



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

**ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA
E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS**

**SECCIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN**

T E S I S

**AGLOMERACIÓN DE MICROPARTÍCULAS
DE ÓXIDO DE ALUMINIO MEDIANTE
CURADO DE RESINA EPÓXICA**

Para obtener el grado de
**DOCTOR EN CIENCIAS
EN INGENIERÍA QUÍMICA**

P R E S E N T A

M. EN C. ALEJANDRA ORTIZ VÉLEZ

**DIRECTORES: DR. JUAN RAMÓN AVENDAÑO GÓMEZ
DR. SAMUEL SILES ALVARADO**



Ciudad de México

22 de Mayo de 2017



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México, D. F., siendo las 10:00 horas del día 16 del mes de Mayo del 2017 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de ESIQUIE para examinar la tesis titulada:

"Aglomeración de micropartículas de óxido de aluminio mediante curado de resina epóxica"

Presentada por el alumno:

ORTIZ
Apellido paterno

VÉLEZ
Apellido materno

ALEJANDRA
Nombre(s)

Con registro:

A	1	3	0	8	8	6
---	---	---	---	---	---	---

aspirante de:

DOCTOR EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

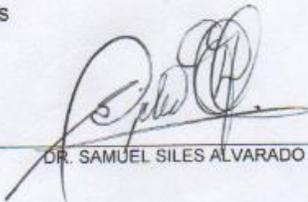
Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISIÓN REVISORA

Directores de tesis



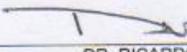
DR. JUAN RAMÓN AVENDANO GÓMEZ



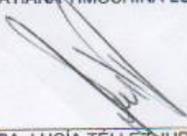
DR. SAMUEL SILES ALVARADO



DRA. TATIANA TIMOSHINA LUKIANOVA



DR. RICARDO MACÍAS SALINAS



DRA. LUCÍA TELLEZ JURADO





DR. SALVADOR ALFARO HERNÁNDEZ

PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES

ESCUELA SUPERIOR DE
INGENIERÍA QUÍMICA, E
INDUSTRIAS EXTRACTIVAS
SECCIÓN DE ESTUDIOS

M. EN E. DANTE BEAUMIRANDA
INVESTIGACIÓN



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de México, D.F. el día 14 del mes de Mayo del año 2017, la que suscribe Alejandra Ortiz Vélez alumna del Programa de Doctorado en Ciencias en Ingeniería Química, con número de registro A130886, adscrita a la Escuela Superior de Ingeniería Química en Industrias Extractivas, manifiesta que es la autora intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección del Dr. Juan Ramón Avendaño Gómez y del Dr. Samuel Siles Alvarado y cede los derechos del trabajo titulado “AGLOMERACIÓN DE MICROPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ALUMINIO MEDIANTE CURADO DE RESINA EPÓXICA”, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o directores del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a las siguientes direcciones juan_avendan@yahoo.com.mx, alexandra-0115@hotmail.com. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Alejandra Ortiz Vélez

Agradecimientos

Salomón fue el tercer rey del pueblo de Israel y fue conocido como el rey más sabio. Aunque no siempre poseyó tal sabiduría. Él tenía temor cuando comenzó a reinar Israel pues no sabría si sería un buen rey, además que su padre, David, había sido un rey sabio, justo y amado por todo el pueblo. Llenar los zapatos de su papá debió ser un reto muy grande para Salomón. Al inicio de su reinado Dios le habló en sueños y le dijo: “Pide lo que quieras que yo te dé”. Siendo rey de una nación tan grande como lo era Israel en ese entonces, él pudo pedir lo que quisiera, fama, poder, dominio, riquezas, etc. Pero Salomón fue un poco más allá, él pidió la sabiduría para poder gobernar. No se sabe la impresión que esta respuesta causó a Dios, pero Él le concedió lo que pidió. Y por no haber pedido algo para sí, además de sabiduría Dios le concedió riqueza y fama, Dios le dijo a Salomón: “Mientras vivas, no habrá otro rey tan rico ni tan famoso como tú.”

La sabiduría de Salomón se dio a conocer en muchas naciones alrededor de Israel, además de saber las grandes riquezas que poseía. Había un lugar que estaba lejos de Israel, su nombre era Sabá, y la fama de Salomón había llegado hasta ese lugar. Un día, la reina de Sabá quiso conocer al rey sabio y rico del que se hablaba. Entonces fue a visitarle para probarlo con preguntas difíciles. Pero cuando la reina vio que Salomón contestó a todas sus preguntas y conoció la riqueza que tenía quedó asombrada y supo que todo lo que se decía del rey de Israel era cierto. Esta mujer que no conocía a Dios estaba tan asombrada con la gloria que había alcanzado un hombre tan singular como él que dijo: “¡Y alabado sea el Señor tu Dios, que se ha deleitado en ti y te ha puesto en el trono de Israel! En su eterno amor por Israel, el Señor te ha hecho rey para que gobiernes con justicia y rectitud.” La sabiduría que Dios le dio a Salomón sirvió para que las naciones conocieran lo que Dios hace y alabaran a Dios aún sin conocerlo.

Hoy quiero darle gracias a Dios por la inteligencia que me ha dado y me permite plasmarla en esta tesis. Este escrito es una muestra del trabajo de muchos años y la colaboración de varias personas. Pero sobre todo es una muestra de que Dios es real porque me guió paso a paso para terminarlo.

Que la inteligencia que Dios me concede sea un motivo para levantar el nombre de Dios al leer en estas páginas una pequeñísima porción de la forma en que Él lo ha creado todo.

Dios te doy gracias por permitirme terminar con éxito y obtener un título que solo por ti hoy puedo recibir.

Porque todas las cosas proceden de él, y existen por él y para él. ¡A él sea la gloria por siempre! Amén. Romanos 11:36.

Agradezco al Instituto Politécnico Nacional por permitirme ser parte de esta institución educativa con alta calidad y prestigio. Después de tantos años aún estoy orgullosa de mi alma máter.

A la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas y a la Sección de Estudios de Posgrado e Investigación por el apoyo y las enseñanzas recibidas durante mi estancia.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca proporcionada. A la Beca Institucional de Posgrado y a la Beca de Estímulo Institucional de Formación de Investigadores por el apoyo económico brindado.

Al Dr. Juan Ramón Avendaño Gómez por su apoyo, motivación y enseñanzas durante el Doctorado. Gracias por reservar nuevamente un lugar para mí y por tenerme paciencia en los momentos difíciles.

Agradezco al Dr. Samuel Siles Alvarado por todos esos momentos de risas y nervios que me causaban sus revisiones acompañados de muchos consejos que me hacen hoy ser una persona más capacitada y comprometida con mi trabajo.

Agradezco al Ing. Alfredo Bañuelos, al Ing. Héctor Fernando Medel y a la Ing. Elizett Uzcanga por proporcionar los materiales para que esta investigación se realice, así como facilitar las pruebas de Microscopia Óptica.

Al Centro de Nanociencias y Micro y Nanotecnologías del IPN por haberme permitido realizar las pruebas en Microscopia Confocal de Barrido Láser.

Expreso mi agradecimiento a todos los profesores e investigadores de la Sección de Posgrado de la ESQIE, por haber contribuido en mi desarrollo profesional.

A mi amado esposo y mejor amigo. Te amo Ricardo, tu apoyo incondicional, tus cuidados, tu amor y tu motivación han contribuido para que termine esta etapa y continuemos juntos esperando el cumplimiento de las promesas que Dios tiene para nosotros.

A mis padres, Patricia Vélez Méndez y José Manuel Ortiz Castro. Gracias por sus palabras de aliento en los momentos difíciles, por sus oraciones, por su amor y por haberse esforzado tanto para que yo me convirtiera en lo que soy ahora. Los amo.

A todos ellos y a los que de alguna manera contribuyeron para la realización del presente trabajo... Gracias.

CONTENIDO

RESUMEN	iii
ABSTRACT	iv
LISTA DE FIGURAS	v
LISTA DE TABLAS	x
NOTACIÓN	xii
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO 1	4
1.1 <i>Aglomeración de partículas</i>	4
1.1.1 Procesos de Aglomeración	6
1.1.2 Mecanismo de enlace	9
1.1.3 Aglutinantes	11
1.1.4 Proceso de granulación	13
1.2 <i>Resinas epóxicas</i>	15
1.2.1 Definición	15
1.2.2 Reticulación y curado	17
1.2.2.1 Gelificación	20
1.2.2.2 Vitriificación	21
1.2.3 Temperatura de transición vítrea	22
1.2.4 Agentes de curado	23
1.2.5 Análisis cinético del curado	27
1.2.5.1 Método Kissinger	28
1.2.5.2 Método Osawa	29
1.3 <i>Antecedentes</i>	30
CAPÍTULO 2	36
2.1 <i>Materiales</i>	37
2.1.1 Óxido de aluminio	38
2.1.2 Aglutinante	38
2.1.3 Solución de tensoactivo	39
2.2 <i>Técnicas Experimentales</i>	40
2.2.1 Calorimetría Diferencial de Barrido	41
2.2.1.1 Análisis dinámico	44
2.2.1.1.1 Estudio de materiales puros	45
2.2.1.1.2 Reacción de curado	45
2.2.1.2 Análisis isotérmico	45
2.2.1.3 Temperatura de transición vítrea	47
2.2.1.4 Cinética del curado	47
2.2.2 Aglomeración de micropartículas	48
2.2.2.1 Formación de microgotas de resina curada	48
2.2.2.2 Formación de aglomerados de Al ₂ O ₃	52
2.2.3 Microscopía óptica	56
2.2.4 Microscopía Confocal de Barrido Láser (MCBL)	57
CAPÍTULO 3	61
3.1 <i>Mecanismo de reacción en el curado de resina epóxica con Ancamina K61B</i>	61
3.2 <i>Análisis en Calorimetría Diferencial de Barrido</i>	66
3.2.1 Dinámico	66

3.2.1.1 Materiales puros	66
3.2.1.2 Reacción de curado	69
3.2.1.2.1 DGEBA / Ancamina K61B	69
3.2.1.2.2 DGEBA / Imicure AMI2	72
3.2.2 Análisis isotérmico	75
3.2.2.1 DGEBA / Ancamina K61B	76
3.2.2.2 DGEBA / Imicure AMI2	80
3.2.3 Temperatura de transición vítrea	83
3.2.4 Análisis cinético de las reacciones de curado	86
3.2.4.1 Aplicación del método de Kissinger	86
3.2.4.1.1 DGEBA / Ancamina K61B	86
3.2.4.1.2 DGEBA / Imicure AMI2	89
3.2.4.2 Aplicación del método de Osawa	91
3.2.4.2.1 DGEBA / Ancamina K61B	91
3.2.4.2.2 DGEBA / Imicure AMI2	93
3.2.5 Síntesis del análisis en DSC	94
3.3 <i>Micropartículas aglomeradas</i>	97
3.3.1 Microgotas de resina curada	97
3.3.1.1 Microgotas de DGEBA / Ancamina K61B al 10% peso	97
3.3.1.1.1 Distribución de tamaño de partícula	97
3.3.1.1.2 Color	99
3.3.1.1.3 Forma	100
3.3.1.2 Microgotas de DGEBA / Imicure AMI2 al 10% peso	100
3.3.1.2.1 Distribución de tamaño de partícula	100
3.3.1.2.2 Color	102
3.3.1.2.3 Forma	102
3.3.2 Aglomerados de Al ₂ O ₃	103
3.3.2.1.1 Distribución de tamaño de partícula	103
3.3.2.2 Micropartículas aglomeradas de DGEBA / Ancamina K61B al 10% peso	104
3.3.2.2.1 Color	109
3.3.2.2.2 Forma	109
3.3.2.3 Micropartículas aglomeradas de DGEBA / Imicure AMI2 al 10% peso	110
3.3.2.3.1 Distribución de tamaño de partícula	111
3.3.2.3.2 Color	112
3.3.2.3.3 Forma	113
3.3.3 Resultados de Microscopia Confocal de Barrido Láser (MCBL)	116
3.3.3.1 Materiales puros	116
3.3.3.2 Micropartículas aglomeradas de DGEBA / Ancamina K61B al 10% peso	118
3.3.3.3 Micropartículas aglomeradas de DGEBA / Imicure AMI2 al 10% peso	124
3.4 <i>Comparación con procesos de aglomeración existentes</i>	128
CONCLUSIONES	134
RECOMENDACIONES	137
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	138
ANEXO 1	144
ANEXO 2	147

RESUMEN

En el presente trabajo se ha desarrollado un proceso de aglomeración eficiente comparado con técnicas actualmente empleadas en la industria.

Gracias a la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC por sus siglas en inglés) se realiza un estudio para comparar el uso de dos agentes de curado y se determina el tiempo y temperatura de reacción, la cinética en la reacción de curado y la temperatura de transición vítrea. Los resultados indican que el uso del agente Ancamina K61B posee grandes ventajas sobre el agente Imicure AMI2.

Por otro lado, se han obtenido imágenes de las partículas aglomeradas en Microscopía Óptica y en Microscopía Confocal de Barrido Láser (MCBL). Las imágenes revelan que al curar la resina con Ancamina K61B se obtienen aglomerados de forma y tamaño más regular y con menor distribución en el tamaño de partícula que al emplear Imicure AMI2. También se aprecia que la distribución de resina sobre el sólido es adecuada permitiendo al Al_2O_3 estar expuesto en la superficie del aglomerado y no encapsulado en la resina curada.

Finalmente, se presenta un cuadro comparativo del proceso desarrollado en este trabajo respecto a técnicas de aglomeración existentes. Se señalan grandes ventajas así como algunas limitaciones del método diseñado. Así mismo se mencionan algunos aspectos a estudiar en trabajos posteriores.

ABSTRACT

In this work an efficient agglomeration process has been developed compared to techniques currently employed in the industry.

Thanks to the DSC (Differential Scanning Calorimetry), a study is carried out to compare the use of two curing agents and the reaction time, initial temperature, the kinetics in the cured reaction and the glass transition temperature are determined. The results indicate that the use of the agent Ancamine K61B has great advantages over the agent Imicure AMI2.

On the other hand, images of the agglomerated particles were obtained in Optical Microscopy and Confocal Laser Scanning Microscopy. The images reveal that when curing the resin with Ancamine K61B agglomerates of more regular and shape and less particle size distribution are obtained than when using Imicure AMI2. It is also appreciated that the resin distribution on the solid is suitable allowing Al_2O_3 to be exposed on the surface of the agglomerate and not encapsulated in the cured resin.

Finally, a comparative table of the process developed in this work regarding existing agglomeration techniques is presented. It points out great advantages as well as some limitations of the designed method. Also some aspects to be studied in later works are mentioned.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 Representación del proceso de granulación ^{(4) (10)}	14
Figura 1.2 Mecanismos de nucleación en el proceso de aglomeración: a) distribución y b) inmersión. Las propiedades del granulo dependen del modo de nucleación y crecimiento. ⁽¹³⁾	15
Figura 1.3 Reacción general para obtener resina epóxica ⁽¹⁷⁾	16
Figura 1.4 Reacción de la epiclorhidrina con el bisfenol A para obtener DGEBA	17
Figura 1.5 Representación simple de varias configuraciones de polímeros lineales ⁽¹⁹⁾	18
Figura 1.6 Representación de la reticulación. (a) Red de polímero ligeramente entrecruzada. (b) Red de polímero altamente entrecruzada. ⁽¹⁹⁾	18
Figura 1.7 Relación de viscosidad - tiempo a temperatura constante para un plástico termoestable. ⁽¹⁹⁾	20
Figura 1.8 Influencia de la temperatura de curado sobre el tiempo de gelación de los termoestables. ⁽¹⁹⁾	21
Figura 1.9 Representación gráfica del análisis de T _g en DSC.....	23
Figura 1.10 Estructura química de los agentes de curado empleados	26
Figura 1.11 Mecanismo de reacción de la resina epóxica con el 2-metil imidazol	27
Figura 2.1 Representación de la formación de dominios de resina en medio acuoso.....	37
Figura 2.2 Representación de la aglomeración de Al ₂ O ₃ en medio acuoso mediante curado de resina.	37
Figura 2.3 Imagen de una partícula de Al ₂ O ₃ obtenida en microscopia electrónica de transmisión.	38
Figura 2.4 Imágenes de una partícula de Al ₂ O ₃ obtenidas en microscopia óptica.	38
Figura 2.5 Estructura del Synperonic PE/F127	40
Figura 2.6 Representación esquemática del sistema de análisis térmico DSC y sus bucles de control.	41
Figura 2.7 Vista frontal del Calorímetro.	43
Figura 2.8 Vista superior del Calorímetro. Se señalan los porta muestras donde se colocan las celdas de referencia y de la muestra.	43
Figura 2.9 Indicación en el termograma de la temperatura inicial de polimerización.....	44

Figura 2.10 Indicación en el termograma de la temperatura final de polimerización.....	44
Figura 2.11 Indicación en el termograma de la temperatura máxima en el pico de la curva.....	44
Figura 2.12 Indicación en el termograma del área bajo la curva que representa el calor de reacción.	44
Figura 2.13 Representación gráfica de los resultados esperados en el análisis isotérmico de la mezcla de resina con catalizador.	47
Figura 2.14 Procedimiento para la obtención de microgotas de resina curada ..	49
Figura 2.15 Proceso de aglomeración de partículas desarrollado en este trabajo.	53
Figura 2.16 Estereomicroscopio SteREO Discovery V8.....	57
Figura 2.17 Esquema del principio de la microscopia confocal. La luz procedente de los puntos fuera de plano es eliminada por el diafragma o “pinhole”. ⁽⁵²⁾ ⁽⁵⁴⁾	58
Figura 2.18 Microscopio Confocal de Barrido Láser LAM 710.	59
Figura 3.1 Resina epóxica DER 331 (diglicidil éter de bisfenol A).....	61
Figura 3.2 Ancamina K61B.....	62
Figura 3.3 Paso 1A. Reacción entre el grupo epoxi y el grupo amina.	62
Figura 3.4 Paso 2A. Reacción entre el grupo epoxi y el grupo amina.	63
Figura 3.5 Paso 1B. Reacción entre el oxígeno del grupo hidroxilo (Ancamina K61B) / grupo epoxi (resina)	63
Figura 3.6 Paso 2B. Reacción entre el oxígeno del grupo hidroxilo (Ancamina K61B) / grupo epoxi (resina)	64
Figura 3.7 Paso 1C. Reacción entre el grupo amino (Ancamina K61B) / Grupo hidroxilo (resina).....	64
Figura 3.8 Paso 2C. Formación de anión (O ⁻) que reacciona con el grupo epoxi de la resina.....	65
Figura 3.9 Reacción entre el Grupo hidroxilo (Ancamina K61B) / Grupo hidróxilo (resina)	65
Figura 3.10 Diferentes reacciones del ácido 2-etil hexanóico (Ancamina K61B) / Productos obtenidos durante la reacción.	66
Figura 3.11 Comportamiento calorimétrico de DGEBA puro.	67
Figura 3.12 Comportamiento calorimétrico de Ancamina K61B pura.	68
Figura 3.13 Comportamiento calorimétrico de Imicure AMI-2.	68
Figura 3.14 Estudio calorimétrico de la reacción de curado de DGEBA con Ancamina K61B en DSC a diferentes concentraciones.	70

Figura 3.15 Estudio calorimétrico de la reacción de curado de DGEBA con Imicure AMI2 en DSC a diferentes concentraciones.	72
Figura 3.16 Primer etapa del curado de DGEBA con Imicure AMI2. El pico indica la primer y segunda reacciones de aducción de la resina epóxica y el Imicure AMI2.	73
Figura 3.17 Segunda etapa del curado de DGEBA con Imicure AMI2. El pico indica la reacción de polimerización aniónica de la resina epóxica producida por el aducto.	73
Figura 3.18 Isoterma de la reacción de curado de DGEBA con Ancamina K61B al 10%	76
Figura 3.19 Isotermas de la reacción de curado de DGEBA con Ancamina K61B al 7.5% y 10%	78
Figura 3.20 Isoterma de la reacción de curado de DGEBA con Imicure AMI2 10%	81
Figura 3.21 Isotermas de la reacción de curado de DGEBA con Ancamina K61B e Imicure AMI2 al 10%.	82
Figura 3.22 Gráfica de obtención de la T_g del sistema DGEBA/Ancamina K61B85	
Figura 3.23 Gráfica de obtención de la T_g del sistema DGEBA/Imicure AMI2....	85
Figura 3.24 Estudio calorimétrico de la reacción de curado de DGEBA con Ancamina K61B al 10% peso a diferentes tasas de calentamiento.	87
Figura 3.25 Gráfica de Kissinger para determinar la energía de activación (E_a) del sistema DGEBA/Ancamina K61B al 105 peso.	88
Figura 3.26 Estudio calorimétrico de la reacción de curado de DGEBA con Imicure AMI2 al 10% peso a diferentes tasas de calentamiento.	89
Figura 3.27 Gráfica de Kissinger para determinar la energía de activación (E_a) del sistema DGEBA/Imicure AMI2.	90
Figura 3.28 Gráfica de Osawa para determinar la energía de activación (E_a) del sistema DGEBA/Ancamina K61B al 10% peso.	91
Figura 3.29 Gráfica de Osawa para determinar la energía de activación (E_a) del sistema DGEBA/Imicure AMI2 al 10% peso	93
Figura 3.30 Microgotas de DGEBA curadas con Ancamina K61B al 10% peso.	98
Figura 3.31 Distribución del tamaño de microgotas de DGEBA curadas con Ancamina K61B al 10% peso	98
Figura 3.32 Microgotas de DGEBA curadas con Imicure AMI2 al 10% peso ...	101
Figura 3.33 Distribución del tamaño de microgotas de DGEBA curadas con Imicure AMI2 al 10% peso	101
Figura 3.34 Comparativo del aglomerado con las partículas de Al_2O_3 (Sistema DGEBA / Ancamina K61B al 10% peso).	104

Figura 3.35 Micropartículas aglomeradas mediante DGEBA / Ancamina K61B al 10% peso. (a) Secado a T_a y (b) Secado a T_{100}	105
Figura 3.36 Distribución de tamaño de partícula secada a T_a y T_{100} (Sistema DGEBA / Ancamina K61B al 10% peso).....	106
Figura 3.37 Distribución del tamaño de partícula del sistema DGEBA / Ancamina K61B al 10% peso.	107
Figura 3.38 Comparación de los tamaños de microgota y aglomerado del sistema DGEBA / Ancamina K61B al 10% peso.	109
Figura 3.39 Comparativo del aglomerado con las partículas de Al_2O_3 (Sistema DGEBA / Imicure AMI2 al 10% peso).	111
Figura 3.40 Micropartículas aglomeradas más pequeñas obtenidas mediante DGEBA / Imicure AMI2 al 10% peso.....	112
Figura 3.41 Micropartículas aglomeradas mediante DGEBA / Imicure AMI2 al 10% peso	113
Figura 3.42 Imágenes del Al_2O_3 sin aglomerar. a) Espectro de fluorescencia b) Imagen de MCBL c) Imagen de Microscopia Óptica	116
Figura 3.43 Imágenes de DGEBA curada con Ancamina K61B al 10% peso. a) Espectro de fluorescencia b) Imagen de MCBL c) Imagen de Microscopia Óptica.....	117
Figura 3.44 Imágenes de DGEBA curada con Imicure AMI2 al 10% peso. a) Espectro de fluorescencia b) Imagen de MCBL c) Imagen de Microscopia Óptica	118
Figura 3.45 Espectros del aglomerado formado con DGEBA / Ancamina K61B al 10% peso. a) Partículas secadas a T_a b) Partículas secadas a T_{100}	120
Figura 3.46 Imágenes de Microscopia Óptica del aglomerado formado con DGEBA / Ancamina K61B al 10% peso. a) Partículas secadas a T_a b) Partículas secadas a T_{100}	121
Figura 3.47 Imágenes de MCBL en 2D del aglomerado formado con DGEBA / Ancamina K61B al 10% peso. a) Partículas secadas a T_a b) Partículas secadas a T_{100}	122
Figura 3.48 Imágenes de MCBL en 3D del aglomerado formado con DGEBA / Ancamina K61B al 10% peso. a) Partículas secadas a T_a b) Partículas secadas a T_{100}	123
Figura 3.49 Espectros del aglomerado formado con DGEBA / Imicure AMI2 al 10% peso.	124
Figura 3.50 Imágenes de Microscopia Óptica del aglomerado formado con DGEBA / Imicure AMI2 al 10% peso.....	125
Figura 3.51 Imágenes de MCBL en 2D del aglomerado formado con DGEBA / Imicure AMI2 al 10% peso.	126

Figura 3.52 Imágenes de MCBL en 3D del aglomerado formado con DGEBA /
Imicure AMI2 al 10% peso..... 127

LISTA DE TABLAS

Tabla 1.1 Algunos beneficios de la aglomeración de partículas en distintas industrias ⁽⁶⁾	5
Tabla 1.2 Procesos con enfoque en las propiedades de las partículas individuales.....	7
Tabla 1.3 Procesos con enfoque en las propiedades del aglomerado a granel ...	8
Tabla 1.4 Clasificación de los mecanismos de enlace	10
Tabla 1.5 Clasificación de algunos aglutinantes comunes ^{(6) (10) (11)}	12
Tabla 1.6 Resinas comúnmente obtenidas ^{(17) (18) (19)}	16
Tabla 1.7 Relación de densidad de reticulación con algunas propiedades de polímero termoestable.	19
Tabla 1.8 Agentes de curado para resinas epóxicas ⁽¹⁹⁾	25
Tabla 1.9 Procesos de aglomeración usados inicialmente ⁽⁶⁾	30
Tabla 1.10 Investigaciones que emplean diferentes técnicas de aglomeración .	32
Tabla 2.1 Propiedades de la resina epóxica y los agentes de curado.....	39
Tabla 2.2 Propiedades del tensoactivo.	40
Tabla 2.3 Características del Calorímetro Diferencial de Barrido.	42
Tabla 2.4 Características de los lasses empleados en microscopia confocal. ..	59
Tabla 3.1 Resultados obtenidos en DSC de la reacción de curado de DGEBA con Ancamina K61B.	71
Tabla 3.2 Resultados obtenidos en DSC de la reacción de curado de DGEBA con Imicure AMI2.....	74
Tabla 3.3 Comparativo de las temperaturas iniciales de curado de resina epóxica con cada agente de curado.	75
Tabla 3.4 Periodos de la reacción curado de DGEBA con 10% peso de Ancamina K61B en el proceso isotérmico.....	77
Tabla 3.5 Periodos de la reacción de la reacción de curado de DGEBA con Ancamina K61B a diferentes concentraciones en el proceso isotérmico.	78
Tabla 3.6 Duración de los diferentes periodos en la reacción de curado de DGEBA con Imicure AMI2 al 10% peso.	81
Tabla 3.7 Valores de T_g en los dos sistemas con concentraciones diferentes de agente de curado.....	83
Tabla 3.8 Temperaturas en el pico de la curva en los escaneos de DGEBA / Ancamina K61B al 10% peso	87

Tabla 3.9 Ea y A obtenidos mediante el método de Kissinger para el sistema DGEBA/Ancamina K61B al 10% peso	88
Tabla 3.10 Temperaturas en el pico de la curva en los escaneos de DGEBA / Imicure AMI2 a 10% peso.....	89
Tabla 3.11 Ea y A obtenidos mediante el método de Kissinger para el sistema DGEBA/Imicure AMI2	90
Tabla 3.12 Variación de la energía de activación en función del grado de conversión para el sistema de DGEBA / Ancamina K61B al 10% peso	92
Tabla 3.13 Variación de la energía de activación en función del grado de conversión para el sistema DGEBA/Ancamina K61B al 10% peso	94
Tabla 3.14 Síntesis del análisis en DSC de la reacción de curado de DGEBA con cada agente al 10% peso	95
Tabla 3.15 Condiciones de operación utilizadas en el proceso de aglomeración de acuerdo al análisis en Calorimetría	96
Tabla 3.16 Tamaños de microgota que sobresalen en el sistema DGEBA / Ancamina al 10% peso.	99
Tabla 3.17 Tamaño de partícula aglomerada que sobresalen en las dos etapas de secado para el sistema DGEBA/Ancamina K61B al 10% peso.....	106
Tabla 3.18 Tamaño de partícula que sobresalen del proceso de aglomeración en el sistema de DGEBA/Ancamina K61B al 10% peso.	107
Tabla 3.19 Comparación entre el tamaño de las microgotas y el tamaño de los aglomerados en el sistema DGEBA/Ancamina K61B al 10% peso.	108
Tabla 3.20 Características de aglomerados con DGEBA / Ancamina K61B al 10% peso	110
Tabla 3.21 Características de aglomerados con DGEBA / Imicure AMI2 al 10% peso	114
Tabla 3.22 Comparación de las microgotas y micropartículas aglomeradas de cada sistema de resina obtenidas en el proceso por lotes	114
Tabla 3.23 Comparación del proceso de aglomeración desarrollado con otros métodos existentes.....	129
Tabla 3.24 Características del proceso de aglomeración desarrollado.	133

NOTACIÓN

DSC	Siglas en inglés de Calorimetría Diferencial de Barrido
MCBL	Siglas de Microscopia Confocal de Barrido Láser
T_g	Siglas en inglés de temperatura de transición vítrea
DGEBA	Siglas en inglés de Diglicidil éter de bisfenol A
η_0	Viscosidad en el tiempo cero
η_1	Viscosidad en el tiempo t_1
t_{gel}	Tiempo en el que un plástico termoestable cambia su estado físico y obtiene propiedades de un gel.
α	Grado de cura
H(t)	Calor de la reacción al tiempo (t)
H_T	Calor total de la reacción
E_a	Energía de activación (kJ/mol)
A	Factor de frecuencia (s ⁻¹)
β	Temperatura del pico exotérmico (K)
T_p	Tasa de calentamiento (°C/min ó K/seg)
T_i	Temperatura para cada grado de conversión para (α) = [0,1]
R	Constante de los gases (8.314 J/mol K)
E_{α}	Energía de activación en función del grado de conversión (kJ/mol)
A'	Constante que esta en función del factor de frecuencia (A), del grado de conversión (α) y de la Energía de activación que esta en función del grado de conversión (E_α)
g(α)	Función que depende del grado de conversión
$\left(\frac{dq}{dt}\right)_p$	Flujo de calor a presión constante (mW/s)

$\frac{dH}{dt}$	Flujo de calor (mW/s)
2 EHA	Ácido 2-etil hexanoico
t_{iAN}	Duración de los diferentes periodos en que se lleva a cabo la reacción de curado de DGEBA con Ancamina K61B.
t_{iIM}	Duración de los diferentes periodos en que se lleva a cabo la reacción de curado de DGEBA con Imicure AMI2.
T_a	Temperatura ambiente a la que secaron las micropartículas aglomeradas
T_{100}	Temperatura de 100°C a la que secaron las micropartículas aglomeradas

INTRODUCCIÓN

La aglomeración de partículas ha sido ampliamente estudiada desde que fue descubierta y empleada en la industria. Debido a que es una operación con grandes ventajas, al día de hoy se sigue buscando la mejora en el proceso de aglomeración y en los aglomerados formados.

Los procesos de aglomeración existentes no son empleados para todo tipo de aglomerado. Muchos de ellos han sido desarrollados para cumplir con especificaciones propias de una sola aplicación.

El presente trabajo plantea un proceso de aglomeración donde interviene una reacción de curado de resina epóxica. Las partículas que se van a aglomerar así como la resina epóxica se encuentran dispersos en fase acuosa. No se pretende eliminar las limitaciones de todos los procesos, sino aportar nuevos datos tecnológicos sobre la aglomeración de partículas a través de curado de polímero. El proceso que aquí se plantea tiene la originalidad de ser un sistema en emulsión porque se tienen dos fases no miscibles: la fase dispersa que es la resina epóxica con partículas de Al_2O_3 y la fase dispersante que es una solución acuosa con tensoactivo. .

La aglomeración que se realiza es de partículas de Al_2O_3 el cual después de la sílice, es el óxido más abundante en la corteza terrestre. Es uno de los materiales más económicos y ampliamente usados en la familia de los materiales cerámicos.

Algunas de las aplicaciones de la aglomeración de partículas de óxido de aluminio con control en el tamaño de partícula son:

- Adsorción de Cd, Cu y As para disminuir el impacto ambiental en algunos países ⁽¹⁾.
- Incremento de porosidad con aplicación en filtros, sensores eléctricos, catalizadores y materiales de construcción ⁽²⁾.
- Uso de abrasivos para pulido mecánico de piezas en la industria microelectrónica y pulido de piezas en general ⁽³⁾.

El aglomerado de óxido de aluminio que se encuentra en el mercado es importado y se obtiene a un costo elevado. El presente trabajo de investigación tiene un interés tecnológico relevante ya que existen pocos proveedores que ofrecen óxido de aluminio aglomerado. En el aspecto operacional y práctico, los materiales a utilizar son seleccionados bajo el criterio de encontrarse dentro del presupuesto que habitualmente se tiene con la ayuda institucional.

Para resolver la problemática mencionada se emite la siguiente hipótesis: La resina epóxica al no ser miscible en la fase acuosa permitirá que el tamaño de partícula aglomerada sea determinado por la diferencia de tensión interfacial entre la resina epóxica y la fase acuosa. El curado de resina en medio acuoso en la cual no es miscible, permitirá tener dominios de resina de tamaño micrométrico. Así el crecimiento de la partícula será controlado y limitado. La inmiscibilidad entre la fase dispersa y la fase dispersante sirve para impedir la coalescencia de las partículas aglomeradas y no formar agregados más grandes.

El estudio busca formar micropartículas aglomeradas de Al_2O_3 mediante curado de resina epóxica en medio acuoso con tamaño de partícula controlado. Para ello se mide la influencia que tienen los parámetros incidentes que son temperatura, concentración de los agentes de curado y tiempo de cura en la aglomeración de partículas sólidas de Al_2O_3 .

La investigación comienza con la revisión de diferentes técnicas de aglomeración en la bibliografía existente para conocer los procesos de aglomeración, sus ventajas, limitaciones y los vínculos con el presente trabajo. Posteriormente se caracteriza la reacción de curado de resina para determinar el efecto que causan los parámetros de tiempo, temperatura y concentración de agentes de curado sobre las partículas aglomeradas.

El trabajo desarrollado propone un proceso a escala de mesa de laboratorio que permita desarrollar la aglomeración de partículas. El proceso debe controlar el tamaño de partícula con presión ambiente y temperaturas de reacción de curado.

Finalmente, partiendo de partículas con tamaño promedio de 60 μm , se plantea lograr una aglomeración eficiente para alcanzar un aumento de 5 a 10 veces el tamaño original.

En los siguientes Capítulos se desarrolla la investigación realizada para lograr los objetivos planteados.

