



Ilustración 12. Colorímetro Orbeco para determinación de color Gardner.

### *Índice de Acidez*

El índice de acidez de acuerdo a la norma ASTM D-465 determina los miligramos de potasa necesaria para neutralizar un gramo de muestra mediante la titulación con Hidróxido de Potasio 0.1 N, hasta un vire rosa persistente mínimo por 30 segundos [16].

### *Punto de Ablandamiento Anillo y Bola. (R&B)*

El punto de reblandecimiento se determinó mediante la norma ASTM E-28. “Método del anillo y la bola”, que lo define como la temperatura a la que una probeta del material en forma de disco, mantenida horizontalmente dentro de un anillo, es obligada a deformarse por el peso de una bola de acero hasta tocar una superficie situada a 2,54 cm que se calienta a una velocidad determinada dentro de un baño de glicerina.

### *Hidroxilos libres.*

Para la determinación de hidroxilos libres se pesó 1.0 gr. de muestra, la cual se sometió a reflujo por 30 min en solución al 90 % Piridina/ ácido acético, la titulación se llevó a cabo con NaOH 0.5 N hasta un vire a color rosa

### *Control Estadístico de Proceso*

Mediante un análisis estadístico en el Software EXCEL se monitoreó la calidad del proceso, en base a Punto de Ablandamiento, Índice de Acidez, Color y % de Hidroxilos libres, para los 10 lotes de Brea Hidroxilada con  $\text{KMnO}_4$ . Si los puntos de datos caen fuera de estas líneas, eso indica que es estadísticamente probable que exista un problema con el proceso.

### **Técnicas de caracterización.**

#### *Microscopía electrónica de barrido (SEM)*

Microscopio de emisión de campo JEOL JSM-7600F FEG-SEM. Las muestras fueron recubiertas con grafito por 10 minutos, con el propósito de mejorar la resolución de las micrografías.

#### *Determinación de los componentes de la Brea por Cromatografía de Gases (CG)*

Las muestras para cromatografía de gases se analizaron en un cromatógrafo de gases CLARUS 500 PE acondicionado con una columna capilar (Ilustración 13).



Ilustración 13. Cromatógrafo de Gases Perkin Elmer Clarus 500.

### *Análisis Estructural por espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR-ATR).*

Esté método de caracterización, se llevará a cabo en un equipo SpectrumTwo L1050242-E, un espectrómetro de infrarrojo que cuenta con un accesorio general para el análisis de sólidos y líquidos (Ilustración 14).



**Ilustración 14.** Espectrómetro de Infrarrojo. a) Se muestra el FTIR-ATR SpectrumTwo L1050242-E y el software. b) ATR universal de diamante para sólidos y líquidos.

El ATR universal de diamante produce espectros de alta calidad a través del uso de un brazo de presión, que permite un buen contacto con la muestra.

### *Viscosidad Brookfield (ASTM D2196-81).*

Se pesaron 10.5 gr de muestra dentro de una copa thermosel, la cual se coloca dentro del aparato de viscosidad controlando la temperatura de operación de 190 °C con un termostato, el resultado de la viscosidad será dado en unidades de cp.

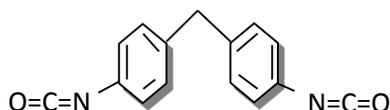
### *Simulación teórico molecular*

Se utilizó el software Materials Studio 5.0 desarrollado por AccelrysInc para representar los modelos de 1 a 10 unidades monoméricas de ácido abiético y las interacciones moleculares que se generan en el sistema hidroxilado para posteriormente interactuar con grupos isocianatos (AAH). Las estructuras más estables se consideraron en la optimización de la geometría espacial a la mínima energía.

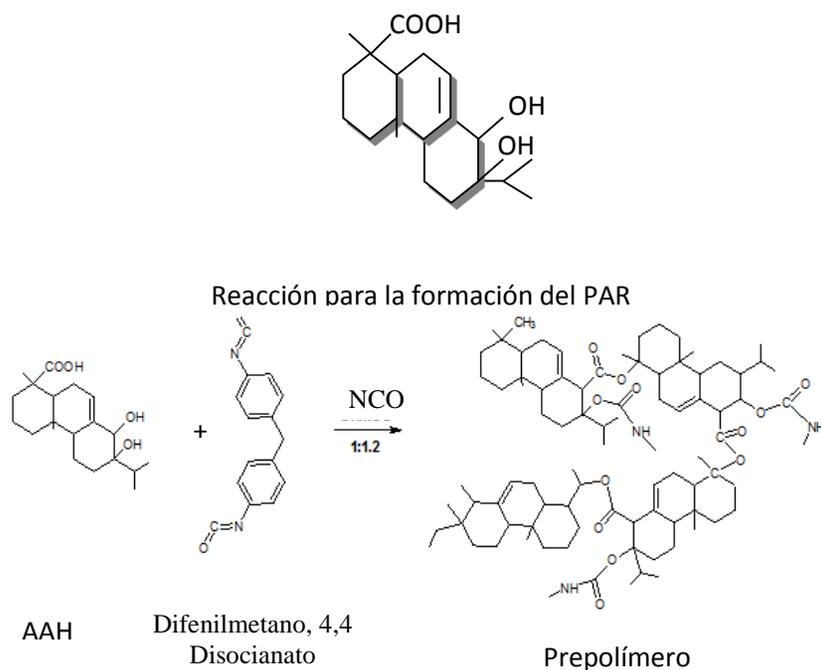
## Generación de un poliuretano de alto reticulado (PAR) a través de la reacción del AAH con grupos isocianatos.

### Método del Prepolímero [17]

Isocianato (MDI): La ilustración muestra al diisocianato (4-4-difenilmetano), que se utilizó. Este contiene aproximadamente 97% del isómero 4,4 y un 3% de 2,4.



El macroglícol utilizado fue el ácido abiético-hidroxiado AAH obtenido anteriormente para continuar con el proceso de polimerización como se muestra en la Reacción 3.



Reacción 3. Reacción del PAR (Polímero de alto reticulado)

Para la preparación del recubrimiento se realizaron dos soluciones iniciales, a) solución de MDI con un thinner (solvente comercial), b) solución de brea en thinner al 50% ambas soluciones, para posteriormente integrar las dos soluciones en proporciones 1:1 bajo agitación constante hasta obtener total homogenización de la mezcla.

Se trabajaron con 3 formulaciones (Ilustración 15), variando las concentraciones del MDI.

1. BARNIZ 1

- a) Solución de difenilmetano, 4-4, diisocianato (MDI) con thinner (solvente comercial), (1% peso)
- b) Solución de brea en thinner; (50% en peso).

2. BARNIZ 2

- a) Solución de difenilmetano, 4-4, diisocianato (MDI) con thinner (solvente comercial) (5% peso)
- b) Solución de brea en thinner; (45% en peso (Brea en solvente)).
- c) 1% de alargador de cadena (isopropanol).

3. BARNIZ 3

- a) Solución de difenilmetano, 4-4, diisocianato (MDI) con thinner (solvente comercial). (3% peso)
- b) Solución de brea en thinner; (50% en peso)

Las tres formulaciones se mezclaron en proporciones 1:1

Adicionalmente, se hizo un comparativo con un barniz comercial brillo directo de dos componentes de la marca SayerLack. (Se prepara en concentraciones 1:1 con el catalizador-barniz)(Ilustración 15).



Ilustración 15. Barniz de brea hidroxilada a diferentes concentraciones (a); Barniz Comercial SayerLack brillo directo.

Se hicieron probetas de dos tipos de madera; pino y cedro rojo, con la finalidad de observar el aspecto final con cada uno de los barnices a evaluar (Ilustración 16).



**Ilustración 16. Probetas de Madera de Pino y Cedro Rojo.**

Los 4 barnices son de acabado de alto brillo, alta dureza y buen cuerpo.

Con la finalidad de obtener resultados homogéneos en las pruebas de funcionalidad del barniz, se pesó cada una de las probetas y se determinó la cantidad de barniz aplicado en cada capa (Ilustración 17).

### *Aplicación del Recubrimiento*

El barniz fue depositado manualmente con brocha de pelo de camello sobre la superficie de madera. El barniz se dejó secar a temperatura ambiente por un periodo de 30 min, 1 hora y se evaluó el secado al tacto (prueba del dedo) y la prueba de la huella.

Después se aplicó una segunda capa siguiendo el mismo procedimiento, hasta completar 6 horas, para posteriormente evaluar a las 24 horas de aplicación.

Para la prueba de tiempo de secado se hizo el comparativo con 2 barnices comerciales, uno de secado rápido (Uresayek brillo rápido EK) y el otro de secado medio (Brillo Directo Transparente). (Hoja Técnica 1 y 2 del Apéndice).

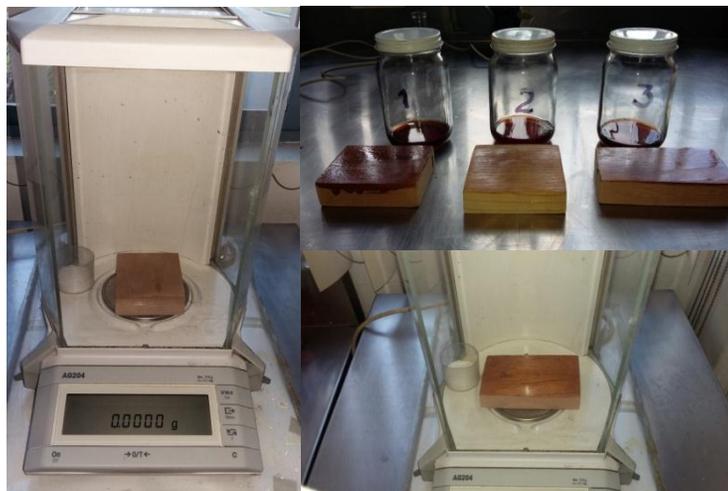


Ilustración 17. Procedimiento para la aplicación del barniz en las probetas en igual proporciones (mismo peso).

### *Caracterización del Recubrimiento Obtenido*

A los barnices se realizó caracterización estructural por FTIR y morfológica por MEB, además pruebas físico-químicas como: Temperatura de inflamación, % material no volátil (%sólidos), tiempo de secado, flexibilidad, resistencia al agua y agentes químicos, retención de color, durabilidad y viscosidad.

% Material no volátil ASTM D154-50, TT-P-14lb-404.1.

El contenido no volátil se determina por evaporación del disolvente en un peso medido (1 gramo) del barniz calentado a 104 °C por una hora y posteriormente el cálculo del porcentaje de base remanente tal como se muestra en la Ilustración 18.



Ilustración 18. % Materia no Volátil.

Rapidez de Secado(TT-P-141b-406.1).

Para medir el secado se deja correr una película delgada del barniz sobre una probeta de madera y se determinan en relación con el tiempo transcurrido las características de “cuajado al tacto”, “pasa” y “no pasa”. Un barniz está cuajado al tacto cuando nada de él puede ser separado por un ligero toque del dedo (ordinariamente el momento en que se ha evaporado la mayor parte del disolvente). Es seco duro cuando no puede ser deformado por la presión del dedo (prueba de la huella) y el secado de estibado cuando no es adhesivo bajo la presión del dedo y resistente a la prueba de la uña, lo que garantiza una total polimerización.

Resistencia al agua y a los agentes químicos(A.S.T.M. D154-50, D154-52T, TT-P-141b-601.1).

Para determinar la resistencia a otros agentes químicos y de uso común a los que podría estar expuesto el barniz, se vierte una pequeña cantidad de la sustancia a evaluar y después se seca con un pañuelo limpio, con la finalidad de evaluar su efecto en la superficie. (Ilustración 19).

La resistencia al agua extrema, se realiza sumergiendo parcialmente una lámina revestida totalmente seca en agua a temperatura de ebullición durante 30 min. (Ilustración 20).

Después de la inmersión es aceptable algún cambio en la lámina, sin embargo, el cambio no debe ser perceptible después de un corto periodo de recuperación (de 1 a 2 horas).



**Ilustración 19. Metodología para probar la resistencia de los barnices con diferentes sustancias en las probetas.**



Ilustración 20. Metodología para probar la resistencia extrema al agua.

Viscosidad copa Zanh # 2 ASTM D2196-81.

Los resultados se expresan en tiempo en segundos para que el líquido fluya por el orificio hasta que se produzca el primer corte en el flujo (Ilustración 21). Se miden con ayuda de una copa Zahn #2 y después utilizando una gráfica de equivalencias podemos convertir estos resultados en cualquier unidad de viscosidad necesaria (Tabla 9).



Ilustración 21. Método de Viscosidad Copa Zahn #2.

Tabla 9. Conversión de unidades para Viscosidad

Centipoise	10	15	20	25	30	40	50	60	70	80	90	100	120	140	160	180	200	220	240	260	280	300	320	340	360
Lemmer DIN 4 (L075-106)	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	25	30	32	37	41	45	49	52	57	61	65	69	73
Ford 4 (L034-191)			11	17	22	23	24	25	26	27	28	29	30	30											
Zahn 2	14	14	15	15	16	17	18	19	20	22	24	26	28	30	34	37	41	49	58	66	74	82			
Zahn 4													10	11	13	14	16	17	18	20	21	22	24	25	26
DuPont Parlin #10	11	12	13	14	15	16	17	18	20	22	23	25	30	32	37	41	45	49	52	57	61	65	69	73	77
Sears					19	20	21	23	24	26	27	31	34	38	40	44									

En base a la tabla anterior (Tabla 9) y haciendo uso de la fórmula para interpolación de datos, se determina la equivalencia de viscosidades en unidades de centipoise:

$$Y_x = Y_0 + \frac{X - X_0}{X_1 - X_0} (Y_1 - Y_0)$$

**Donde:**

$Y_x$ = Valor de Viscosidad en unidades de centipoise buscado.