El Capítulo 1 contiene las generalidades de aglomeración, información de la reacción de curado de resinas epóxicas y los antecedentes de la aglomeración de partículas.

En el Capítulo 2 se detallan los materiales y equipos utilizados y se plantea el proceso de aglomeración desarrollado en este trabajo.

En el Capítulo 3 se hace el análisis y la discusión de los resultados obtenidos; el capítulo aborda el estudio de la reacción de curado, la influencia de los parámetros incidentes en el proceso de aglomeración y la caracterización de las micropartículas aglomeradas de Al_2O_3 obtenidas.

Finalmente se dan las conclusiones de los resultados obtenidos y se plantean algunas recomendaciones para el mejoramiento o continuación en investigaciones futuras.

CAPÍTULO 1

Generalidades y Antecedentes

En este Capítulo se aborda el marco teórico de la investigación realizada. Inicialmente se describe que es aglomeración, los procesos existentes, como y porque se enlazan las partículas y el proceso que se efectúa para obtener los gránulos formados.

Posteriormente se describen las características del aglutinante empleado que es la resina epóxica. Se detalla la forma de obtener la resina, las ventajas de la reticulación, el estudio del análisis cinético de las reacciones de curado mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC por sus siglas en inglés) y se explica que es la temperatura de transición vítrea (T_g por sus siglas en inglés).

Finalmente se mencionan los antecedentes de la aglomeración de partículas, que abarcan los inicios de la aglomeración hasta los procesos más empleados en la actualidad.

1.1 Aglomeración de partículas

La aglomeración es una operación unitaria que implica la formación de agregados a través de la adhesión de partículas sólidas. La aglomeración que se realiza mediante agitación se le llama granulación mientras que la aglomeración que se efectúa mediante compresión recibe el nombre de compactación ⁽⁴⁾.

En la mayoría de los casos, las partículas que forman el agregado todavía se pueden distinguir. La aglomeración no necesariamente

involucra la modificación de las partículas que forman los agregados. El proceso de aglomeración puede ser por lotes o continuo. La investigación realizada en el presente trabajo utiliza una metodología similar al proceso de granulación por lotes.

El uso de aglomerados tiene grandes ventajas y aplicaciones dentro de distintas industrias como la industria metalúrgica, de pigmentos, finos de carbón, pellets de madera, cerámica, química, alimenticia, plásticos, minerales, fungicidas, insecticidas, detergentes, farmacéutica, agrícola, etc ⁽⁵⁾. Algunas de las ventajas de usar aglomerados se encuentran en la Tabla 1.1.

Tabla 1.1 Algunos beneficios de la aglomeración de partículas en distintas industrias ⁽⁶⁾

Industria de aplicación	Beneficio
Industria Metalúrgica	<ul style="list-style-type: none"> • Producción de estructuras, formas y figuras más usuales. • Evita la segregación de mezclas.
Industria Farmacéutica e Industria Agrícola	<ul style="list-style-type: none"> • Suministro de cantidades definidas para medir, dispensar y administrar tabletas. • Genera una velocidad de flujo uniforme. • Creación de mezclas no segregables de ingredientes en polvo con una distribución idealmente uniforme de los ingredientes clave.
Fabricación de bloques sólidos combustibles	<ul style="list-style-type: none"> • Reducción de pérdidas de polvos. • Mejora la apariencia del producto.
Producción de fertilizantes	<ul style="list-style-type: none"> • Reducción de apelmazamiento y formación de grumos.
Industria Cerámica	<ul style="list-style-type: none"> • Mejora las propiedades de flujo. • Mejora las propiedades de transferencia de calor para alimentación en hornos.
Industria Química	<ul style="list-style-type: none"> • Incrementa la densidad a granel con mejoras en el almacenaje y transporte. • Evita peligros de manipulación con polvos. • Remoción de partículas a través de líquidos. • Separación de mezclas multicomponentes irritantes. • Mayor control de la porosidad y la relación superficie-volumen en el peletizado de soportes catalíticos.
Industria Alimenticia	<ul style="list-style-type: none"> • Mayor control de la solubilidad. • Aumento de la densidad para almacenamiento y formación de comprimidos.

1.1.1 Procesos de Aglomeración

Los procesos de aglomeración de partículas pueden dividirse en dos grupos⁽⁶⁾. Por un lado se tienen los procesos en los cuales se cuidan las propiedades de los aglomerados individuales como son forma, tamaño, superficie, porosidad, composición, es decir, cada partícula aglomerada debe cumplir con las funciones por la cual fue creada.

Por otro lado se tienen los procesos en los que se forma material granular grueso a partir de polvos finos. En este caso se cuidan las propiedades del aglomerado a granel, tales como densidad, distribución de tamaño, flujo de material producido y algunas propiedades mecánicas como dureza, resistencia, friabilidad, compresibilidad, entre otras. Las propiedades de las partículas aisladas solo son importantes si afectan el producto a granel.

Básicamente las diferencias entre los dos grupos son las características del material producido y la cantidad de producto obtenido. Mientras que en el primer grupo se obtienen piezas por hora, en el segundo grupo se obtienen toneladas por hora.

La metodología propuesta en este trabajo pretende cuidar las propiedades de las partículas aisladas sin descuidar la cantidad de producto obtenido.

En las siguientes Tablas se presentan los procesos de aglomeración; aquellos que se enfocan en las partículas individuales (Tabla 1.2) y los que tienen mayor interés en el aglomerado a granel (Tabla 1.3).

La información presentada de los distintos procesos de aglomeración permite resaltar algunos aspectos. Principalmente se observa que no existe un método universal que tenga aplicación para todos los aglomerados. Otro aspecto importante es que la elección de un proceso depende de las características del material que se desea aglomerar y los resultados esperados, ya que hay procesos adecuados para cada material. Finalmente, para poder elegir un método es necesario conocer todos los métodos, saber las aplicaciones en las que han sido usados y por supuesto, las limitaciones que tienen.

Tabla 1.2 Procesos con enfoque en las propiedades de las partículas individuales

PROCESO	MÉTODO	LIMITACIONES
AGITACIÓN	Rollo planetario	Para obtener un tamaño más uniforme, mayor esfericidad y densidad, se requiere un alto consumo de energía
	Compactación vibratoria	Para obtener la máxima densidad se debe tener un buen control en la distribución de tamaño y forma de las partículas.
PRESIÓN	Compactación unidireccional	Para obtener buenos resultados, los materiales deben tener buenas características de flujo y propiedades cohesivas. La distribución de la presión no es uniforme en los límites del material compactado. El costo es relativamente alto aunque más económico si se compara con otros procesos de prensado.
	Compactación isotáctica	Se obtienen variaciones en el tamaño de partículas más grandes que con la compactación unidireccional.
	Alta energía de compactación	Se utiliza solo con polvos que requieren altas presiones para producir comprimidos con ciertas propiedades.
	Rodillo de presión	Es un proceso de alta capacidad pero solo forma bandas.
	Extrusión	Las partículas deben ser capaces de formar una masa plástica. Hay menos precisión que la compactación con troquel.
TÉRMICO	Sinterización	Utiliza temperaturas elevadas lo que incrementa los costos de producción.
MISCELANEOS	Formación de plástico suave	No es un método de formación precisa, ya que se obtienen comprimidos suaves y fácilmente solubles, aún más que las tabletas comprimidas.
	Formación a partir de suspensión	Los objetos formados pueden ser sólidos o huecos, sin embargo, se requiere un molde para cada pieza con forma distinta.

Tabla 1.3 Procesos con enfoque en las propiedades del aglomerado a granel

PROCESO	MÉTODO	LIMITACIONES
AGITACIÓN	Volteo	Solamente se pueden formar aglomerados en forma esférica. Los aglomerados presentan enlaces débiles que deben fortalecerse con métodos como secado o cocción.
	Mezclado	Se obtienen aglomerados irregulares por lo que puede ser necesario un acabado por volteo. La distribución del tamaño de partícula es amplia. El tambor presenta cierto desgaste que debe ser considerado.
	En polvo	No son adecuados para los materiales que pasan por una etapa pegajosa o plástica.
PRESIÓN	Compactación tipo pistón	No es adecuada para grandes tonelajes. Se forman aglomerados más grandes que en otros métodos. La presión está limitada, por lo que se requiere un aglutinante para obtener la resistencia adecuada
	Rodillo de presión	Es el método más versátil, sin embargo no se pueden obtener acabados finos en los aglomerados. Hay un gasto considerable al reemplazar el rodillo ya que se desgasta por la abrasión del material que se aglomera y también requiere un gran consumo de energía.
	Extrusión	Se reduce al uso de materiales cohesivos y pegajosos. Las partículas a aglomerar cambian algunas de sus propiedades.
TÉRMICOS	Sinterización	Se obtienen formas irregulares y no hay un control como en la formación de pellets.
	Peletización	Tiene mayor aplicación en la industria minera
	Calcinación	No es adecuado para los materiales que se descomponen en calentamiento o si el punto de fusión demasiado alto.
	Secado y solidificación	Se obtienen grandes masas de aglomerado, que puede no ser deseable para la aplicación del material.
SPRAY Y DISPERSIÓN	Spray drying	El tamaño del producto se limita de 50 a 500 micras de diámetro y se podría requerir una nueva ampliación de tamaño. Se forman partículas huecas con baja densidad aparente.
	Spray cooling	Solamente es usada para los materiales con un punto de fusión suficientemente bajo para que no se descomponga en la temperatura de trabajo.
	Spray sobre polvo disperso	Se puede utilizar en los casos donde no hay mucha diferencia entre las propiedades del material húmedo y seco (ejemplo: tamaño de partícula, densidad, viscosidad)

Tabla 1.3 (Continuación)

PROCESO	MÉTODO	LIMITACIONES
SPRAY Y DISPERSIÓN	Flash drying	Utiliza mucha energía aunque hay una gran eficiencia térmica. El método tiene menos control en el tamaño del producto granular y en la distribución del tamaño que con otros métodos.
AGLOMERACIÓN EN MEDIO LÍQUIDO	Con humectación de un líquido inmisible	Solo tiene aplicación para partículas finas en suspensión.
	Con floculantes poliméricos	
	Dispersión en fase líquida	

El enfoque de la investigación realizada no es obtener un método con aplicación para todos los aglomerados. El objetivo es obtener partículas aglomeradas con un tamaño del producto final controlado y una distribución de tamaño de partícula estrecha. Para ello se desarrolla una metodología que sea factible de llevar en un futuro a la escala siguiente.

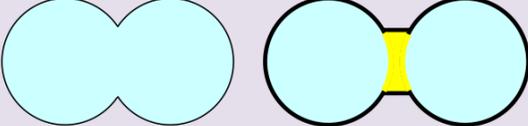
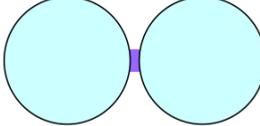
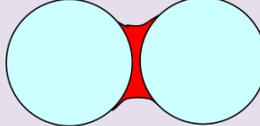
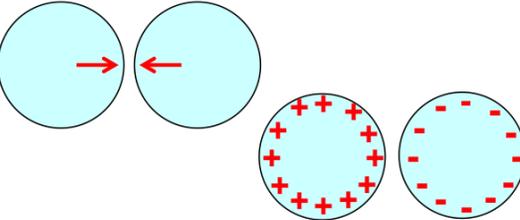
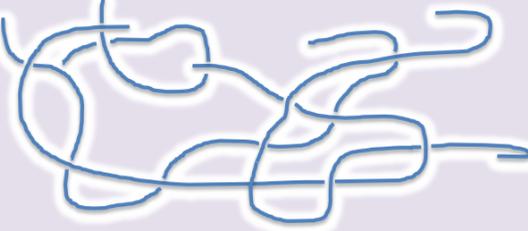
La técnica de aglomeración obtenida en este trabajo es similar al proceso de agitación por mezclado, también se le conoce con el nombre de granulación o peletización. La técnica que se desarrolló presenta ventajas significativas que solucionan algunas limitaciones en otros procesos de aglomeración (Tablas 1.2 y 1.3). Sin embargo, dicha técnica también manifiesta algunas limitaciones. Las ventajas y limitaciones de la técnica empleada se detallan en el Capítulo 3.

1.1.2 Mecanismo de enlace

Las fuerzas de cohesión entre las partículas aglomeradas no son fáciles de medir debido a sus pequeñas dimensiones. Sin embargo es importante conocer de qué manera están unidas y determinar así la fuerza de su enlace. En algunos casos la fuerza de unión determina el proceso de aglomeración o las propiedades del producto final. Por ejemplo, en el proceso de agitación, que es el proceso usado en este trabajo, la fuerza de enlace determina el crecimiento de la partícula y la cinética de formación.

Para conocer las fuerzas de enlace, los procesos de aglomeración pueden clasificarse de acuerdo al mecanismo mediante el cual se unen las partículas para formar el producto requerido. La clasificación más conocida es realizada por Rumpf ⁽⁷⁾ y se presenta en la Tabla 1.4.

Tabla 1.4 Clasificación de los mecanismos de enlace

CLASIFICACIÓN		MECANISMO
C O N U N I O N M A T E R I A L S I N U N I O N M A T E R I A L	1. Puentes sólidos 	<ul style="list-style-type: none"> • Sinterización, endurecimiento por calor • Reacción química, aglutinantes de endurecimiento, curado • Fusión incipiente debido a la presión, fricción • Deposición por secado
	2. Líquidos inmóviles 	<ul style="list-style-type: none"> • Aglutinantes viscosos, adhesivos • Capas de adsorción
	3. Líquidos móviles 	<ul style="list-style-type: none"> • Puentes líquidos • Espacios vacíos llenados o parcialmente llenados con líquido
	4. Fuerzas intermoleculares y de largo alcance 	<ul style="list-style-type: none"> • Fuerzas de Van der Waals • Fuerzas electrostáticas • Fuerzas magnéticas
	5. Enlaces de acoplamiento 	<ul style="list-style-type: none"> • Se forma una estructura favorecida por la morfología de las partículas.

Los mecanismos de enlace más estables son los que implican unión material, y de este grupo, se obtienen mayores fuerzas de enlace

formando puentes sólidos. Dentro de los mecanismos para obtener puentes sólidos, la sinterización es el mecanismo más estable, sin embargo, se pueden obtener mecanismos igualmente estables mediante el uso de aglutinantes que endurezcan ⁽⁸⁾.

En la investigación realizada, se obtienen aglomerados formando puentes sólidos entre las partículas individuales, para ello se utiliza como aglutinante una resina epóxica. Este aglutinante, que se endurece por un proceso de curado, permite formar enlaces tan fuertes y tan estables como los obtenidos por sinterización.

1.1.3 Aglutinantes

El aglutinante es un aditivo cuya función es unir partículas sólidas para obtener un aglomerado. Existe un sinnúmero de aglutinantes en la industria de los aglomerados que incluyen lubricantes, plastificantes, agentes humectantes, fungicidas, bactericidas, ceras, almidones, látex, plásticos, entre otros.

La elección del aglutinante es uno de los aspectos más importantes en el proceso de aglomeración, ya que además de ayudar a la formación del aglomerado, pueden optimizar las características y propiedades del producto final porque: ⁽⁹⁾

1. Ayuda en el proceso de aglomeración.
2. Mantiene la fuerza de enlace entre las partículas aglomeradas sin importar el desgaste que sufran en cualquier aplicación.
3. Mejora las propiedades del producto aglomerado final.

Debido a la gran cantidad de aglutinantes es difícil conocerlos a todos y tomar una decisión sobre el más adecuado. Se pueden mencionar algunos factores a considerar para elegir un aglutinante:

1. Verificar la compatibilidad con las partículas que se van a aglomerar, es decir, la facilidad que tiene el aglutinante para humectar la superficie de la partícula.
2. Evaluar la fuerza del enlace que va a generar y evaluar si es adecuada para el producto requerido.

3. Considerar si es factible su uso de acuerdo a las condiciones de operación del proceso de aglomeración.
4. Examinar las aportaciones al producto final.
5. Conocer la disponibilidad en el mercado y costos.

Una vez realizada la selección de aglutinantes será necesario hacer pruebas experimentales para determinar cuál o cuáles podrían ser los más adecuados para obtener el aglomerado con las características deseadas. En la Tabla 1.5 se presenta una posible clasificación y algunos aglutinantes comúnmente usados.

Tabla 1.5 Clasificación de algunos aglutinantes comunes ⁽⁶⁾ ⁽¹⁰⁾ ⁽¹¹⁾

Por su Función	Tipo Matriz	Brea Asfalto de petróleo Cemento Portland Cera de carnauba Parafina	Arcilla Almidón seco Azúcares secos Alquitranes de madera
	Tipo Película	Agua Silicato de sodio Resinas plásticas Colas Almidón Bentonita Tapioca	Glucosa Sacarosa Dextrina Lignosulfonatos Melaza Alginatos
	Tipo Químico	$\text{Ca(OH)}_2 + \text{CO}_2$ $\text{Ca(OH)}_2 + \text{melaza}$ $\text{MgO} + \text{Fe}_3\text{O}_4$ $\text{MgO} + \text{MgCl}_2$ Silicato de Sodio + CaCl_2 Silicato de Sodio + CO_2	
Por su Naturaleza Química	Orgánicos	Lignosulfonatos Almidón Melazas Alginatos Serrín Acetato de Polivinilo	Metil celulosa Carboxi-metil celulosa Polietilenglicol Gomas Caseinatos Alcohol Polivinílico
	Inorgánicos	Silicatos Alúmina Arcillas Hidróxido sódico Sílice Ácido bórico	Cemento Portland Cemento Sorel Bentonita Yeso Cal
Por su estado físico	Líquido		
	Semi – sólido		
	Sólido		

En la primera clasificación, los aglutinantes de matriz son usados para que las partículas queden incrustadas en una red continua del material de unión. Los aglutinantes de tipo película se utilizan como soluciones o dispersiones que se depositan como una película en el sólido. Los aglutinantes químicos desarrollan su fuerza a través de una reacción química entre los componentes del aglutinante, o entre el aglutinante y el material aglomerado.

La resina epóxica usada como aglutinante en este trabajo se encuentra en la clasificación del tipo químico. La fuerza de enlace se desarrolla por la reacción de curado entre la resina y un aditivo que le permite endurecer.

1.1.4 Proceso de granulación

El proceso utilizado en el presente trabajo es la granulación y puede llevarse a cabo mediante dos rutas. La primera consiste en reunir las partículas individuales para formar conjuntos de mayor tamaño. En la segunda ruta las partículas se depositan sobre conjuntos de partículas ya existentes. En la granulación la adherencia entre partículas se realiza por medio de un aglutinante. Los equipos utilizados para realizar este proceso son discos, tambores, granuladores o mezcladoras.

Existen cuatro etapas que controlan la densidad y la distribución de tamaños de los gránulos formados y pueden apreciarse en la Figura 1.1 ⁽¹⁰⁾.

La granulación inicia alimentando al sistema de agitación las partículas sólidas y el aglutinante. La agitación promueve el contacto entre el sólido y el aglutinante. Posteriormente se realiza la nucleación, es decir, la fase inicial donde se forman los pequeños núcleos mediante la humectación de las partículas sólidas primitivas.

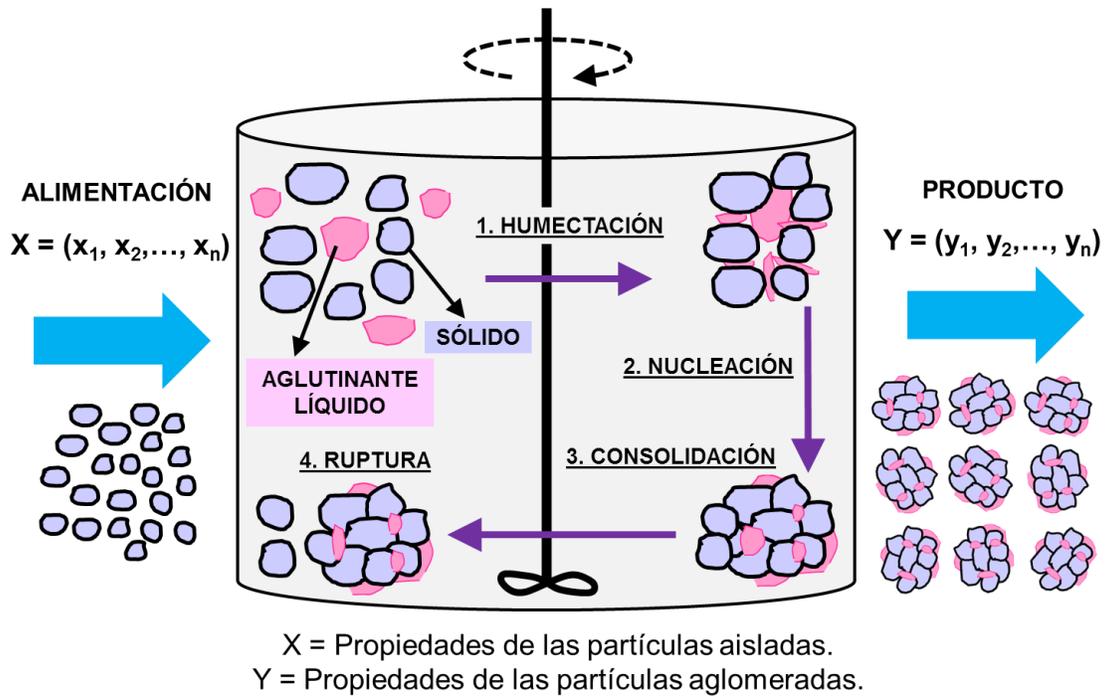


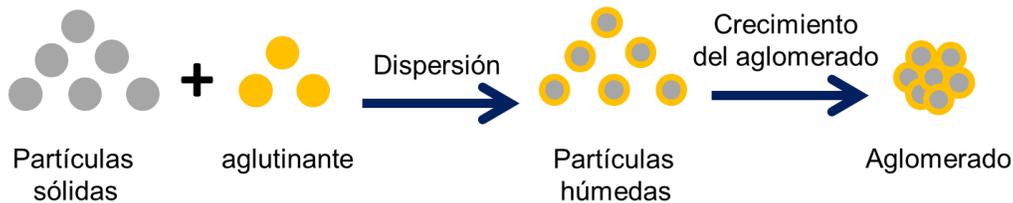
Figura 1.1 Representación del proceso de granulación ⁽⁴⁾ ⁽¹⁰⁾

La etapa de nucleación se puede llevar a cabo mediante dos mecanismos (Figura 1.2). La distribución (Figura 1.2a), asume que el aglutinante se dispersa como una película sobre la superficie de las partículas, por lo tanto, los núcleos se forman por colisión de las partículas húmedas. La inmersión (Figura 1.2b), es el mecanismo postulado en esta investigación. Este mecanismo considera que las partículas penetran y se adhieren en la superficie de una gota de aglutinante.

Los resultados de la aglomeración se relacionan con el mecanismo que prevalezca, principalmente el tamaño y distribución de tamaño de partícula. El mecanismo de inmersión es atractivo porque el tamaño de la gota puede usarse para controlar el tamaño del producto aglomerado.

Después de la nucleación, el agregado crece hasta tener un tamaño consolidado. Finalmente, aquellas partículas húmedas que no se adhieren en su totalidad al agregado se desprenden del producto final para adherirse a otro núcleo. Las etapas de crecimiento y consolidación determinan las propiedades clave en el gránulo final (densidad, porosidad, tamaño, etc.) ⁽¹²⁾.

a) Mecanismo de distribución



b) Mecanismo de inmersión

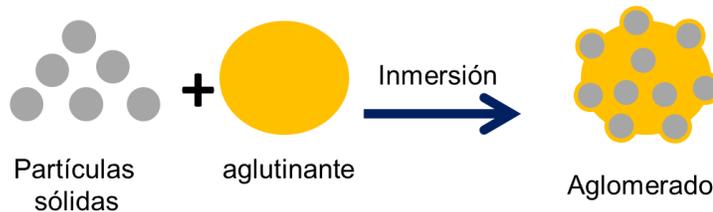


Figura 1.2 Mecanismos de nucleación en el proceso de aglomeración: a) distribución y b) inmersión. Las propiedades del granulo dependen del modo de nucleación y crecimiento ⁽¹³⁾

1.2 Resinas epóxicas

El aglutinante que ayuda a la formación de los aglomerados en la investigación realizada es una resina epóxica. En este apartado se abordarán las características de la resina empleada y de las reacciones que se llevan a cabo para mejorar sus propiedades.

1.2.1 Definición

Las resinas epóxicas son un polímero termoestable y son ampliamente usadas en la industria donde se requiere un polímero con alta resistencia mecánica.

Dentro de las propiedades que las hacen atractivas en distintas industrias se encuentra: alta resistencia a la tracción, resistencia a la abrasión, al ataque químico, a la mayoría de disolventes, excepcional adherencia, flexibilidad, tenacidad, estabilidad dimensional y térmica, así como las propiedades de fatiga.

Las aplicaciones en las que se usan las resinas epóxicas son: adhesivos, encapsulantes electrónicos, devanado de filamentos, recubrimientos,

aislantes eléctricos, revestimientos de tuberías, revestimientos de envases y tambores, partes automotrices, acabados, suelos, pavimentos, aglutinantes, laminados estratificados con papel, fibra de vidrio y otros tejidos ⁽¹⁴⁾ ⁽¹⁵⁾ ⁽¹⁶⁾.

Las resinas epoxi surgen cuando la epiclorhidrina reacciona con un compuesto que posee un hidrógeno activo (Figura 1.3).

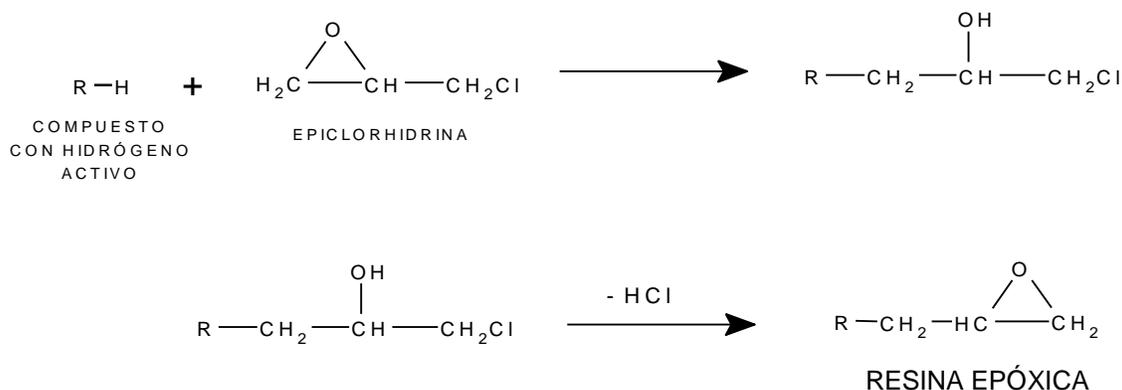


Figura 1.3 Reacción general para obtener resina epóxica ⁽¹⁷⁾

El hidrógeno ácido se encuentra en diferentes compuestos, permitiendo así la formación de resinas con propiedades y aplicaciones diferentes. La Tabla 1.6 muestra algunos de los compuestos más comunes que reaccionan con la epiclorhidrina para formar resinas epóxicas.

Tabla 1.6 Resinas comúnmente obtenidas ⁽¹⁷⁾ ⁽¹⁸⁾ ⁽¹⁹⁾

RESINA OBTENIDA	A PARTIR DE
Diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA)	Bisfenol A (2,2-bis-(4-hidroxifenil)propano)
Resina epóxica de bisfenol F	Bisfenol F (Bis(4-hidroxifenil)metano)
Novolacs	Epoxidizadas y sustituidas de fenol formaldehido
Resina epoxi bromadas	Tetrabromobisfenol A
Resina epóxica a partir de compuestos nitrogenados	Ejemplos: <i>p</i> -aminofenol metilendianilina ácido cianúrico
Resina epoxi cicloalifática	Compuestos cicloalifáticos como 3,4-epoxiciclohexanocarboxilato de (3,4-epoxiciclohexil)metilo

La resina epóxica a base de bisfenol A es la más utilizada por ser versátil y económica y es la resina que sirve como aglutinante en este trabajo. Se obtiene a partir de la reacción entre la epiclorhidrina y el 2,2-bis-(4-hidroxifenil)propano, que es conocido como bisfenol A (Figura 1.4). El producto resultante es el diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) posee un grupo epoxi en cada uno de los extremos de la cadena. El producto puede ser líquido, semisólido o sólido dependiendo del peso molecular.

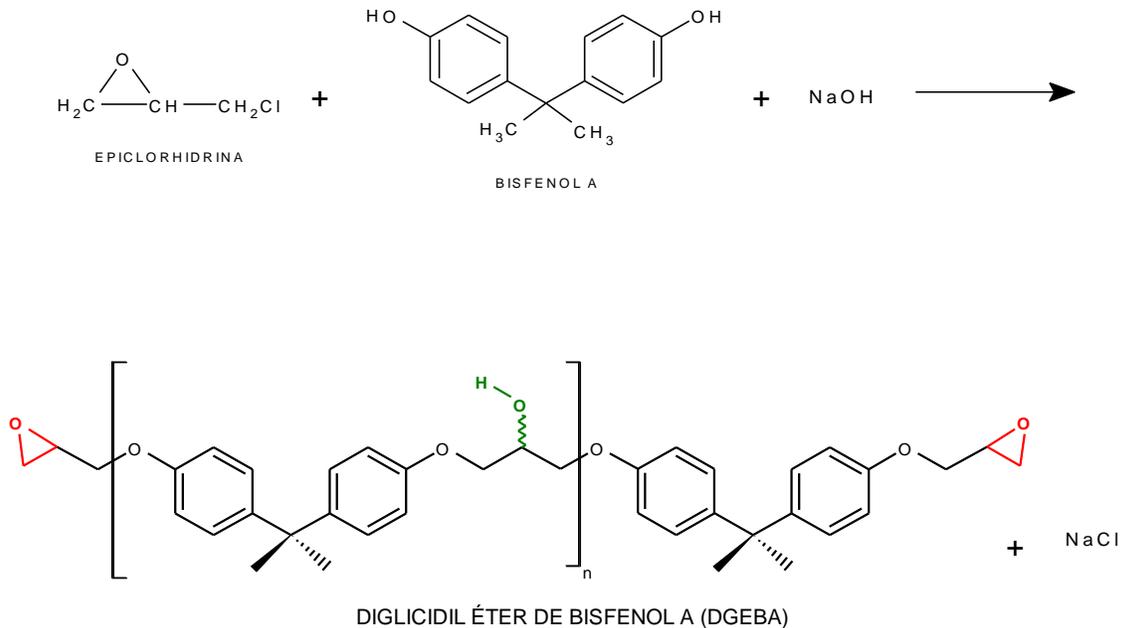


Figura 1.4 Reacción de la epiclorhidrina con el bisfenol A para obtener DGEBA

1.2.2 Reticulación y curado

Las propiedades físicas de un polímero pueden modificarse si se realizan cambios en el peso molecular. Las propiedades de la resina epóxica solamente pueden mejorar si se cura, es decir, que a partir de ella se produzca un polímero termoestable. El curado de la resina se obtiene mediante un proceso de reticulación ⁽²⁰⁾.

Un polímero lineal es una cadena continua de enlaces de carbono – carbono (Figura 1.5). Una red de polímero se forma como resultado de la interacción química entre las cadenas del polímero lineal (Figura 1.6). El

proceso de interacción se llama entrecruzamiento o reticulación y es el principal elemento de un material termoestable.

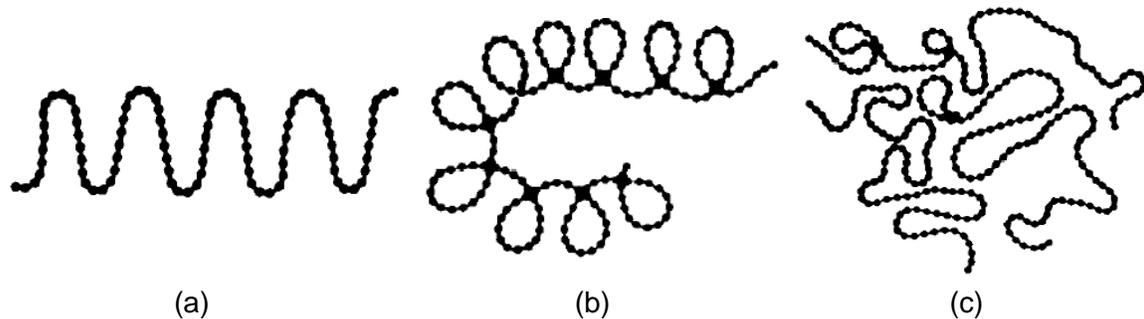


Figura 1.5 Representación simple de varias configuraciones de polímeros lineales ⁽¹⁹⁾

La reticulación es influenciada por la energía térmica y puede ocurrir a temperatura ambiente (25 °C) y a temperaturas inferiores o superiores a ella. Las propiedades del material curado dependen de la temperatura a la que se lleve a cabo la reticulación. La red de polímero que se ha formado tiene un peso molecular "quasi-infinito" con interconexiones químicas que restringen los movimientos de las cadenas o el deslizamiento ⁽¹⁹⁾.



Figura 1.6 Representación de la reticulación. (a) Red de polímero ligeramente entrecruzada. (b) Red de polímero altamente entrecruzada ⁽¹⁹⁾

El número de entrecruzamientos efectivos por unidad de volumen del material termoestable se define como densidad de reticulación. Este parámetro es influenciado por distintos factores entre los que destacan:

1. Longitud de cadena.
2. Número de sitios reactivos en las cadenas y los sitios que realmente reaccionan.
3. Movilidad de la cadena en las reticulaciones (depende de la estructura de la cadena).

La densidad de reticulación es un parámetro que determina las propiedades de la resina curada, particularmente las propiedades mecánicas. La Tabla 1.7 muestra las propiedades que se reducen o incrementan cuando aumenta la densidad de reticulación.

Tabla 1.7 Relación de densidad de reticulación con algunas propiedades de polímero termoestable.

Propiedades que se reducen al aumentar la densidad de reticulación	Propiedades que aumentan al aumentar la densidad de reticulación
Resistencia al impacto	Módulo de elasticidad, rigidez, ruptura
Elongación	Resistencia a la tracción
Propiedades de fatiga	Dureza
Resistencia a descortezarse	Resistencia química
Resistencia al choque térmico	Resistencia térmica
Coeficiente de expansión térmica	Temperatura de transición vítrea
	Tensión interna
	Fragilidad

Para estimar la densidad de reticulación se miden diferentes parámetros que estén relacionados con ella, como son: la temperatura de transición vítrea, dureza, resistividad eléctrica, expansión térmica e índice de refracción. En este trabajo se mide la temperatura de transición vítrea como punto de referencia para conocer la densidad de reticulación.