$Y_0$ =Valor mínimo de viscosidad en centipoise entre el que se encuentra el valor obtenido experimentalmente.

$Y_1$ =Valor máximo de viscosidad en centipoise entre el que se encuentra el valor obtenido experimentalmente.

$X$ =Valor de viscosidad de la muestra determinado por el análisis de Copa Zahn #2 experimentalmente.

$X_0$ =Valor mínimo de viscosidad en segundos entre el que se encuentra el valor obtenido experimentalmente.

$X_1$ =Valor máximo de viscosidad en segundos entre el que se encuentra el valor obtenido experimentalmente.

Temperatura de Inflamación(ASTM D56-52, TT-P-141b-429.1).

Consiste en determinar la temperatura de inflamación de una sustancia, para ello se pesan 20gr. de la sustancia problema en un crisol de porcelana, se coloca un dispositivo que ayude a mantener fijo el crisol y se comienza el calentamiento con un mechero bunsen, después por la superficie del crisol se pasa la punta de un palito de madera en llamas hasta que la muestra del crisol se enciende, en ese instante se toma la temperatura de inflamación de la sustancia.

Flexibilidad(A.S.T.M. D154-50, TT-P-141b-415.1).

Para este ensayo se revisten con el barniz a evaluar las láminas de estaño o aluminio de 4 pulgadas de largo por 1 pulgada de ancho. Después se dejan enfriar las láminas a temperatura ambiente y se doblan sobre un mandril de 1/8 de pulgada (9.5 mm).

Encostramiento(ASTM D154-50, TT-P-141b-414.1).

Para comprobar esta propiedad se llena un bote de vidrio en los  $\frac{3}{4}$  con el barniz y se cierra bien. Algunas especificaciones exigen que no deba observarse ninguna costra después de 48 horas.

## CAPÍTULO IV.

### RESULTADOS

#### Proceso a micro escala; Hidroxilación con Permanganato de Potasio.

Determinación de las condiciones ideales de Reacción:

En la Tabla 10 se muestran los valores promedio de las dos repeticiones correspondientes al proceso 1; condiciones base para la etapa experimental a nivel laboratorio.

Tabla 10. Análisis Físico-Químicos Proceso 1

Proceso 1	
RB	72 °C
Indice de Acidez	145.8
Color	15 (-)
% Hidroxilos Libres Generados	1.75
Apariencia	Ambar Oscuro
Observaciones	La breca final muestra residuos, y un color veteado. La filtración es difícil de llevar a cabo.

#### Proceso a nivel Laboratorio; Hidroxilación con Permanganato de Potasio.

La tabla 11 y 12 nos muestran los valores numéricos correspondientes a los análisis físico-químicos correspondientes a los 11 procesos diferentes, incluyendo el óptimo.

Tabla 11. Análisis Físico-Químicos correspondientes a los Procesos a nivel laboratorio.

Análisis	Proceso 2	Proceso 3	Proceso 4	Proceso 5	Proceso 6
RB	72°C	71°C	73°C	77°C	77°C
I.Acidez	142.8	143.1	141.9	141.8	141.8
Color	15 (-)	15 (-)	15 (-)	14 (+)	14 (+)
%Hidroxi.Libres	1.80	1.84	1.96	3.4	3.3

Tabla 12. Análisis Físico-Químicos correspondientes a los Procesos a nivel laboratorio.

Analisis	Proceso 7	Proceso 8	Proceso 9	Proceso 10	Proceso 11
RB	79°C	78.5°C	81°C	81°C	82°C
I.Acidez	141.6	141.1	139.8	138.9	138.9
Color	14	14 (+)	14	14 (+)	14 (+)
%Hidrox.Libres	4.7	4.6	6.08	5.97	5.96

### Hidroxilación Con Permanganato de Potasio

Siguiendo la metodología establecida como la mejor (Proceso 11 Tabla 12), se realizaron 10 repeticiones para la hidroxilación con  $\text{KMnO}_4$  y se realizó el cálculo del valor promedio para cada uno de los análisis (Tabla 13).

Tabla 13. Análisis Físico-químico de 10 lotes con procedimiento óptimo para la reacción de Hidroxilación con  $\text{KMnO}_4$ .

LOTE	R.B	Índice de Acidez	Color	% Hidroxilos Libres
1	82	139.9	14	6.2
2	83	139.5	13.5	6.7
3	83	139.1	13.5	6.1
4	83	138.5	14	6.2
5	82	137.9	14	5.98
6	81	139.8	14	6.1
7	84	139.1	14	5.8
8	83	139.5	14	6.1
9	82	139.8	14	6.2
10	83	139.1	14	6.44
PROMEDIO	<b>83</b>	<b>139.2</b>	<b>14</b>	<b>6.18</b>

### Hidroxilación con Ácido Peroxifósforico.

El ácido peroxifósforico es una mezcla de ácido fosfórico y peróxido de hidrogeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), este último es un compuesto químico con características altamente polares, que aunque no es inflamable, es un agente oxidante potente que puede causar combustión espontánea cuando entra

en contacto con la materia orgánica o algunos metales, sin mencionar que se debe tener cuidado a la hora de su manipulación ya que puede causar graves quemaduras en la piel.

Para la reacción de acidoperoxifósforico se realizó un proceso con dos lotes (Tabla 14), ya que la reacción se comportó muy reactiva, generando espuma y ligeras explosiones, por lo cual no es la mejor opción experimental. Sin embargo, se analizó para tener un comparativo de los métodos de hidroxilación, para lo cual, se obtuvieron los siguientes resultados:

### Caracterización Físico Química comparativa entre los dos métodos.

Tabla 14. Análisis de 2 lotes siguiendo el procedimiento establecido para la reacción de Hidroxilación con AcidoPeroxifosforico.

LOTE	R.B	Índice de Acidez	Color	% Hidroxilos Libres
1	63	123.9	12 (+)	12.06
2	63	119.7	12	12.04
<b>Promedio</b>	<b>63</b>	<b>121.8</b>	<b>12 (+)</b>	<b>12.05</b>

En la Tabla 15 se muestran los valores promedio obtenidos mediante los dos métodos de hidroxilación.

Tabla 15. Valores Promedio comparativos de los análisis Físico-Químicos de las Breas Hidroxiladas por los dos métodos.

Muestra	Índice de acidez	R & B	Color
<b>Brea</b>	149.87	69 °C	10 (-)
<b>Brea Hidroxilada KMnO<sub>4</sub></b>	139.2	83 °C	14
<b>Brea Hidroxilada Acido Peroxifósforico</b>	121.8	63 °C	12 (+)

### Color

En la Ilustración 22 se muestra las diferentes Breas, antes y después de las reacciones de hidroxilación.

En la tabla 15 se muestran los resultados con respecto al análisis de determinación de color Gardner, donde la muestra final de brea hidroxilada con KMnO<sub>4</sub> y ácidoperoxifósforico tiene un color de 14 y 12(+) respectivamente, sin embargo, es un parámetro únicamente de apariencia que no afecta en el proceso de aplicación del recubrimiento en la superficie, ya que provee a la

madera de un terminado ámbar-rojizo sin necesidad de adicionar un colorante artificial para dar un toque delicado y de realce al vetado en la superficie.[18]

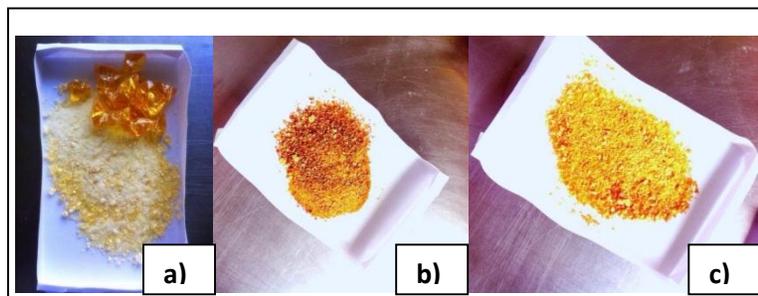


Ilustración 22 . Aspecto físico de las breas. a) Brea; b) Brea Hidroxilada con  $\text{KMnO}_4$ ; c) Brea Hidroxilada con ácido Peroxifosforico.

### *Índice de Acidez.*

Los resultados del análisis de índice de acidez (Tabla 15) muestran un decremento del valor de la brea inicial con respecto al proceso después de la hidroxilación, esto se debe a la generación de los grupos hidroxilos ( $\text{OH}'\text{s}$ ).

### *Punto de Ablandamiento Anillo y Bola.*

Haciendo referencia a lo citado con anterioridad y haciendo uso de los datos de la (Tabla 15) se observa un aumento en el PM de la brea hidroxilada con  $\text{KMnO}_4$  directamente relacionado con el aumento del punto de ablandamiento y una disminución del punto de ablandamiento (R&B) en la brea hidroxilada con el ácido peroxifósforico, debido a la isomerización; la primera se lleva a cabo en un ácido con mayor PM, es decir el ácido abiético, mientras que la reacción con el ácido peroxifósforico en el dehidroabiético, este dato está directamente relacionado con la dureza de la brea.

Al tener un mayor punto de ablandamiento la resina, conferirá al barniz final de una mayor dureza.

### *Hidroxilos libres.*

La (Tabla 16) nos muestra que la reacción con  $\text{KMnO}_4$  genera un 6.18% de grupos hidroxilos, en total se obtienen 7.34 % de sitios activos. En la reacción de hidroxilación con ácido peroxifósforico se genera un 12.05% teniendo en total un 13.21% de sitios activos en donde se llevará a cabo la reacción de polimerización con grupos isocianatos funcionales en una

proporción estequiométrica, lo que ocasiona que las moléculas comiencen a unirse por ambos lados del grupo disocianato hasta dar lugar a un polímero de alto peso molecular (Reacción PAR).

Tabla 16.Hidroxilos Libres.

Método De Hidroxilación	Brea no tratada %OH's	Brea Hidroxilada %OH's	%OH's formados en la reacción.
<b>KMnO4</b>	1.16	7.34	6.18
<b>Ac.Peroxifosforico</b>	1.16	13.21	12.05

*Control Estadístico de Proceso.*

Para monitorear la calidad del proceso las graficas 1, 2, 3 y 4 nos muestran un análisis estadístico del proceso de Hidroxilación con KMnO<sub>4</sub>.

Para el punto de ablandamiento los límites inferior y superior de proceso están entre 80.6 y 85.4;el Índice de Acidez entre 137.5-141.1; % Hidroxilos libres presenta valores entre 5.5 y 6.8; Color entre 14 y 14.5.

Para todos los casos los valores están dentro de los límites de control, estadísticamente el proceso tiene un comportamiento estable dentro de los parámetros que rigen los análisis en estudio.



Ilustración 23.Punto de Ablandamiento Anillo y Bola.

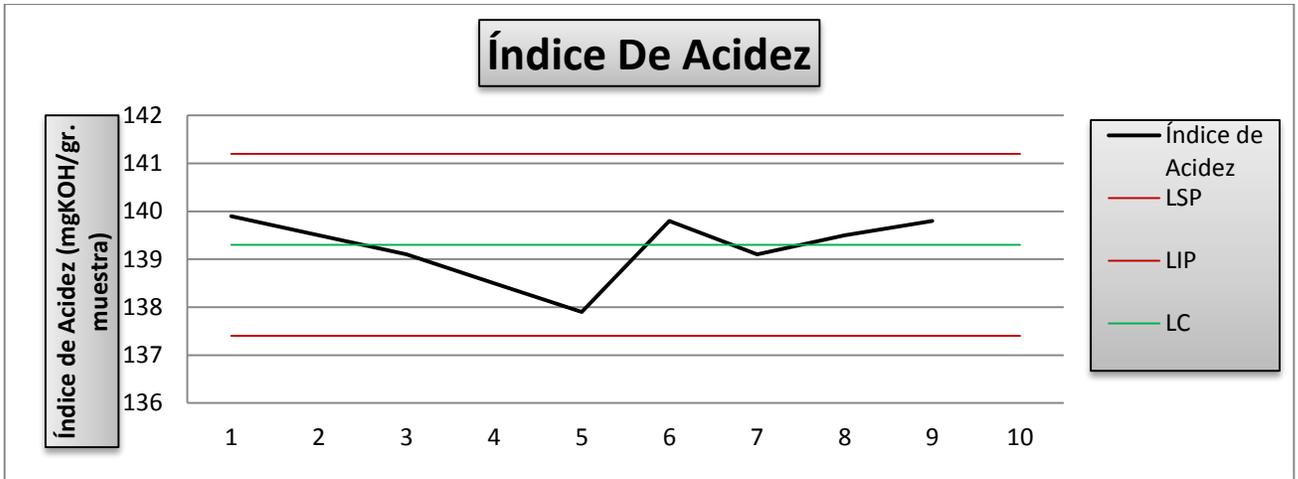


Ilustración 24. Índice de Acidez.