Los mecanismos de reticulación de una resina termoestable durante el proceso de curado son bastante complejos, comienzan con el crecimiento de las cadenas lineales, seguidas de las ramificaciones y acompañada de las reacciones de entrecruzamiento. Este crecimiento progresivo incrementa el peso molecular hasta alcanzar valores quasi-infinitos. En este proceso se pueden diferenciar dos etapas: la gelificación y la vitrificación.

1.2.2.1 Gelificación

Mientras se efectúa la reacción, a partir de un líquido viscoso se produce un gel elástico de forma repentina e irreversible. Este proceso se denomina gelificación. Después de la gelificación, el material deja de fluir y llega a un estado en que es infusible e insoluble.

Las reacciones de reticulación tienen una dependencia de la temperatura de forma similar a la relación de Arrhenius. La Figura 1.7 muestra el cambio de viscosidad mientras avanza la reacción de reticulación en función del tiempo a una temperatura dada. Entre el punto η_1 y t_{gel} se tiene un líquido cuya viscosidad aumenta con el paso del tiempo.

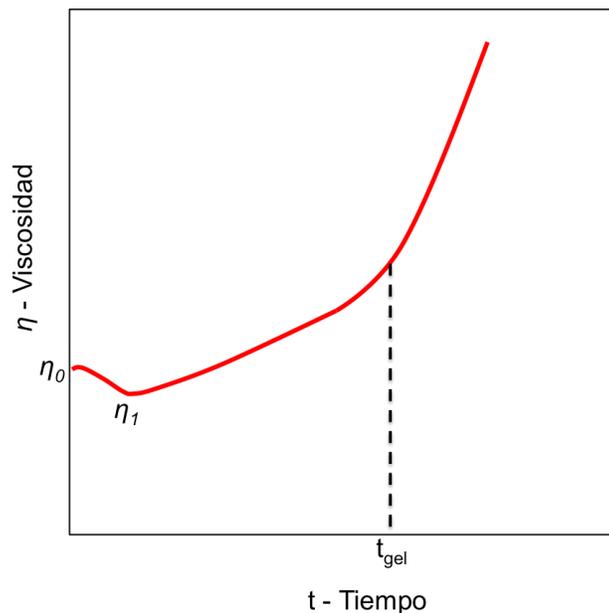


Figura 1.7 Relación de viscosidad - tiempo a temperatura constante para un plástico termoestable⁽¹⁹⁾

En la investigación realizada se aprovecha este proceso de gelificación para formar los aglomerados. Cuando la resina es todavía un líquido, el procedimiento operativo empleado promueve la formación de dominios de resina con un tamaño definido que van acompañados de las partículas de Al_2O_3 . Al avanzar la reacción la viscosidad aumenta hasta obtener un gel elástico que contiene el sólido atrapado al interior y en la superficie de los dominios de resina. Este proceso continuará hasta que

las condiciones del medio y/o las propiedades de los sustratos lo permitan. La operación completa se conoce con el nombre de curado.

De una manera general se sabe que las reacciones de reticulación son directamente dependientes de la temperatura ya que cuando la temperatura aumenta la velocidad de reticulación aumenta (Figura 1.8). Sin embargo, esta variación no es necesariamente lineal ya que, como la reacción es exotérmica, al aumentar la reticulación, la capacidad calorífica de la masa aumenta y el calor de la reacción es retenido sumándose al calor del sistema; siguiendo una misma tendencia, pero no siempre a la misma tasa de variación.

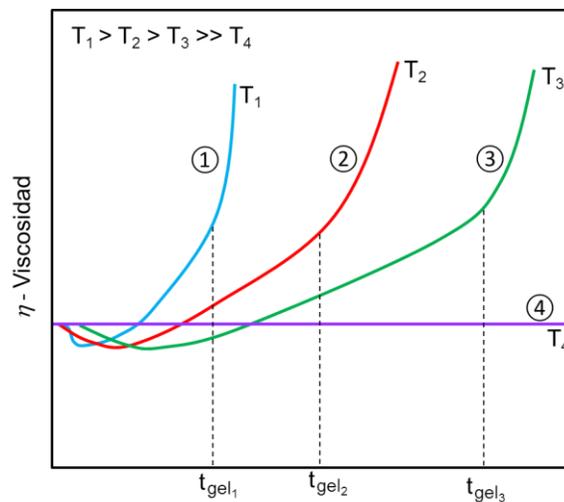


Figura 1.8 Influencia de la temperatura de curado sobre el tiempo de gelación de los termoestables ⁽¹⁹⁾

1.2.2.2 Vitrificación

La vitrificación es un cambio de estado debido al cual las propiedades reológicas de polímero cambian de una consistencia flexible a una estructura rígida. Este proceso se produce en un intervalo de temperaturas que es diferente para cada sistema de reacción.

A medida que la reticulación y el tiempo de operación aumentan, se alcanza la energía de activación para el cambio de estado y se inicia la vitrificación, aunque su variación térmica se vea enmascarada por el calor de la reticulación.

1.2.3 Temperatura de transición vítrea

La temperatura de transición vítrea (T_g) es una propiedad muy importante de los polímeros termoestables, especialmente de las resinas epóxicas. Es el intervalo de temperatura donde el polímero cambia sus propiedades mecánicas debido a los movimientos internos de las cadenas poliméricas. Las propiedades cambian de un material duro, rígido y vítreo a un material suave y elástico.

Un material termoplástico se funde al ser calentado. Por otra parte, un material termoestable, cuyas cadenas poliméricas están entrecruzadas, presenta un ligero ablandamiento sin fundirse. Esto se debe a que durante la transición vítrea el movimiento de las cadenas aumenta debido al incremento de energía. En ese momento la energía proporcionada es suficiente para cambiar la estructura rígida amorfa a una estructura flexible ⁽²¹⁾.

La T_g depende de varios factores que son:

- La estructura química de la resina epóxica
- Del agente de curado empleado para la reticulación
- Grado de reticulación

El último factor es determinante para los resultados de T_g y se refiere a la historia del material al momento de medir la temperatura de transición vítrea. Ya que un material que ha sido curado a temperatura ambiente presentará una T_g distinta al que ha sido curado a altas temperaturas. También influye el tiempo de curado que haya tenido el material.

Las técnicas más comunes de análisis térmico para medir la T_g son:

- Calorimetría diferencial de barrido
- Análisis termomecánico
- Análisis termodinámico

La técnica usada en este trabajo es la DSC según la norma ASTM E135 ⁽²²⁾. La Figura 1.9 muestra una representación de un termograma obtenido en DSC para medir la T_g . El estudio se hace con un escaneo del material curado.

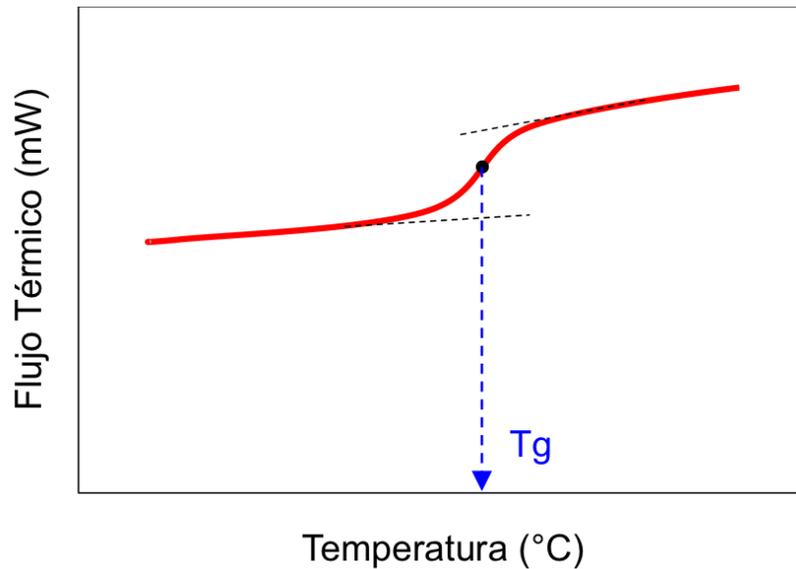


Figura 1.9 Representación gráfica del análisis de T_g en DSC.

El análisis muestra el intervalo de temperaturas donde las propiedades del material cambian. De acuerdo a la norma ASTM E1356 el T_g está dado por el punto medio de la curva.

La información que aporta la T_g acerca de un material es muy importante. Los materiales con un valor mayor de T_g tienen mejor resistencia al calor y por lo tanto mejores propiedades de tracción a alta temperatura. También se sabe que cuanto mayor sea la T_g, mayor es la densidad de reticulación y mayores son los módulos ⁽²³⁾ ⁽²⁴⁾.

1.2.4 Agentes de curado

El agente de curado es la especie química que promueve la reticulación de las cadenas de polímero. Recibe distintos nombres: endurecedor, activador, catalizador, etc. Aunque estos términos son empleados para agentes con funciones específicas.

Los agentes de curado pueden dividirse en dos grupos: ácidos y básicos

Agentes básicos: incluyen bases de Lewis, aminas primarias y secundarias, amidas y otros compuestos que contienen nitrógeno.

Agentes ácidos: incluyen ácidos de Lewis, fenoles, ácidos orgánicos, anhídridos de ácidos carboxílicos y tioles.

No todos los agentes de curado se comportan de la misma manera con todas las resinas.

Las características de las resinas curadas obtenidas dependerán de las condiciones de operación como son:

- Porcentaje en peso requerido para reaccionar con la resina
- Temperatura de curado
- Tiempo que tarda en concluir el curado

Y los parámetros que permiten evaluar sus propiedades son:

- Fuerza flexible
- Módulo de flexión
- Fuerza de compresión
- Resistencia a la tracción
- Resistencia al impacto
- Elongación
- Dureza
- Tiempo de vida
- Costo y disponibilidad en el mercado

La Tabla 1.8 muestra algunos de los agentes de curado más comunes para resinas epóxicas.

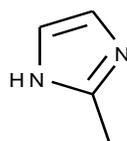
Tabla 1.8 Agentes de curado para resinas epóxicas ⁽¹⁹⁾

AGENTES BÁSICOS	AGENTES ÁCIDOS
<u>Bases de Lewis</u> <ul style="list-style-type: none"> • Tris(dimetilaminometil)fenol • Dimetilaminoetanol • Dietilaminoetanol • Bencildimetilamina • α-metilbencildimetilamina • Trietil y trimetilamina 	<u>Ácidos de Lewis</u> <ul style="list-style-type: none"> • Ácido trifluorometanosulfónico
	<u>Fenoles</u> <ul style="list-style-type: none"> • Resoles de fenol formaldehído • Novolacas de fenol formaldehído • Fenoles sustituidos
<u>Aminas alifáticas</u> <ul style="list-style-type: none"> • Dietilen triamina • Trietilentetramina • Tetraetilen pentamina • Dietilaminopropilamina • Trimetil hexametil diamina 	<u>Ácidos orgánicos</u> <ul style="list-style-type: none"> • Ácidos grasos dimerizados y trimerizados • Ftálico • Oxálico • Maléico
<u>Aminas cíclicas</u> <ul style="list-style-type: none"> • Piperidina • N-aminoetilpiperazina • <i>m</i>-xililendiamina • isoforona diamina 	<u>Anhídridos cíclicos</u> <ul style="list-style-type: none"> • Ftálico • Hexahidroftálico • Metil nádic • Dodecenilsuccínico • Tetrahidroftálico • Maléico • Dianhídrido piromelítico • Trimelítico • Dianhídrido benzofofenonatetracarboxílico
<u>Aminas aromáticas</u> <ul style="list-style-type: none"> • <i>m</i>-fenilendiamina • bisimida amina 	
<u>Poliamidas</u> <ul style="list-style-type: none"> • Aminopoliamida 	<u>Polisulfuros y mercaptanos</u>
<u>Otras aminas</u> <ul style="list-style-type: none"> • Dicidiandiamida • Imidazoles <ul style="list-style-type: none"> ○ 2-metil imidazol ○ 2-etil imidazol ○ 3-metil imidazol ○ 2-etil-4-metil imidazol 	

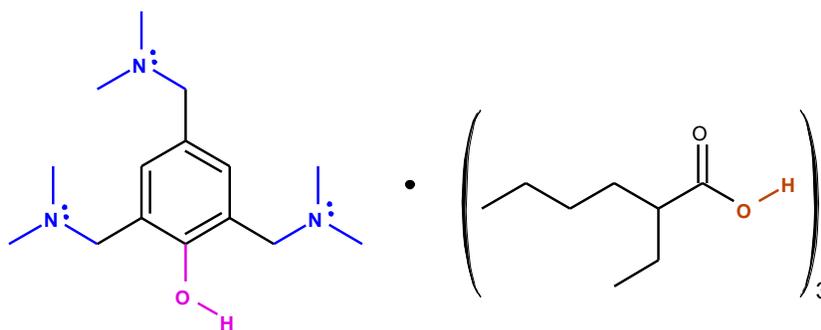
Los agentes de curado empleados en esta investigación son (Figura 1.10):

- **2-metil imidazol**
- **2,4,6-tris-(dimetilaminometil) fenol tri(2-etil hexanoato)**

Mientras el primero es eminentemente básico, el segundo tendrá un comportamiento anfótero (Ver Sección 3.1).



2-metil imidazol



2,4,6-tris-(dimetilaminometil) fenol tri(2-etil hexanoato)

Figura 1.10 Estructura química de los agentes de curado empleados

Aunque el mecanismo de reacción de una resina epóxica con la sal de fenol triamina empleada no ha sido reportado; el mecanismo de reacción con el 2-metil imidazol ya ha sido reportado (Figura 1.11) ⁽²⁵⁾.

El par de electrones del tipo piridina del nitrógeno N(3) reacciona con el grupo funcional epoxi para formar un aducto 1:1. Una migración intramolecular de un protón permite regenerar el par de electrones del tipo piridina sobre N(1), permitiendo su reacción con otro epóxido. Los grupos alcohoxi generados reaccionarán con los epóxidos, promoviendo la reticulación.

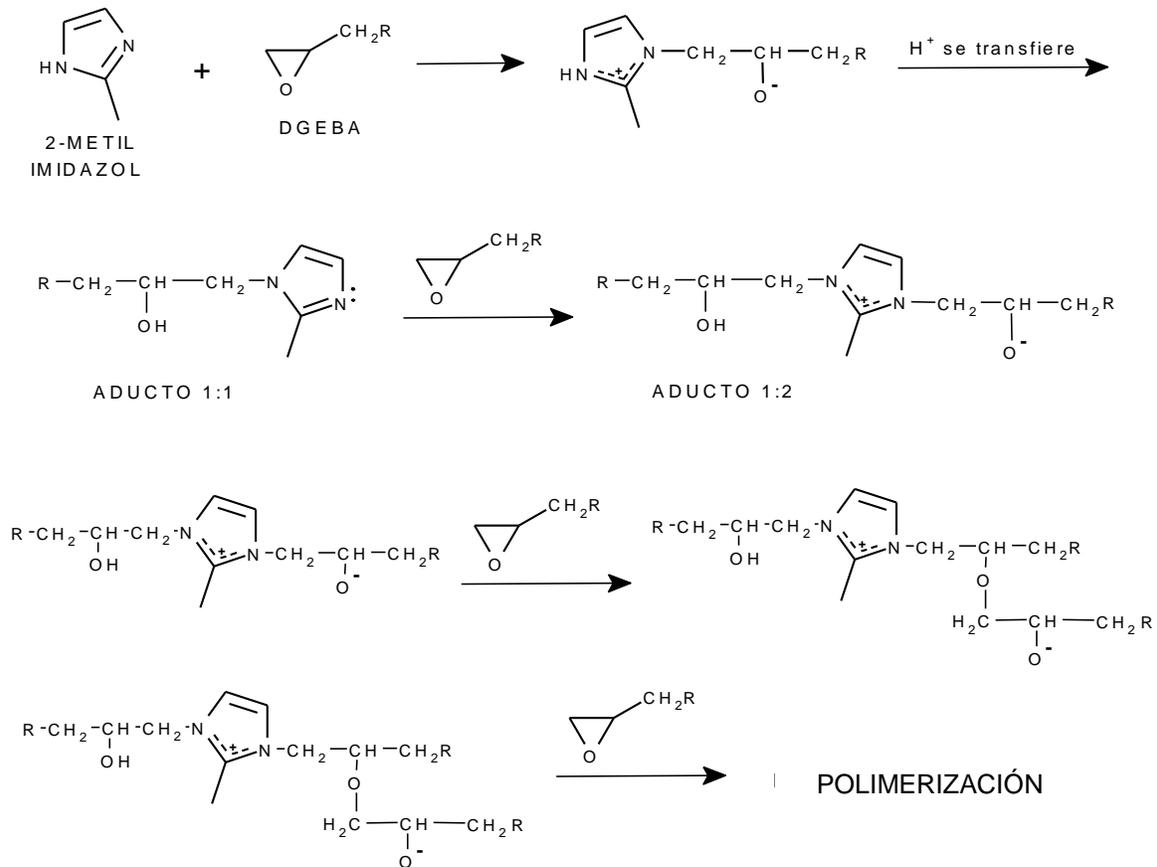


Figura 1.11 Mecanismo de reacción de la resina epóxica con el 2-metil imidazol

1.2.5 Análisis cinético del curado

La Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) es una técnica basada en los procesos de transferencia de calor entre un sistema reaccional y su entorno. Esto permite medir una serie de propiedades termodinámicas de las reacciones.

Para estudiar la cinética de las reacciones se pueden emplear dos procedimientos: el análisis isotérmico y el análisis dinámico.

- El análisis isotérmico consiste en mantener la muestra a una temperatura constante en función del tiempo.
- El análisis dinámico implica calentar la muestra a una velocidad constante durante un intervalo de temperatura deseado.

Durante esta investigación se emplea la DSC en su modalidad dinámica en diferentes condiciones de operación y se emplean las ecuaciones cálculo adecuadas a cada caso.

En las mediciones de DSC, el grado de cura (α) varía de 0 (completamente sin curar) a 1 (completamente curado) y se define con la Ecuación 1.1:

$$\alpha(t) = \frac{H(t)}{H_T} \quad \text{Ecuación 1.1}$$

Donde $H(t)$ es el calor de la reacción al tiempo (t) y H_T se refiere al calor total de la reacción. Las mediciones comunes en DSC involucran mediciones del flujo de calor como función del tiempo, por consiguiente, la entalpía puede obtenerse integrando el área bajo la curva del pico exotérmico.

Los métodos empleados para obtener los parámetros cinéticos son dos, el método desarrollado por Kissinger ⁽²⁶⁾ y el otro método desarrollado por Osawa ^{(27) (28)}.

El método de Kissinger se basa en que el pico exotérmico coincide con la máxima velocidad de reacción. Por lo tanto, considera una sola temperatura, la temperatura en el pico exotérmico, para obtener un solo valor de Energía de activación (E_a) y del factor de frecuencia (A), asumiendo que son constantes a lo largo de la reacción.

Por otro lado, el método de Osawa considera que la Energía de activación y el factor de frecuencia están en función del grado de cura (α), lo que implica que no son constantes a lo largo de la reacción.

Cada método se explica a detalle en los siguientes apartados.

1.2.5.1 Método Kissinger

Este método asume una reacción de primer orden. El análisis implica diferentes escaneos a distintas tasas de calentamiento y usa las

temperaturas en el pico de cada serie de datos. La Ecuación 1.2 define el método Kissinger

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E_a}\right) - \frac{E_a}{RT_p} \quad \text{Ecuación 1.2}$$

Donde:

T_p	=	Temperatura del pico exotérmico	(K)
β	=	tasa de calentamiento	(K/seg)
A	=	factor de frecuencia	(seg ⁻¹)
E_a	=	Energía de activación	(kJ/mol)
R	=	Constante de los gases	(8.314 J/mol K)

La Energía de activación y el Factor de frecuencia se calculan con la pendiente de la recta y la ordenada al origen de la gráfica de $\ln(\beta/T_p^2)$ contra el inverso de T_p (17) (29) (30).

1.2.5.2 Método Osawa

Éste método proporciona una relación simple entre la energía de activación en función del grado de cura (E_α), la velocidad de calentamiento (β) y la temperatura isoconversional (T_i). La relación de estos tres componentes se expresa en la Ecuación 1.3.

$$\log \beta = -\frac{0.4567E_\alpha}{RT_i} + A' \quad \text{Ecuación 1.3}$$

Donde:

T_i	=	Temperatura para cada grado de conversión para (α) = [0,1]	(K)
β	=	tasa de calentamiento	(K/seg)
E_α	=	Energía de activación en función del grado de conversión	(kJ/mol)
R	=	Constante de los gases	(8.314 J/mol K)
A'	=	Constante que está en función del factor de frecuencia (A), del grado de conversión (α) y de la Energía de activación que está en función del grado de conversión (E_α) y se define como:	

$$A' = \log\left(\frac{AE_\alpha}{g(\alpha)R}\right) - 2.315 \quad \text{Ecuación 1.4}$$

Donde $g(\alpha)$ es una función que depende del grado de conversión.

Para calcular la energía de activación y el factor de frecuencia en cada grado de cura, se grafica $\log \beta$ contra el inverso de T_i . Se obtiene así una recta para cada grado de cura cuya pendiente es proporcional a E_α y la ordenada al origen es proporcional al factor A' . Con este análisis se puede observar la energía de activación a lo largo de la reacción ^{(17) (29) (30) (31) (32) (33)}.

Para ello es necesario realizar los análisis dinámicos en DSC a diferentes tasas de calentamiento. Los análisis son los mismos que se realizan con el método Kissinger.

1.3 Antecedentes

La aglomeración de partículas es una operación que ha sido empleada desde hace cientos de años con distintos propósitos. El objetivo central ha sido mejorar las propiedades de un material elevando su eficiencia en la aplicación final.

La Tabla 1.9 muestra cuales han sido las primeras aplicaciones de los aglomerados.

Tabla 1.9 Procesos de aglomeración usados inicialmente ⁽⁶⁾

AÑO	INDUSTRIA	APLICACIÓN
Primeros usos	Cerámica	Fabricación de vidrio y construcción de materiales cerámicos
	Metalúrgica	Formación de objetos metálicos
	Farmacéutica	Sólidos con ingredientes medicinales (de 1000 años atrás)
1800	Metalúrgica	Compactación de platino
	Coque, carbón y otros combustibles	Formación de aglomerados de carbón y subproductos

Tabla 1.9 (Continuación)

AÑO	INDUSTRIA	APLICACIÓN
1850	Farmacéutica	Desarrollo de tabletas por compactación de polvos.
	Coque, carbón y otros combustibles	Producción a gran escala de bloques de carbón
	Minera	Sinterización por lotes
	Química	Moldeo de caucho y composiciones resinosas.
1900	Metalúrgica	Compactación Industrial, sinterización y trabajo con polvos (especialmente tungsteno) para filamentos incandescentes
	Farmacéutica	La producción de tabletas aumenta. Hay mejoras en las características físicas y químicas de las tabletas comprimidas
	Coque, carbón y otros combustibles	Desarrollo de prensas de rodillos y extrusión para combustibles.
	Minera	Mejoran las técnicas de sinterización y uso de tambores
	Fertilizantes	El desarrollo temprano de fertilizantes nitrogenados granulares generalmente se basa en un secador rotatorio.
	Química	Moldeo en caliente de plásticos termoestables. Granulación de negro de carbono.
1950	Cerámica	Desarrollo cerámicos no-silicatos con aplicaciones electrónicas, nucleares y espaciales. Crecimiento de la ciencia de materiales compósitos
	Farmacéutica	Mejoras en aspectos funcionales de las tabletas (desintegración, disolución).
	Coque, carbón y otros combustibles	Desarrollo de la tecnología de coque formado, basada en los aglomerados de carbón.
	Minera	Las primeras plantas de peletización de mineral de hierro comerciales en funcionamiento.
	Fertilizantes	La granulación de fertilizantes ampliamente adoptado en el Reino Unido antes de 1950. Después de 1950, un importante giro de fertilizantes granulares en EE.UU.
	Alimenticia	Se desarrollan alimentos "instantáneos" aglomerados (por ejemplo leche en polvo).

Los procesos de aglomeración han ido mejorando dependiendo de la aplicación que se dará al granulo. Al día de hoy se sigue perfeccionando esta técnica, ya que como se mencionó en secciones atrás, no hay una metodología universal aplicable para todos los materiales.

Los objetivos que se han seguido en las investigaciones recientes varían, desde mejorar la distribución de tamaño de partícula, homogeneizar la

forma del aglomerado, optimizar el proceso de aglomeración, reducir costos de materiales y de operación, etc.

La Tabla 1.10 muestra algunos de los trabajos reportados desde el año 2000 a la fecha donde se aglomeran materiales cerámicos y fármacos. Los procesos de aglomeración en la actualidad se centran en la sinterización, lechos fluidizados, espreado, aglomeración con antisolventes supercríticos, uso de emulsiones, sol-gel y formación de slurry. Como se observa aún hay oportunidades a mejorar en ellos.

Tabla 1.10 Investigaciones que emplean diferentes técnicas de aglomeración

AUTOR	TÉCNICA EMPLEADA	RESULTADOS
<p>Ipar Nimet Uzun, Oya Sipahigil, Salih Dinçer (Turquía, 2010) ⁽³⁴⁾</p>	<p>Proceso por lotes de antisolvente supercrítico. <u>Presión de trabajo:</u> 7 – 20 MPa <u>Material a aglomerar:</u> Micropartículas de Cefuroxima Axetil-PVP</p>	<p>- En todos los experimentos generalmente se obtuvieron partículas aglomeradas de forma esférica o casi esférica.</p>
<p>Ernesto Reverchona, Iolanda De Marco (Italia, 2011) ⁽³⁵⁾</p>	<p>Proceso por lotes de antisolvente supercrítico. <u>Presión de trabajo:</u> 7 – 20 MPa <u>Material a aglomerar:</u> Fármacos, proteínas y enzimas.</p>	<p>- Se proponen algunas explicaciones de las diferentes morfologías y tamaños de partícula en aglomeración.</p>
<p>Yulu Wang, Rajesh N. Dave, Robert Pfeffer (U.S.A., 2003) ⁽³⁶⁾</p>	<p>Precipitación de antisolvente supercrítico. <u>Presión de trabajo:</u> 8.27 MPa <u>Material a aglomerar:</u> Nanopartículas de sílica</p>	<p>- Nanopartículas de 16-20 nm fueron recubiertas o encapsuladas en polímero mediante el proceso de revestimiento con antisolvente supercrítico. - Los mecanismos de nucleación son homogéneos.</p>

Tabla 1.10 (Continuación)

AUTOR	TÉCNICA EMPLEADA	RESULTADOS
<p>Zhiyi Li, Jingzhi Jiang, Xuewu Liu (China, 2006) ⁽³⁷⁾</p>	<p>Expansión de fluidos supercríticos por despresurización.</p> <p><u>Material a aglomerar:</u></p> <p>Micropartículas de eritromicina.</p>	<p>- Se formaron micropartículas con diámetros menores a 3 μm, con una distribución de tamaños pequeña y con morfología esférica.</p>
<p>H.M. Lee, C.Y. Huang, C.J. Wang (Taiwan, 2008) ⁽³⁸⁾</p>	<p>Sinterización.</p> <p><u>Temperaturas de trabajo:</u></p> <p>1000°C a 1700°</p> <p><u>Material a aglomerar:</u></p> <p>Óxido de aluminio</p>	<p>- Utilizan diferentes tamaños de partícula de óxido de aluminio que en el sinterizado producen aglomerados con tamaños de partícula muy variados.</p> <p>- No hay un control en el tamaño de partícula obtenido.</p>
<p>Z.X. Yan, J. Deng, Z.M. Luo (China, 2009) ⁽³⁹⁾</p>	<p>Sinterización</p> <p><u>Temperaturas de trabajo:</u></p> <p>350°C - 400°C</p> <p><u>Material a aglomerar:</u></p> <p>Nano y micropartículas de aluminio.</p>	<p>- Se obtiene información acerca de las diferencias entre los mecanismos de aglomeración de nanopartículas y micropartículas.</p>
<p>J. Ma, L.C. Lim (Singapur, 2002) ⁽⁴⁰⁾</p>	<p>Sinterización</p> <p><u>Temperaturas de trabajo:</u></p> <p>1200°C a 1500°C.</p> <p><u>Material a aglomerar:</u></p> <p>Partículas de óxido de aluminio</p>	<p>- Proporciona información del mecanismo de nucleación así como de parámetros a controlar para obtener una menor distribución en los tamaños de partículas aglomeradas obtenidas.</p>
<p>Adam Bohr, Mingshi Yang, Stefanía Baldursdóttir, et. al. (Reino Unido, 2012) ⁽⁴¹⁾</p>	<p>Equipo especial de electroespreado.</p> <p><u>Material a aglomerar:</u></p> <p>Partículas de ácido poli(láctico-co-glicólico) y el fármaco Celecoxib</p>	<p>- Se obtienen partículas casi esféricas entre 2 a 7 micrómetros con superficies un poco corrugadas.</p>

Tabla 1.10 (Continuación)

AUTOR	TÉCNICA EMPLEADA	RESULTADOS
Shinsuke Nagamine, Akiko Sugioka, Yasuhiro Konishi (Japón, 2006) ⁽⁴²⁾	Equipo especial de esreado. <u>Material a aglomerar:</u> Óxido de titanio.	- Mediante esreado se pueden producir micropartículas esféricas de superficie lisa con los disolventes adecuados e inmiscibles al agua.
Chiou-Liang Lin, Tzu-Huan Peng, Wei-Jen Wang (Taiwan, 2011) ⁽⁴³⁾	Lecho fluidizado. <u>Material a aglomerar:</u> Sílica <u>Temperatura de trabajo:</u> 700°C – 900°C	- Se obtiene información de los efectos que causan los parámetros del lecho fluidizado sobre la distribución en los tamaños de partícula del aglomerado.
Malte Bartels, John Nijenhuis, Freek Kapteijn, J. Ruud van Ommen. (Nederland, 2010) ⁽⁴⁴⁾	Lecho fluidizado.	- La investigación se enfoca en la detección de cambios en los tamaños de partícula en equipos de lecho fluidizado y la detección temprana de aglomeración. - Se realiza la medición del tiempo en el que se observan las primeras partículas de aglomerados.
G. Bahar Basim and Brij M. Moudgil (U.S.A., 2002) ⁽³⁾	Formación de slurry. <u>Material a aglomerar:</u> Sílica	- Partiendo de un tamaño de partícula original de 0.2 μm , se obtuvo un tamaño de partícula aglomerada de 5 – 10 μm .
Min-Ho Choi, Nam-Hoon Kim, Jong-Heun Lim (Korea, 2005) ⁽⁴⁵⁾	Formación de slurry con molienda. <u>Material a aglomerar:</u> Óxido de aluminio	- Encuentran una variación en el tamaño de partícula final que depende de la cantidad de perlas en el molino, el tiempo que dura la molienda y en la sustancia química que adicionan. - El ácido tartárico es un material que promueve la aglomeración de partículas de alúmina, mientras que el KOH es un material que disminuye el tamaño de partícula.

Tabla 1.10 (Continuación)

AUTOR	TÉCNICA EMPLEADA	RESULTADOS
César Lúcio Lopes de Faria Jr, et. al. (Brasil, 2009) ⁽¹⁾	Sol – gel <u>Material a aglomerar:</u> Óxido de aluminio	<ul style="list-style-type: none"> - Se obtienen esferas porosas de alumina. - El proceso desarrollado es eficiente ya que preservan sus características de microporosidad. - Se necesita calcinar la muestra para obtener diferentes tipos de alúmina con temperaturas de 1000°C a 1250°C.
A. Kritikaki, A. Tsetsekou. (Grecia, 2009) ⁽²⁾	Sol – gel <u>Material a aglomerar:</u> Óxido de aluminio	<ul style="list-style-type: none"> - Se fabricaron cerámicas porosas a partir de mezclas en polvo de un polvo de alúmina Se demostró que la adición de pequeñas cantidades de nanomaterial (4-6 % en peso) lleva a un aumento tanto de la porosidad abierta y la resistencia a la flexión .
Laurent Madec, Herve Muhr, Edouard Plasari (Francia, 2002) ⁽⁴⁶⁾	Emulsión con aglutinante. <u>Material a aglomerar:</u> Pigmento orgánico (di-metil-quinacridona)	<ul style="list-style-type: none"> - Los materiales obtenidos presentan una gran distribución en el tamaño de partículas que va de 500 a 1000µm.

Como se observa en la Tabla anterior, algunos de los procesos de aglomeración implican equipos con grandes costos o condiciones elevadas de presión y temperatura elevadas que también generan un costo adicional.

Por esta razón el presente trabajo propone un proceso de aglomeración alterno y sencillo, donde se controla el tamaño de partícula, lo que origina una adecuada distribución de tamaño y las condiciones de presión y temperatura son moderadas. La técnica desarrollada tiene ventajas representativas de tal forma que podría ser reproducible en la industria.

CAPÍTULO 2

Materiales y Técnicas Experimentales

La aglomeración de Al_2O_3 se desarrolla utilizando como aglutinante resina epóxica que se cura en medio acuoso. Durante la reticulación la viscosidad de la resina aumenta hasta formar un sólido (Ver Figura 1.7). Las partículas de Al_2O_3 se introducen en pequeños dominios de resina mientras esta viscosa y permanecen en ella hasta que solidifica. La interacción entre el sólido y los dominios de resina se da gracias al uso de un sistema de agitación.

Los dominios de resina se forman debido a la inmiscibilidad que tiene con el agua presente en una solución con tensoactivo. La solución forma una interface en la superficie de los dominios de resina, permitiendo que estén dispersos (Figura 2.1).

La coalescencia de los dominios se evita gracias a que el proceso se lleva a cabo mediante un sistema de agitación. El tamaño de los dominios se proyecta directamente en el aglomerado, de tal forma que al controlar el tamaño de los dominios de resina, se controla también el tamaño del aglomerado final.

Antes de comenzar el proceso de aglomeración la resina esta mezclada con el agente de curado. El agente es un factor determinante para las condiciones de operación como son: tiempo de cura y temperatura a la que se lleva a cabo el proceso. Las propiedades de la resina curada se determinan por la concentración y tipo de agente.

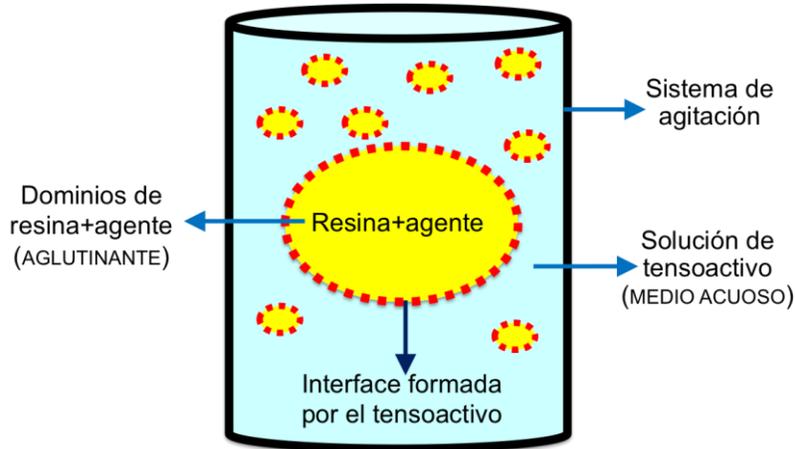


Figura 2.1 Representación de la formación de dominios de resina en medio acuoso.

El sólido se adhiere a los agregados por inmersión, así, las partículas de Al_2O_3 quedan sumergidas y adheridas en la superficie de los agregados (Figura 2.2).

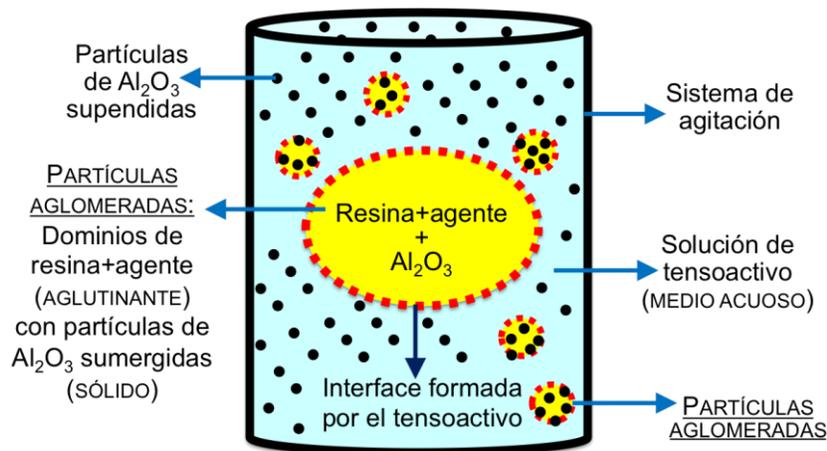


Figura 2.2 Representación de la aglomeración de Al_2O_3 en medio acuoso mediante curado de resina.

2.1 Materiales

Los materiales empleados son: sólido, aglutinante y solución. Como ya se mencionó antes el sólido que se va a aglomerar es Al_2O_3 . El aglutinante está compuesto por la resina epóxica con dos agentes de curado empleados de forma independiente. La solución es el medio acuoso donde se efectúa el curado que es una solución de agua con

tensoactivo. A continuación se describen las características de los materiales empleados.

2.1.1 Óxido de aluminio

Las micropartículas sólidas de Al_2O_3 que se aglomeran son de corindón artificial. Se le conoce como corindón café o alúmina fundida café (BFA) y presenta entre 1.5% a 3% de TiO_2 ⁽⁴⁷⁾. En la Figura 2.3 se presenta la imagen obtenida en microscopía de transmisión de electrones de una partícula de Al_2O_3 y en la Figura 2.4 se presenta la imagen obtenida de una partícula de Al_2O_3 obtenida en microscopía óptica. El tamaño promedio de partícula de Al_2O_3 utilizada es de $60\mu\text{m}$.



Figura 2.3 Imagen de una partícula de Al_2O_3 obtenida en microscopía electrónica de transmisión.

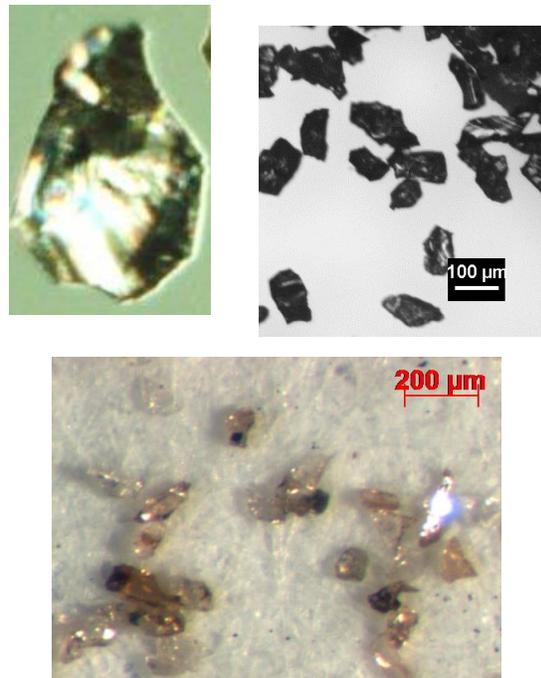


Figura 2.4 Imágenes de una partícula de Al_2O_3 obtenidas en microscopía óptica.

2.1.2 Aglutinante

La resina epóxica que se cura es diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) cuyo nombre comercial es DER 331 de Dow Chemical. El curado de resina epóxica se realiza con dos agentes de curado. El primer agente es una sal de amina, tris-(dimetilaminometil) fenol tri(2-etil hexanoato) cuyo

nombre comercial es Ancamina K61B de Air Products. El segundo agente pertenece a la familia de los imidazoles, 2-metil imidazol, cuyo nombre comercial es Imicure AMI2 de Air Products. Las propiedades de la resina y los agentes de curado se enlistan en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1 Propiedades de la resina epóxica y los agentes de curado

Propiedad	Resina epóxica DER 331	Imicure AMI-2	Ancamina K61B
Composición química	Digicidil eter de bisfenol A	2-Metil Imidazol	2,4,6-tris-(dimetilaminometil) fenol tri(2-etil hexanoato)
Apariencia física	Semisólido incoloro	Polvo blanco	Líquido color ámbar
Peso molecular	182 – 192 g/eq	82 g/mol	697 g/mol
Densidad	1.16 g/ml	0.9 g/ml	0.97 g/ml
Viscosidad @ 25°C (cP)	11000 – 14000		700
Solubilidad en agua	Ninguna	5.4 g/L	Ligeramente soluble

2.1.3 Solución de tensoactivo

La solución se elabora con agua desionizada y el tensoactivo empleado es el copolímero tribloque de poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno)-poli(óxido de etileno), $PEO_{97}-PPO_{68}-PEO_{97}$, conocido como Synperonic PE/F127 de Uniqema. Las propiedades del tensoactivo se muestran en la Tabla 2.2. La solución se elabora con una concentración de 1g/L.

La Figura 2.5 muestra la estructura química del Synperonic. La razón de utilizar este tensoactivo es que se considera que debido a sus cadenas poliméricas podría ser compatible con las cadenas de resina epóxica.

Tabla 2.2 Propiedades del tensoactivo.

Característica	Synperonic PE/F127
Clasificación química	No iónico / polimérico
Forma física a 25° C	Escamas
Color	Blanco
Peso molecular aproximado (g/mol)	14,000
Solubilidad en agua	Soluble

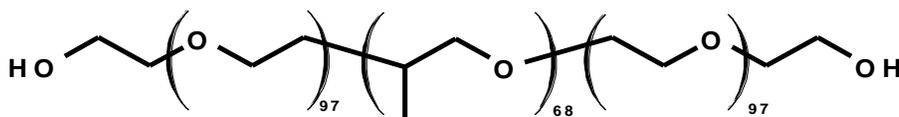


Figura 2.5 Estructura del Synperonic PE/F127

2.2 Técnicas Experimentales

El proceso de aglomeración de partículas desarrollado en esta investigación utilizó tres técnicas experimentales.

La primera es la DSC, utilizada para estudiar el comportamiento de los materiales puros, la reacción de curado, conocer los parámetros necesarios para llevar a cabo el curado de la resina en el proceso de aglomeración, la T_g y la cinética de la reacción. La segunda técnica empleada es la microscopía óptica, utilizada para observar las partículas aglomeradas y estudiar la distribución del tamaño de partícula. Finalmente se empleó la microscopía confocal de barrido láser (MCBL) para conocer la distribución de la resina y el sólido en el aglomerado.

Inicialmente se realizaron los estudios de la reacción de curado en calorimetría. Posteriormente se formaron los aglomerados y por último se

observaron en microscopía. A continuación se detalla la metodología empleada en cada etapa.

2.2.1 Calorimetría Diferencial de Barrido

Un calorímetro diferencial de barrido registra la variación de entalpía de una muestra en relación a un material de referencia cuando ambos son calentados al mismo tiempo. La muestra y la referencia son calentadas mediante elementos calefactores de forma individual (Figura 2.6) ⁽⁴⁸⁾.

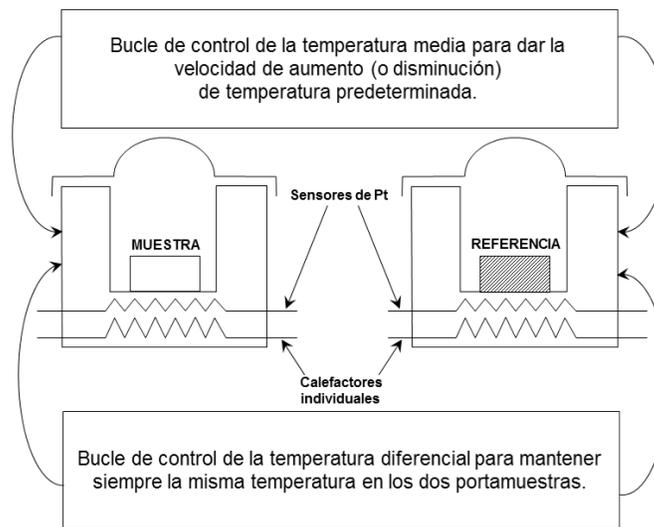


Figura 2.6 Representación esquemática del sistema de análisis térmico DSC y sus bucles de control.

Existen dos tipos de análisis en DSC, isotérmico y dinámico. En el análisis isotérmico se registra la variación de flujo térmico respecto al tiempo a temperatura constante. Por otro lado, en el análisis dinámico se escanea la temperatura y se registra la variación del flujo térmico respecto al tiempo a una velocidad constante de calentamiento o enfriamiento en unidades de temperatura (°C) por unidad de tiempo (minuto). Si la DSC es a presión constante, el flujo de calor es equivalente a los cambios de entalpía:

$$\left(\frac{dq}{dt}\right)_p = \frac{dH}{dt}$$

Ecuación 2.1

Donde dH/dt es el flujo de calor en mW/s. La diferencia entre el flujo de calor de la muestra y la referencia es:

$$\Delta \frac{dH}{dt} = \left(\frac{dH}{dt} \right)_{muestra} - \left(\frac{dH}{dt} \right)_{referencia} \quad \text{Ecuación 2.2}$$

La diferencia puede ser positiva o negativa. En un proceso endotérmico el calor es absorbido y el flujo de calor a la muestra es más grande que la referencia por lo que $\Delta dH/dt$ es positivo. En el proceso exotérmico sucede lo contrario y $\Delta dH/dt$ es negativo⁽⁴⁹⁾. Las cantidades de muestra empleadas son del orden de miligramos. El intervalo de temperaturas puede ir de -175°C a 725°C .

El calorímetro empleado en este trabajo es un DSC 7. En la Tabla 2.3 se muestran las características del equipo y en las Figuras 2.7 y 2.8 se observa el equipo utilizado.

Las pruebas se realizan con una atmósfera de nitrógeno. El intervalo de temperaturas empleado es de -60°C a 300°C . El calorímetro permite enfriar a -60°C porque se utiliza nitrógeno líquido como refrigerante. El peso de las muestras es de $57 \text{ mg} \pm 3 \text{ mg}$. La presión de trabajo es la presión atmosférica en la Ciudad de México correspondiente a 0.0756 MPa .

Tabla 2.3 Características del Calorímetro Diferencial de Barrido.

Modelo: DSC 7	Precisión de la Temperatura: $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$
Marca: PERKIN ELMER	Exactitud de la Temperatura: $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$
Atmósfera de nitrógeno o aire.	Sensibilidad de $0.1 \mu\text{W}$



Figura 2.7 Vista frontal del Calorímetro.



Figura 2.8 Vista superior del Calorímetro. Se señalan los porta muestras donde se colocan las celdas de referencia y de la muestra.

Los objetivos al emplear Calorimetría Diferencial de Barrido son los siguientes:

1. Estudiar el comportamiento calorimétrico de los materiales puros.
2. Estudiar el comportamiento calorimétrico de la reacción de curado de resina con cada agente de curado.
3. Conocer el tiempo que tarda la reacción en concluir con cada agente.
4. Identificar el avance de la reacción de curado en el intervalo de temperatura empleado.
5. Conocer la variación que tienen los parámetros de tiempo y temperatura inicial de reacción respecto a la concentración de los agentes empleados.
6. Conocer los parámetros cinéticos de la reacción de curado que son energía de activación y el factor de frecuencia.
7. Conocer la temperatura de transición vítrea de la resina curada con cada agente a diferentes concentraciones.

Para lograr los objetivos planteados se realizaron análisis dinámicos e isotérmicos que se explican a continuación.

2.2.1.1 Análisis dinámico

Las Figuras 2.9 – 2.12 muestran la información que puede obtenerse directamente de la curva de DSC: la temperatura de inicio de la polimerización (Figura 2.9), la temperatura final (Figura 2.10), la temperatura máxima en el pico de la curva (Figura 2.11) y el valor del calor de reacción (Figura 2.12). Además predice la evolución de la polimerización a diferentes temperaturas ⁽⁵⁰⁾ ⁽⁵¹⁾.

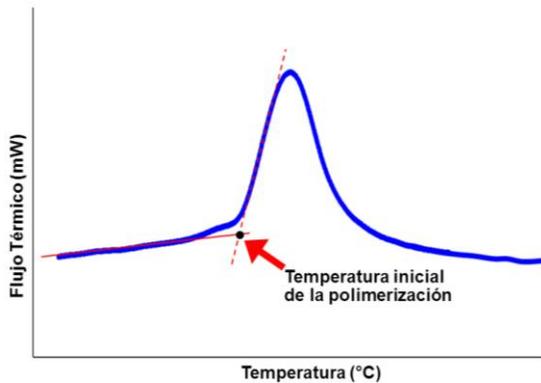


Figura 2.9 Indicación en el termograma de la temperatura inicial de polimerización.

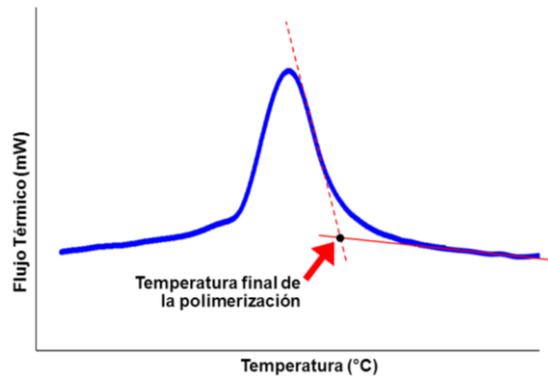


Figura 2.10 Indicación en el termograma de la temperatura final de polimerización.

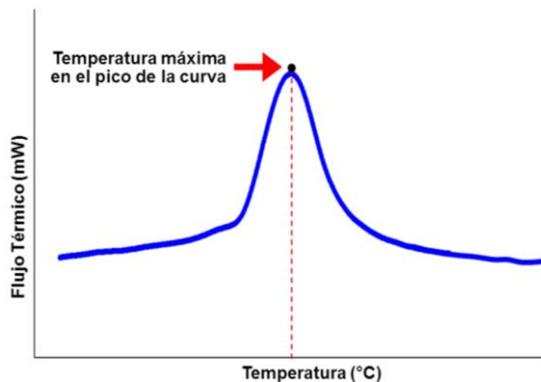


Figura 2.11 Indicación en el termograma de la temperatura máxima en el pico de la curva.

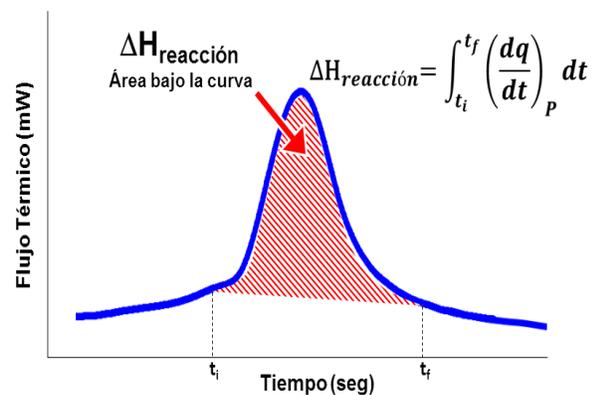


Figura 2.12 Indicación en el termograma del área bajo la curva que representa el calor de reacción.

El comportamiento calorimétrico de los materiales puros y de la reacción de curado se estudió mediante análisis dinámico.

2.2.1.1.1 Estudio de materiales puros

Los materiales estudiados en DSC son la resina epóxica y los dos agentes de curado. Se coloca una muestra del material en la celda y se introduce al calorímetro. La muestra se deja a 30 °C durante 5 minutos para que se estabilice y se calienta de 30 °C a 120 °C a 1.5 °C/min.

2.2.1.1.2 Reacción de curado

Posteriormente se estudia la mezcla de resina con cada agente para obtener los parámetros de la reacción. Para ello se pesan 5 g de resina epóxica en un vaso de precipitados y se adiciona una cantidad de agente en por ciento peso. Los porcentajes empleados de cada agente son 5%, 7.5% y 10%.

Una vez pesados la resina y el agente en el vaso se mezclan manualmente con una varilla de vidrio por 10 minutos hasta obtener una mezcla homogénea. Se toma una pequeña muestra de la mezcla con una pipeta Pasteur y se coloca en una celda. La muestra se pesa y finalmente se introduce en el porta muestras del calorímetro (Figura 2.8).

El análisis en DSC de la mezcla de resina con cada agente a las diferentes concentraciones se realiza con un calentamiento a 30 °C durante 5 minutos y después se calienta de 30 °C a 130 °C a 1 °C/min.

2.2.1.2 Análisis isotérmico

El análisis isotérmico es útil para conocer el tiempo que tarda en comenzar la reacción de curado y el tiempo que tarda en concluir. El análisis isotérmico requiere de una prueba inicial en bulto que se realiza antes de la prueba en calorimetría.

La prueba en bulto tiene como objetivo determinar a qué temperatura endurece la resina con cada agente sin usar el calorímetro y conocer el aumento de la viscosidad de la resina al incrementar la temperatura a lo largo del tiempo. El calorímetro tiene una exactitud de temperatura de ± 0.1 °C además de trabajar con masas muy pequeñas (microgramos). En el proceso de aglomeración no se trabaja con ese control de temperatura ni con una masa así de pequeña. Por tanto se pretende

corroborar que la temperatura a la que se efectúa la reacción de curado con cada agente en DSC es similar a una prueba en bulto, que es más parecido a lo que ocurre en el proceso de aglomeración.

Inicialmente en un envase de vidrio se pesan 10g de resina y se adiciona una cantidad de agente al 10% peso. Después, en una parrilla de calentamiento se calienta la mezcla de resina desde 25 °C y se incrementa poco a poco la temperatura. A temperatura ambiente los materiales son viscosos y no se mezclan. Sin embargo, se observa que a 40 °C la viscosidad de los materiales disminuye, lo que permite obtener una mezcla homogénea.

El calentamiento continúa hasta llegar a una temperatura a la cual se observa que endurece la mezcla de resina con agente. En el caso del sistema DGEBA/Ancamina K61B la temperatura a la que comienza a endurecer es de 80 °C y tarda 13 minutos en concluir el endurecimiento. Por otro lado, en el caso del sistema DGEBA/Imicure AMI2 la temperatura a la que comienza a endurecer es de 62 °C y tarda 3 segundos en concluir el endurecimiento.

Una vez realizada la prueba en bulto y junto con los resultados en el análisis dinámico se determina la temperatura a la que se lleva a cabo el análisis isotérmico.

Lo que se espera obtener en el análisis isotérmico en DSC se esquematiza en la Figura 2.13. Donde t_1 representa el tiempo que tarda en iniciar la reacción desde que alcanza la temperatura constante establecida (T_x). Posteriormente se tiene t_2 que es el tiempo en el que se lleva a cabo la reacción de curado y finalmente t_3 que es el tiempo total que tarda en concluir el proceso de curado, desde que alcanza la T_x hasta su término.

El análisis isotérmico se realiza primero con un calentamiento de 30 °C hasta la T_x a 10 °C/min y posteriormente se deja a temperatura constante durante 100 minutos.

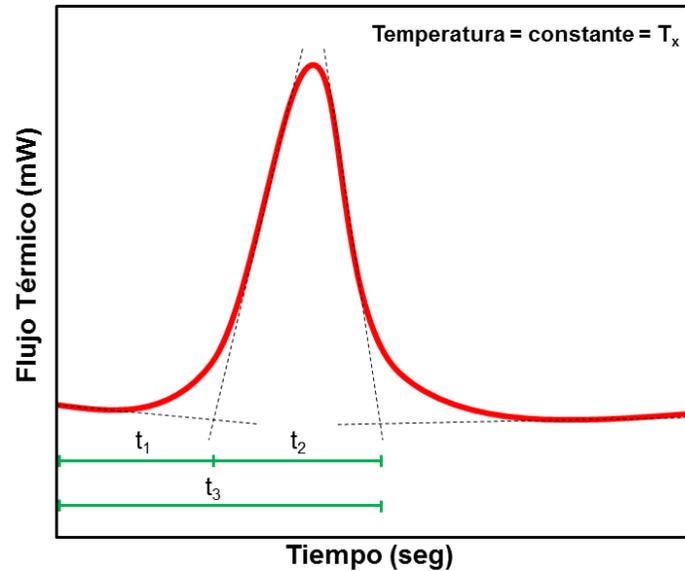


Figura 2.13 Representación gráfica de los resultados esperados en el análisis isotérmico de la mezcla de resina con catalizador.

2.2.1.3 Temperatura de transición vítrea

El procedimiento realizado para la obtención de la T_g de acuerdo a la norma ASTM E1356 ⁽²²⁾ inicia con el material ya curado. La mezcla de resina con catalizador se cura desde 30 °C hasta 300 °C. Posteriormente se deja la resina curada a temperatura ambiente por 24 horas. La muestra curada se coloca en el calorímetro y se enfría de 25 °C a -60 °C a 5 °C/min. Después se deja en un proceso isotérmico a -60 °C durante 25 minutos. Finalmente se calienta de -60 °C a 300 °C a 20 °C/min.

2.2.1.4 Cinética del curado

La DSC permite conocer los valores de energía de activación y el factor de frecuencia en una reacción. Como se explicó en el Capítulo 1 se utilizan los métodos de Osawa y Kissinger para encontrar estos valores.

Para ello es necesario hacer diferentes escaneos de temperatura. A cada sistema de resina/agente de curado se hicieron escaneos de 25 °C a 160 °C a las tasas de calentamiento de: 1, 2.5, 5, 10, 15 y 20 °C/min. Los termogramas obtenidos en los escaneos son útiles para hacer los cálculos correspondientes y obtener los valores de E_a , A , E_α y A' .

2.2.2 Aglomeración de micropartículas

El proceso de aglomeración diseñado en este trabajo cumple con las siguientes características:

1. Genera un volumen de partícula aglomerada de tamaño micrométrico.
2. Separa los dominios de resina/agente y permite que se encuentren en un ambiente inmiscible hasta concluir la reacción de curado.
3. Utiliza un sistema de calentamiento a temperatura máxima de 80 °C.

La generación de un volumen micrométrico se obtiene con una pipeta Pasteur cuyo diámetro en la punta es de 1.5 mm. La pipeta alimenta la mezcla resina/agente gota a gota a la solución de tensoactivo. De esta forma se generan dominios de resina de tamaño micrométrico. Después de distintas pruebas se diseña un proceso que permite la obtención de aglomerados. El proceso se realiza en dos etapas; la primer etapa tiene como propósito solamente formar dominios de resina/agente y la segunda etapa incluye las partículas sólidas de Al_2O_3 a los agregados. Cada etapa se detalla a continuación.

2.2.2.1 Formación de microgotas de resina curada

La Figura 2.14 muestra la metodología desarrollada para obtener las microgotas de resina curada. Posteriormente se especifica el procedimiento realizado. El calentamiento de los materiales se llevó a cabo en una parrilla de agitación con calentamiento. La agitación se efectuó con un agitador Ultra-Turrax 2000 marca Cole-Parmer.

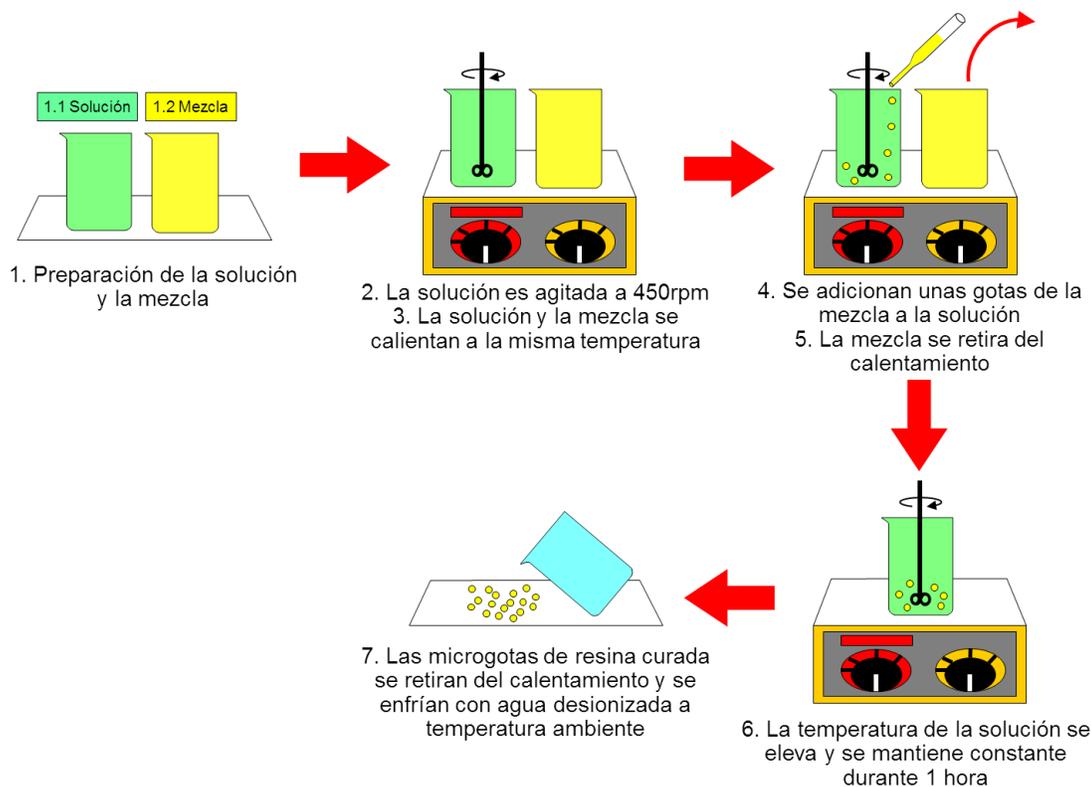


Figura 2.14 Procedimiento para la obtención de microgotas de resina curada

Etapa 1. Preparación de la solución y la mezcla

Etapa 1.1 Solución: Se prepara una solución de agua desionizada con Synperonic F127. La concentración empleada es de 1g/L. Se toma una alícuota de 40 ml de la solución y se agrega la alícuota a un vaso de precipitados de 100ml. La alícuota debe ser de 40 ml ya que a este nivel del vaso la propela del agitador puede entrar completamente y agitar todo el contenido del vaso.

Etapa 1.2 Mezcla: En un vaso de precipitados se pesan 5 g de resina epóxica y se agrega el 10% peso de agente. Los agentes de curado, Ancamina K61B e Imicure AMI2, se utilizaron en pruebas por separado. La resina y el agente contenidos en el vaso de precipitados no se mezclan. Al mezclar los materiales a temperatura ambiente se genera una fase muy viscosa que no podría fluir y formar las gotas.

Etapa 2. La solución es agitada a 450 rpm.

Las pruebas se realizaron a diferentes velocidades de agitación con el propósito de encontrar una velocidad que cumpliera con dos requisitos. El primer requisito es que la velocidad a la cual la solución es agitada permita que las gotas de la mezcla resina/agente queden suspendidas. La razón de mantener suspendidas las gotas de la mezcla es impedir que sedimenten, se rompan y queden pegadas en la base del vaso de precipitados. El segundo requisito es que la velocidad no sea tan alta para que rompa las gotas y se forme una sola fase turbia entre las gotas de resina con agente y la solución.

Tres equipos se utilizaron para promover la agitación en el sistema: un homogeneizador de cizalla, una parrilla de agitación y un agitador eléctrico. El equipo que dio mejores resultados fue el agitador. La velocidad en el agitador fue variada desde 250 rpm hasta 1000 rpm. Se observó que a 450 rpm las gotas de la mezcla resina/agente permanecen suspendidas en la solución de agua con tensoactivo sin sedimentar ni mezclarse con la solución.

Etapa 3. La solución y la mezcla se calientan a la misma temperatura.

La resina es un material viscoso a temperatura ambiente y no se mezcla fácilmente con los agentes de curado empleados. Para lograr una fase homogénea en la mezcla de resina es necesario calentar el sistema resina/agente a una temperatura de 50 °C. A esta temperatura disminuye la viscosidad de la resina y se puede mezclar fácilmente con el agente de curado mediante agitación manual.

Mientras se efectúa la agitación manual, la temperatura de la mezcla sube hasta haber formado una sola fase y tener la fluidez suficiente para ser absorbida por la pipeta Pasteur. Antes de que la mezcla entre en contacto con la solución, la temperatura no debe ser mayor a la temperatura de curado. En estas condiciones, la mezcla tiene la fluidez necesaria para caer gota a gota a la solución sin correr el riesgo de curar dentro de la pipeta. Posteriormente, la mezcla se alimenta a la solución, que simultáneamente ha sido calentada en la misma parrilla a la misma temperatura.

Las pruebas realizadas indicaron que la temperatura de la mezcla cuando se toma la alícuota con la pipeta debe ser de 60 °C para el sistema DGEBA/Ancamina K61B y de 55 °C para el sistema DGEBA/Imicure AMI2.

A temperaturas superiores la fluidez de la resina disminuye impidiendo la formación de gotas a la salida de la pipeta Pasteur. Por el contrario, a temperaturas inferiores, las gotas que caen a la solución tienen mayor fluidez y poca consistencia impidiendo la formación de agregados. En este último caso las gotas se disuelven en la solución de tensoactivo originando una sola fase turbia.

Etapa 4. Se adicionan unas gotas de la mezcla a la solución.

Los utensilios utilizados para alimentar la mezcla a la solución fueron variados. La pipeta Pasteur resulta ser el mejor instrumento para ello. Se toma una pequeña alícuota de la mezcla resina/agente con la pipeta Pasteur y se dejan caer 10 gotas en la solución que está siendo agitada y calentada. Esta cantidad de mezcla es suficiente para que se curen todos los agregados formados sin coalescencia.

El diámetro a la salida de la pipeta Pasteur es de 1.5mm. En cuanto se adicionan las gotas de la mezcla a la solución deben ocurrir dos cosas simultáneamente: 1) La mezcla de resina con catalizador se retira del calentamiento y 2) La temperatura de la solución se eleva.

Etapa 5. La mezcla se retira del calentamiento.

La razón de retirar la mezcla del calentamiento es detener la reacción de curado y evitar que se desperdicie un vaso de precipitados ya que temperatura de la parrilla incrementa. Una vez retirado el vaso se limpia rápidamente.

Etapa 6. La temperatura de la solución se eleva y se mantiene constante durante 1 hora

Una vez que las gotas de la mezcla resina/agente están dentro de la solución, se eleva la temperatura de la solución para que las microgotas curen. La temperatura de curado varía dependiendo del sistema. Para el sistema de DGEBA/Ancamina es de 80 °C y para el sistema de DGEBA/Imicure AMI2 es de 70 °C.

La solución se calienta a las temperaturas de curado para cada sistema. Sin embargo, dado que es un sistema abierto, hay pérdidas de calor. De tal forma que las gotas de resina dispersas en la solución deben estar a una temperatura menor que la de curado. Si se incrementa la temperatura de la solución se pierde mucho agua por evaporación.

Para favorecer la cura a una temperatura menor se mantiene el calentamiento de la solución a temperatura constante por un periodo largo que es de una hora. En un tiempo menor las microgotas no alcanzan a curarse por completo y al separarlas de la solución por decantación se quedan adheridas a la base del vaso de precipitados.

Etapa 7. Las microgotas de resina curada se retiran del calentamiento y se enfrían con agua desionizada a temperatura ambiente.

Una vez que la solución ha permanecido a temperatura constante durante una hora se detiene la agitación y el calentamiento. Las microgotas de resina curada sedimentan pero no se deforman. La solución se retira del vaso de precipitados y las microgotas se enjuagan y enfrían con agua desionizada. La estructura de las microgotas no cambia. Al tacto las microgotas parecen un sólido. Las microgotas han curado exitosamente.

2.2.2.2 Formación de aglomerados de Al_2O_3

Los aglomerados de óxido de aluminio se obtienen adicionando el polvo al procedimiento anterior. El proceso de aglomeración desarrollado se muestra en la Figura 2.15 y a continuación se detalla cada etapa.

Etapa 1. Preparación de la solución y la mezcla.

Etapa 1.1 Solución: Se prepara una solución de agua desionizada con Synperonic F127. La concentración empleada es de 1 g/L. Se toma una alícuota de 40 ml de la solución y se agrega la alícuota a un vaso de precipitados de 100 ml. La alícuota debe ser de 40 ml ya que a este nivel del vaso la propela del agitador puede entrar completamente y agitar todo el contenido del vaso.