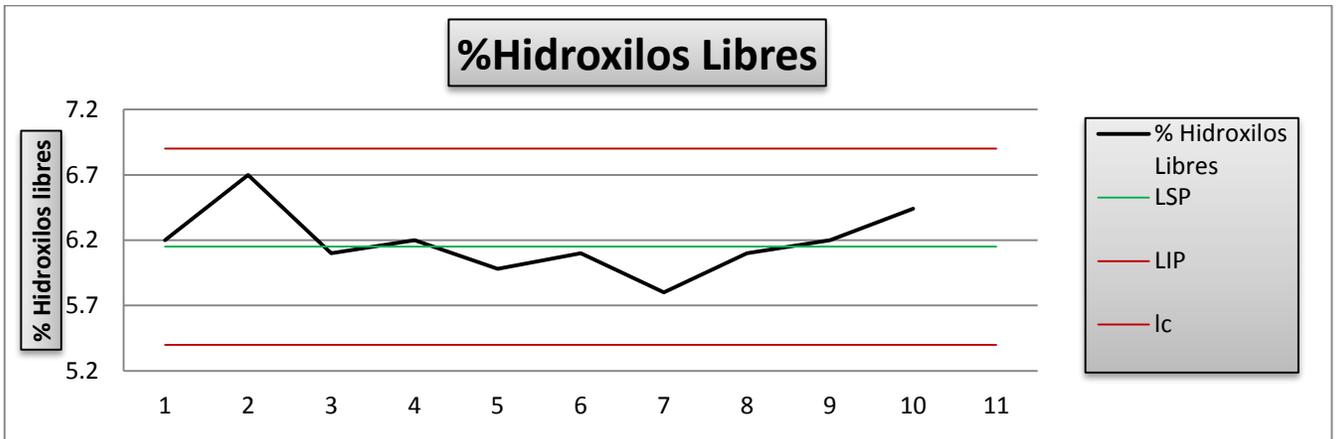


Ilustración 25. % Hidroxilos Libres.



Ilustración 26. Color.

## Técnicas de Caracterización Instrumental.

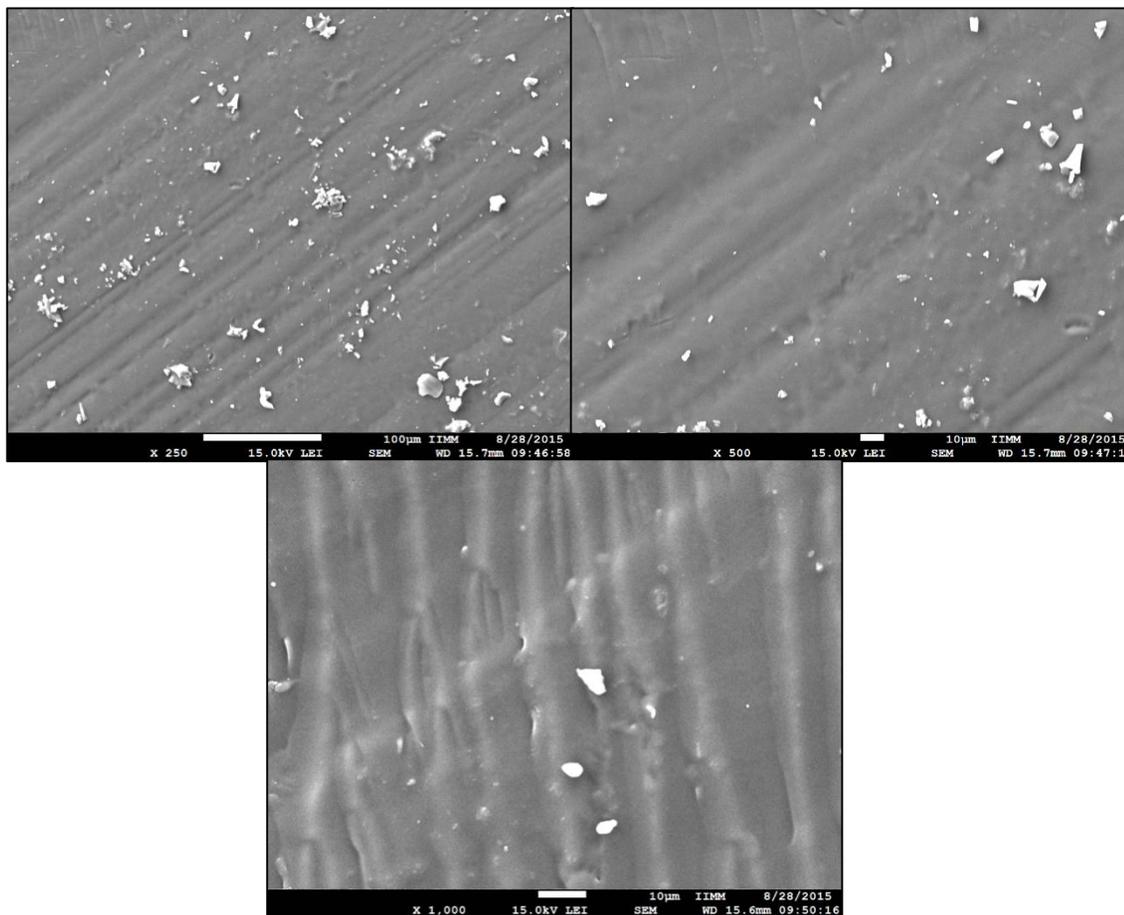
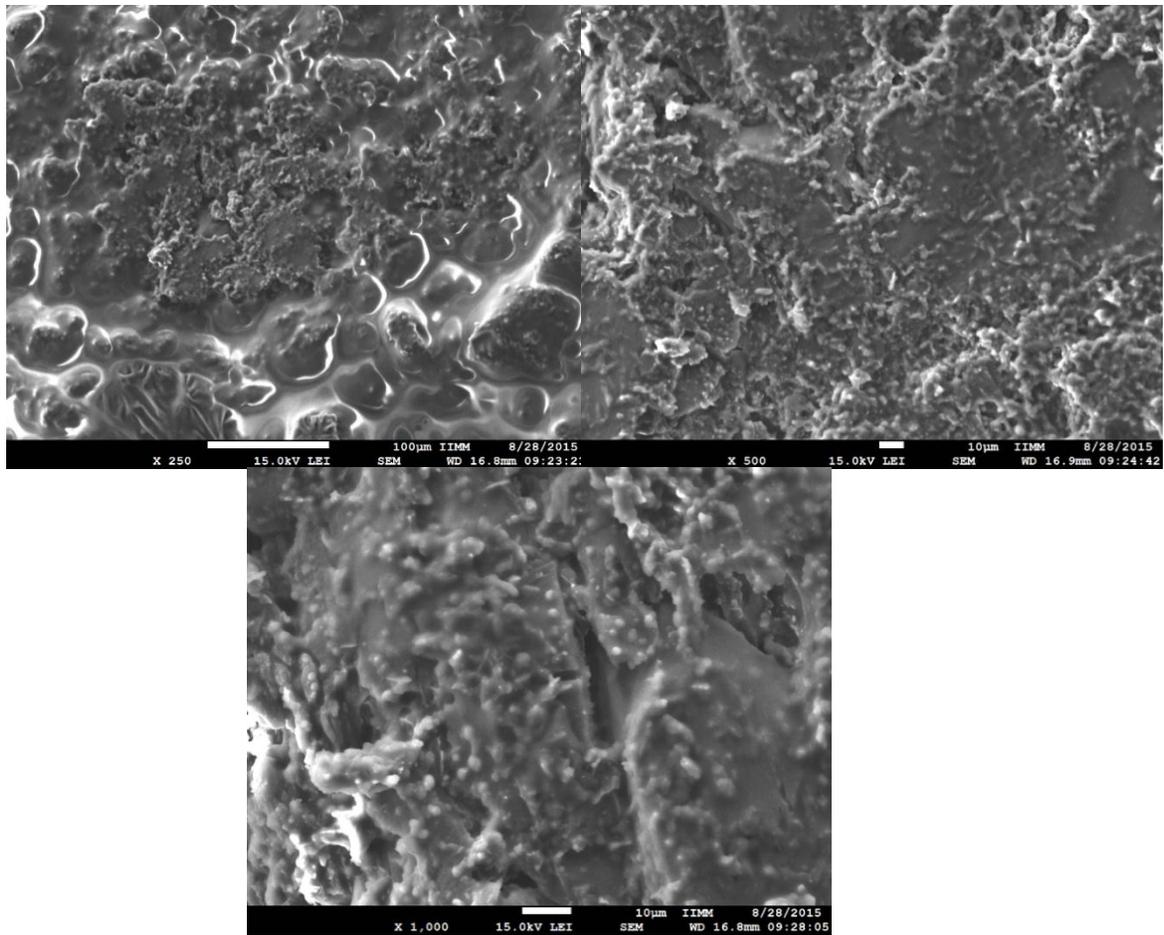
*Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).*

Ilustración 27. Micrografías MEB de la brea.

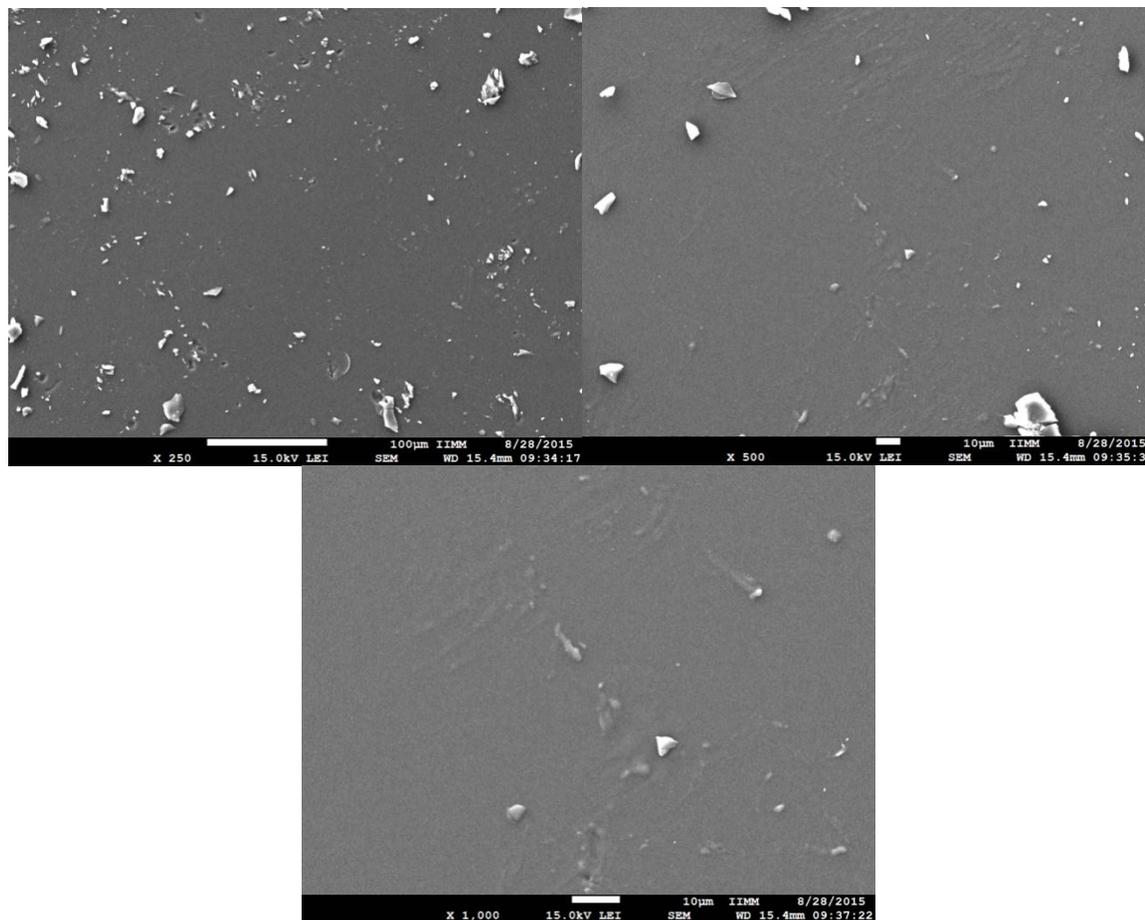
La (Ilustración 27) muestra las micrografías de MEB de la Brea a a)250x, b)500x y c)1000x respectivamente, en donde se observa una superficie homogénea lisa, no se observan grietas o protuberancias.

Bajo una amplificación (1000x), se observan arrugas direccionadas en la superficie de revestimiento las cuales se deben a las contracturas durante la solidificación. Las partículas sobre la superficie se atribuyen a restos de resina que no fue incorporada durante el proceso de solidificación.



**Ilustración 28.**Micrografía MEB del MDI a 250x, 500x y 1000x.

La (Ilustración 28) del MDI por MEB revela una estructura mixta con la presencia de microhuecos, con coalescencia de las depresiones y altos relieves. Se observa una estructura totalmente rugosa con esferulitas inmersas (1000 x), se aprecia claramente la formación de marcas de ríos a 250 x, siendo estas morfologías características del MDI.



**Ilustración 29.**Micrografía MEB de la Brea hidroxilada con  $\text{KMnO}_4$ , a) 250x, b) 500x, c) 1000x.

La (Ilustración 29) muestra el resultado MEB de la Brea hidroxilada a diferentes ampliaciones, en la imagen a) se observa una superficie predominantemente lisa con algunos poros y partículas residuales de resina en polvo. En las imágenes b) y c) se observa una imagen lisa sin la formación de arrugas unidireccionales presentadas en la brea, lo cual indica una mayor relajación de las moléculas por inserción de grupos ( $\text{OH}'\text{s}$ ) y por lo tanto un mayor acomodo estructural durante el proceso de secado.

### *Simulación Mecánica Molecular*

#### Ácido Abiético

Los modelos moleculares describen normalmente el comportamiento de los átomos (núcleos y electrones en conjunto) como cargas puntuales con una masa asociada. En la (Ilustración 30) se presenta el comportamiento de ácido abiético analizado por simulación mecánica molecular. La molécula fue simulada en base a una conformación molecular de mínima energía (menor tensión). Como resultado de lo anterior se pudo visualizar y analizar la conformación relajada molecular y las interacciones que sus átomos y grupos funcionales presentan. Particularmente se observan las interacciones por puentes de hidrogeno.

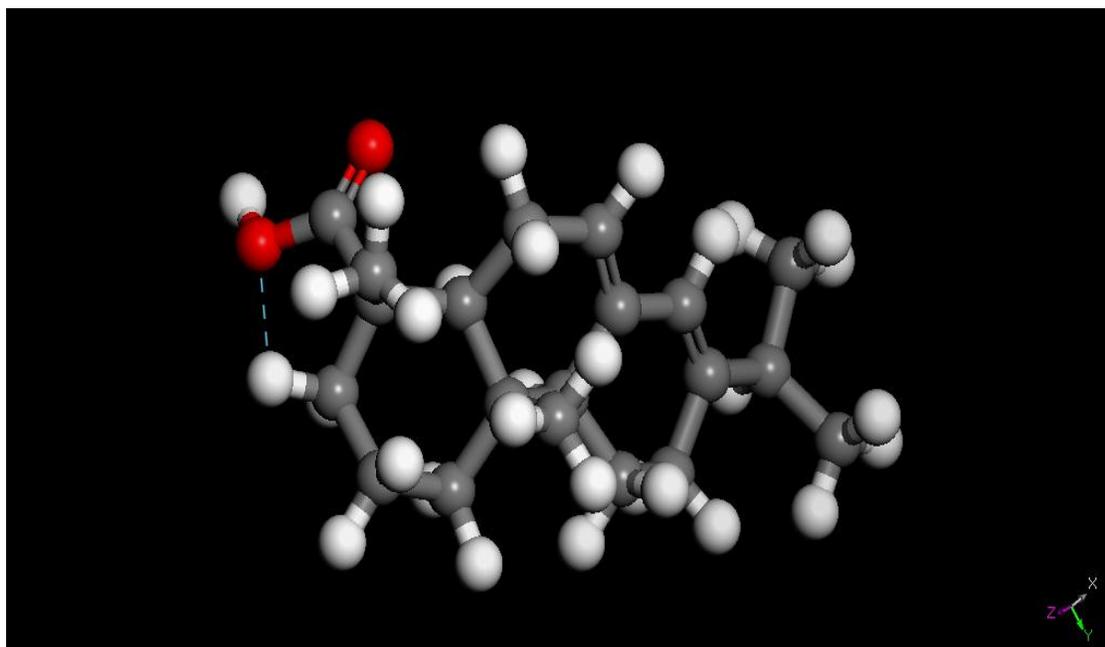


Ilustración 30. Simulación Molecular del ácidoabiético en el programa AccelrysMaterials Studio.

### *Cromatografía de Gases.*

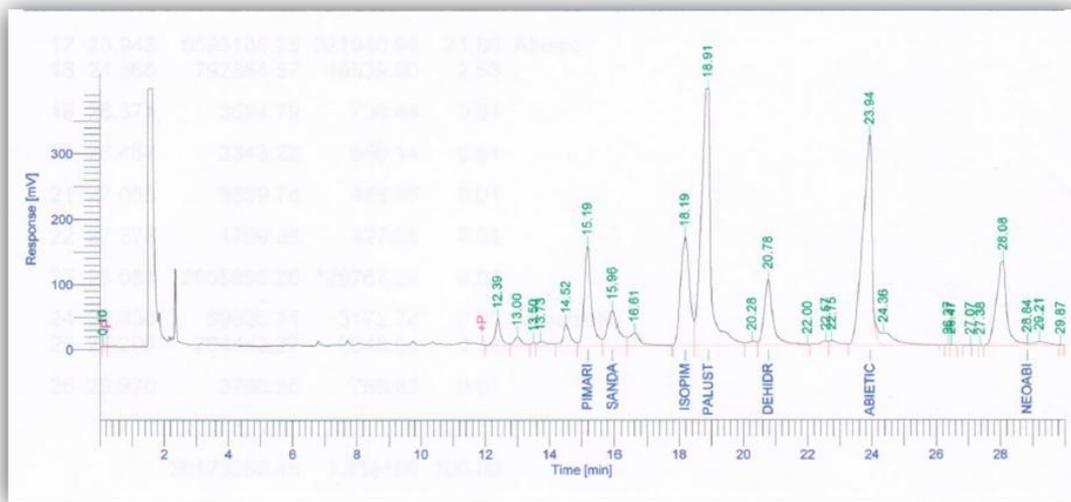
En (Tabla 17), se esquematizan la composición química porcentual de la brea inicial e hidroxilada por los dos métodos; hidroxilación con  $\text{KMnO}_4$  e hidroxilación con ácido peroxifosforico. Donde la principal diferencia en composición química de la Brea vs. Brea hidroxilada con  $\text{KMnO}_4$  es respecto al contenido de ácido abiético y palustrico, mientras que la hidroxilación resultado de la reacción con ácido peroxifósforico arroja un cambio en el ácido dehidroabiético y palústrico.

Tabla 17. Composición química de las Breas en estudio.

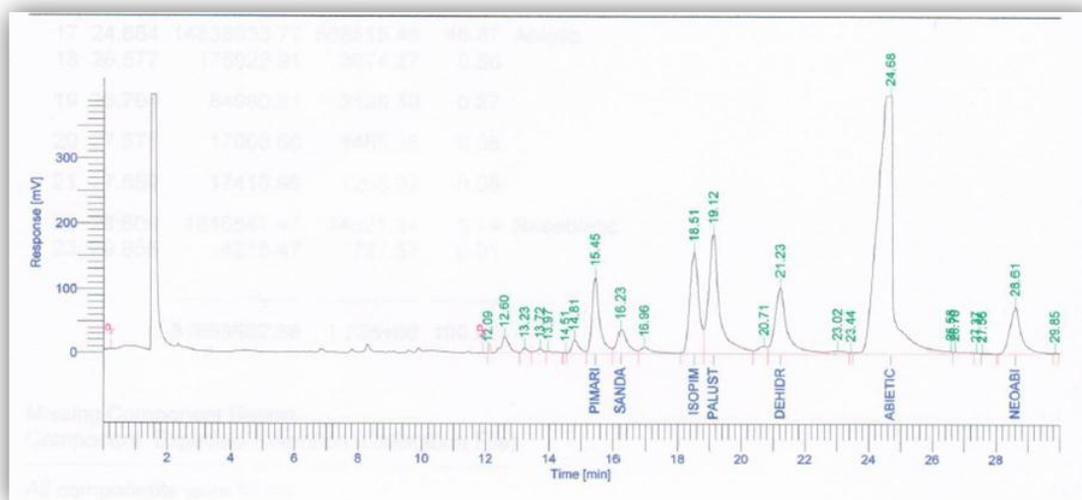
Ácidos Resínicos	Composición %		
	Brea	Brea Hidroxilada (AAH)KMnO <sub>4</sub>	Brea Hidroxilada (AAH) Acido Peroxifosforico
Pimárico	7.73	6.63	2.26
Sandacopimárico	2.4	2.48	4.72
Isopimárico	11.45	10.78	8.57
Palústrico	25.99	14.45	4.89
Dehidroabiético	6.91	7.39	41.73
Abiético	23.71	45.35	19.03
Neoabiético	9.89	6.72	0.28
Otros	11.92	6.2	18.52

Para la Brea inicial la CG, muestra un contenido de ácido abiético del 23.71% y palústrico del 25.99 %; para la Brea después de la reacción de hidroxilación con KMnO<sub>4</sub> el ácido abiético aumenta un 21.64% (45.35%) y disminuye el ácido palústrico un 11.54 % (14.45%), en la reacción de hidroxilación con ácido peroxifósforico la concentración de ácido dehidroabiético aumenta un 34.82 % y el palústrico disminuye un 21.1 % con respecto a la breas inicial.

Las Ilustraciones 31, 32 y 33 corresponden a las gráficas de Cromatografía de Gases en donde se ilustra la composición química de las muestras evaluadas, de acuerdo a los tiempos de retención establecidos por estándares.



**Ilustración 31.** Cromatograma de CG correspondiente a la muestra de Brea.



**Ilustración 32.** Cromatograma de CG correspondiente a la muestra de Brea Hidroxilada (KMnO4)

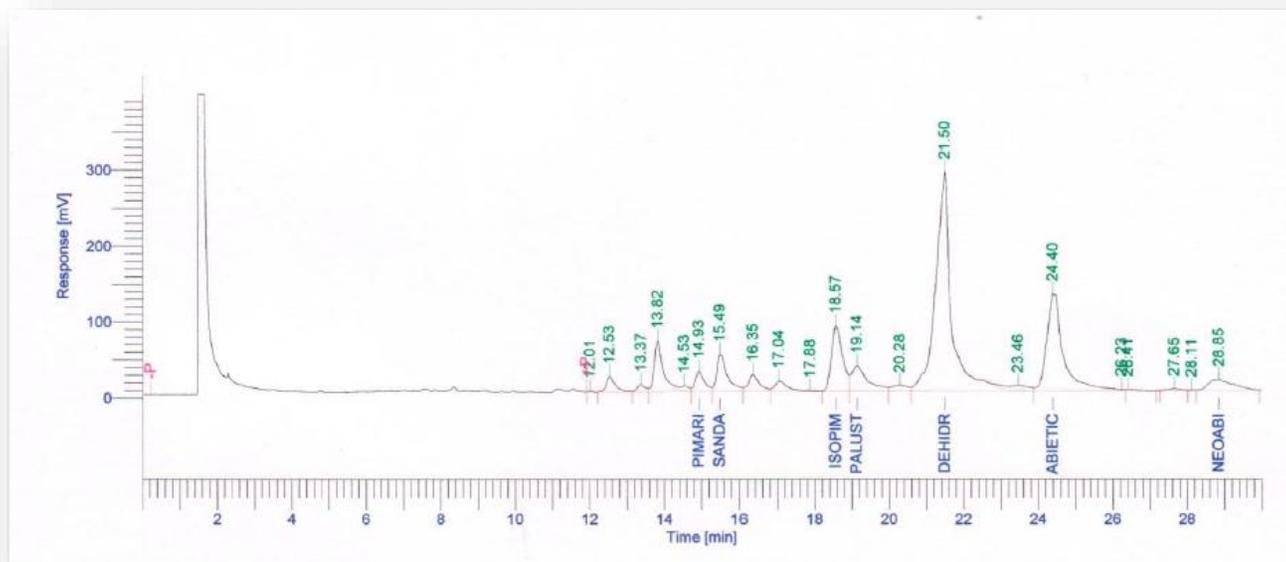


Ilustración 33. Cromatograma de CG correspondiente a la muestra de Brea Hidroxilada. (Ac.Peroxifosforico).

### *Caracterización Estructural por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) de la brea.*

Las Ilustraciones 34 y 35 corresponden al análisis de FTIR de la brea con  $\text{KMnO}_4$  y con ácido peroxifósforico respectivamente y su comparativo con la brea inicial.

OH libres son señalados en un pico agudo, esta señal suele aparecer en combinación con el hidrogeno enlazado O-H cuando el alcohol ha sido disuelto en un solvente. La presencia de OH's libres, posibilita a la molécula a reaccionar con grupos isocianatos en la siguiente etapa de experimentación.

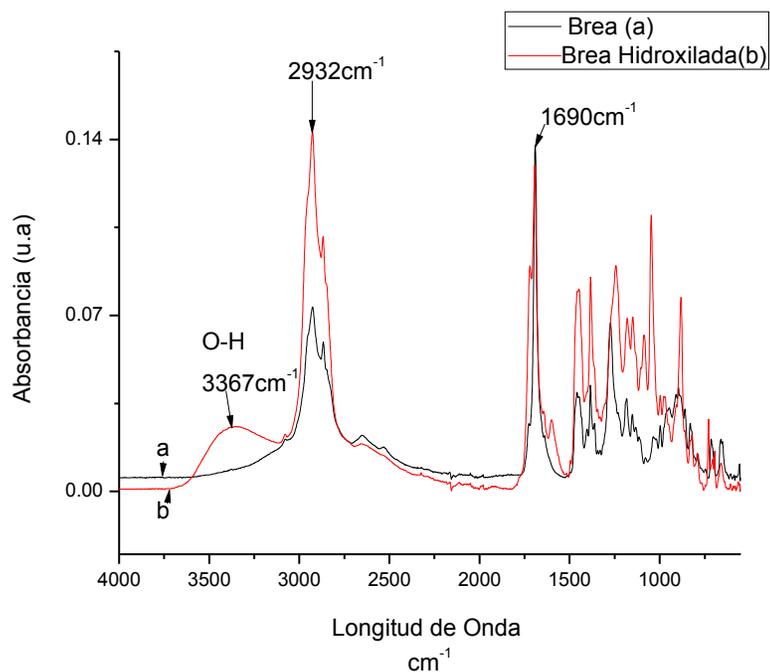


Ilustración 34. Espectro comparativo Infrarrojo de la Brea Vs. Brea Hidroxilada (KMnO4).