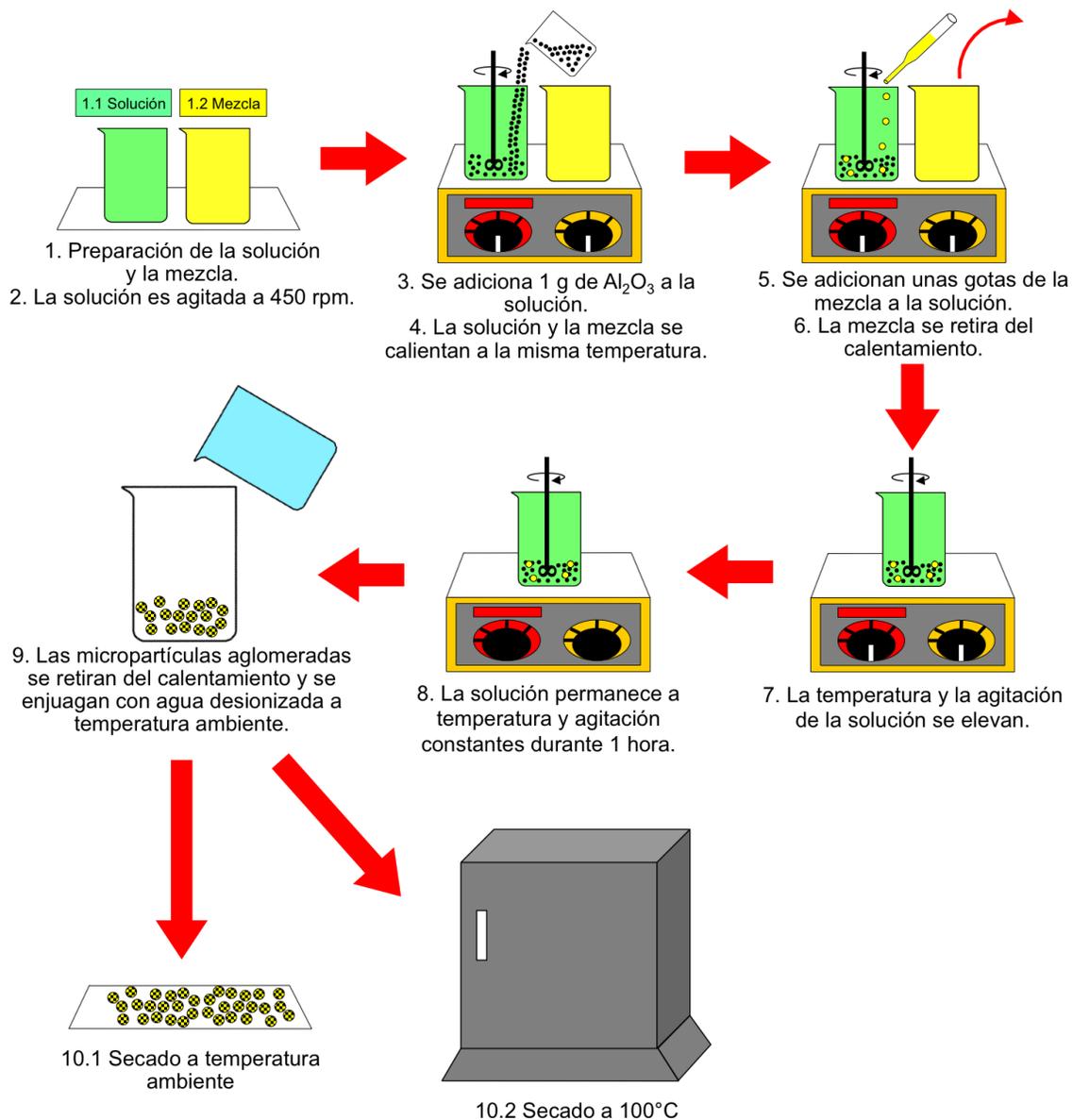


Figura 2.15 Proceso de aglomeración de partículas desarrollado en este trabajo.

Etapa 1.2 Mezcla: En un vaso de precipitados se pesan 5 g de resina epóxica y se agrega el 10% peso de agente. La resina y el agente no se mezclan, ya que al mezclar los materiales a temperatura ambiente se genera una fase muy viscosa que no podría fluir y formar las gotas.

Etapa 2. La solución es agitada a 450 rpm.

La velocidad de agitación de la solución tiene un papel importante. De ella depende que las partículas de Al_2O_3 estén suspendidas en la solución y penetren las gotas de la mezcla resina/agente aún sin curar. La velocidad de agitación de 450 rpm resulta ser adecuada para cumplir esta función.

Etapa 3. Se adiciona 1g de Al_2O_3 a la solución.

La cantidad de 1 g de polvo es suficiente para penetrar la mezcla de resina dispersa sin quedar partículas de óxido que no participe en los aglomerados. La relación de partículas de Al_2O_3 respecto a la solución de tensoactivo es de 0.025 g de Al_2O_3 / ml de solución.

Etapa 4. La solución y la mezcla se calientan a la misma temperatura.

Esta etapa es similar a la *Etapa 3* del apartado anterior. Primero se calienta la resina y el agente a 50 °C para obtener una mezcla homogénea. Posteriormente se calientan los sistemas a 55 °C (DGEBA/Imicure AMI2) y 60 °C (DGEBA/Ancamina K61B) para alcanzar la fluidez suficiente que permita a la mezcla ser absorbida por la pipeta Pasteur y continuar el proceso.

Etapa 5. Se adicionan unas gotas de la mezcla a la solución.

Cuando la mezcla alcanza la fluidez deseada se toma una alícuota con la pipeta y se dejan caer 10 gotas a la solución que esta siendo agitada junto con el sólido. A simple vista no logra observarse la formación de las micropartículas aglomeradas, ya que la agitación del sólido hace que la solución se vea turbia.

Etapa 6. La mezcla se retira del calentamiento.

Después de adicionar las gotas a la solución, el vaso que contiene la mezcla de resina/agente se retira del calentamiento para evitar que cure. El vaso se limpia para un uso posterior.

Etapa 7. La temperatura y la agitación de la solución se elevan.

La finalidad de elevar la temperatura es concluir el curado de la resina. En el sistema DGEBA/Ancamina K61B la temperatura se eleva a 80 °C y en el sistema DGEBA/Imicure AMI2 se eleva a 70 °C.

Los aglomerados formados inicialmente tienen mayor peso que las partículas aisladas de Al_2O_3 , y por tanto, sedimentan. En el momento que sedimentan chocan con la base del vaso y se rompen ya que aún no concluye el curado de resina y aún está viscosa. Para evitar el rompimiento de los agregados, se aumenta la agitación de la solución a 700rpm lo que impide que sedimenten y mantiene a los agregados suspendidos en la solución hasta que concluye el curado de la resina.

Etapa 8. La solución permanece a temperatura y agitación constantes durante 1 hora.

En esta etapa los agregados de resina con sólido concluyen el proceso de curado formando así las micropartículas aglomeradas de Al_2O_3 .

Etapa 9. Las micropartículas aglomeradas se retiran del calentamiento y se enfrían con agua desionizada a temperatura ambiente.

La solución se retira del calentamiento y es separada de los aglomerados por decantación. Posteriormente se enjuagan con agua desionizada y se filtran para retirar el exceso de agua. Las micropartículas no se rompen y al tacto parecen sólidas. La aglomeración se ha realizado exitosamente. Las cantidades de partículas obtenidas se dividen en dos partes.

Etapa 10.1 Secado a temperatura ambiente.

Una parte del aglomerado se coloca en un porta muestras y se deja secar a temperatura ambiente durante 24 horas. La temperatura ambiente varía entre 21 °C y 24 °C.

Etapa 10.2 Secado a 100 °C.

La otra parte del aglomerado se introduce a un horno y se deja secar durante 24 horas a 100 °C.

La finalidad de las distintas temperaturas es observar que diferencias presentan los aglomerados durante la etapa de secado.

2.2.3 Microscopia óptica

La microscopia óptica es una herramienta cuya finalidad es obtener una imagen detallada de las partículas obtenidas así como la distribución de tamaños. Para ello se utilizó el estereomicroscopio modular modelo SteREO Discovery V8 (Figura 2.16) Carl Zeiss, cuenta con zoom manual de 8 aumentos. El estereomicroscopio tiene una excelente percepción de la imagen tridimensional. Los programas ZEN y AxioVision permiten medir el tamaño de las partículas. El equipo está conectado a una cámara para obtener las imágenes en una computadora.

La distribución de tamaño se obtiene midiendo diferentes partículas de distintas pruebas. Considerando que las partículas son de forma esférica, se mide la parte más larga de la partícula como si fuera el diámetro.

Finalmente se grafican los intervalos de medición obtenidos contra el porcentaje de frecuencia que indica la repetibilidad de la medición obtenida.



Figura 2.16 Estereomicroscopio SteREO
Discovery V8

2.2.4 Microscopia Confocal de Barrido Láser (MCBL)

La microscopia confocal de barrido láser es una técnica de observación microscópica que logra excelentes resultados en diversas ramas de la ciencia, entre ellas la ciencia de materiales. Presenta grandes ventajas frente a la microscopia óptica tradicional, ya que produce imágenes de mayor nitidez, contraste, resolución vertical y horizontal, y, sobre todo, permite obtener “secciones ópticas” (imágenes producidas por el escaneo) de la muestra, lo que permite un estudio tridimensional ⁽⁵²⁾.

La luz procedente de un láser es reflejada mediante un espejo dicróico y enfocada en un punto de la muestra mediante la lente de un objetivo. La señal emitida por el punto iluminado (fluorescencia o luz reflejada) vuelve por el mismo camino óptico, pasa a través del espejo dicróico y es enfocada en un fotomultiplicador; un diafragma o “pinole” es colocado delante del fotomultiplicador para eliminar las señales procedentes de la zona fuera de foco (Figura 2.17) ⁽⁵³⁾.

Un conjunto de filtros de emisión y excitación permite seleccionar la longitud de onda deseada cuando se trabaja con muestras

fluorescentes. La utilización de un láser como fuente de luz permite enfocar la iluminación en una región muy pequeña de la muestra con una gran intensidad.

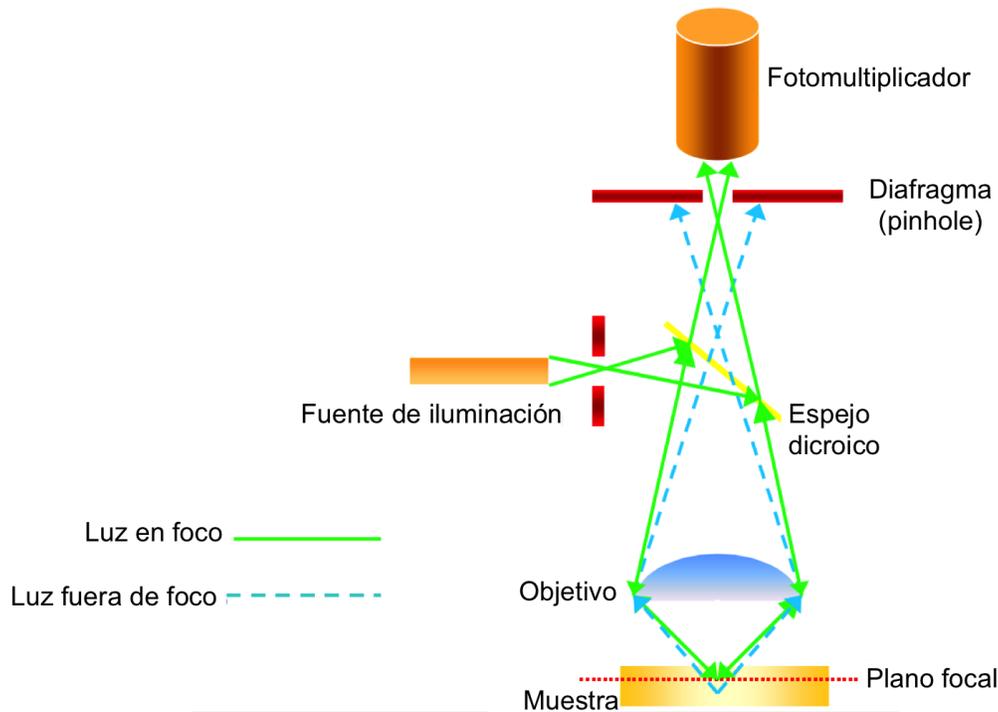


Figura 2.17 Esquema del principio de la microscopía confocal. La luz procedente de los puntos fuera de plano es eliminada por el diafragma o “pinhole”. ⁽⁵²⁾ ⁽⁵⁴⁾

El microscopio confocal empleado en esta investigación es un Microscopio Confocal-Multifotónico marca Carl Zeiss modelo LSM 710 NLO. Esta equipado con 7 líneas láser de trabajo (405nm – 633nm), y un laser sintonizable (690nm a 1080nm), 5 objetivos (5x, 10x, 20x, 40x/oil y 63x/oil), lámpara de halógeno, lámpara de vapor de mercurio para fluorescencia. La Figura 2.18 presenta una imagen del microscopio confocal empleado.

El estudio de las partículas aglomeradas con este microscopio se llevó a cabo empleando el modo de canales espectrales con modo lambda y cuatro láseres cuya potencia se presenta en la Tabla 2.4.



Figura 2.18 Microscopio Confocal de Barrido Láser LAM 710.

Tabla 2.4 Características de los láseres empleados en microscopia confocal.

Láser	Potencia
405 nm	65
488 nm	20
501 nm	2.6
633 nm	30

El objetivo que se persigue al emplear MCBL es obtener el espectro de fluorescencia, imágenes en 2D y en 3D de las partículas aglomeradas, así como obtener información de la distribución del sólido y de la resina curada en el aglomerado. Para ello se estudian primero los materiales puros y posteriormente se estudian los aglomerados con cada sistema de DGEBA / agente de curado.

Las muestras analizadas en microscopia confocal son:

1. Óxido de aluminio.
2. DGEBA curada con Ancamina K61B al 10% peso.
3. DGEBA curada con Imicure AMI2 al 10% peso.
4. Micropartículas aglomeradas con el sistema DGEBA/Ancamina K61B al 10% peso secadas a temperatura ambiente.

5. Micropartículas aglomeradas con el sistema DGEBA/Ancamina K61B al 10% peso secadas a temperatura de 100 °C.
6. Micropartículas aglomeradas con el sistema DGEBA/Imicure AMI2 al 10% peso secadas a temperatura ambiente.

La resina fue curada de la siguiente forma. Se adicionan 5 g de resina a un vaso de precipitados y el 10% peso del agente de curado. La resina y el agente se calientan en una parrilla a 50 °C y se agitan con una varilla de vidrio. Se eleva la temperatura de la parrilla hasta que el sistema alcanza la temperatura de curado. Se toma una alícuota de la mezcla que ha comenzado a reaccionar y se deja caer sobre un trozo de papel encerado. La gota de la mezcla termina de curar a temperatura ambiente durante 72 horas.

Las micropartículas aglomeradas estudiadas mediante MCBL se obtuvieron en el proceso explicado en la sección 2.2.2.2.

CAPÍTULO 3

Análisis y Discusión de Resultados

El capítulo se divide en tres etapas. Inicialmente se detalla el mecanismo propuesto en la reacción de curado de la resina epóxica con Ancamina K61B. Posteriormente se analizan y discuten los resultados obtenidos en Calorimetría Diferencial de Barrido y se presentan los parámetros estudiados para la reacción de curado empleando los dos agentes. Finalmente se estudian las características de las partículas aglomeradas obtenidas.

3.1 Mecanismo de reacción en el curado de resina epóxica con Ancamina K61B

El mecanismo de reacción en la cura de resina epóxica con Ancamina K61B como agente de curado no ha sido reportado. En este trabajo se propone el posible mecanismo de reacción.

La resina epóxica tiene tres sitios activos: los dos epóxidos terminales y un alcohol secundario (Figura 3.1).

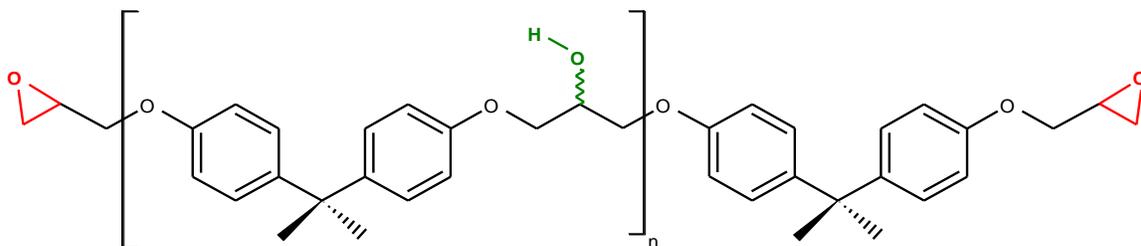


Figura 3.1 Resina epóxica DER 331 (diglicidil éter de bisfenol A)

La Ancamina K61B (tris-(dimetilaminometil) fenol tri(2-etil hexanoato)) presenta diferentes sitios que pueden reaccionar. Los grupos de amina terciaria, el grupo hidroxilo del fenol y del ácido 2-etil hexanoico (Figura 3.2). Es posible que el ácido 2-etil hexanoico actúe como catalizador por el hidrógeno ácido que puede liberar.

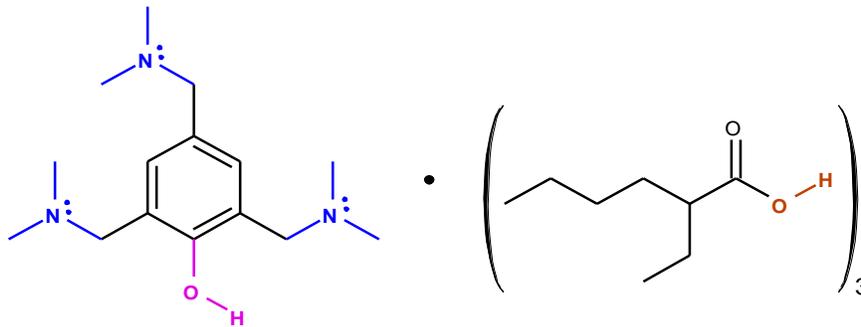


Figura 3.2 Ancamina K61B

A continuación se muestran las diferentes reacciones que son posibles en la reticulación de la resina epóxica con Ancamina K61B.

A. Grupo epoxi (resina) / grupo amina (Ancamina K61B)

Paso 1A. El agente de curado cuenta con tres grupos amina. Un grupo amina reacciona con el grupo epoxi de la resina. La reacción comienza con una apertura del grupo epoxi por la presencia del par de electrones del nitrógeno para generar una especie ambivalente (Figura 3.3).

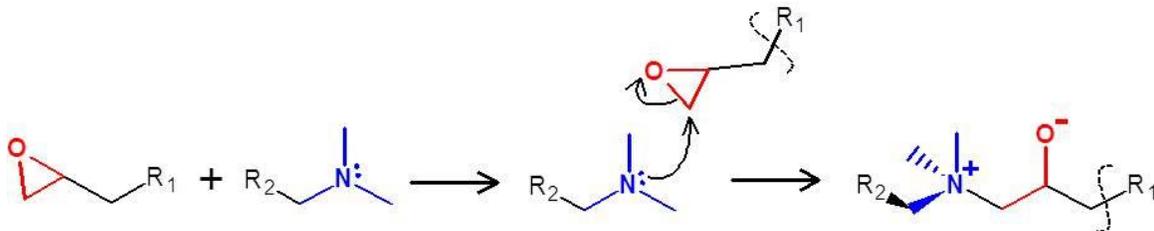


Figura 3.3 Paso 1A. Reacción entre el grupo epoxi y el grupo amina.

Paso 2A. El producto obtenido tiene un oxígeno con carga negativa que puede reaccionar con otro grupo epoxi. De esta forma se genera un

producto con otro grupo alcohoxi que a su vez puede volver a reaccionar con otro grupo epoxi y así sucesivamente (Figura 3.4).

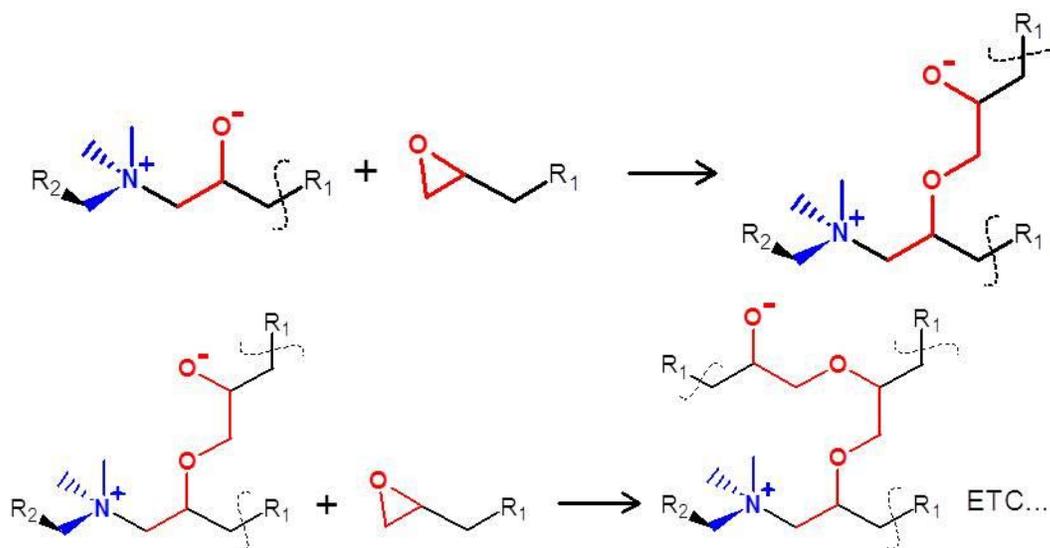


Figura 3.4 Paso 2A. Reacción entre el grupo epoxi y el grupo amina.

B. Óxigeno del grupo hidroxi (Ancamina K61B) / grupo epoxi (resina).

Paso 1B. Cuando el hidrógeno del grupo hidroxi se desprende puede reaccionar con el grupo epoxi, produciendo un alcohoxi (Figura 3.5).

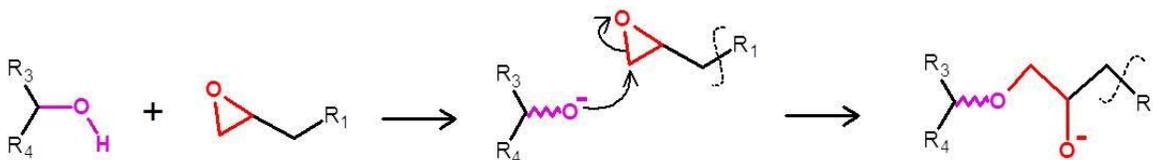


Figura 3.5 Paso 1B. Reacción entre el oxígeno del grupo hidroxi (Ancamina K61B) / grupo epoxi (resina)

Paso 2B. El alcohoxi obtenido puede reaccionar con un grupo epoxi de la misma forma que lo hizo el grupo alcohoxi en la reacción anterior y continua la reacción entre el producto obtenido y un grupo epoxi de la resina (Figura 3.6).

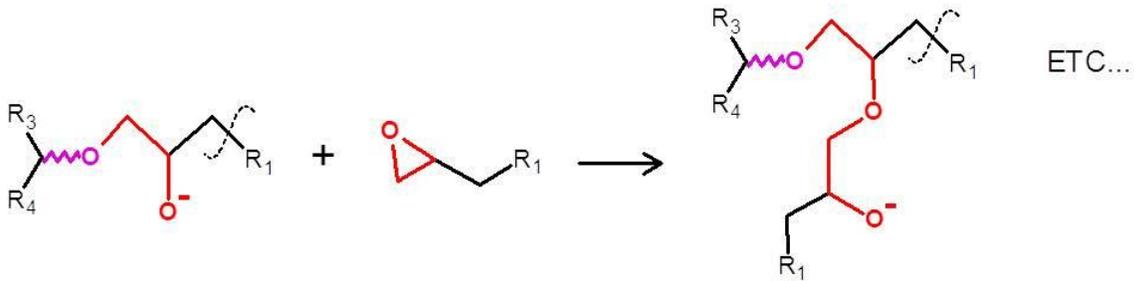


Figura 3.6 Paso 2B. Reacción entre el oxígeno del grupo hidroxi (Ancamina K61B) / grupo epoxi (resina)

C. Grupo amino (Ancamina K61B) / Grupo hidroxi (resina).

Paso 1C. La presencia de las aminas promueve la disociación del alcohol, generando un alcohoxi que podrá reaccionar con grupos epoxi terminales (Figura 3.7)

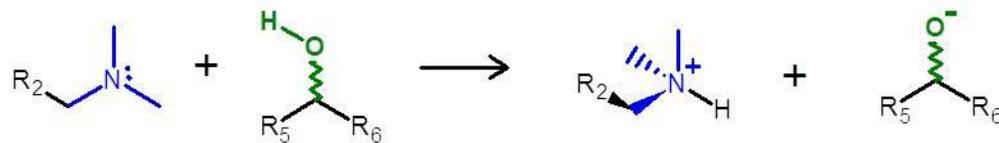
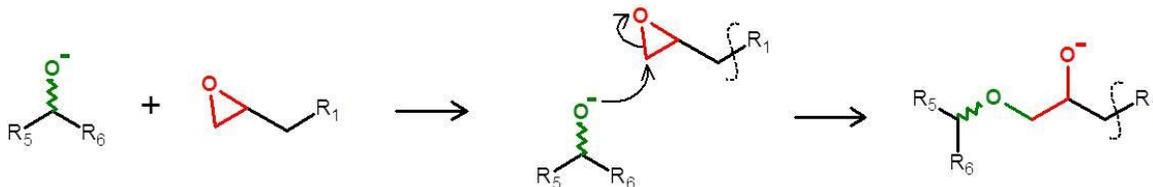


Figura 3.7 Paso 1C. Reacción entre el grupo amino (Ancamina K61B) / Grupo hidroxi (resina)

Paso 2C. El grupo hidroxi de la resina genera un oxígeno con carga negativa que reacciona con el grupo epoxi de la misma resina para producir un éter y un oxígeno con carga negativa que seguirá reaccionando de forma consecutiva con grupos epoxi de la resina (Figura 3.8).



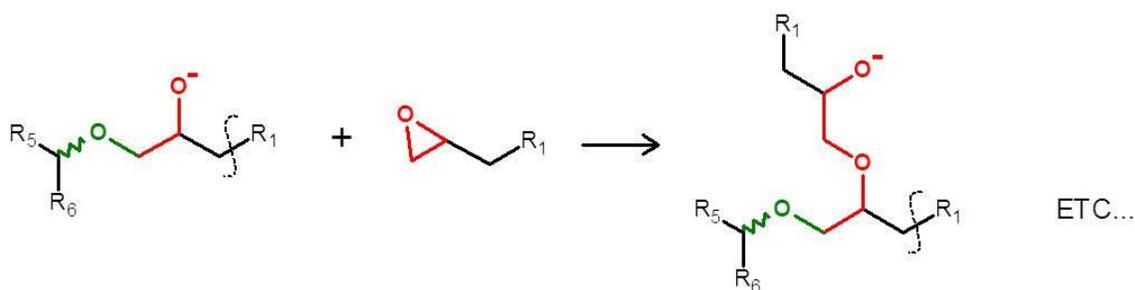


Figura 3.8 Paso 2C. Formación de anión (O⁻) que reacciona con el grupo epoxi de la resina.

D. Grupo fenol (Ancamina K61B) / Grupo hidróxi (resina)

El grupo fenol y el grupo hidroxilo de la resina epóxica reaccionan en presencia de un ácido para formar un éter. Ese ácido puede ser el ácido 2-etil hexanóico de la Ancamina K61B u otro protón del medio (Figura 3.9).

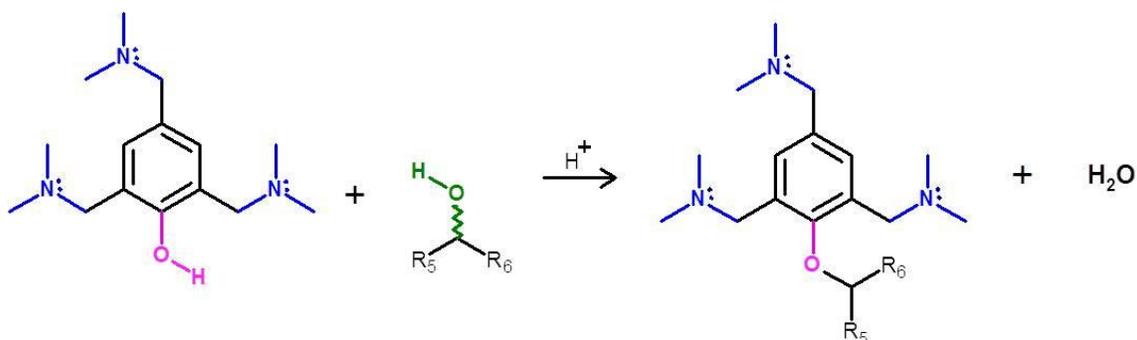
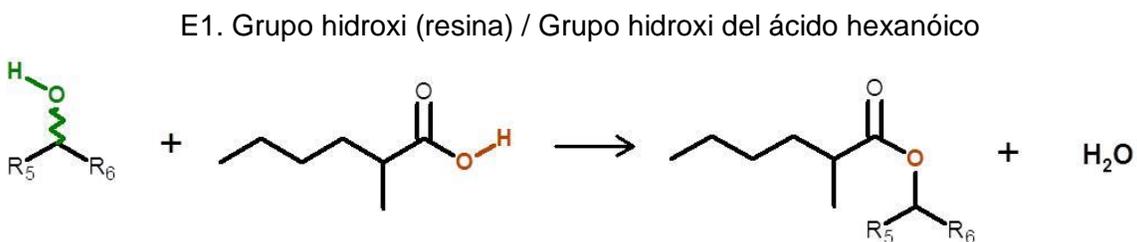


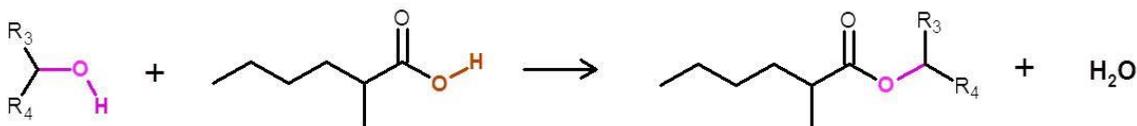
Figura 3.9 Reacción entre el Grupo hidroxilo (Ancamina K61B) / Grupo hidróxi (resina)

E. Reacciones del ácido 2-etil hexanóico (Ancamina K61B).

Todas las especies que tengan un oxígeno con carga negativa es posible que después de protonar puedan desactivarse formando ésteres con los restos del ácido hexanoico (Figura 3.10).



E2. Grupo hidroxil (Ancamina K61B) / Grupo hidroxil del ácido hexanoico



E3. Productos obtenidos con oxígeno con carga negativa / Grupo hidroxil del ácido hexanoico

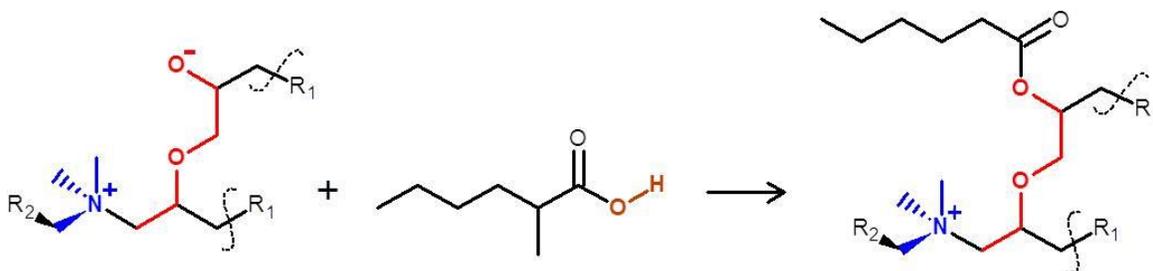


Figura 3.10 Diferentes reacciones del ácido 2-etil hexanoico (Ancamina K61B) / Productos obtenidos durante la reacción.

En un proceso de curado normal, se puede asegurar que todas estas reacciones están presentes, con mayor o menor incidencia dependiendo del medio y las condiciones de reacción; conduciendo así a diferentes niveles de reticulación de la resina epóxica, lo que ocasiona el crecimiento en tres dimensiones. De igual forma las condiciones de operación promueven grados diferentes de reticulación.

3.2 Análisis en Calorimetría Diferencial de Barrido

Los análisis en DSC se emplearon en el modo dinámico e isotérmico. Cada modo fue empleado para seguir objetivos específicos.

3.2.1 Dinámico

En el análisis dinámico se estudian los materiales puros y la reacción de curado.

3.2.1.1 Materiales puros

Inicialmente se estudia el comportamiento calorimétrico de los materiales que participan en la reacción de curado sin mezclarse. Los resultados del comportamiento calorimétrico de la resina epóxica y los dos agentes de curado empleados se muestran en las siguientes secciones.

Resina epóxica

La Figura 3.11 muestra el comportamiento del DGEBA en su estado puro. El termograma indica que no hay variación en la línea de base. La continuidad en la línea implica que la resina epóxica no muestra cambios de fase ni descomposición en el intervalo de temperatura empleado.

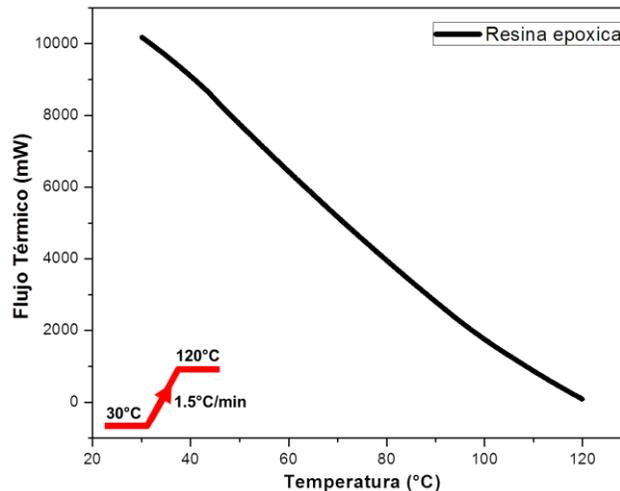


Figura 3.11 Comportamiento calorimétrico de DGEBA puro.

Ancamina K61B

La Figura 3.12 muestra el comportamiento calorimétrico de la Ancamina K61B en estado puro. Al igual que con el DGEBA, el termograma indica que no hay variación en la línea de base. La continuidad en la línea indica que en el intervalo de temperatura empleado la Ancamina K61B no cambia de fase ni se descompone.

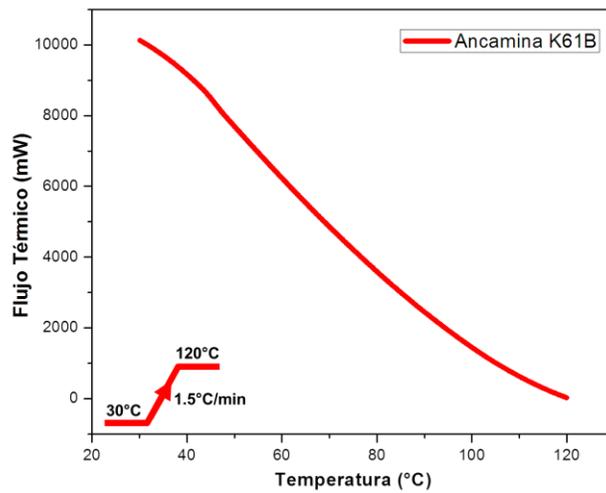


Figura 3.12 Comportamiento calorimétrico de Ancamina K61B pura.