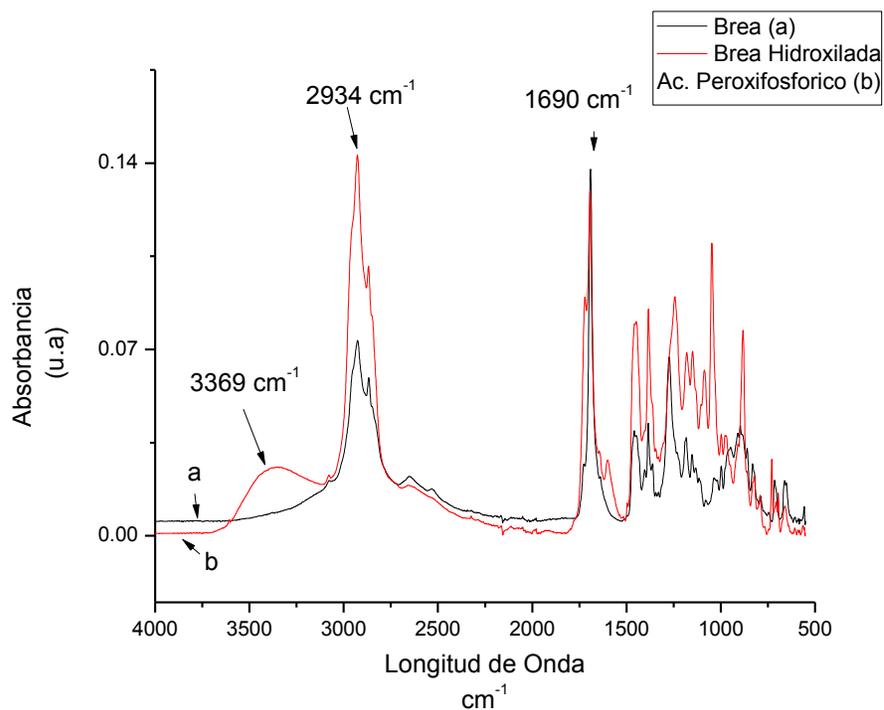


Ilustración 35. Espectro comparativo Infrarrojo de la Brea Vs. Brea Hidroxilada (Ac. Peroxifósforico).

La Ilustración 34 se muestra para la brea hidroxilada con  $\text{KMnO}_4$  una banda ancha a  $3367 \text{ cm}^{-1}$  atribuida a grupos hidroxilos que están interaccionando. El hidrogeno enlazado O-H se muestra como una banda ancha en la región de  $3400\text{-}3300 \text{ cm}^{-1}$ . (Tabla 18).

Los dos espectros de Infrarrojo contienen un pico en el intervalo de  $2900 \text{ cm}^{-1}$  a  $3000 \text{ cm}^{-1}$  que corresponden a una vibración de tensión C-H, los grupos alrededor de  $1375 \text{ cm}^{-1}$  y  $1450 \text{ cm}^{-1}$  son también frecuencias de grupo características de C-H y resultan de las vibraciones de flexión de la molécula.

Tabla 18. Tabla abreviada de las frecuencias de grupo de los grupos orgánicos.

Enlace	Tipo de Compuesto	Intervalo de Frecuencias, cm-1	Intensidad
O-H	Alcoholes con puente de hidrogeno	3200-3600	Variable
		1050-1300	Fuerte
	Ácidos Carboxílicos	3500-3650	Media
	Ácidos Carboxílicos con puentes de hidrogeno	2500-2700	Ancha
C-O	Alcoholes, ácidos carboxílicos	1050-1300	Fuerte
C=O	ácidos carboxílicos	1690-1760	Fuerte

### *Viscosidad Brookfield*

Basándonos en los valores de viscosidad obtenidos (Ilustración 36) se puede observar un aumento en la viscosidad después de la reacción de hidroxilación, por lo tanto es un aumento en el peso molecular del polímero, tal como lo demostró Staudinger (1930) “La viscosidad de una disolución es básicamente la medida del tamaño y extensión en el espacio de las moléculas de un polímero. Esta se relaciona empíricamente con el peso molecular para polímeros lineales”; la simplicidad en la medida y la utilidad de la correlación viscosidad-peso molecular son

proporcionales, que las medidas de viscosidad constituyen una herramienta extremadamente valiosa para la caracterización de moléculas poliméricas.

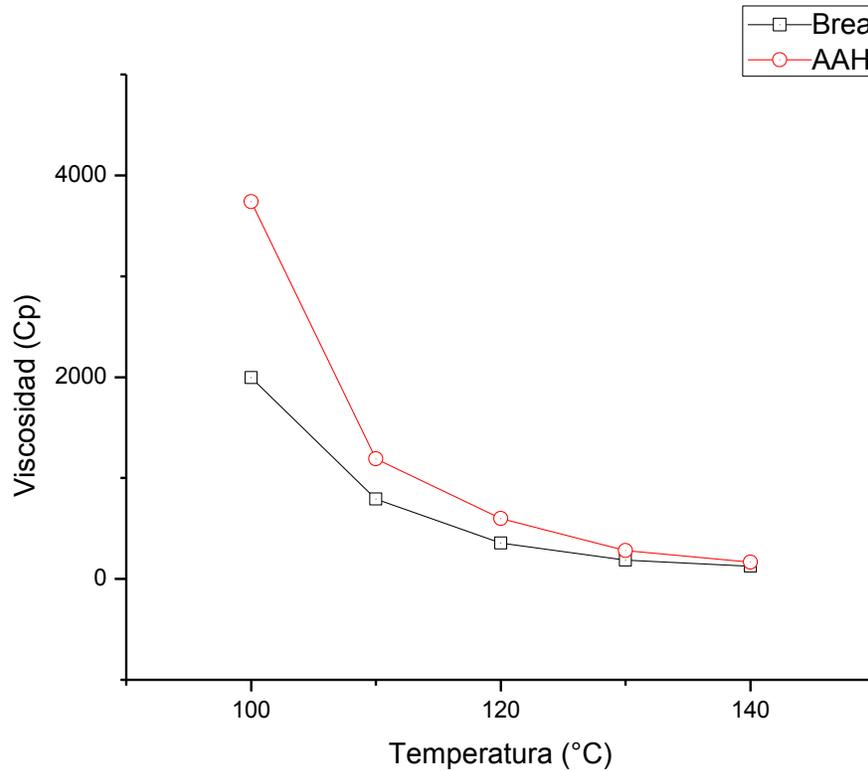


Ilustración 36. Grafica comparativa de Viscosidad Vs. Temperatura de la Brea y Brea Hidroxilada.

### Comparación de tiempos de Reacción.

En base a la (Tabla 19) se muestran los tiempos de reacción de ambos métodos, el tiempo mínimo requerido para la reacción con el  $KMnO_4$  son 4 horas, ya que en el proceso 10 se trabajó con 5 horas de reacción y se obtuvo la misma cantidad de hidroxilos. El tiempo de reacción entre los dos métodos nos muestra un tiempo menor de reacción, lo que optimiza los tiempos de proceso.

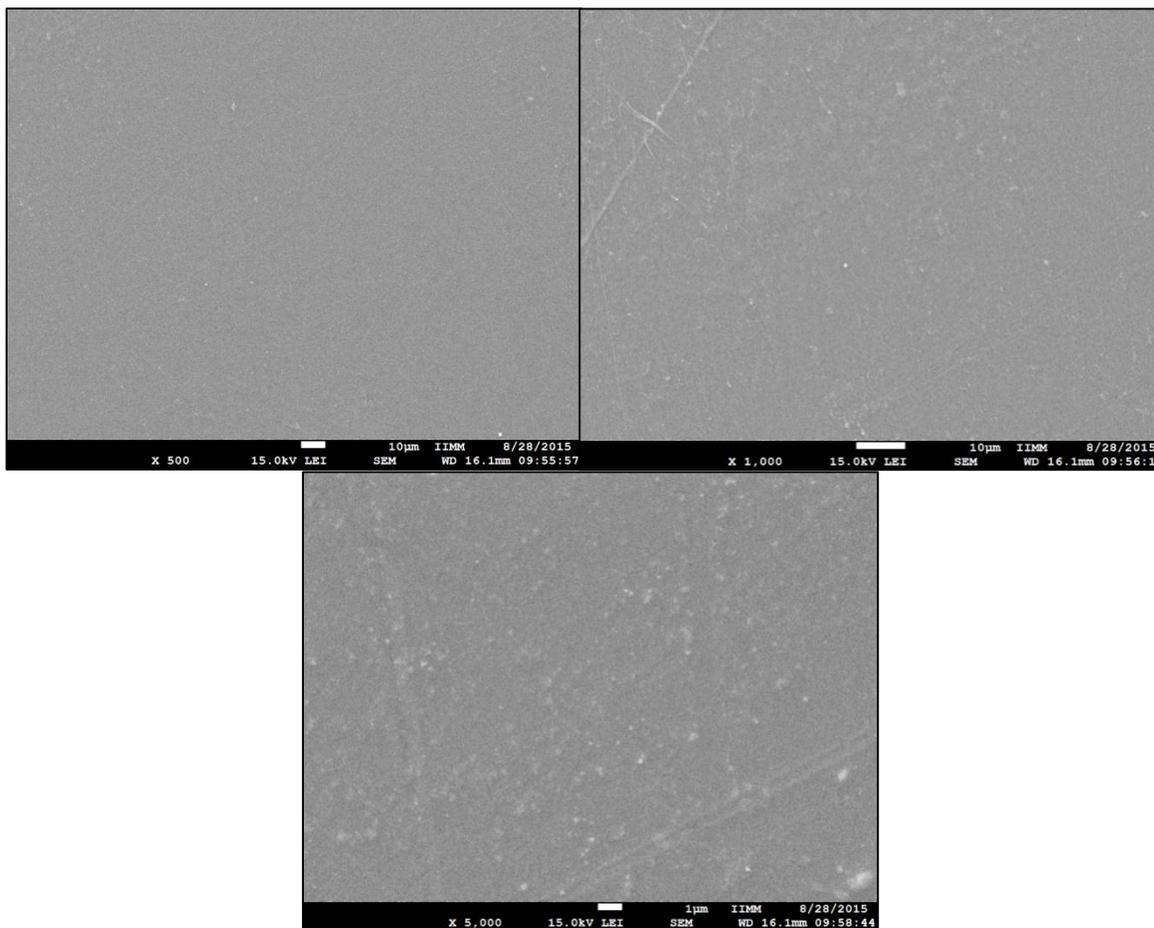
Tabla 19. Comparativo de tiempos de reacción de hidroxilación con  $KMnO_4$  Y Ac. Peroxifósforico.

Comparación de Tiempos de Reacción	
AAH ( $KMnO_4$ )	AAH (AcidoPeroxifósforico)
4 horas	6 horas

## Caracterización del barniz.

### *Técnicas de Caracterización.*

Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).



**Ilustración 37.** Micrografías MEB del barniz PAR  
a a) 500x, b) 1000x y c) 5000x.

Las microfotografías del barniz se muestran en la Ilustración 37. Se observa que la estructura del barniz obtenido a partir la breya hidroxilada y MDI es lisa y homogénea, se observa una sola fase lo cual indica una buena interacción entre los componentes del barniz. No se observan partículas sobre la superficie producto de trazas de MDI.

Lo anterior evidencia que la resina hidroxilada genera mayor funcionalidad y se minimiza las trazas de MDI que no reacciona durante la polimerización, al considerar un porcentaje mayor de hidroxilación, se incrementan los enlaces uretanos y esto genera una mayor cantidad de enlaces de hidrógeno, y las cadenas poliméricas resultan más íntimamente ligados.

Caracterización Estructural por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) del barniz

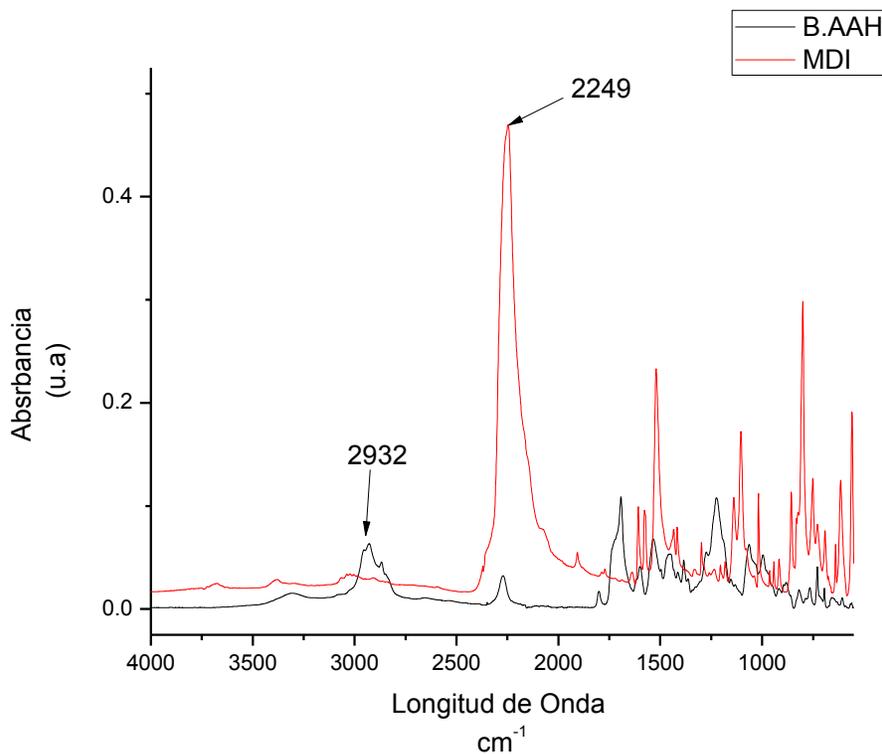


Ilustración 38. Espectro comparativo MDI Vs. Barniz PAR.