Imicure AMI2

La Figura 3.13 muestra el comportamiento calorimétrico del Imicure AMI2 en estado puro. El termograma indica que hay una variación en la línea de base durante el intervalo de temperatura empleado. La variación en la línea podría deberse a un cambio estructural en el Imicure AMI2. Sin embargo, como no hay un pico en el termograma, el cambio en la línea no podría modificar los resultados esperados cuando el Imicure AMI2 reacciona con el DGEBA.

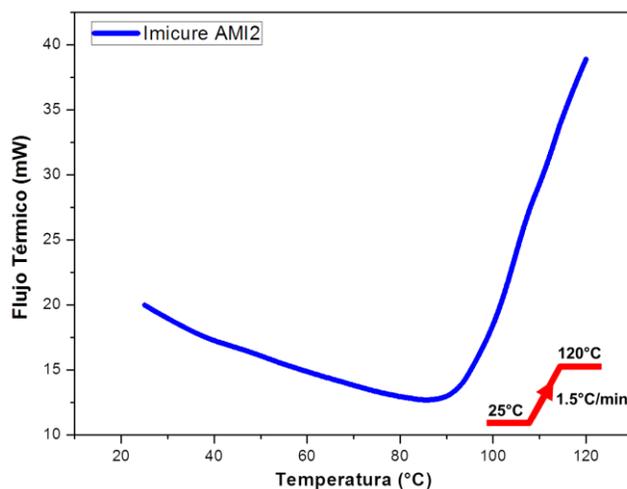


Figura 3.13 Comportamiento calorimétrico de Imicure AMI-2.

En las Figuras 3.11 – 3.13 se observa que los materiales puros no presentan ninguna señal o pico que indique que en el intervalo de temperatura empleado haya alguna reacción. Esto representa que al estudiar el comportamiento calorimétrico de la mezcla de resina con cada agente de curado solo se observará el pico que indica la reacción de curado de la resina.

3.2.1.2 Reacción de curado

Una vez estudiados los materiales puros en calorimetría, se estudia el comportamiento calorimétrico de la mezcla de resina epóxica con Ancamina K61B y con Imicure AMI2 a diferentes concentraciones.

El análisis dinámico de la reacción de resina con cada agente de curado da a conocer las temperaturas inicial, final y en el pico de la reacción de curado de resina a diferentes concentraciones con los distintos agentes. También se obtiene el valor del ΔH de reacción. A continuación se presentan los resultados de este análisis con cada agente de cura.

3.2.1.2.1 DGEBA / Ancamina K61B

La Figura 3.14 muestra los termogramas del curado de resina epóxica con Ancamina K61B a las concentraciones de 5%, 7.5% y 10% peso.

Ya se ha propuesto un posible mecanismo de reacción entre la resina epóxica y la Ancamina K61B (Sección 3.1). Si bien se llevan a cabo distintas reacciones, podrían ser simultáneas, de tal forma que la sensibilidad del calorímetro no alcanza a diferenciar el tiempo que tarda cada reacción en llevarse a cabo.

Para todos los casos la reacción es exotérmica, característica propia de la reacción de curado de las resinas epóxicas ⁽¹⁹⁾. La concentración de Ancamina K61B tiene una influencia directa sobre el perfil del pico exotérmico. Los termogramas muestran un pico simple con una forma Gaussiana; el área de los picos incrementa al variar la concentración de Ancamina de 5%, 7.5 y 10% peso.

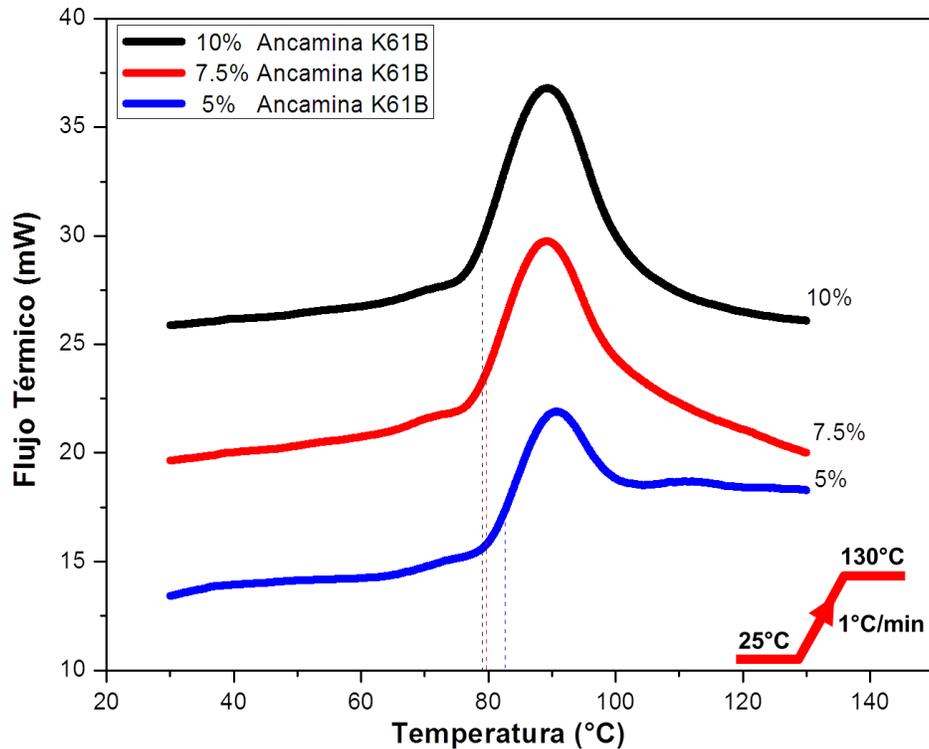


Figura 3.14 Estudio calorimétrico de la reacción de curado de DGEBA con Ancamina K61B en DSC a diferentes concentraciones.

El incremento en la concentración de agente de curado repercute en la forma del pico. Cuando tiene un 5% peso hay un ligero hombro y es más estrecho, mientras que al 10% peso el pico es más ancho y simétrico. El comportamiento térmico indica que la temperatura a la cual inicia la reacción de curado es menor con una mayor concentración de Ancamina K61B. El calor involucrado durante la reacción de curado de resina epóxica a diferentes concentraciones de Ancamina K61B se resume en la Tabla 3.1.

En el termograma de 5% peso de Ancamina, puede notarse que el curado de resina epóxica no se logra completamente. La joroba en el termograma es una señal característica que la vitrificación se produce cuando la mezcla reactante alcanza una temperatura de 100 °C.

Como se describió en el Capítulo 1, la vitrificación es un cambio en el estado físico del material donde pasa de un estado gomoso a un estado vítreo, y por tanto, puede detectarse en DSC. Comúnmente la vitrificación se mezcla con la exotermia de la reacción, pero es probable

que a concentraciones menores la vitrificación aparezca defasada del pico exotérmico.

Tabla 3.1 Resultados obtenidos en DSC de la reacción de curado de DGEBA con Ancamina K61B.

% Peso Ancamina K61B	Temperatura inicial de curado (°C)	Temperatura final de curado (°C)	Temperatura en el pico (°C)	ΔH reacción (J/g)
5%	82.5	104	88.4	54
7.5%	79.3	105.1	87	94
10%	79.1	104.6	87.3	124

Es probable que a bajas concentraciones de Ancamina K61B, una vez que se ha superado la temperatura a la cual concluye la reacción, existan pequeñas poblaciones de resina epóxica sin formar parte del entrecruzamiento. Cuando aumenta la temperatura, esas poblaciones de resina terminan por entrecruzarse con el resto de la red tridimensional formada. Lo que provoca una segunda señal en el termograma del 5% de Ancamina con menor intensidad. Por otro lado, a concentraciones mayores del 7.5% o 10% peso de Ancamina, la resina epóxica en su totalidad forma los entrecruzamientos, lo que permite que el curado ocurra por completo en un solo paso.

Por otro lado, se observa que la reacción de curado a 5% peso de Ancamina requiere de un mayor calentamiento con la finalidad de activarse. Este comportamiento se observa ya que la temperatura de curado inicial es mayor por 3 °C con referencia a las otras composiciones que comienzan a 79 °C aproximadamente (Tabla 3.1). Adicionalmente se nota una reducción en la cantidad de calor liberado por la reacción de curado cuando la cantidad de Ancamina disminuye. La disminución de calor de curado de 124 J/g (10% peso) a 54 J/g (5% peso) se atribuye a la reducción proporcional de ácido 2-etil hexanoico (2EHA) contenido en la Ancamina K61B. El 2EHA proporciona los sitios activos a la reacción por el hidrógeno que puede liberar, por lo tanto, el incremento de Ancamina K61B conlleva a una cinética de curado más rápida y con mayor densidad de sitios activos.

Finalmente, se aprecia que no hay una diferencia representativa entre la temperatura a la cual inicia la reacción con las concentraciones de 7.5% y 10% peso, la variación es del orden de décimas. Para determinar una diferencia notoria entre estas concentraciones en la Sección 3.2.2.1 se realiza un estudio isotérmico con los mismos sistemas.

3.2.1.2.2 DGEBA / Imicure AMI2

La Figura 3.15 muestra los termogramas de la reacción de curado de resina epóxica con Imicure AMI2 a las concentraciones de 5%, 7.5% y 10% peso. Se observa que el comportamiento calorimétrico es similar en cada caso.

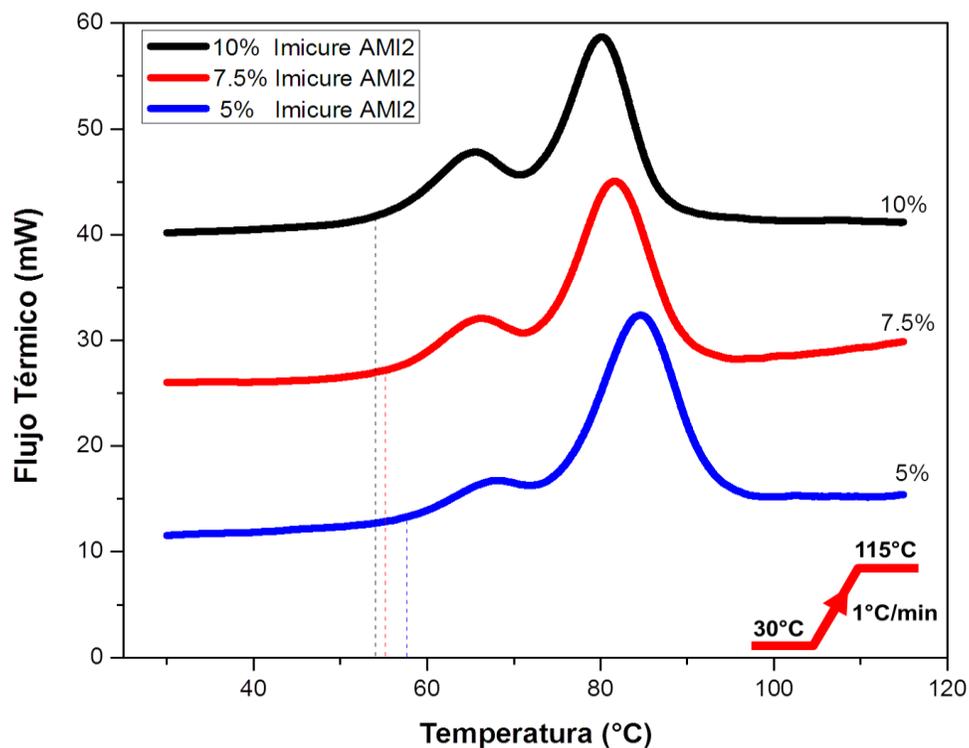


Figura 3.15 Estudio calorimétrico de la reacción de curado de DGEBA con Imicure AMI2 en DSC a diferentes concentraciones.

Hay dos picos en el termograma de curado con Imicure AMI2 debido a las dos reacciones por las que se lleva a cabo el curado ⁽²⁵⁾. En el curado con Ancamina K61B, a pesar de ser varias reacciones, el calorímetro no logra identificar el tiempo en que se realiza cada una porque ocurren

demasiado rápido. Sin embargo, las dos reacciones en el curado con Imicure AMI2 si logran identificarse por separado.

El termograma del comportamiento calorimétrico de resina con Imicure AMI2 de la Figura 3.15 representa lo siguiente. El primer pico (Figura 3.16) corresponde a la primer y segunda reacciones de aducción de la resina epóxica y el Imicure AMI2. El segundo pico (Figura 3.17) corresponde a la polimerización aniónica de la resina epóxica producida por el aducto. Los mecanismos de reacción ya han sido reportados ⁽²⁵⁾ y descritos en la Sección 1.2.4.

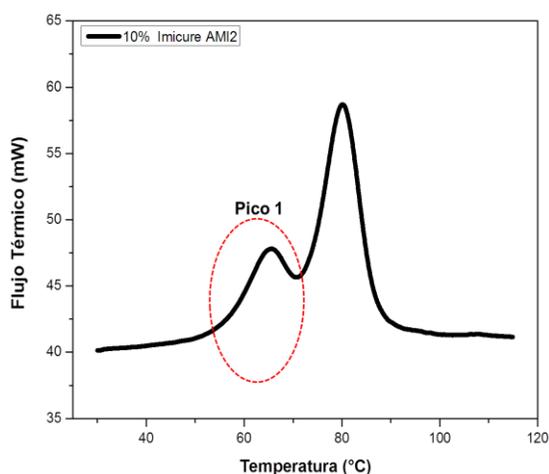


Figura 3.16 Primera etapa del curado de DGEBA con Imicure AMI2. El pico indica la primer y segunda reacciones de aducción de la resina epóxica y el Imicure AMI2.

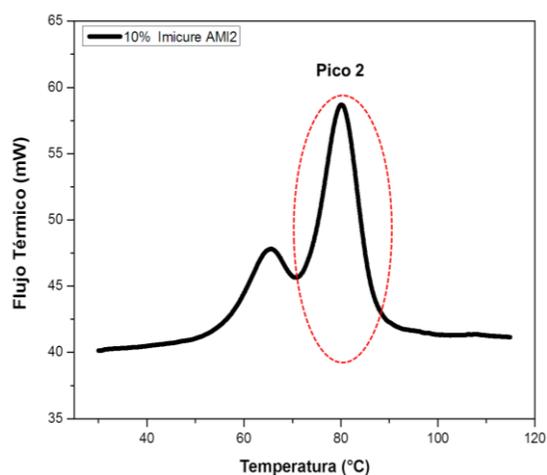


Figura 3.17 Segunda etapa del curado de DGEBA con Imicure AMI2. El pico indica la reacción de polimerización aniónica de la resina epóxica producida por el aducto.

La Tabla 3.2 muestra los resultados obtenidos en calorimetría de la reacción de resina con Imicure AMI2. Los valores de ΔH de reacción son directamente proporcionales a los valores del área bajo la curva de cada pico que forma la reacción de resina con Imicure AMI2.

Al analizar los valores de ΔH de reacción de la Tabla 3.2 se observa que el área bajo la curva del primer pico aumenta a medida que incrementa la concentración de Imicure AMI2, mientras que el área del segundo pico disminuye mientras decrece la concentración de Imicure AMI2. Estos resultados muestran que el incremento en la cantidad de Imicure AMI2 aumenta la cantidad de aducto epoxi-imidazol y consecuentemente

disminuye la cantidad de aniómicamente polimerizada. Es decir, que con una cantidad mayor de Imicure AMI2, se obtiene un producto con más aducto y menos entrecruzamiento de las cadenas. Mientras que con una cantidad menor de Imicure AMI2, se obtiene un producto con menos aducto y mayor entrecruzamiento en las cadenas. La variación del área bajo la curva respecto a la concentración de Imicure AMI2 ya ha sido reportada ⁽²⁵⁾.

Los resultados obtenidos en calorimetría respecto a la reacción de resina con Imicure AMI2 son validados con dos datos importantes. El primero es la verificación de dos picos en el termograma de la reacción de curado de resina con Imicure AMI2 tal cual se reporta en la bibliografía ⁽²⁵⁾. El segundo es la relación entre el ΔH de reacción con la concentración de Imicure AMI2.

Tabla 3.2 Resultados obtenidos en DSC de la reacción de curado de DGEBA con Imicure AMI2.

% Peso Imicure AMI-2	Temperatura inicial de curado (°C)		Temperatura final de curado (°C)		Temperatura en el pico (°C)		ΔH reacción (J/g)	
	Pico 1	Pico 2	Pico 1	Pico 2	Pico 1	Pico 2	Reacción 1	Reacción 2
5%	58	74	80	92	67	84	10	157
7.5%	55	73	76	89	66	82	18	136
10%	54	71	76	87	65	80	31	118

El comparativo del curado de resina epóxica con cada agente se presenta en la Tabla 3.3. Puede apreciarse que la temperatura a la que comienza el curado de resina epóxica es menor empleando Imicure AMI2 que empleando Ancamina K61B. Por otro lado se observa que la variación total de entalpía aumenta cuando la concentración de la Ancamina K61B aumenta. Mientras que la variación total de entalpía disminuye con el incremento en la concentración del Imicure AMI2.

El curado de resina, cuyo objetivo es formar aglomerados de óxido de aluminio, se realiza en una fase dispersante formada por una solución de agua con tensoactivo. Como se mencionó anteriormente la presión de

trabajo es de 0.0756 MPa. A esta presión la temperatura de saturación del agua es de 92 °C ⁽⁵⁵⁾.

Tabla 3.3 Comparativo de las temperaturas iniciales de curado de resina epóxica con cada agente de curado.

% Peso Agente de curado	Temperatura inicial de la reacción (°C)			Variación total de entalpía (J/g)	
	Ancamina K61B	Imicure AMI-2		Ancamina K61B	Imicure AMI-2
		Pico 1	Pico 2		
5%	82.5	57.7	74.4	54	169
7.5%	79.3	55.3	73.3	94	154
10%	79.2	54	71.2	124	149

La característica que debe tener el agente empleado para el curado de resina en la solución es que cure a la resina epóxica a una temperatura menor a 92 °C para evitar pérdidas de agua por evaporación. El Imicure AMI2 tiene como ventaja que al mezclarse con la resina epóxica comienza la reacción de curado a una temperatura más baja que al utilizar Ancamina K61B. Esta ventaja permitirá realizar el curado de resina a una temperatura menor con poca pérdida de agua por evaporación.

Con ambos agentes, se observa que la temperatura a la cual inicia la reacción de curado es menor utilizando una concentración de 10% peso. Por esta razón las pruebas subsecuentes se realizan con el 10% de concentración para cada agente.

3.2.2 Análisis isotérmico

El análisis isotérmico se realiza para conocer el tiempo que tarda en llevarse a cabo la reacción de curado a una temperatura constante, ya que el proceso de aglomeración se realiza a temperatura constante. El análisis isotérmico del curado de resina con cada agente se muestra en las siguientes secciones.

3.2.2.1 DGEBA / Ancamina K61B

En la sección 2.2.1.2 se explicó que el análisis isotérmico en calorimetría requirió primero de la prueba a temperatura constante en bulto. Donde se determinó que la mezcla de resina con Ancamina K61B al 10% peso tardó 8 minutos aproximadamente en concluir el proceso de curado a una temperatura constante de 80 °C. La temperatura de 80 °C se tomó como referencia ya que en la Tabla 3.3 se observó que a 10% peso de agente la reacción de curado comienza a 79 °C (hay un grado de diferencia porque en la prueba en bulto no se tiene el mismo control de temperatura que en calorimetría).

En la Figura 3.18 se observa la isoterma de la reacción de DGEBA con Ancamina K61B y en la Tabla 3.4 se encuentra la duración de cada periodo en la reacción.

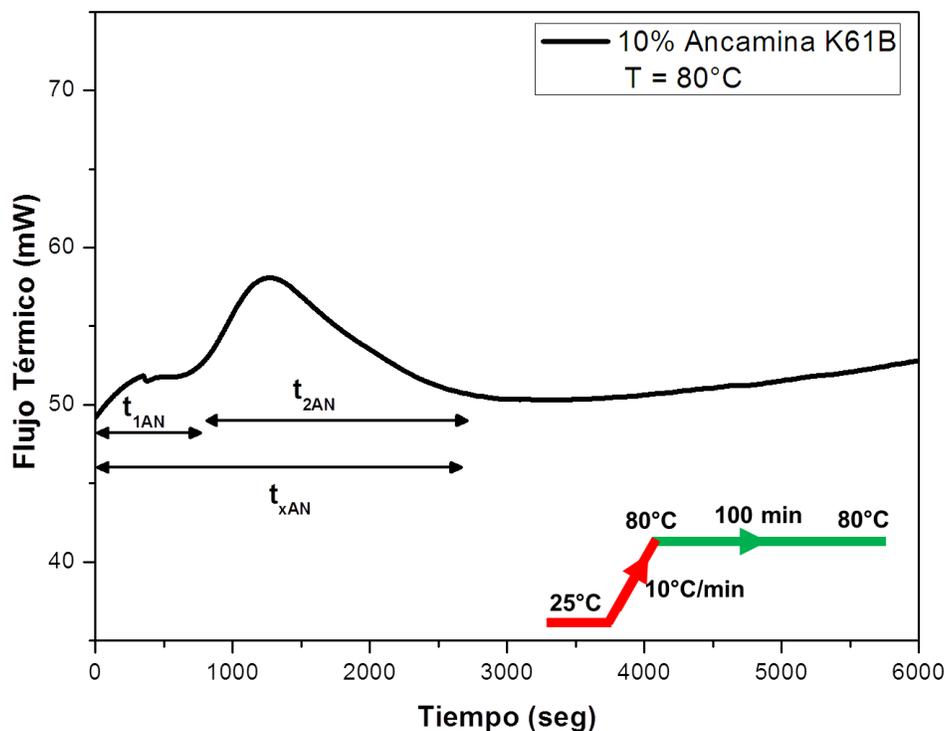


Figura 3.18 Isoterma de la reacción de curado de DGEBA con Ancamina K61B al 10%

Una vez que la muestra alcanza la temperatura de 80 °C comienza la medición del tiempo en el que se lleva a cabo la reacción. En el termograma que representa el curado de la de resina con Ancamina

K61B se pueden diferenciar dos periodos. El primer periodo, t_{1AN} , corresponde al tiempo que tarda en comenzar la reacción. Mientras que el periodo t_{2AN} corresponde al tiempo que tarda en concluir el proceso de curado. Y finalmente t_{xAN} es el valor del tiempo total que tarda en llevarse a cabo el curado de resina epóxica con Ancamina K61B desde que alcanza los 80 °C.

Tabla 3.4 Periodos de la reacción curado de DGEBA con 10% peso de Ancamina K61B en el proceso isotérmico.

Periodo	t_{1AN}	t_{2AN}	t_{xAN}
Duración	12.5 min	31 min	44.5 min

Las pruebas en bulto indican que el periodo t_{1AN} es de 8 minutos mientras que el calorímetro indica que dura 12.5 minutos. La diferencia de tiempo posiblemente se debe a que la prueba en bulto no tiene el mismo control de temperatura que el calorímetro, el cual es más exacto. El segundo periodo, t_{2AN} , no se logra identificar en las pruebas en bulto, en donde solo se observa el endurecimiento del material pero no se aprecia en que momento concluye el proceso de curado.

En la sección 3.2.1.2.1 se habló de la temperatura a la cual comienza la cura de DGEBA con Ancamina K61B a diferentes concentraciones. En la Tabla 3.1 se observa que a 7.5% peso de concentración de Ancamina K61B la resina comienza a reaccionar a 79.3 °C mientras que con una concentración del 10% la temperatura inicial de reacción es de 79.2 °C. La pequeña variación (0.1°C) podría indicar que no hay una diferencia representativa entre usar una u otra concentración de Ancamina K61B.

Sin embargo, se estudió el comportamiento calorimétrico a temperatura constante de resina con Ancamina K61B a 7.5% peso y se comparó con los resultados obtenidos del estudio similar con el 10% de Ancamina K61B. La diferencia de periodos con las dos concentraciones (7.5% y 10%) se observan en la Figura 3.19 y el resumen de resultados se presenta en la Tabla 3.5.

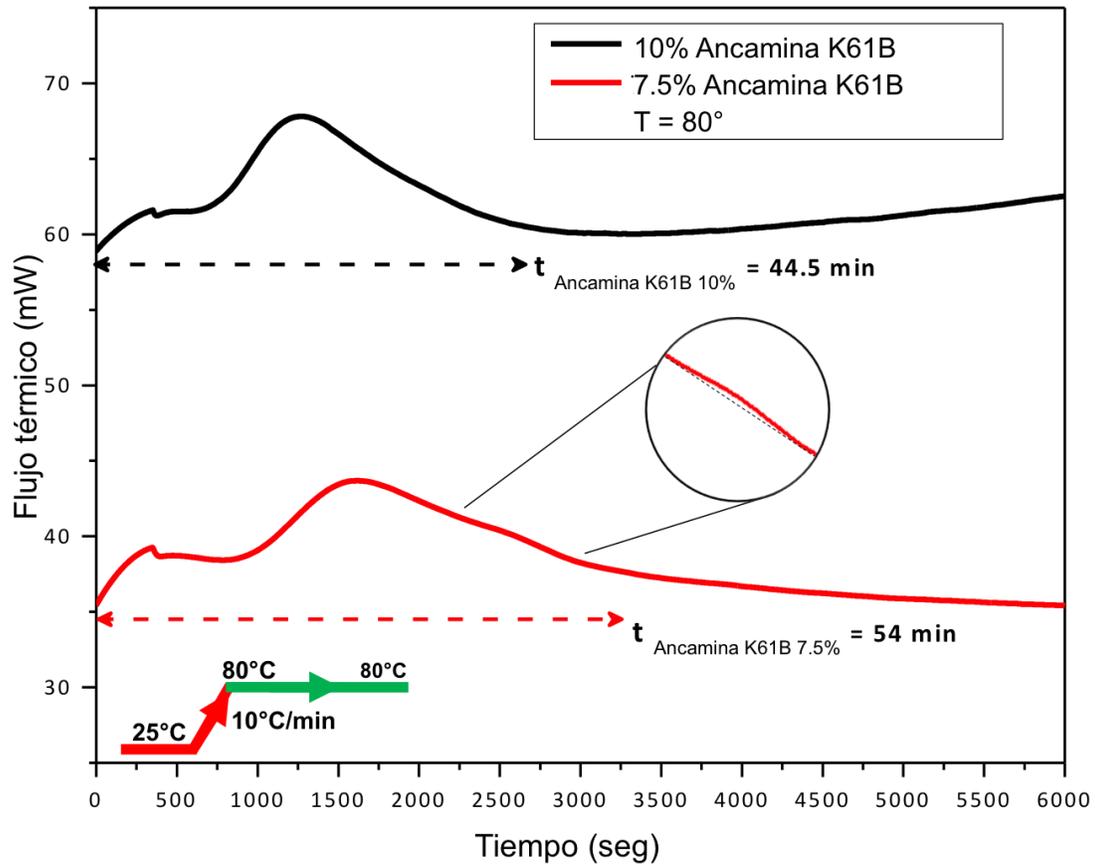


Figura 3.19 Isothermas de la reacción de curado de DGEBA con Ancamina K61B al 7.5% y 10%

Tabla 3.5 Periodos de la reacción de la reacción de curado de DGEBA con Ancamina K61B a diferentes concentraciones en el proceso isotérmico.

% Peso Ancamina K61B	t_i (min)	t_f (min)	ΔH (J/g)
7.5%	15.8	54	99.8
10%	12.5	44.5	94.17

Una vez que la muestra ha llegado a 80 °C tarda menos tiempo en comenzar la reacción con el 10% de Ancamina que con el 7.5% peso de Ancamina. Después se observa que tarda más tiempo en concluir la reacción cuando se utiliza 7.5% de Ancamina K61B que al utilizar el 10% peso.

Ambos picos tienen la forma Gaussiana que se presenta en el análisis dinámico. Sin embargo, el pico con el 7.5% peso de Ancamina presenta una joroba que comienza a los 2202 segundos (36.7 minutos) de haber iniciado el proceso isotérmico y se debe posiblemente a la vitrificación del material.

En el estudio dinámico la reacción de curado se completó para las concentraciones de 10% y 7.5% peso de Ancamina. Sin embargo, para la concentración del 5% peso no se completó y se observó una joroba debido a la vitrificación. En el estudio isotérmico se observa nuevamente una joroba indicando la vitrificación a una concentración menor, esta vez al 7.5% peso. En este caso la temperatura es constante pero solo es la mínima necesaria para que se lleve a cabo la cura. Con una concentración de 10% peso, la cantidad de Ancamina presente es suficiente para curar toda la resina en un solo paso. Sin embargo, se necesita una temperatura mayor para que al 7.5% de Ancamina se cure toda la resina. Como la temperatura no aumenta como en el análisis dinámico, tiene que pasar un tiempo mayor para que las poblaciones de resina que no se han entrecruzado terminen por incorporarse a la red tridimensional.

Con esta información se puede concluir que la eficiencia del curado de resina epóxica depende de tres factores: la concentración de agente de curado, la temperatura y el tiempo que el sistema se encuentre a esa temperatura en caso de que el proceso sea isotérmico.

Los resultados en los estudios dinámicos e isotérmicos señalan que a un 10% peso de Ancamina K61B la reacción de curado de resina epóxica comienza a una temperatura más baja, concluye a un menor tiempo y no quedan porciones de resina sin curar. Por lo tanto, se utiliza la concentración de Ancamina K61B del 10% para la formación de aglomerados de Al_2O_3 .

3.2.2.2 DGEBA / Imicure AMI2

La concentración de Imicure AMI2 utilizada para determinar el tiempo de curado de DGEBA es de 10%. Es importante recordar que la reacción de curado de Imicure AMI2 con DGEBA se lleva a cabo en dos etapas (Figuras 3.16 y 3.17). La Tabla 3.3 indica que al emplear 10% de Imicure AMI2 la primer etapa comienza cuando la mezcla alcanzó los 54°C y la segunda etapa comienza cuando alcanzó los 71.2 °C.

Los resultados de la prueba en bulto indican son los siguientes. El tiempo promedio que tarda en efectuarse el curado de resina con Imicure AMI2 es de 3 segundos una vez que alcanza los 62 °C. Adicional al endurecimiento del material se observa una decoloración color vino. El tiempo de curado tan corto y la decoloración de DGEBA curada con Imicure AMI2 ya han sido reportados ⁽²⁵⁾.

Los estudios en DSC indican que la reacción comienza en 71.2 °C. Hay una diferencia entre la temperatura a la cual inicia la reacción de curado en DSC y la temperatura a la cual se curó la mezcla en bulto.

Es importante resaltar que la medición de la temperatura de curado en las pruebas en bulto fue con un termómetro. La sensibilidad y tiempo de respuesta del termómetro es diferente a la del calorímetro. Aunado a esto el curado de resina con Imicure AMI2 se lleva a cabo en dos reacciones. Macroscópicamente no se percibe lo que ocurre a nivel molecular en la mezcla de resina con Imicure AMI2. Sin embargo el calorímetro si logra identificar la diferencia entre las etapas haciéndolo constar con dos picos, uno para cada reacción.

El análisis isotérmico se realiza a 62 °C ya que, para el proceso de aglomeración, el calentamiento de DGEBA/Imicure AMI2 se llevará a cabo de forma similar a la prueba en bulto. Por lo que es importante conocer el tiempo de reacción a 62 °C.

La Figura 3.20 representa el tiempo que tarda en llevarse a cabo el curado.

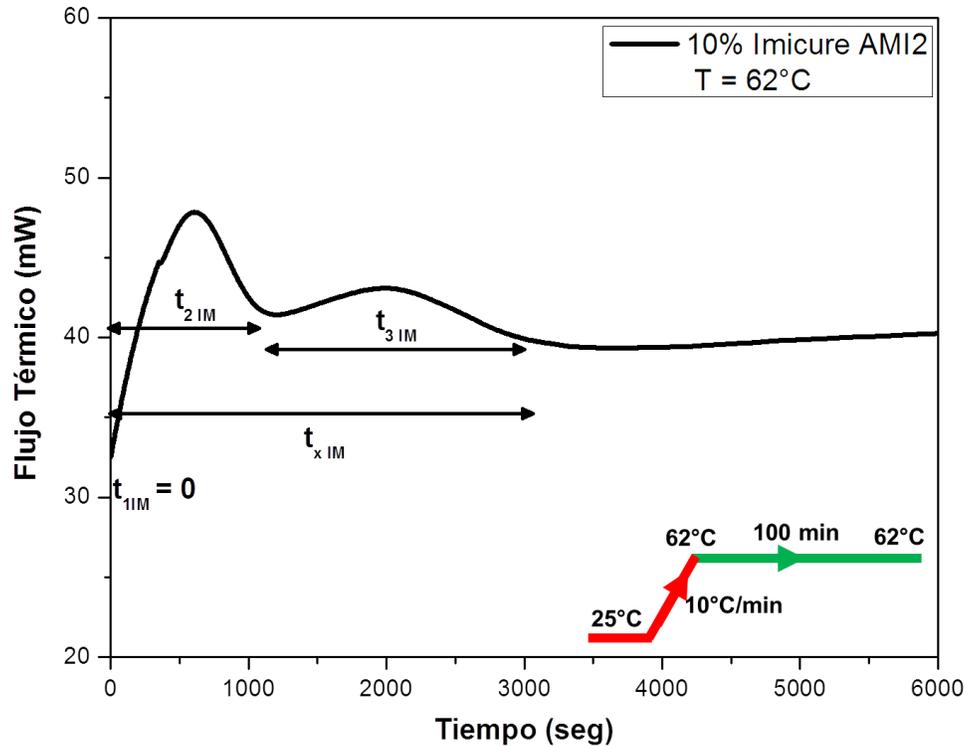


Figura 3.20 Isoterma de la reacción de curado de DGEBA con Imicure AMI2 10%

La isoterma permite identificar tres periodos. El primero, t_{1IM} , corresponde al tiempo que tarda en comenzar la primer y segunda reacciones de aducción de la resina epóxica. En una segunda etapa se tiene el periodo t_{2IM} , que es el tiempo que tarda el sistema en concluir la primer y segunda reacción de aducción. En la tercer etapa se tiene el periodo t_{3IM} , que corresponde al lapso que tarda en concluir la polimerización aniónica de la resina epóxica producida por el aducto. Finalmente t_{xIM} es el periodo total desde que el sistema alcanza los $62\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta que concluye el proceso de curado. Los valores de estos periodos se muestran en la Tabla 3.6.

Tabla 3.6 Duración de los diferentes periodos en la reacción de curado de DGEBA con Imicure AMI2 al 10% peso.

Periodo	t_{1IM}	t_{2IM}	t_{3IM}	t_{xIM}
Duración	0 seg	18 min	33.8 min	51.8 min

El periodo t_{1IM} , corresponde a los 3 segundos que se midieron en la prueba en bulto. Cabe señalar que en la prueba en bulto solo se observa un incremento drástico en la viscosidad. Sin embargo, el calorímetro logra detectar de forma más exacta que el sistema DGEBA/Imicure AMI2 comienza a reaccionar instantáneamente.