La gráfica anterior (Ilustración 38) muestra un comparativo entre el disocianato puro y el barniz producto de la reacción entre el AAH con  $\text{KMnO}_4$ , donde podemos observar que la señal característica del MDI en  $2949 \text{ cm}^{-1}$  desaparece después de la reacción de polimerización, indicando que la reacción se llevó a cabo de manera completa agotando el reactivo limitante, en cuyo caso corresponde a los hidroxilos libres generados.

### *Caracterización Físico – Química del barniz*

% Contenido no Volátil.

El cálculo del contenido no volátil da como resultado el % de sólidos en el barniz, que es la cantidad que se queda impregnada en la madera una vez que los solventes se han evaporado, las dos pruebas que se muestran a continuación son en base a definición técnica; **a) monocomponente** (es una mezcla de los componentes como un solo producto para su aplicación directa; barniz + catalizador + diluyente (thinner)(Tabla 20)) y **b) acabado poliuretano de dos**

**componentes**(tres productos; el barniz en solución, el catalizador y un diluyente para facilitar la aplicación) (Tabla 21).

Cabe señalar que para el caso del Barniz 1,2 y 3 la función del catalizador la hace el MDI en solución con el diluyente (thinner), mientras que para el barniz comercial el catalizador es el producto comercial que se vende como complemento del mismo.

Tabla 20. % Contenido no volátil Barniz Monocomponente.

Prueba	Barniz 1	Barniz 2	Barniz 3	Barniz Comercial
% Contenido no volátil (I)	43.51	29.55	45.0	43.87
% Contenido no volátil (I)	43.43	29.67	44.51	43.94
% Contenido no volátil (Promedio)	<b>43.47</b>	<b>29.61</b>	<b>45.06</b>	<b>43.9</b>

Tabla 21. %Contenido no volátil Barniz de dos componentes.

Prueba	Barniz 1	Barniz 2	Barniz 3	Barniz Comercial
% Contenido no volátil (I)	43.33	44.45	45.0	43.26
% Contenido no volátil (I)	43.41	44.5	45.4	43.05
% Contenido no volátil (Promedio)	<b>43.37</b>	<b>44.48</b>	<b>45.2</b>	<b>43</b>

Para el barniz de dos Componentes, el % de material no volátil únicamente se calcula con base a la solución Brea-Thinner.

Como podemos observar el porcentaje de sólidos de los barnices 1, y 3, se encuentran en igual proporción al barniz comercial, la parte no volátil es alta, lo que reduce el tiempo de polimerización, obteniendo un barniz de secado de un rango que oscila entre un valor de medio a rápido. (Hoja Técnica 1 y 2 del apéndice)

#### Rapidez de Secado

La (Tabla 22) es un control para la aplicación del barniz sobre las probetas, se aplicaron 4 capas de barniz a las probetas y se determinó el peso en gramos (gr.) para homogeneizar el espesor del recubrimiento.

Cabe destacar que a la madera no se le aplico ningún tipo de sellador sobre la superficie, por esta razón se aplicaron 4 capas de barniz, ya que la primer capa hizo la función de sellar los poros.

Tabla 22. Peso del barniz aplicado en cada probeta.

No. De capas	Barniz 1	Barniz 2	Barniz 3	Barniz Comercial
1 era. capa	0.2210gr.	0.2215 gr.	0.2218 gr.	0.2220 gr.
2 da. capa	0.2226 gr.	0.2230 gr.	0.2220 gr.	0.2228 gr.
3 era. capa	0.2269gr.	0.2196gr.	0.2268 gr.	0.2295 gr.
4 ta. capa	0.2239gr.	0.2219gr.	0.2265 gr.	0.2236 gr.

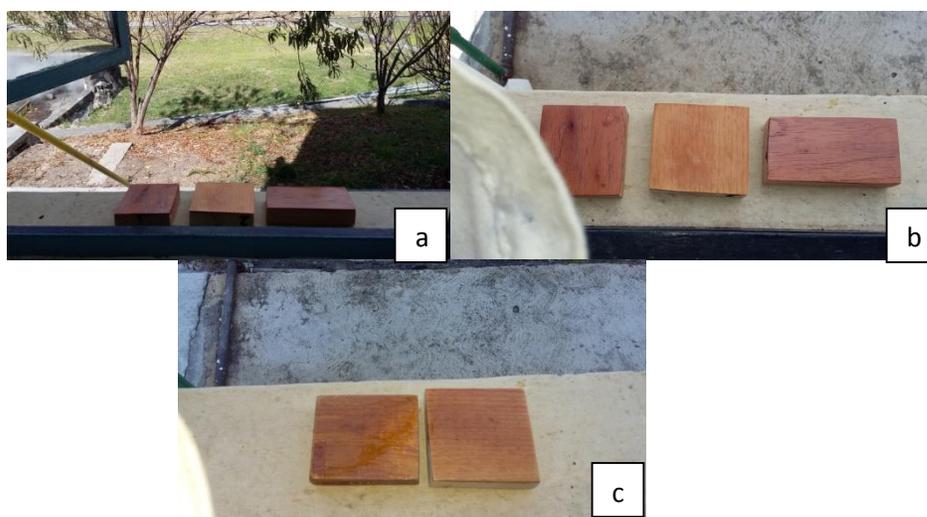


Ilustración 39. (a y b) Probetas de madera con los 3 barnices de brea hidroxilada (Barniz 1, 2 y 3); (c) Barniz comercial.

**Aplicación:**

2da. Capa:

Tabla 23. Pruebas de secado 2 da.capa a los 30 min después de aplicación.

Prueba	Barniz 1	Barniz 2	Barniz 3	Barniz Comercial
Prueba de secado al tacto	<b>Pasa</b>	<b>Pasa</b>	<b>Pasa</b>	<b>Pasa</b>
Prueba de la huella	No Pasa	<b>Pasa</b>	No Pasa	No Pasa

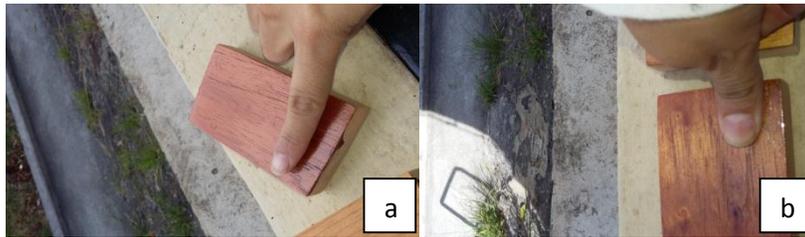


Ilustración 40. (a) Prueba de secado al tacto; (b) Prueba de la huella.

Tabla 24. Pruebas de secado 2 da.capa a la hora después de aplicación.

Prueba	Barniz 1	Barniz 2	Barniz 3	Barniz Comercial
Prueba de secado al tacto	<b>Pasa</b>	<b>Pasa</b>	<b>Pasa</b>	<b>Pasa</b>
Prueba de la huella	No Pasa	<b>Pasa</b>	No Pasa	No Pasa

3era. capa

Tabla 25. Pruebas de secado 3 era. Capa a los 30 min después de aplicación.

Prueba	Barniz 1	Barniz 2	Barniz 3	Barniz Comercial
Prueba de secado al tacto	<b>Pasa</b>	<b>Pasa</b>	<b>Pasa</b>	<b>Pasa</b>
Prueba de la huella	No Pasa	No Pasa	No Pasa	No Pasa

Tabla 26. Pruebas de secado 3 era. Capa a la hora después de aplicación.

Prueba	Barniz 1	Barniz 2	Barniz 3	Barniz Comercial
Prueba de secado al tacto	<b>Pasa</b>	<b>Pasa</b>	<b>Pasa</b>	<b>Pasa</b>
Prueba de la huella	No Pasa	No Pasa	No Pasa	No Pasa



Ilustración 41. (a) Apariencia de las muestras de los Barnices 1,2 y 3 transcurrida una hora después de la 2da. capa.

A las:

Tabla 27. Pruebas de secado 3era. Capa, horas continuas después de aplicación.

<b>2 horas</b>				
Pruebas	Barniz 1	Barniz 2	Barniz 3	Barniz Comercial
Prueba de secado al tacto	<b>Pasa</b>	<b>Pasa</b>	<b>Pasa</b>	<b>Pasa</b>
Prueba de la huella	No Pasa	<b>Pasa</b>	No Pasa	No Pasa
<b>3 horas</b>				
Prueba de secado al tacto	Pasa	Pasa	Pasa	Pasa
Prueba de la huella	<b>Pasa</b>	<b>Pasa</b>	<b>Pasa</b>	No Pasa
<b>4 horas</b>				
Prueba de secado al tacto	Pasa	Pasa	Pasa	Pasa
Prueba de la huella	Pasa	Pasa	Pasa	No Pasa
<b>5 horas</b>				
Prueba de secado al tacto	Pasa	Pasa	Pasa	Pasa
Prueba de la huella	Pasa	Pasa	Pasa	Pasa
<b>6 horas</b>				
Prueba de secado al tacto	Pasa	Pasa	Pasa	Pasa
Prueba de la huella	Pasa	Pasa	Pasa	<b>Pasa</b>

*Tiempo entre capa y capa:*

Tabla 28. Pruebas de secado entre capa y capa.

Secado	Barniz 1	Barniz 2	Barniz 3	Barniz Comercial
Tiempo (min)	20-30 min	15-25 min	20-30 min	12-30 min

La prueba de secado al tacto y la del tiempo de secado entre capa y capa (Tabla 23-28), están relacionadas, los resultados que se obtienen son un parámetro de evaluación de los barnices para cuestiones técnicas durante la aplicación. Entre una capa y otra permite asegurar que no se provoquen problemas de aspecto en la madera a la hora de aplicar el barniz, relacionando esta propiedad con el tiempo de secado al polvo, ya que fácilmente se limpia la superficie sin problemas de adherencia de partículas extrañas sobre está, el tiempo máximo de secado entre capa y capa es de 30 min para todos los barnices (Tabla 23). Siendo el barniz comercial el que requirió menor tiempo de secado entre la aplicación de una capa y otra (12 min) valor muy

similar al mostrado por el barniz 2 (15 min) y para el barniz 3 y 4 se requirieron 20 min (Tabla 28, Ilustración 43).

La rapidez de secado con base a la prueba de la huella, es un secado que va más allá de lo superficial, a diferencia de la prueba de secado entre capa y capa y la de secado al tacto, fundamentándonos en esto, los barnices pasan dicha prueba a las 2 horas de aplicación.

Ordenando los barnices de acuerdo al menor tiempo requerido de secado (Tabla 27, Ilustración 42) quedan de la siguiente manera:

1. Barniz 2,
2. Barniz 1,
3. Barniz 3
4. Y finalmente el Barniz comercial.

Con la finalidad de hacer más visual los resultados anteriores, la Gráfica 5 muestra una comparación del tiempo de secado prueba de la huella entre el barniz de brillo directo (velocidad media), el Uresayer brillo rápido Ek (de rápido secado) y los barnices 1,2 y 3 que se encuentran situados entre los valores de los dos barnices comerciales.(Hojas Técnicas 1 y 2 del Apéndice).

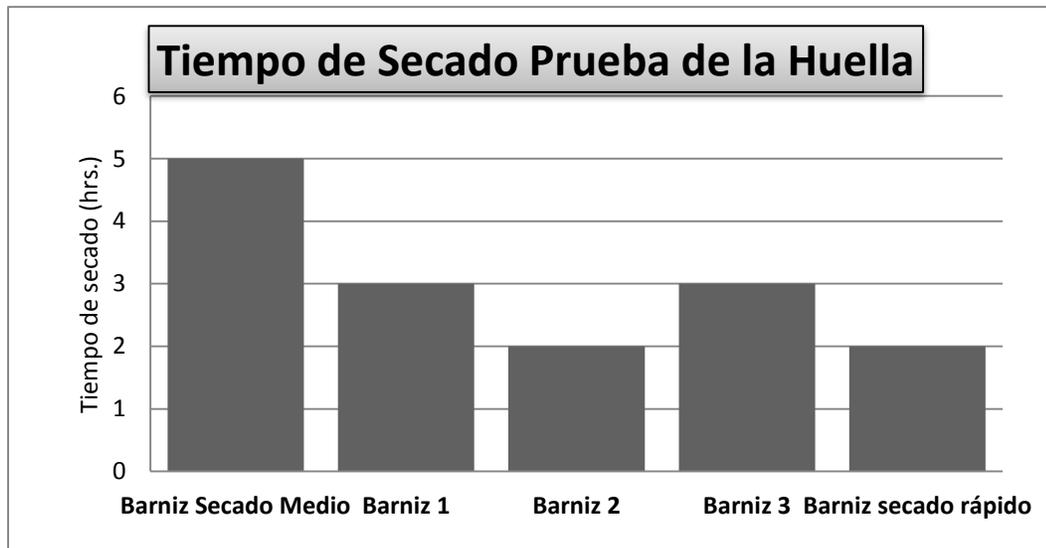


Ilustración 42. Tiempo de Secado al tacto.