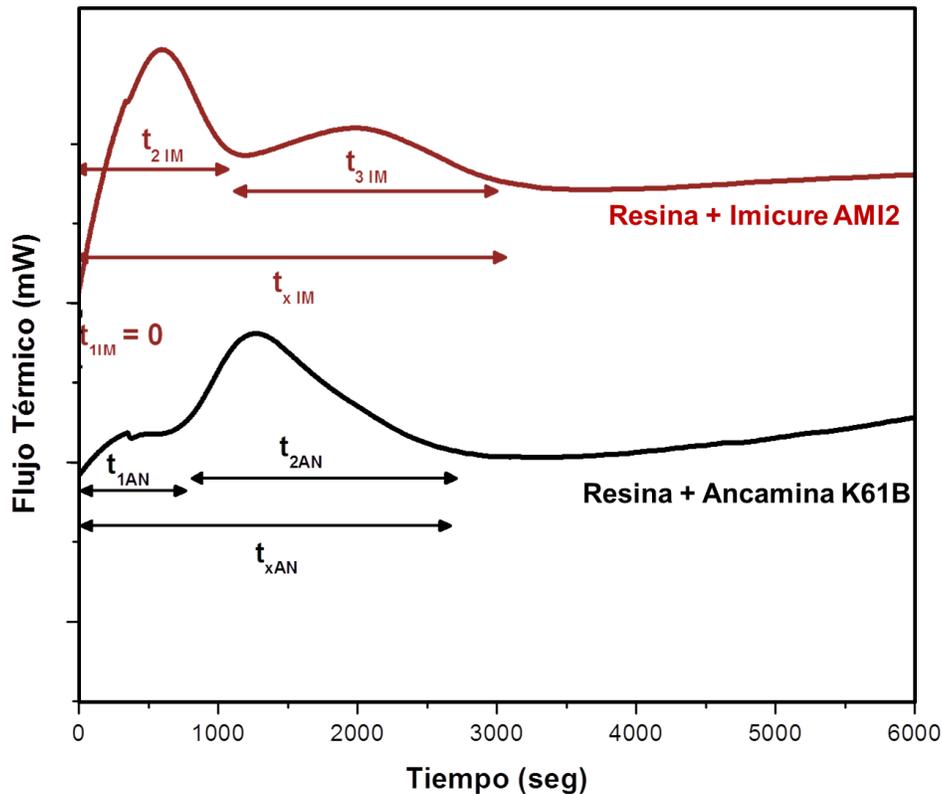


Figura 3.21 Isothermas de la reacción de curado de DGEBA con Ancamina K61B e Imicure AMI2 al 10%

Los resultados en DSC indican que la resina con Ancamina K61B tarda más en comenzar la reacción de curado. Por otro lado, el tiempo que tarda en concluir el curado de resina epóxica es menor utilizando el agente de curado Ancamina K61B que el agente Imicure AMI2. En las pruebas en bulto solo se observa que la resina con Imicure AMI2 endurece más rápidamente que la resina con Ancamina K61B. Pero la realidad es demostrada con las pruebas en calorimetría, que de forma más exacta detecta los periodos que tarda en concluir el proceso de curado con cada agente. La comparación del tiempo que tarda en curar la resina con cada agente se observa en la Figura 3.21.

Los resultados en el estudio dinámico indicaban que el Imicure AMI2 tenía como ventaja curar a la resina epóxica a una temperatura menor, que es un factor deseable ya que el proceso de aglomeración se realiza en medio acuoso y una temperatura más baja implicaría menores pérdidas de agua por evaporación. Sin embargo, los resultados en el estudio isotérmico presentan una desventaja del mismo material.

El hecho de que la reacción de curado comience de forma instantánea, implica un riesgo en el manejo de los materiales, ya que endurecerían al instante sin que se forme el aglomerado. Como se verá más adelante, el tiempo de reacción es un parámetro determinante en las características de los aglomerados obtenidos.

3.2.3 Temperatura de transición vítrea

Las Figuras 3.22 y 3.23 representan el estudio de la T_g de acuerdo a la norma ASTM E1356 para los sistemas DGEBA/Ancamina K61B y DGEBA/Imicure AMI2 respectivamente. La Tabla 3.7 muestra el resumen de los resultados obtenidos para cada sistema a diferentes concentraciones.

Tabla 3.7 Valores de T_g en los dos sistemas con concentraciones diferentes de agente de curado.

Sistema	% Peso	T_g (°C)
DGEBA / Ancamina K61B	7.5%	77
	10%	93
DGEBA / Imicure AMI2	7.5%	94
	10%	113

Los dos sistemas presentan un comportamiento similar. Cuando incrementa la concentración de agente se obtiene una mayor T_g . Sin embargo, el valor de T_g más alto se obtuvo con el sistema de DGEBA/Imicure al 10% peso.

En la sección 1.2.2 se habló de la relación que hay entre la T_g y la cantidad de entrecruzamientos efectivos por unidad de volumen, es decir, la densidad de reticulación. Los sistemas que presentan una T_g mayor

indican que hay una mayor densidad de reticulación, que es el caso de ambos sistemas con mayor concentración de agente. Lo que ocurre al aumentar la concentración de agente de curado es lo siguiente:

- La longitud de las cadenas formadas en el curado es mayor; y al comparar ambos sistemas, la resina con Imicure AMI2 forma cadenas con mayor longitud que la resina con Ancamina K61B.
- Hay un mayor número de sitios reactivos entre los reactantes y por lo tanto, se realizan más reacciones. Entre los dos sistemas, hay mayores sitios reactivos en el sistema DGEBA/Imicure AMI2 que en el sistema DGEBA/Ancamina K61B.
- La movilidad de las cadenas en las reticulaciones es menor. En cuyo caso la movilidad es menor cuando se utiliza Imicure AMI2 que cuando se utiliza Ancamina K61B para curar la resina epóxica.

De acuerdo a las propiedades mecánicas mencionadas en la Tabla 1.7 se puede decir que para ambos sistemas, con una mayor concentración de agente, el material curado presenta mayor rigidez, módulo de elasticidad, dureza, resistencia química, térmica, tensión interna y fragilidad. Por otro lado, con una concentración mayor, ambos sistemas presentan menor resistencia al impacto, elongación, propiedades de fatiga, resistencia al choque térmico y coeficiente de expansión térmica.

De los dos sistemas empleados, el sistema resina/Imicure AMI2 es el que presenta mejores propiedades sobre el sistema resina/Ancamina K61B, ambos al 10% peso de agente. Por esta razón y por los análisis anteriores se utiliza una concentración del 10% peso de cada agente para formar los aglomerados.

En la Figura 3.22 cuando la concentración de Ancamina es de 7.5% hay una señal posterior al punto de inflexión que indica la T_g. Este borde comienza a 79.3 °C y termina a 125 °C. El borde se interpreta como la vitrificación de una porción de resina que no había formado parte de la red tridimensional cuando la resina se curó. De forma similar al análisis isotérmico (Figura 3.19) se aprecia que a concentraciones menores del 10% de Ancamina K61B la resina no cura por completo.

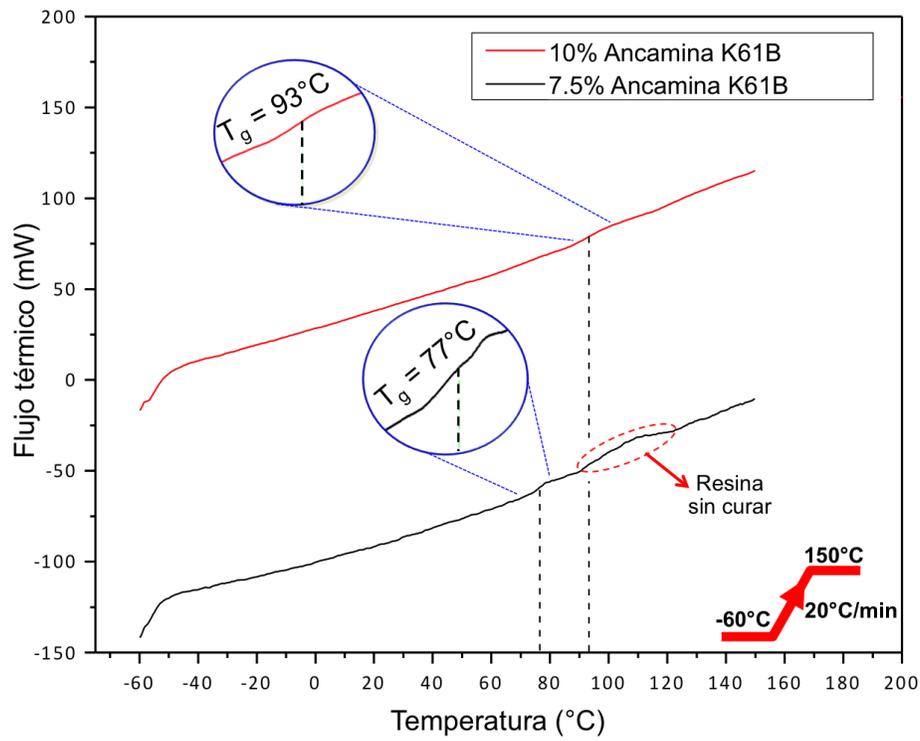


Figura 3.22 Gráfica de obtención de la T_g del sistema DGEBA/Ancamina K61B

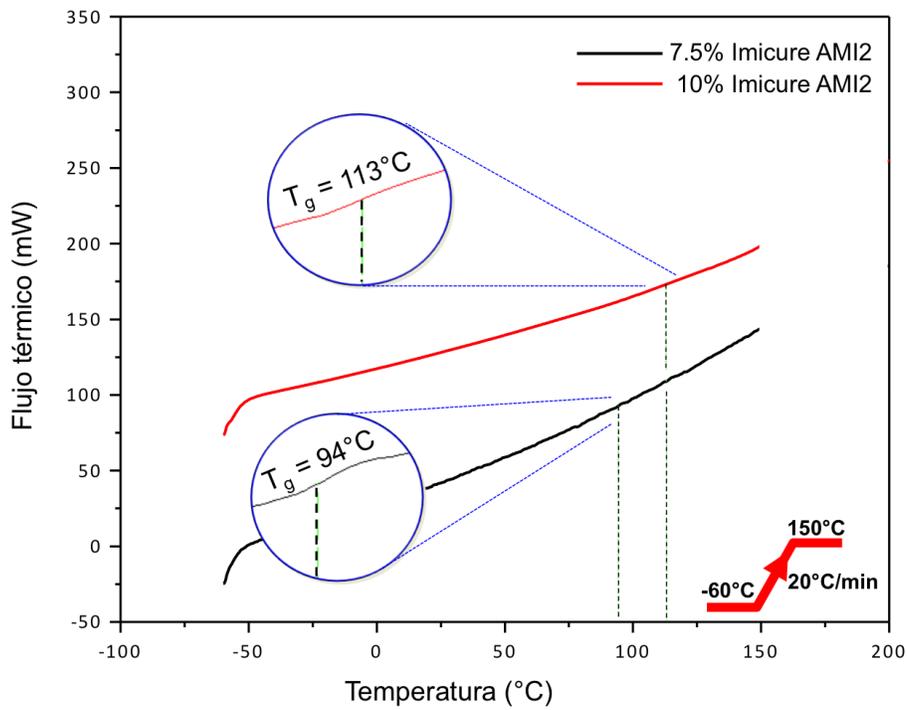


Figura 3.23 Gráfica de obtención de la T_g del sistema DGEBA/Imicure AMI2

En trabajos anteriores solo se encuentra reportada la T_g para el sistema DGEBA/Imicure AMI2. Para el 10% de Imicure AMI2 se reporta una T_g de 118 °C ⁽⁵⁶⁾. La variación de 5 °C puede ser causada por el método utilizado en DSC, ya que el uso de la norma ASTM se efectúa cuando el material ha sido curado. La historia en el curado del material repercute directamente en los resultados obtenidos para la T_g .

3.2.4 Análisis cinético de las reacciones de curado

3.2.4.1 Aplicación del método de Kissinger

El método de Kissinger se aplica para obtener el valor de la energía de activación (E_a) y el factor de frecuencia (A) partiendo de ensayos dinámicos para el DGEBA con cada agente de curado.

3.2.4.1.1 DGEBA / Ancamina K61B

En la Figura 3.24 se muestran los escaneos del sistema DGEBA/Ancamina K61B al 10% peso a diferentes tasas de calentamiento. Los valores de la temperatura en el pico de cada curva (T_p) se muestran en la Tabla 3.8. Se aprecia que a tasas de calentamiento de 10 °C/min o mayores la señal de la reacción de curado presenta distorsión.

La distorsión en el pico se debe a que el material se autocalienta. Algunos materiales energéticos tienden a aumentar la velocidad de calentamiento de la muestra a un grado mayor que el de la velocidad programada. Aunque la cinética y la entalpía de reacción son, evidentemente, la causa fundamental del calentamiento, para algunos materiales energéticos el grado de autocalentamiento es también influenciado por la velocidad de calentamiento y tamaño de la muestra⁽³¹⁾. En experimentos dinámicos, la magnitud del efecto de autocalentamiento puede ser proporcional a la capacidad calorífica de la muestra y a la velocidad de cambio de la diferencia de temperatura con el tiempo ⁽⁵⁷⁾, por eso ocurre a tasas de calentamiento mayores.

En la Figura 3.25 está representado $\ln(\beta/T_p^2)$ frente al inverso de la temperatura del pico exotérmico. De esta gráfica se obtienen E_a y A , los valores se muestran en la Tabla 3.9. Se observan dos pendientes; la primera pendiente se forma cuando la tasa de calentamiento es de 1,

2.5 y 5 °C/min, mientras que la segunda pendiente se forma cuando la tasa de calentamiento es de 10, 15 y 20 °C/min. La presencia de dos pendientes confirma el autocalentamiento en la muestra de acuerdo a la bibliografía.⁽³¹⁾ El autocalentamiento provoca que la pendiente de 1, 2.5 y 5 °C/min se modifique y por tanto, los valores de E_a y A también cambian.

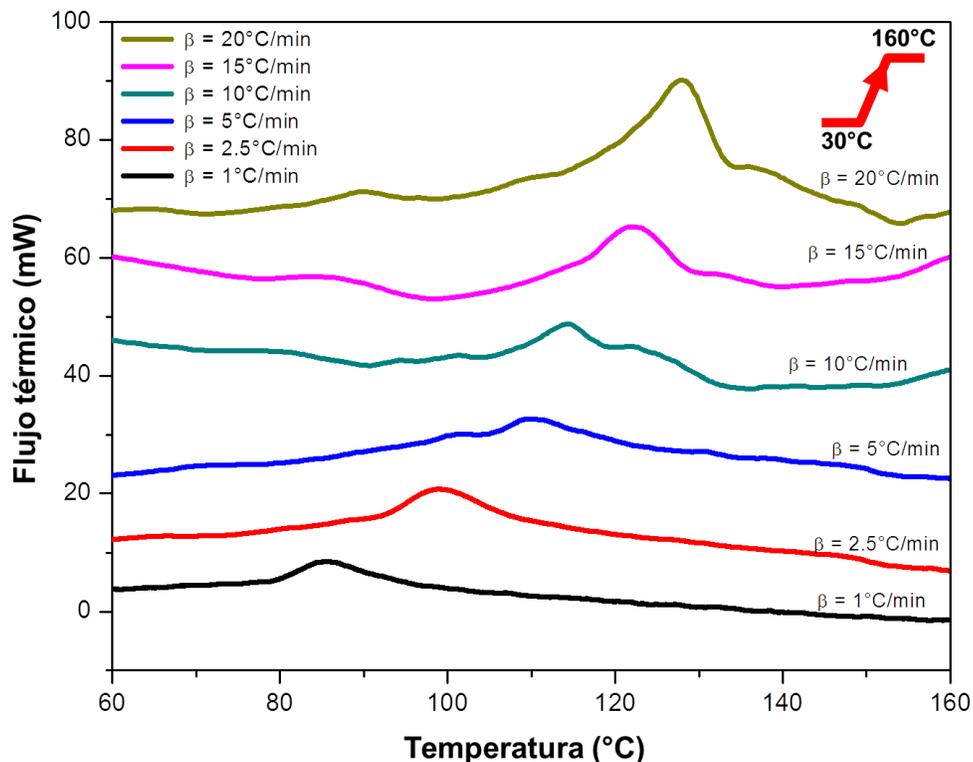


Figura 3.24 Estudio calorimétrico de la reacción de curado de DGEBA con Ancamina K61B al 10% peso a diferentes tasas de calentamiento.

Tabla 3.8 Temperaturas en el pico de la curva en los escaneos de DGEBA / Ancamina K61B al 10% peso

β (°C/min)	1	2.5	5	10	15	20
T_P (°C) DGEBA con Ancamina K61B	85.5	99	109.7	114.5	122	128

A valores mayores de β (10, 15 y 20 °C/min) la temperatura en el pico de la curva esta distorsionada por el autocalentamiento, por lo tanto los valores de E_a y A no son reales. Por ello solo se debe considerar la

pendiente generada a tasas más bajas (1, 2.5, 5 °C/min) donde no hay presencia de autocalentamiento.

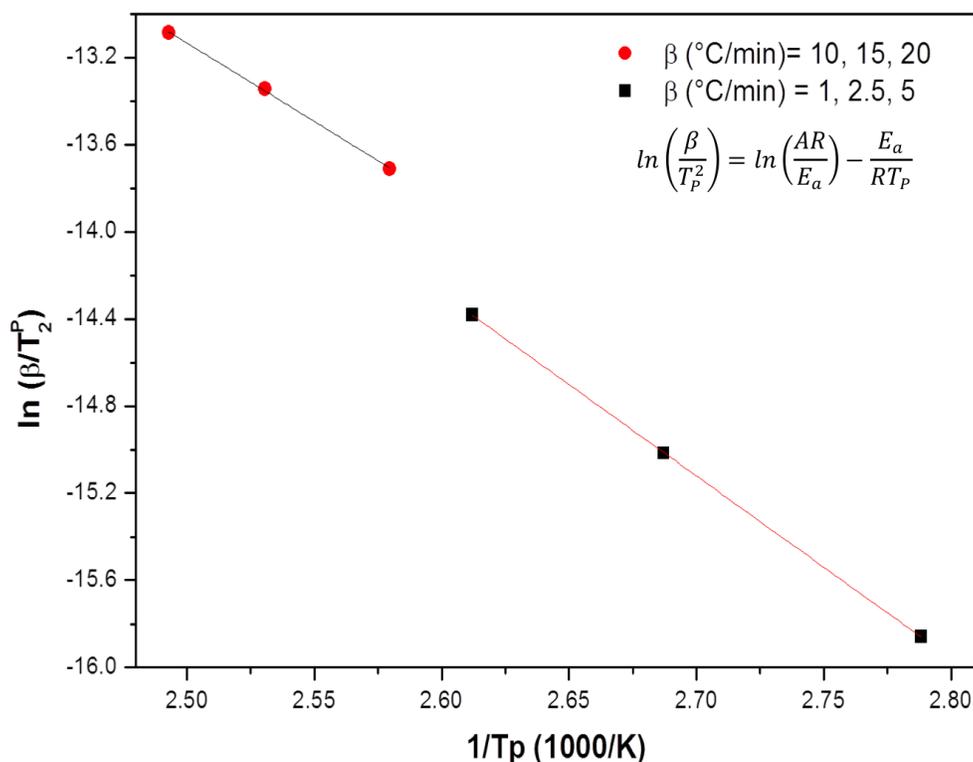


Figura 3.25 Gráfica de Kissinger para determinar la energía de activación (E_a) del sistema DGEBA/Ancamina K61B al 105 peso.

Tabla 3.9 E_a y A obtenidos mediante el método de Kissinger para el sistema DGEBA/Ancamina K61B al 10% peso

β (°C/min)	E_a (kJ/mol)	Log A (s^{-1})
1, 2.5, 5	69.7	7.2
10, 15, 20	60	6

El valor obtenido de la energía de activación cae en los valores promedio de la resina curada con amina ⁽³³⁾ ⁽⁵⁸⁾.

El Anexo 1 presenta la secuencia de cálculos para obtener la gráfica de la Figura 3.25 y los valores de la Tabla 3.9.

3.2.4.1.2 DGEBA / Imicure AMI2

La Figura 3.26 presenta los estudios dinámicos a diferentes tasas de calentamiento para el sistema DGEBA/Imicure AMI2 al 10% peso y en la Tabla 3.10 se encuentran los valores en el pico de la curva. De los dos picos presentes en cada corrida se considera la temperatura del segundo pico, ya que es el pico que representa la reacción de curado.

Los termogramas al emplear Imicure AMI2 no exhiben distorsión, lo que indica que el sistema no se autocalienta.

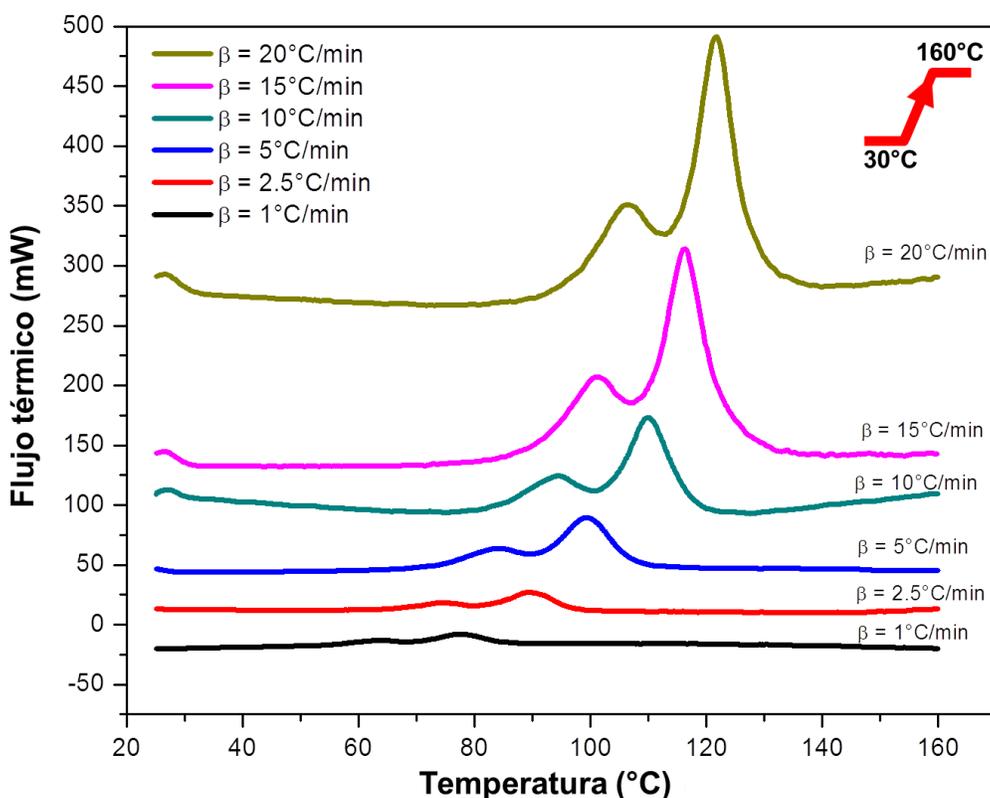


Figura 3.26 Estudio calorimétrico de la reacción de curado de DGEBA con Imicure AMI2 al 10% peso a diferentes tasas de calentamiento.

Tabla 3.10 Temperaturas en el pico de la curva en los escaneos de DGEBA / Imicure AMI2 a 10% peso

β (°C/min)	1	2.5	5	10	15	20
T_p (°C) Resina con Imicure AMI2	77.3	89.3	99.4	110	116.3	121.8

Con las temperaturas en el pico de la curva se puede crear la gráfica de la Figura 3.27 lo que permite obtener los valores de E_a y A . Nótese que a diferencia del sistema con Ancamina K61B, solo se obtiene una pendiente. Por lo cual se consideran los valores de E_a y A con todos los estudios dinámicos.

La Tabla 3.11 presenta los valores de la energía de activación y factor de frecuencia para el sistema resina epóxica/Imicure AMI2.

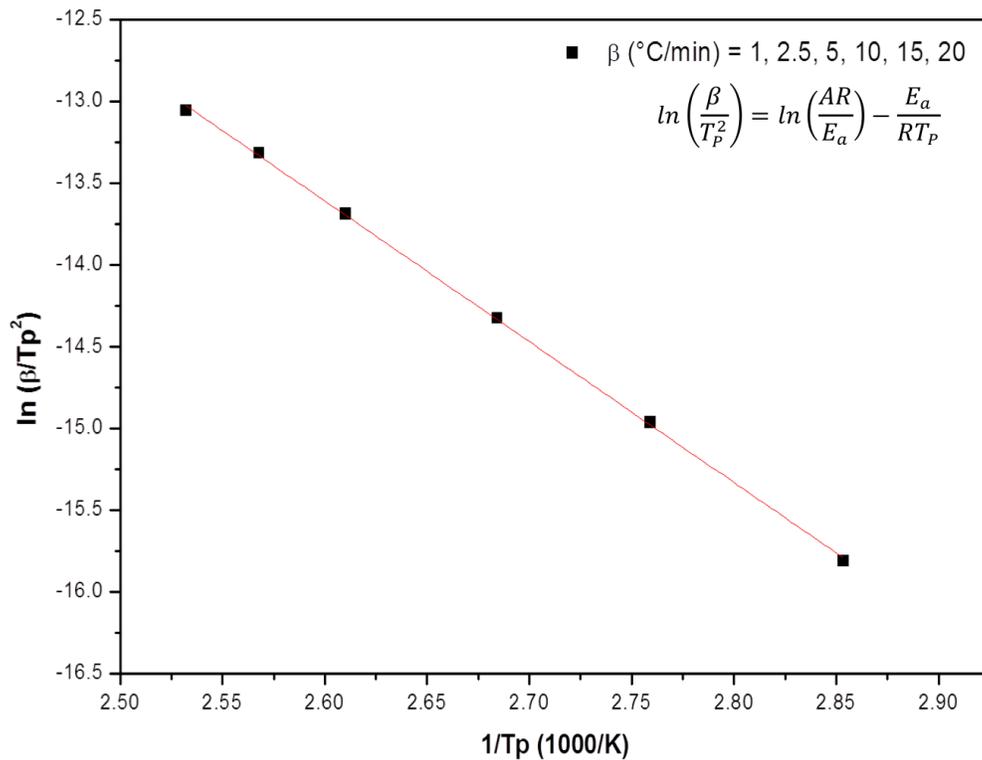


Figura 3.27 Gráfica de Kissinger para determinar la energía de activación (E_a) del sistema DGEBA/Imicure AMI2.

Tabla 3.11 E_a y A obtenidos mediante el método de Kissinger para el sistema DGEBA/Imicure AMI2

β ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	E_a (kJ/mol)	Log A (s^{-1})
1, 2.5, 5, 10, 15, 20	71.6	7.7

La E_a es ligeramente mayor para el sistema con Imicure AMI2 que para el sistema con Ancamina K61B. Por otro lado, se observa que la frecuencia

de las colisiones entre las moléculas es mayor en el sistema DGEBA/Imicure AMI2 lo que favorece la velocidad de reacción.

3.2.4.2 Aplicación del método de Osawa

En la sección anterior se encontraron los valores de la energía de activación utilizando las temperaturas en el pico exotérmico. Ahora se aplicará un método que asume que la energía de activación está cambiando a lo largo de la reacción como una función del grado de cura (E_α). Para ello se utilizan los escaneos a diferentes tasas de calentamiento que se usaron en el método de Kissinger (Figuras 3.24 y 3.26).

3.2.4.2.1 DGEBA / Ancamina K61B

En la Figura 3.28 está representado el inverso de la Temperatura en diferentes puntos de la curva de curado (T_i) respecto al $\log \beta$ para el sistema con Ancamina K61B al 10% peso. La pendiente que resulta es proporcional a E_α y la ordenada al origen es proporcional al factor A' .

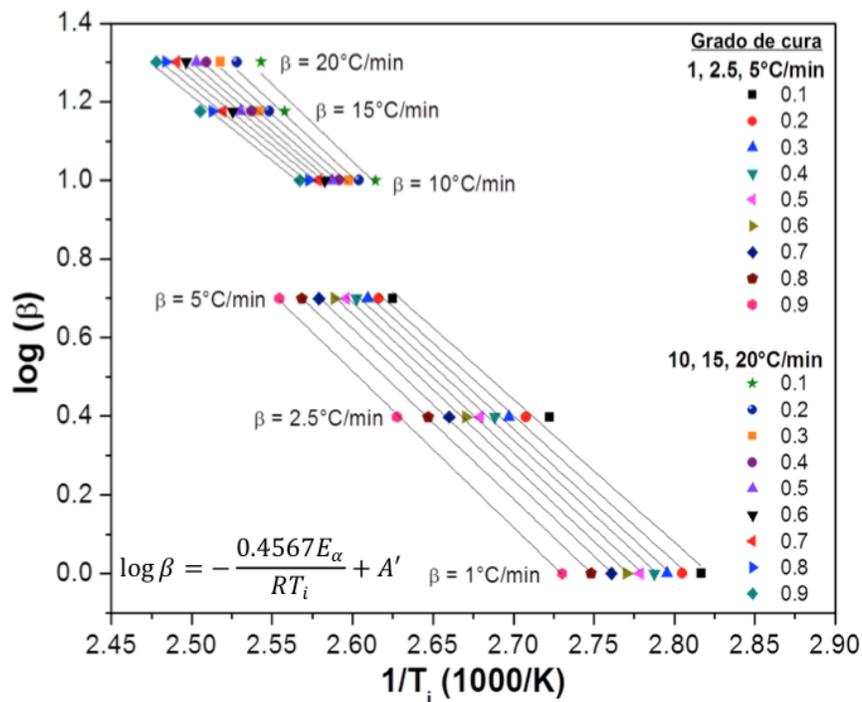


Figura 3.28 Gráfica de Osawa para determinar la energía de activación (E_α) del sistema DGEBA/Ancamina K61B al 10% peso.

La aplicación del método Osawa para el sistema DGEBA/Ancamina K61B al 10% peso (Figura 3.28) presenta un comportamiento similar que al aplicar el método Kissinger (Figura 3.25). Hay una variación en las pendientes cuando la tasa de calentamiento tiene valores mayores. La justificación es la misma que se da al emplear el método Kissinger. El sistema presenta un autocalentamiento cuando β es mayor. Por esta razón solo se consideran los puntos obtenidos con tasas de calentamiento de 1, 2.5 y 5 °C/min para calcular la E_{α} .

La variación de E_{α} a lo largo de la reacción se observa en la Tabla 3.12. A medida que avanza la reacción de curado, la E_{α} aumenta para los valores menores de beta (1, 2.5 y 5 °C/min). El valor mínimo de E_{α} es de 66 kJ/mol mientras que el mayor es de 72 kJ/mol, la diferencia de 6 kJ/mol no se considera muy grande. El valor de E_{α} aumenta con el incremento del grado de conversión (α).

La dependencia lineal de la energía respecto al grado de conversión se debe al aumento de la densidad de reticulación lo que reduce movilidad de los componentes activos en los medios de reacción ⁽⁵⁹⁾ ⁽⁶⁰⁾. Al haber menos movilidad se requiere mayor energía para que los grupos sin reaccionar puedan ejecutar la reacción.

Al comparar los valores de energía del método Osawa con la E_a del método Kissinger que es de 69.7 kJ/mol se aprecia que no hay una diferencia muy grande. De hecho el valor medio de energía con el método Osawa es de 70 kJ/mol. De acuerdo a trabajos anteriores se sabe que los valores de energía obtenidos con el método Kissinger suelen ser menores que los valores obtenidos con el método Osawa ⁽¹⁷⁾.

Tabla 3.12 Variación de la energía de activación en función del grado de conversión para el sistema de DGEBA / Ancamina K61B al 10% peso

β (°C/min)	Energía de activación (E_{α}) (kJ/mol)									
	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
1, 2.5, 5	66	67	68	69	70	70	70	71	72	
10, 15, 20	71	69	67	65	64	63	61	61	60	
Grado de conversión	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	

El Anexo 2 presenta la secuencia de cálculos para obtener la gráfica de la Figura 3.28 y los resultados de la Tabla 3.12.

3.2.4.2.2 DGEBA / Imicure AMI2

La Figura 3.29 representa la aplicación del método Osawa para el segundo sistema con el 10% peso de agente. Se grafica el inverso de T_i respecto al $\log \beta$. Todos los valores de β presentan una sola pendiente para cada grado de cura lo que indica, al igual que el método Kissinger, que en el sistema con Imicure AMI2 no hay autocalentamiento.

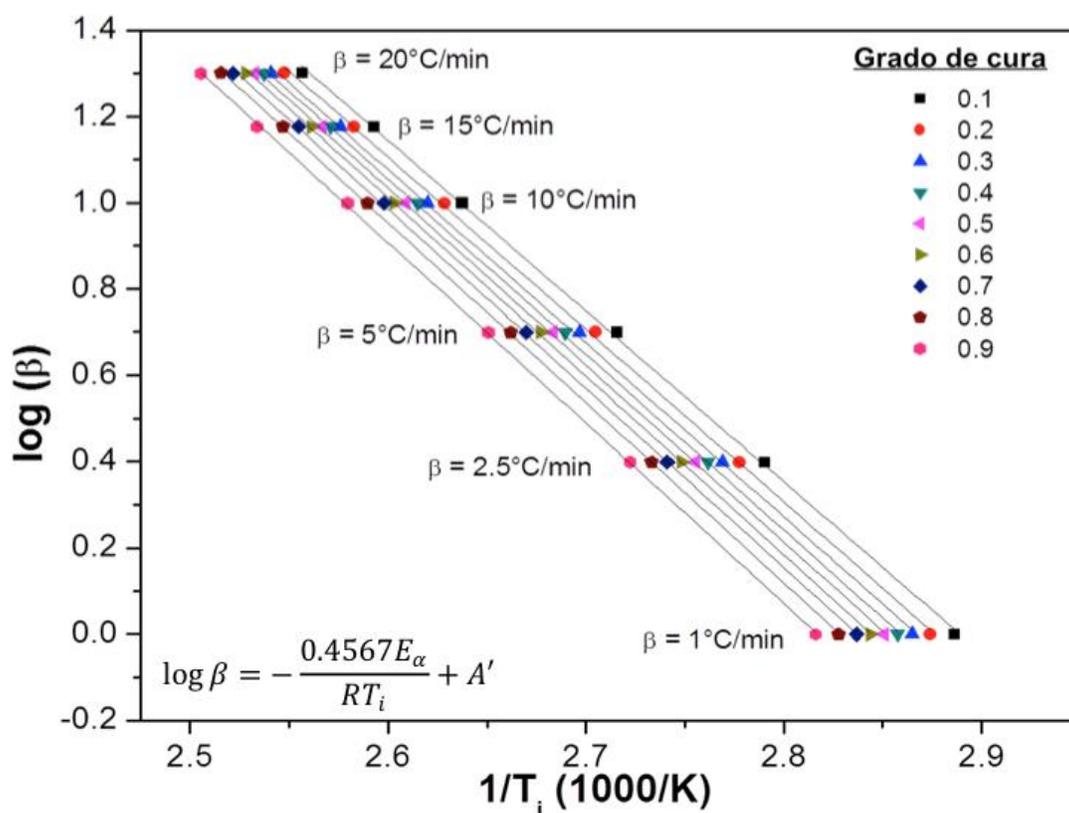


Figura 3.29 Gráfica de Osawa para determinar la energía de activación (E_α) del sistema DGEBA/Imicure AMI2 al 10% peso

Los valores de E_α para cada grado de conversión se muestran en la Tabla 3.13. El comportamiento de la energía de activación respecto al grado de cura es similar que en el sistema con Ancamina K61B. La energía de activación aumenta conforme avanza la reacción debido al aumento de la densidad de reticulación lo que reduce movilidad de los

componentes activos en los medios de reacción ⁽⁵⁹⁾ ⁽⁶⁰⁾. Sin embargo, no hay una gran variación entre el valor menor (72 kJ/mol) y el valor mayor (76 kJ/mol) de la energía de activación.