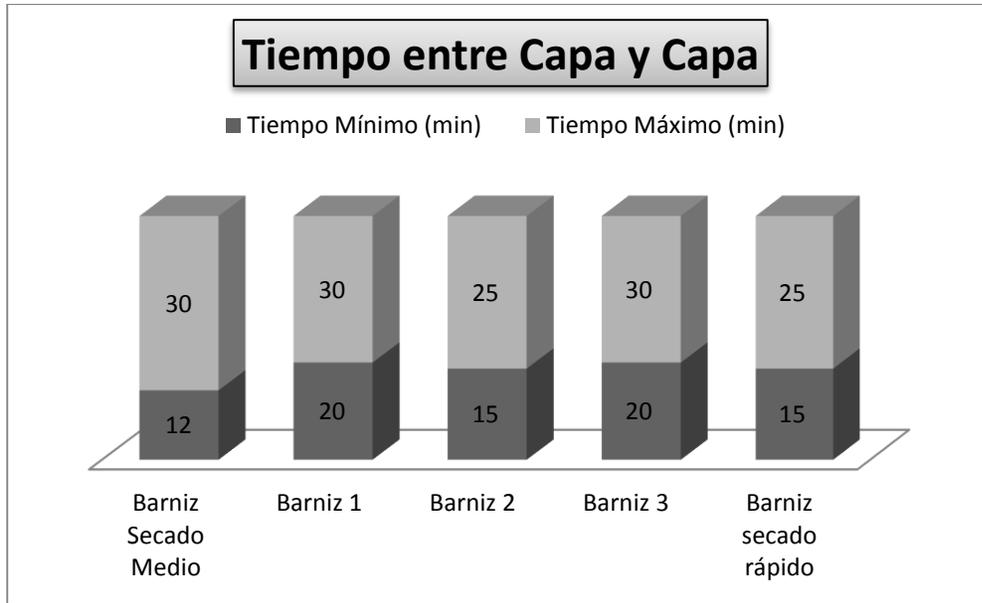


Ilustración 43. Tiempo entre mano y mano, en color negro se muestra el valor mínimo de secado y en blanco el valor máximo requerido.

A las 24 horas:

Hablar de una prueba de secado a las 24 horas garantiza una polimerización total, esta prueba es fundamentalmente determinante para la aplicación de barnices, también se conoce como “tiempo de secado para estibar”. (Tabla 29 e Ilustración 44).

Los 4 barnices pasan la prueba.

Tabla 29. Pruebas de secado a las 24 horas de aplicación.

Pruebas	Barniz 1	Barniz 2	Barniz 3	Barniz Comercial
Prueba del dedo	Pasa	Pasa	Pasa	Pasa
Prueba de la huella	Pasa	Pasa	Pasa	Pasa
Prueba de la uña	<b>Pasa</b>	<b>Pasa</b>	<b>Pasa</b>	<b>Pasa</b>



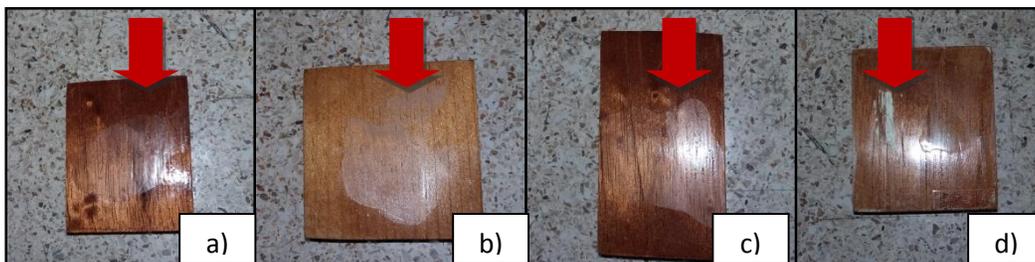
**Ilustración 44.** Apariencia física de las probetas después de transcurridas 24 horas de aplicación.

#### Resistencia al agua y a los Agentes Químicos

Los barnices a partir de la brea hidroxilada son susceptibles al ataque de los alcoholes, esto debido inicialmente a un proceso de oxidación que se origina por los precursores del barniz. Esto favorece los procesos de degradación del barniz (Tabla 30, Ilustración 45).

Por otra parte, el barniz comercial es vulnerable al thinner, dejando una mancha blanquizca, muestra de incompatibilidad con el solvente. (Ilustración 45).

Finalmente el acetato de etilo daña las 4 superficies de los diferentes barnices, obteniendo como resultado un aspecto ligeramente opalescente, tal como se muestra en la (Ilustración 45).



**Ilustración 45.** (a) Probeta Barniz 1 después de aplicar etanol; (b) Probeta Barniz 2 después de aplicar etanol; (c) Probeta Barniz 3 después de aplicar etanol; (d) Probeta Barniz Comercial después de aplicar thinner.

Después de la inmersión de las láminas en el agua para la determinación de la resistencia al agua de manera extrema, nos percatamos de que todas las láminas presentan cambios en cuanto al aspecto del barniz, sin embargo comparativamente las superficies que presentan menos daño son las láminas correspondientes al barniz 2 y el comercial (Ilustración 46).

Tabla 30. Pruebas de Resistencia a diferentes Agentes Químicos.

Sustancia	Barniz 1	Barniz 2	Barniz 3	Barniz Comercial
Agua Fría	Pasa	Pasa	Pasa	Pasa
Agua Caliente	Pasa	Pasa	Pasa	Pasa
Café	Pasa	Pasa	Pasa	Pasa
Solución de Jabón	Pasa	Pasa	Pasa	Pasa
Tolueno	Pasa	Pasa	Pasa	Pasa
Etanol	Deja Mancha	No pasa	Deja Mancha	Pasa
Thinner	Pasa	Pasa	Pasa	Se pone blanquizco
Salsa Valentina	Pasa	Pasa	Pasa	Pasa
Limón	Pasa	Pasa	Pasa	Pasa
Mr. Musculo	Pasa	Pasa	Pasa	Pasa
Mr. Músculo	Pasa	Pasa	Pasa	Pasa
Acetato de etilo	Quita Brillo	Quita Brillo	Quita Brillo	Quita Brillo



Ilustración 46. Aspecto de las láminas después de la determinación de resistencia al agua mediante inmersión en agua hirviendo por 30 min.

## Viscosidad Copa Zahn

Al comparar la viscosidad de los barnices obtenidos mediante hidroxilación y el barniz comercial, observamos que los valores de viscosidad para los barnices 1 y 3 se comportan de manera similar, mientras que el barniz 2 presenta un valor de viscosidad menor; esto debido a la formulación en cuanto a variación en el % de sólidos, ver tabla 31.

Tabla 31. Viscosidad en copa Zahn-2 a 25 °C.

Viscosidad	Barniz 1	Barniz 2	Barniz 3	Barniz Comercial
<b>Copa Zahn-2</b>	15.88 seg	14.16 seg.	15.75 seg.	15.78 seg.
<b>Centipoises</b>	29.4 cps	15.8 cps	28.75 cps	28.78cps
<b>Poises</b>	0.294 poises	0.158 poises	0.2875 poises	0.2878 poises

## Temperatura de Ignición.

De acuerdo a los parámetros establecidos por el gobierno federal requiere una mínima de 35 °C que clasifica las sustancias como peligrosas, el barniz estaría dentro de los requerimientos ya que su punto de inflamación es de 38 °C relacionado con el punto de inflamación del solvente utilizado (thinner).

Tabla 32. Temperaturas de Ignición.

Temperatura de Ignición	Barniz 1	Barniz 2	Barniz 3	Barniz Comercial
<b>Monocomponente</b>	38 °C	38 °C	38 °C	38 °C



Ilustración 47. Determinación del Punto de Ignición.

## Flexibilidad.

Las pruebas de flexibilidad para cada una de las láminas donde se aplicaron los barnices arrojan los siguientes resultados:

Tabla 33.Flexibilidad.

Prueba de Flexibilidad	Barniz 1	Barniz 2	Barniz 3	Barniz Comercial
Aspecto	Fractura	Fractura	Fractura	Pasa

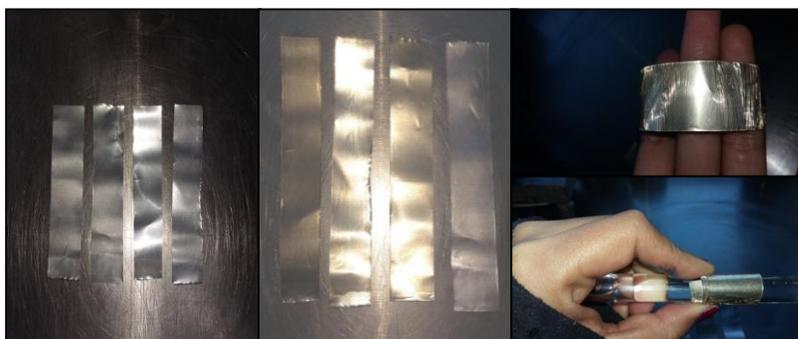


Ilustración 48. Pruebas de Flexibilidad; (a) Láminas de aluminio, (b) Láminas recubiertas con el barniz, (c) Prueba de Flexibilidad.

### Encostramiento

Transcurridas las 48 horas de preparación de los barnices, ninguno muestra señales de encostramiento, sin embargo el barniz 2 presenta separación de fases y formación de grumos, debido a que es el barniz con mayor dilución.



Ilustración 49. Pruebas de Encostramiento; (a) Tiempo: Instante de Preparación, (b) Tiempo: Transcurridas 48 horas.

## CAPITULO V

### Conclusiones.

Con base al desarrollo y resultados de este trabajo, es posible establecer las conclusiones que se inscriben en los siguientes apartados:

#### Hidroxilación con $\text{KMnO}_4$ :

- a) Las condiciones de reacción y la relación de reactivos empleados fueron los óptimos para obtener un producto con muy aceptables parámetros de acuerdo a los análisis físico-químicos, estructurales y morfológicos.
- b) Se obtuvieron rendimientos altos de los productos en un 90%
- c) Es importante destacar que el punto de ablandamiento de anillo y bola aumentó 14 unidades, por lo tanto, se incrementa la dureza de la Brea.
- d) El análisis cromatográfico indicó que la reacción de hidroxilación induce a una isomerización entre los ácidos resínicos que componen a la brea, aumentando de esta manera la cantidad de ácido abiético, que son los sitios activos para la reacción con los isocianatos, por lo tanto se favorece la polimerización, obteniéndose un barniz homogéneo lo cual se corroboró con los análisis MEB.
- e) Por FTIR se corroboran los análisis de hidroxilos libres, se determinó la presencia de grupos OH en la estructura del glicol, los cuales son los responsables de enlaces intramoleculares por puentes de hidrogeno, favoreciendo la posterior reacción de polimerización con los isocianatos.
- f) La evaluación de Control de Proceso para cada uno de los análisis físico-químicos de la Brea después de la Hidroxilación, nos indican que los procesos se encuentran controlados al estar dentro de los límites de control, lo que nos garantiza un producto dentro de estándares de las normas, requeridos para la fabricación de un barniz.

En el análisis por simulación molecular se pudo determinar que el ácido abiético presenta una conformación relajada molecular y particularmente se observan las interacciones por puentes de hidrógeno.

### **Hidroxilación con AcidoPeróxifosforico.**

El contar con un segundo método para la hidroxilación de la Brea, nos permitió hacer un comparativo y así, elegir el método más adecuado en base a un criterio de evaluación de características físico-químicas, practicidad, rendimientos, etc.,

En base al análisis comparativo se llega a las siguientes conclusiones:

- a) La reacción con el ácidoPeroxifósforico induce a un decremento de 6 unidades en el punto de ablandamiento, lo cual indica que la dureza es menor comparada con  $\text{KMnO}_4$ , condiciones no favorables para la elaboración de un barniz
- b) La cromatografía de gases muestra una isomerización en la reacción generando mayor cantidad de ácido dehidroabiético, cabe mencionar que el ácido dehidroabiético es un producto que aporta una mayor estabilidad ante procesos de oxidación a la resina debido a los dobles enlaces de su estructura, esta reacción podría ser fuente de estudio para otras investigaciones.
- c) La generación de grupos hidroxilos libres es mayor a la reacción con el permanganato.
- d) Dicha reacción, es riesgosa, ya que el peróxido de hidrogeno al estar en contacto con la materia orgánica a ciertas condiciones de temperatura, resulta en ocasiones un producto explosivo.

### **Generación del Recubrimiento a partir del Permanganato de Potasio**

Con base a las conclusiones anteriores, como método óptimo se eligió este proceso (con  $\text{KMnO}_4$ ) para la segunda etapa experimental.

- a) El FTIR comparativo entre el MDI y el barniz a partir de AAH mostró que la reacción se llevó en su totalidad agotando el reactivo limitante (MDI), lo cual se reflejó con la desaparición del grupo característico a los isocianatos
- b) El MEB nos muestra una alta compatibilidad debido a las interacciones intermoleculares del MDI con el AAH, ya que se pudo observar un recubrimiento con una sola fase sin residuos de MDI sin reaccionar.

### **Las pruebas Físico mecánicas del barniz**

- a) El barniz que muestra mejores características en comparación con el barniz de brillo directo de la marca SayerLack es el barniz 3, en segundo lugar el barniz 1, obteniendo buenos resultados de % material no volátil, lo que facilita la polimerización sobre el sustrato, Los tiempos de secado de los barnices 1 y 3, al compararlos con las especificaciones de las hojas técnicas de un barniz de secado medio (brillo directo) y un barniz de secado rápido (Uresayer brillo rápido Ek), se encuentran dentro de los parámetros especificados, lo que los hace altamente competitivos .
- b) Los barnices expuestos a la intemperie durante tres meses no presentó cambio bajo un análisis visual directo, sin embargo aúnse continúa el análisis.
- c) Los barnices presentan una temperatura de ignición que aprueba la norma para materiales inflamables, considerando que está en función del solvente utilizado.

### **Conclusión General.**

El barniz obtenido presenta características muy adecuadas para un uso en interiores. Presenta una apariencia transparente y brillante, un porcentaje de sólidos de 44-45 %, un tiempo de secado para aplicación entre capa y capa de 15-20 min, resistencia a diferentes sustancias como, álcalis, ácidos, solventes, un tiempo de secado de estibado de 24 horas, buenos parámetros de viscosidad para su aplicación. Además aplicando una percepción ecosostenible y “greenchemistry”, este barniz se obtiene de un producto natural renovable

(resina natural de pino) que permite obtener un producto con un alto valor agregado, contribuyendo su explotación al desarrollo sostenible, conservación y aprovechamiento sustentable de los recursos naturales, orientado hacia la transformación y obtención de genéricos que por su naturaleza “típicamente ecológica” no contaminante y biodegradable, constituyen precursores ecológicamente sustentables en la investigación e innovación tecnológica.

Los barnices comerciales además de su fórmula base contienen aditivos que aumentan sus propiedades tales como espesantes (jabón de aluminio y zinc), secantes, antioxidantes, catalizadores que aceleran las reacciones de curado (aminas terciarias y sales metálicas), aglomerantes, secativos (compuestos de cobalto, magnesio, plomo y zinc), agentes de superficie, cargas (sulfato de bario, carbonato de calcio) , el barniz a base de brea hidroxilada se proyecta como un producto con gran potencial al presentar buenas propiedades sin la integración de los aditivos anteriores.

### **Propuestas**

- d) Plantear un estudio para ampliar el conocimiento sobre el comportamiento mecánico del barniz bajo la misma estrategia experimental que se llevó a cabo en este proyecto, con la finalidad de valorar su uso en aplicaciones en exteriores.
- e) Los barnices a base de la hidroxilación son susceptibles al ataque de los alcoholes, motivo para continuar la investigación sobre este aspecto.
- f) Hacer un estudio y evaluación de costos para su producción, ya que empíricamente se estima que el costo de producción representa un 50 % menor a los existentes en el mercado, sin embargo un estudio sustentaría esta investigación.
- g) Valorar el uso de otros polímeros sintéticos para la elaboración de barnices híbridos.
- h) Continuar un análisis teórico molecular para corroborar los resultados experimentales.

## APÉNDICE

## Manual Técnico

T-0028/A

NOMBRE DEL PRODUCTO	<b>BRILLO DIRECTO TRANSPARENTE</b>	
DEFINICIÓN TÉCNICA	ACABADO POLIURETANO DE DOS COMPONENTES	
CATALIZADOR	T-0028/B al 100%	
DILUYENTE	D-0500 de 5 a 10%	
PRINCIPAL CAMPO DE EMPLEO	Barniz transparente de alto brillo de usos generales, adecuado para aplicarse sobre mueble armado, sobre fondos de poliuretano o poliéster.	
DESCRIPCIÓN	Acabado de alto brillo, alta dureza y buen cuerpo.	
CARACTERÍSTICAS FÍSICAS	Peso Específico a 25°C ..... % Sólidos ..... Viscosidad CF/2 a 25°C ..... Aspecto Físico ..... Tiempo en que se mantiene la mezcla a viscosidad de aplicación (+5 Segundos) ..... Tiempo entre mano y mano ..... Tiempo de secado al polvo ..... Tiempo de secado a la huella ..... Tiempo de estibado ..... Caducidad .....	0.96 a 1.00 40.0 a 44.0 37 a 43 Segundos Líquido Ámbar 5 Horas 12 a 30 Minutos 12 a 14 Minutos 5 a 6 Horas 24 Horas 2 Años
TIPO DE APLICACIÓN	PISTOLA	
VISCOSIDAD DE APLICACIÓN	14 a 15" CF/4 a 25°C	
GRAMAJE RECOMENDADO	120 a 150 gr/m <sup>2</sup>	

FAMILIA: POLIURETANO

VERSIÓN: 02/05/2012

IMPRESIÓN: 02/05/2012



SayerLack

Hoja Técnica 1. Barniz Secado medio SayerLack

## Manual Técnico

UB-1300

<b>NOMBRE DEL PRODUCTO</b>	<b>URESAYER BRILLO RAPIDO EK</b>	
<b>DEFINICIÓN TÉCNICA</b>	<b>ACABADO POLIURETANO DE DOS COMPONENTES</b>	
<b>CATALIZADOR</b>	<b>T-0028/B al 100%</b>	
<b>DILUYENTE</b>	<b>UD-1300 de 10 a 20%</b>	
<b>PRINCIPAL CAMPO DE EMPLEO</b>	Acabado de poliuretano brillante transparente de muy rápido secado y tiempo corto para estibar. Desarrollado para aplicación con pistola electrostática o sistema convencional, puede usarse para mueble armado o piezas sueltas.	
<b>DESCRIPCIÓN</b>	Acabado de baja viscosidad, buena bañabilidad, muy rápido secado, buena retención de brillo y nivelación	
<b>CARACTERÍSTICAS FÍSICAS</b>	Peso Especifico a 25°C ..... % Sólidos ..... Viscosidad CF/4 a 25°C ..... Aspecto Físico ..... Tiempo en que se mantiene la mezcla a viscosidad de aplicación (+5 Segundos) ..... Tiempo entre mano y mano ..... Tiempo de secado al polvo ..... Tiempo de secado a la huella ..... Tiempo de estibado ..... Caducidad .....	0.94 a 0.98 40.0 a 42.0 22 a 24 Segundos Líquido Ámbar 4 Horas 15 a 25 Minutos 10 a 12 Minutos 2 a 3 Horas 18 Horas 2 Años
<b>TIPO DE APLICACIÓN</b>	PISTOLA	
<b>VISCOSIDAD DE APLICACIÓN</b>	14 a 15° CF/4 a 25°C	
<b>GRAMAJE RECOMENDADO</b>	100 a 150 gr/m <sup>2</sup>	

FAMILIA: POLIURETANO

VERSIÓN: 02/05/2012

IMPRESIÓN: 02/05/2012



SayerLack

## Hoja Técnica 2. Barniz Secado rápido SayerLack

hoja técnica

## PERLAS DE SABIDURÍA

*Había una vez en el lejano Oriente un hombre considerado muy sabio. Un joven viajero decidió visitarlo para aprender de él.*

*-Maestro me gustaría saber cómo llegar a ser tan sabio como usted. ....*

*-Es realmente sencillo, -le dijo- yo solo me dedico a descubrir perlas de sabiduría. ¿Ves aquel gran baúl de perlas?*

*-Sí.*

*-Son todas las que he acumulado durante mi vida.*

*-Sí pero... ¿dónde puedo encontrarlas?*

*-Están en todas partes. Es cuestión de aprender a discernirlas. La sabiduría siempre está preparada para quien esté dispuesto a tomarla. Es como una planta que nace dentro del hombre, evoluciona dentro de él, se nutre de otros hombres y da frutos que alimentan a otros hombres.*

*-Aaahhhhh, ya, ya...Lo que me está diciendo es que tengo que ir descubriendo lo que hay de sabio en cada persona para crear mi propia sabiduría y compartirla con los demás. ....*

*En aquel momento, las palabras de aquel joven parecía como si fueran formando una pequeña nube de vapor de agua que se condensaba hasta solidificarse en una pequeña perla. Inmediatamente el maestro la recogió para ponerla junto al resto de las perlas.*

*El maestro le dijo:*

*-Realmente, mi única sabiduría es recopilar estas perlas para después saber utilizarlas en el momento oportuno.*



## BIBLIOGRAFÍA

1. **Giese, Raymond A. Young and y Jonh Wiley & sons.** *Introducton to Forest Ecosystem Science and Management*. New York : s.n., 2004.
2. **Peña, V y Rojas, M.** *Tecnologías de la Madera*. . Madrid España : Ediciones Mundi Prensa, 2005.
3. **Payne, Henry Fleming.** *Organic Coating Technology*. Sydney : John Wiley & sons inc., 1997.
4. **Akin, R.B., Mark, H.F. y Scavuzzo, J.J.** *Polyurethane Technology*. s.l. : New York, 1994.
5. *Syntesis and characterization of triazole rich polyether polyols using klik chemistry for highly branched polyurethanes*. **Knatheti, Sasidhar, y otros**. 2013, *Reactive & Funtional Polymers* , págs. 1597-1605.
6. *Efectos de la Intemperie en el color de dos acabados aplicados en madera de cedrela odorata y carapa guianensis*. **Valverde, Juan Carlos y Moya, Roger**. 2010, *Madera. Ciencia y Tecnología*, págs. 12(3):171-180.
7. *Effects of UV light irradiation on colour stability of thermally modified, cooper ethanolamine treated and non- modified wood: EPR and DRIFT Spectroscopic studies*. **Deka, M, y otros**. 2008, *Wood Sciencie Technology*, págs. 42:5-20.
8. **Kirk, Raymond E., y otros.** *Enciclopedia de Tecnología Química*. Nueva York : UTEHA, 1962.
9. **Thornton Morrison, Robert y Neilson Boyd, Robert.** *Química Organica. Macromoléculas. Polímeros y polimerización*. New York : FONDO EDUCATIVO INTERAMERICANO, S.A., 1976, pág. 1056.
10. **Fleming Payne, Henry.** *Organic Coating Techology*. New York : Jonh Wiley Sons, Inc., 1954.
11. **P., Bahadur y N., Sastry.** *Principles of Polymer Science*. India : Editorial Alpha Science International, 2005.
12. **F.Burns, Paul.** *Polyurethane Technology*. New York : s.n., 1972.
13. **Othmer, Donald F., Scott, Janet D. y Standen, Anthony.** *Enciclopedia de Tecnología Química. Tomo XV*. s.l. : UTEHA, 1965.
14. *Photodegradation and photostabilisation of wood*. **George, B, Suttie, E y Merlin, A**. 2005, *Polymer Degrandation Stability*, págs. 88:268-274.
15. **W.C., Feist y D.N.S, Hon.** *Chemestry of Solid Wood, Advances in Chemistry* . Washington USA : American Chemical Society, 1984. 207.
16. **Kirk, Raymond E., y otros.** *Enciclopedia de Tecnología Química. Tomo III*. Nueva York : UTEHA, 1965.

17. *Correlación de los resultados de impacto y tenacidad de 16 maderas mexicanas utilizando dos métodos de prueba.* **Barcenas, Guadalupe y Zarate, Reyna Paula.** 2003, Revista de Maderas y Bosques, págs. 55-70.
18. **Arlt, E.E. Mc Sweeney Herbert G. y Pulp, Jr. James Rusell.** Tall oil and its uses. *Tomo II.* New York city : Chemicals Association, 1987.
19. *Synthetic Transformation of Abietic Acid II. Oxidation of Diene Adducts.* **Hofner, Dieter y Haslinger, Ernst.** 1998, Monatshefte fur Chemie, págs. 129(393-407).
20. **Adsuar, María Salvadora Sanchez.** *Síntesis y Caracterización de Poliuretanos Termoplásticos.* Universidad de Alicante : Tesis Doctoral, 1996.
21. **ASTM.** *Annual Book of ASTM Standards.*
22. **C., Jesus Neri Pacheco.** *Medición y Control de Procesos Industriales . s.l. : Trillas, 2010.*
23. **N., Cheremisinoff.** *Polymer Characterization: Laboratory Techniques and Analysis.* Estados Unidos : Editorial Noyes., 1996.
24. **Skoog, Douglas A. y Leary, James J.** *Análisis Instrumental.* España : Mac Graw Hill, 1994.
25. **G., Socrates.** *Infrared Characteristic Group Frequencies. Tables and Charts.* Inglaterra : John Wiley and sons., Segunda Edición.
26. **N., Roeges.** *A Guide to the Complete Interpretation of Infrared Spectra of Organic Structures .* Inglaterra : John Wiley and sons., 1994.
27. **D.W., Mayo.** *Course Notes on the Interpretation of Infrared and RAMAN Spectra.* E.U.A : Wiley-Interscience, 2004.
28. **www.accelrys.com.**