Tabla 3.13 Variación de la energía de activación en función del grado de conversión para el sistema DGEBA/Ancamina K61B al 10% peso

β (°C/min)	Energía de activación (E_a) (kJ/mol)								
	1, 2.5, 5, 10, 15, 20	72	73	73	74	75	75	76	76
Grado de conversión	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9

Los resultados del método de Osawa comparados con los resultados del método Kissinger señalan que hay una variación. En el método de Kissinger el valor de E_a es de 71.6 kJ/mol que esta por debajo del valor menor obtenido con el método de Osawa. Por otro lado, se sabe que regularmente se obtienen valores mayores con el método de Osawa que con el método de Kissinger ⁽¹⁷⁾.

Con ambos métodos de análisis cinético se concluye que la energía de activación es mayor para el curado de DGEBA con Imicure AMI2, lo que implica que se requiere una energía mayor para comenzar la reacción de curado de resina con Imicure AMI2 que con Ancamina K61B.

3.2.5 Síntesis del análisis en DSC

Hasta ahora se ha presentado una revisión detallada del curado de DGEBA con dos agentes de curado. De forma resumida la Tabla 3.14 muestra los parámetros obtenidos en DSC para cada sistema con una concentración del 10% peso de agente.

Los agentes empleados presentan ventajas y desventajas para la aglomeración de partículas. El sistema DGEBA/Ancamina K61B tiene como principal desventaja que comienza a reaccionar a una temperatura de 80 °C que es mayor a la temperatura inicial del sistema DGEBA/Imicure AMI2 que comienza a reaccionar a 62 °C.

Tabla 3.14 Síntesis del análisis en DSC de la reacción de curado de DGEBA con cada agente al 10% peso

	DGEBA / Ancamina K61B	DGEBA / Imicure AMI2
Temperatura inicial de reacción	80°C	62°C
Variación total de entalpía	124 J/g	149 J/g
Tiempo que tarda en iniciar la reacción	12.5 min @ T constante de 80 °C	0 seg @ T constante de 62 °C
Tiempo que tarda en concluir la reacción	44.5 min @ T constante de 80 °C	51.8 min @ T constante de 62 °C
Temperatura de transición vítrea T_g	93°C	113°C
Energía de activación (E_a)	69.7 kJ/mol @ β(°C/min) = 1, 2.5, 5	71.6 kJ/mol β(°C/min) = 1, 2.5, 5, 10, 15, 20
Factor de frecuencia (log A)	7.2 s ⁻¹ @ β(°C/min) = 1, 2.5, 5	7.7 s ⁻¹ β(°C/min) = 1, 2.5, 5, 10, 15, 20
Energía de activación en función del grado de conversión (E_α)	66 ≤ E _α ≤ 72 kJ/mol @ β(°C/min) = 1, 2.5, 5	72 ≤ E _α ≤ 76 kJ/mol β(°C/min) = 1, 2.5, 5, 10, 15, 20

El uso de Ancamina K61B genera mayores pérdidas de agua de la solución durante el proceso de aglomeración. Por otro lado, el uso de Imicure AMI2 tiene como desventaja que reacciona muy rápido lo que puede provocar que la resina se cure antes del tiempo deseado. Respecto al tiempo que tarda en concluir la reacción, es más favorable el uso del sistema DGEBA/Ancamina K61B.

El DGEBA curado con Imicure AMI2 tiene un valor más alto de T_g. Por lo cual los aglomerados formados con Imicure AMI2 pueden emplearse a temperatura más elevada que los aglomerados formados con Ancamina

K61B antes de que disminuya su rigidez, densidad y demás propiedades mecánicas propias de un material vítreo.

Finalmente, se requiere mayor energía para que se lleve a cabo la reacción de DGEBA con Imicure AMI2 que la reacción con Ancamina K61B. Aunque la reacción de DGEBA con Imicure AMI2 tiene un factor de frecuencia mayor lo que podría promover que la reacción se lleve a cabo con más facilidad.

Los resultados obtenidos en DSC dan a conocer los parámetros incidentes en el curado de DGEBA lo que permite diseñar la metodología del proceso de aglomeración desarrollado en este trabajo. Las condiciones de operación del proceso de aglomeración diseñado se muestran en la Tabla 3.15.

Tabla 3.15 Condiciones de operación utilizadas en el proceso de aglomeración de acuerdo al análisis en Calorimetría

Condiciones de operación	DGEBA / Ancamina K61B	DGEBA / Imicure AMI2	Justificación
Tipo de proceso	Isotérmico		El proceso isotérmico utiliza la temperatura más baja posible para curar la resina. Esto optimizará los costos en una aplicación a nivel industrial.
Concentración del agente de curado	10% peso		Con esta concentración el DGEBA cura completamente, se mejoran las propiedades mecánicas del material curado, el curado se obtiene a la temperatura más baja posible y en menor tiempo.
Temperatura de alimentación del sistema a la solución	60 °C	55 °C	A esta temperatura el material tiene la viscosidad necesaria para fluir en la pipeta Pasteur y formar las gotas de resina.

Tabla 3.15 (Continuación)

Condiciones de operación	DGEBA / Ancamina K61B	DGEBA / Imicure AMI2	Justificación
Temperatura de curado	80 °C	62 °C	Estas son las temperaturas mínimas de trabajo para curar la resina con cada agente.
Tiempo de reacción	1 hora		Es el tiempo estimado que termine la reacción de curado entre el DGEBA y cada agente.

3.3 Micropartículas aglomeradas

Inicialmente se obtienen microgotas de la resina curada con cada agente y posteriormente se forman las micropartículas aglomeradas.

3.3.1 Microgotas de resina curada

3.3.1.1 Microgotas de DGEBA / Ancamina K61B al 10% peso

En la Figura 3.30 se muestran las microgotas de resina curada para el sistema con Ancamina K61B. Las microgotas presentan tres características importantes: distribución de tamaños, color y forma.

3.3.1.1.1 Distribución de tamaño de partícula

Las microgotas de DGEBA/Ancamina K61B tienen distintos diámetros que oscilan entre 120 μm y 560 μm aproximadamente. La Figura 3.31 muestra la distribución de tamaño de las microgotas. Los tamaños que predominan se presentan en la Tabla 3.16.

Debido a que los tamaños de 151 μm – 200 μm y 201 μm – 250 μm tienen frecuencias similares (de 18% y 19% respectivamente), se suman las frecuencias y se amplía el intervalo de 151 μm – 250 μm .

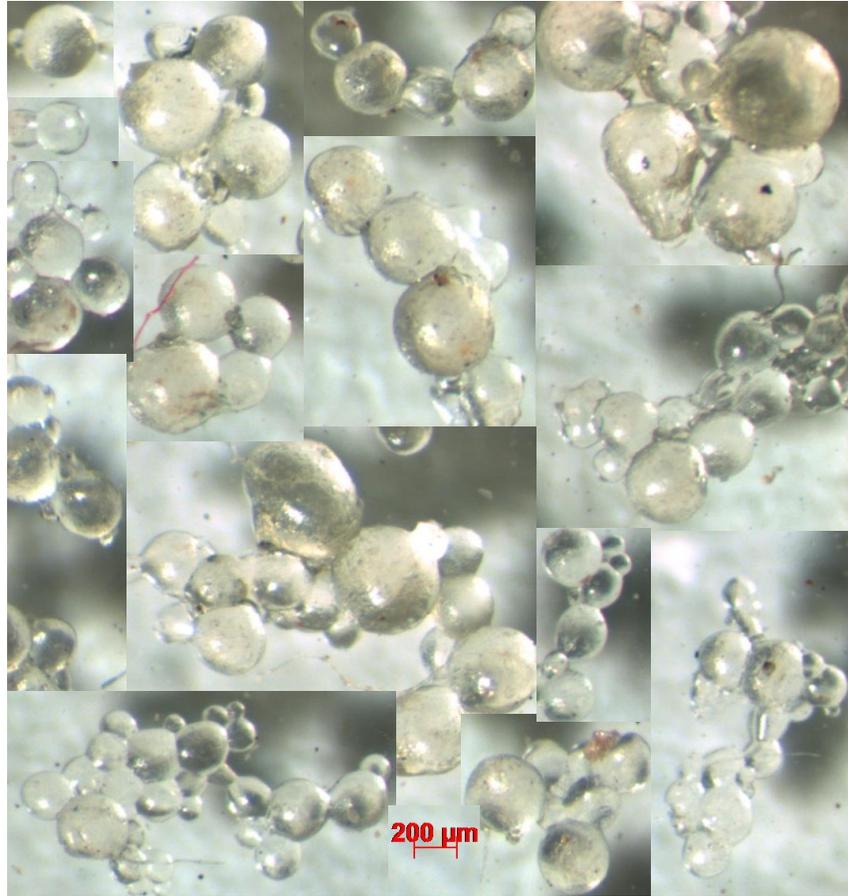


Figura 3.30 Microgotas de DGEBA curadas con Ancamina K61B al 10% peso

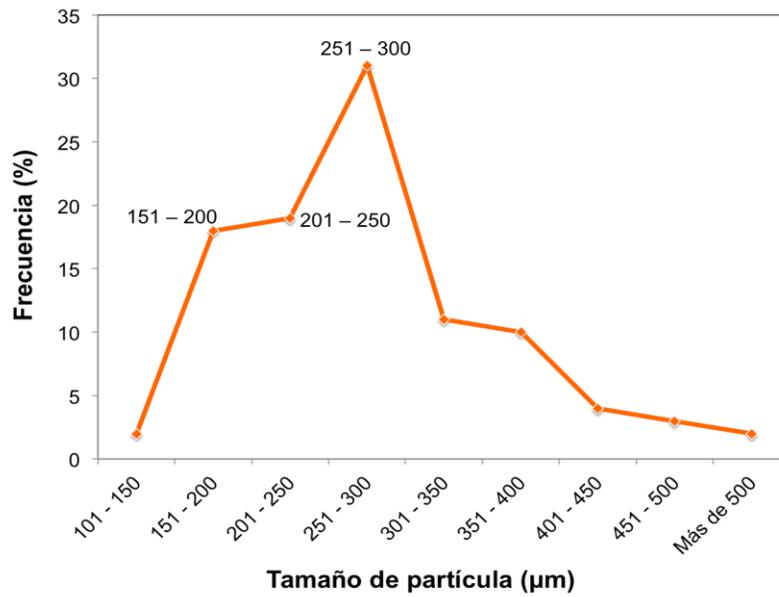


Figura 3.31 Distribución del tamaño de microgotas de DGEBA curadas con Ancamina K61B al 10% peso

Tabla 3.16 Tamaños de microgota que sobresalen en el sistema DGEBA / Ancamina al 10% peso.

Tamaño (μm)	Frecuencia
251 – 300	31%
151 – 250	37%

Es importante retomar el hecho de que las microgotas se forman con una pipeta Pasteur cuya punta tiene un diámetro de 1500 μm (1.5 mm). La gota que se forma en la salida de la punta de la pipeta tiene un diámetro mayor a 1.5 mm. Sin embargo, en el momento en que la gota entra en contacto con la solución de tensoactivo, la gota se rompe y forma gotas más pequeñas, de un tamaño micrométrico con diversos diámetros.

La variedad en la longitud del diámetro de las microgotas se debe a que las gotas formadas con la pipeta entraron en contacto con la solución en tiempos y temperaturas diferentes. La variación de temperaturas implica que las gotas presenten una variedad de viscosidades, de tal forma que las gotas se dispersan en la solución formando agregados en tamaños diversos.

3.3.1.1.2 Color

Las microgotas con Ancamina K61B son de color ligeramente amarillo. La coloración se debe a que la resina curada con Ancamina K61B es de color amarillo, tonalidad que presenta este agente sin reaccionar.

Al calentar una mezcla de DGEBA con Ancamina K61B al 10% peso en bulto se observó que a temperaturas superiores a la temperatura de curado que es de 80 °C, la intensidad del color aumenta en la resina curada. De ser amarillo claro se torna color ámbar. Por el contrario, si el curado se lleva a cabo a temperaturas inferiores a 80 °C, la tonalidad es más ligera, tal cual se ve en la imagen presentada. Lo que se puede concluir con el color de las microgotas es que es muy probable que la temperatura de curado sea inferior a 80 °C.

El termómetro indica que la solución en la que se lleva a cabo el curado está a 80 °C. Sin embargo, la transferencia de calor de la solución a las microgotas de resina no debe ser al 100%, por lo tanto debe haber una diferencia de temperaturas originando que la resina cure a menos de 80 °C. Por esta razón, la etapa final de curado dentro de la solución se lleva a cabo en un periodo de 1 hora (Ver Etapa 6 de la Figura 2.14), lo que permite que las microgotas terminen de curar.

3.3.1.1.3 Forma

La forma que presentan las microgotas con Ancamina K61B es una característica importante de señalar. La estructura es uniforme y similar a una esfera, características deseables para algunas aplicaciones de aglomerados. Por otro lado, se sabe que algunos autores han estado trabajando en la uniformidad ^{(1) (34) (35) (37) (41) (42)}.

La forma esférica se debe a la tensión interfacial de las fases (mezcla de resina y solución) y a su inmiscibilidad. Es decir, el sistema DGEBA/agente de curado es inmisible a la solución de tensoactivo. Por tal motivo, las moléculas del sistema de resina se acomodan de tal forma que tengan la menor área de contacto posible con la solución de tensoactivo, lo que produce dominios de resina con forma esférica.

3.3.1.2 Microgotas de DGEBA / Imicure AMI2 al 10% peso

En la Figura 3.32 pueden apreciarse las microgotas de DGEBA/Imicure AMI2. De igual forma al sistema anterior presentan tres características principales.

3.3.1.2.1 Distribución de tamaño de partícula

La Figura 3.33 presenta la distribución de tamaños de las microgotas de DGEBA con Imicure AMI2. El intervalo de tamaño del diámetro es mayor que el del sistema con Ancamina K61B y también hay más variación en el tamaño de diámetros. El tamaño de partículas oscila entre 180 μm y 1500 μm . El tamaño que predomina está entre 351 μm y 400 μm con una frecuencia cercana a 18% que es similar al intervalo que predomina en el sistema con Ancamina K61B.

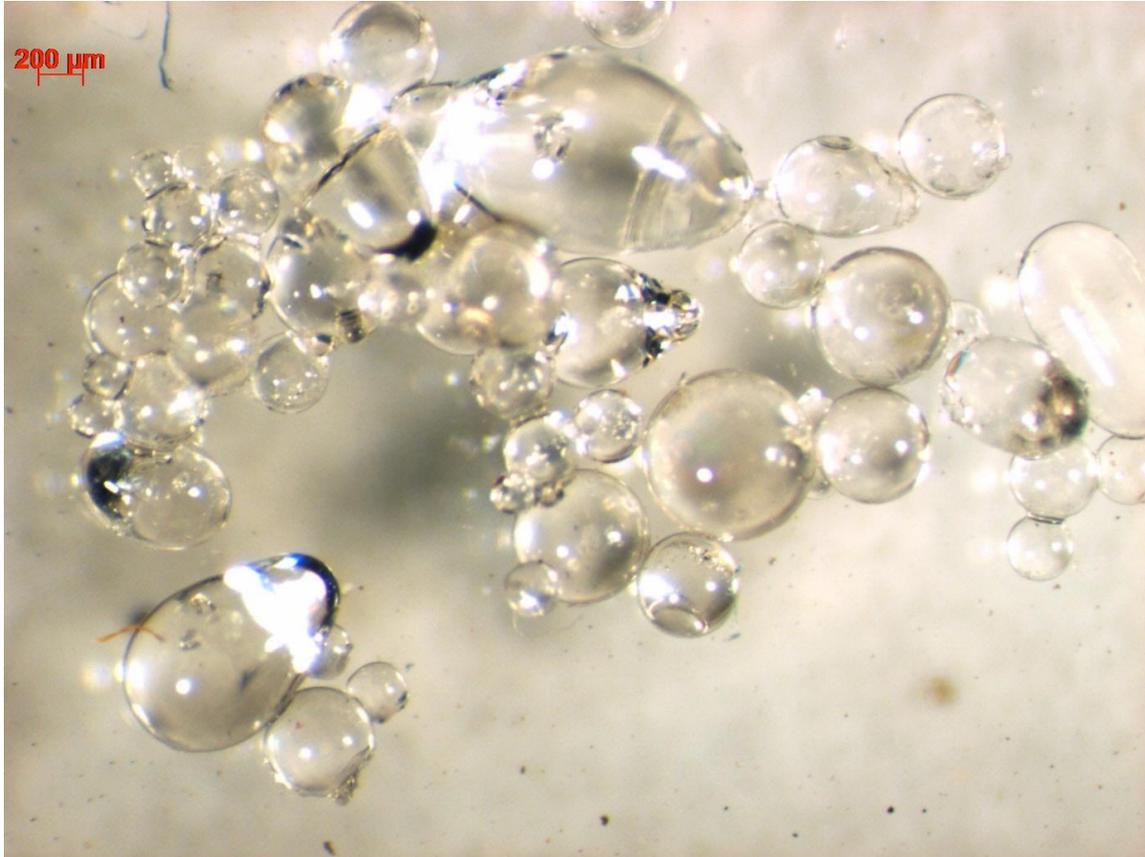


Figura 3.32 Microgotas de DGEBA curadas con Imicure AMI2 al 10% peso

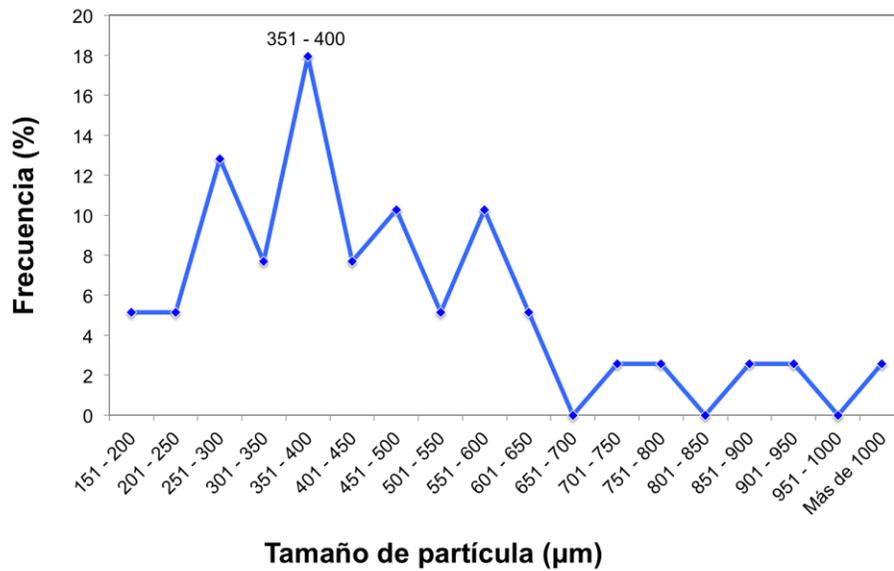


Figura 3.33 Distribución del tamaño de microgotas de DGEBA curadas con Imicure AMI2 al 10% peso

Algunas microgotas de resina con Imicure AMI2 se superponen, lo que origina dominios de resina más grandes. La reacción de curado de resina con Imicure AMI2 comienza al instante. Posiblemente, cuando las gotas de resina se forman con la pipeta Pasteur y se adicionan a la solución de tensoactivo, la viscosidad del material aumenta más rápido que el sistema con Ancamina K61B. Lo cual provoca que los dominios formados por resina sean más grandes y no se rompan en porciones tan pequeñas como el sistema con Ancamina K61B.

La viscosidad puede impedir que los dominios fluyan de la misma forma que el sistema anterior, al utilizar Imicure AMI2 las microgotas colisionan y se suman formando gotas de mayor tamaño.

3.3.1.2.2 Color

Las microgotas con Imicure AMI2 no presentan ninguna coloración, son totalmente translúcidas. En las pruebas en bulbo y en DSC se observó que la resina se torna de color rosado al ser curada con este agente. Sin embargo, las microgotas con Imicure AMI2 no presentan ninguna coloración.

La ausencia de color posiblemente se debe a que las microgotas se curan a una temperatura menor a 62 °C. La intensidad de color aumenta con el aumento de la temperatura o del tiempo a temperatura constante. Sin embargo, en el proceso de formación de microgotas la temperatura no es suficiente para lograr que el DGEBA con Imicure AMI2 cambie de color.

3.3.1.2.3 Forma

Las mayoría de las microgotas son esféricas, a excepción de los casos donde se superponen. La forma esférica es causada, al igual que en el sistema con Ancamina K61B, a la tensión interfacial de las fases y a su inmiscibilidad. Por otro lado, las formas irregulares son consecuencia de la sobre posición de las gotas, formando figuras ovaladas, con punta o achatadas. El fenómeno de sobre posición es originado por la temperatura a la que se adicionan las gotas a la solución, las gotas de resina con Imicure AMI2 presentan una viscosidad mayor a la que presenta la resina con Ancamina K61B, provocando su coalescencia.

Para evitar la coalescencia se aumenta la temperatura de alimentación a la solución hasta 60 °C, incrementando así la viscosidad del sistema e impedir que se adhieran las microgotas. Sin embargo, se observa que el efecto de coalescencia permanece. La temperatura máxima de alimentación de las microgotas a la solución es de 60 °C, ya que a 62 °C el DGEBA cura de inmediato con el Imicure AMI2 y no se podría tomar una alícuota del sistema a la pipeta Pasteur para alimentar las microgotas a la solución. Para evitar riesgos de que cure la resina, la temperatura de alimentación continua siendo de 55 °C en todas las pruebas.

3.3.2 Aglomerados de Al₂O₃

Una vez obtenida la metodología para formar microgotas de resina curada, se forman las micropartículas aglomeradas. Para ello se añade el polvo de Al₂O₃ a la solución de tensoactivo para que penetre la microgota de la resina. La finalidad de que el sólido penetre las microgotas antes del curado es que el óxido se sumerja en el interior de la microgota y quede adherido en la superficie.

La Figura 3.34 muestra una comparación del aglomerado obtenido con Ancamina K61B con partículas de Al₂O₃ sin aglomerar. Las partículas de Al₂O₃ miden 60µm en promedio. La partícula aglomerada que se presenta mide 680µm, es 11 veces más grande que las partículas iniciales.

La Figura 3.35 presenta imágenes de partículas aglomeradas realizadas en distintas pruebas. Los aglomerados presentan tres características importantes; tamaño, color y forma.

3.3.2.1.1 Distribución de tamaño de partícula

Se midieron los tamaños de partícula de distintas pruebas que secaron a temperatura ambiente (T_a) y a 100 °C (T₁₀₀). La finalidad de los distintas etapas es comparar los tamaños al final del secado. Se tiene la hipótesis que las partículas antes de secar contienen agua o algunas partes de la resina no han curado. Se cree que durante el tiempo de secado en el horno el agua contenida en las partículas aglomeradas deberá eliminarse y la resina terminaría de curar. De ser así los aglomerados al

final del secado a T_{100} tendrían un tamaño menor que los aglomerados a T_a .

3.3.2.2 Micropartículas aglomeradas de DGEBA / Ancamina K61B al 10% peso

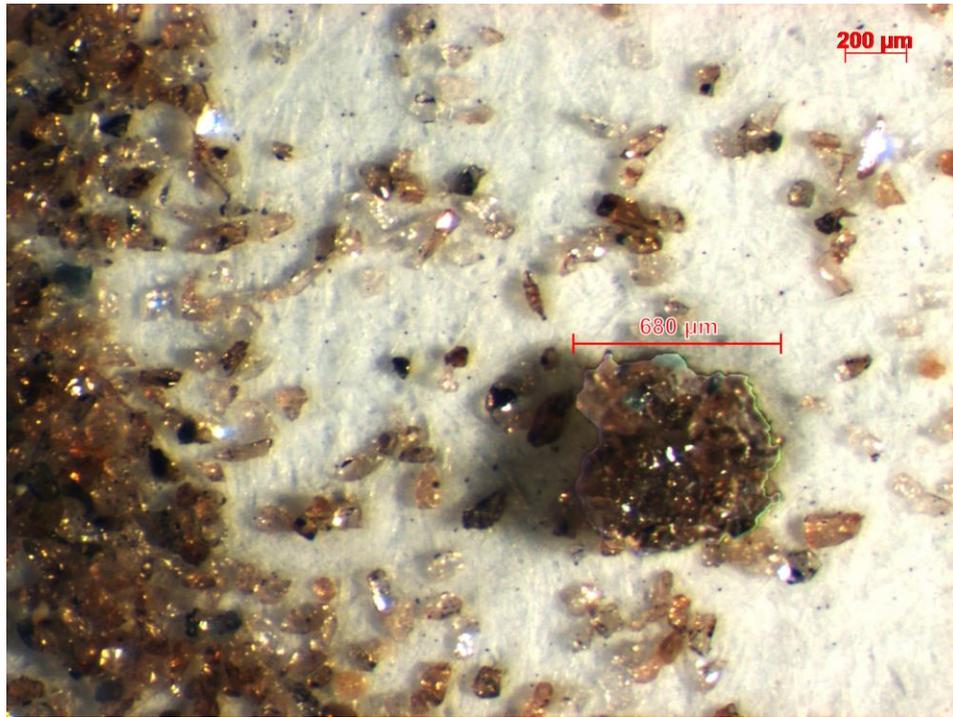


Figura 3.34 Comparativo del aglomerado con las partículas de Al_2O_3 (Sistema DGEBA / Ancamina K61B al 10% peso).

Al terminar el proceso de aglomeración se observa que las partículas aglomeradas son sólidas al tacto. Cuando las partículas se secan a T_{100} por 24 horas las partículas se apelmazan. El apelmazamiento ocurre porque al término de la aglomeración la resina no ha curado por completo y durante el secado a T_{100} la temperatura ayuda a que el curado se complete más rápido que a T_a . Por lo tanto el contacto entre aglomerados genera que formen nuevos agregados utilizando como ligante la resina que aún no ha curado y está presente en la superficie de cada aglomerado. La fuerza de unión de este nuevo agregado no es muy grande, ya que pueden despegarse las partículas aglomeradas deslizándolas entre los dedos.

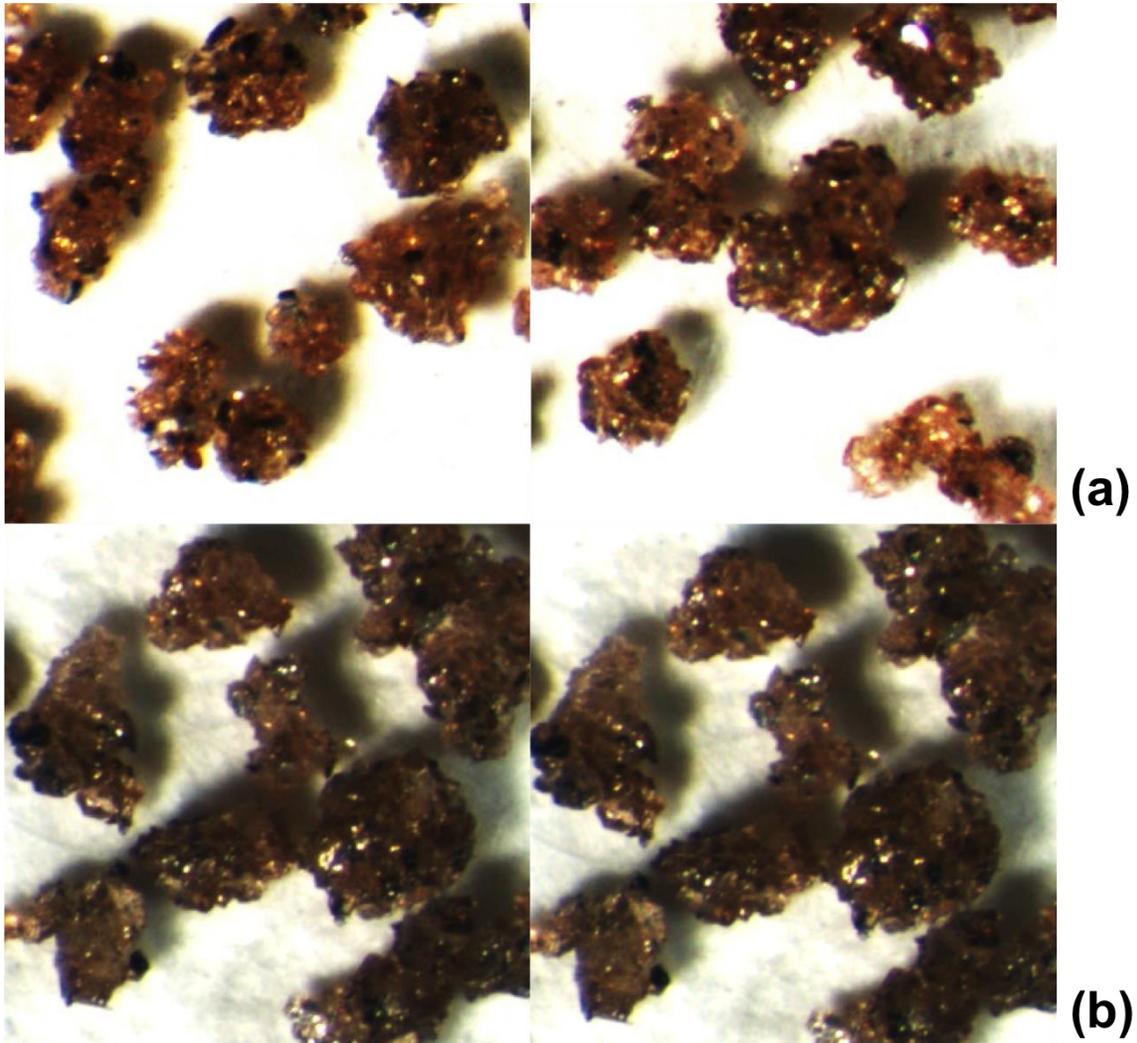


Figura 3.35 Micropartículas aglomeradas mediante DGEBA / Ancamina K61B al 10% peso. (a) Secado a T_a y (b) Secado a T_{100} .

La Figura 3.36 muestra la distribución de tamaño de partícula obtenida en las dos etapas de secado. Puede apreciarse que la distribución es muy similar en las dos etapas. En cada etapa de secado los dominios de resina que no participaron en el entrecruzamiento terminen de curar. También es posible que se elimine cualquier fracción de agua en los aglomerados. Sin embargo, los resultados indican que la temperatura de secado no modifica el tamaño del aglomerado final. La microscopía empleada en este trabajo no es suficiente para determinar las diferencias que hay entre cada etapa de secado.

En la distribución de tamaño sobresalen dos tamaños de partícula. En la Tabla 3.17 se menciona el porcentaje de frecuencias que tiene cada uno de ellos.

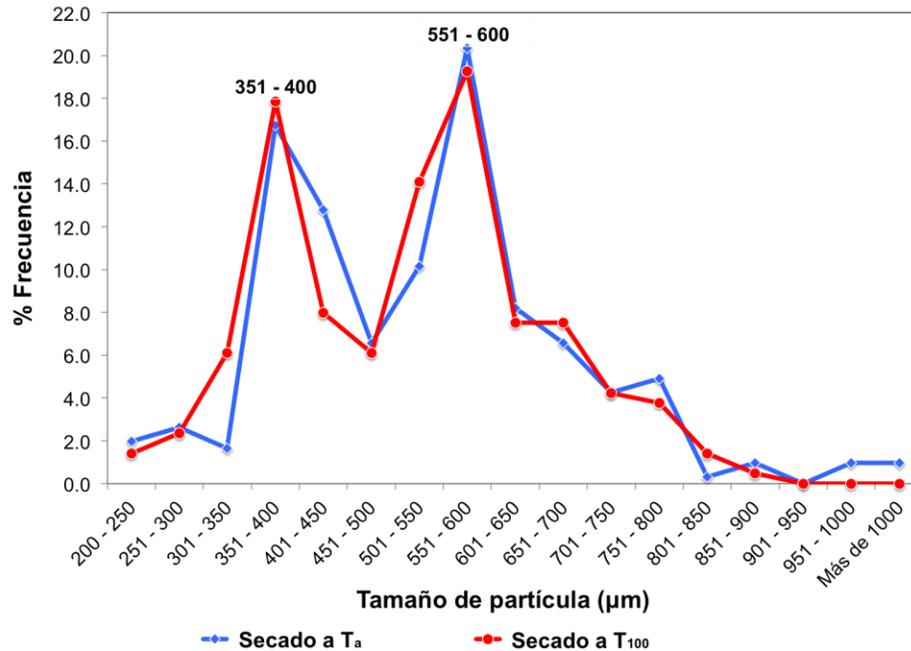


Figura 3.36 Distribución de tamaño de partícula secada a T_a y T₁₀₀ (Sistema DGEBA / Ancamina K61B al 10% peso)

Los tamaños que sobresalen en ambas etapas de secado son 551 µm – 600 µm y 351 µm – 400 µm.

Tabla 3.17 Tamaño de partícula aglomerada que sobresalen en las dos etapas de secado para el sistema DGEBA/Ancamina K61B al 10% peso.

Tamaño (µm)	Frecuencia (%)	
	Secado a T _a	Secado a T ₁₀₀
351 – 400	16.7	17.8
551 – 600	20.3	19.2

Debido a que no se observa ninguna diferencia significativa entre las etapas de secado se unen los resultados de medición de partícula para obtener una sola distribución de tamaño. La gráfica de la distribución única se muestra en la Figura 3.37.

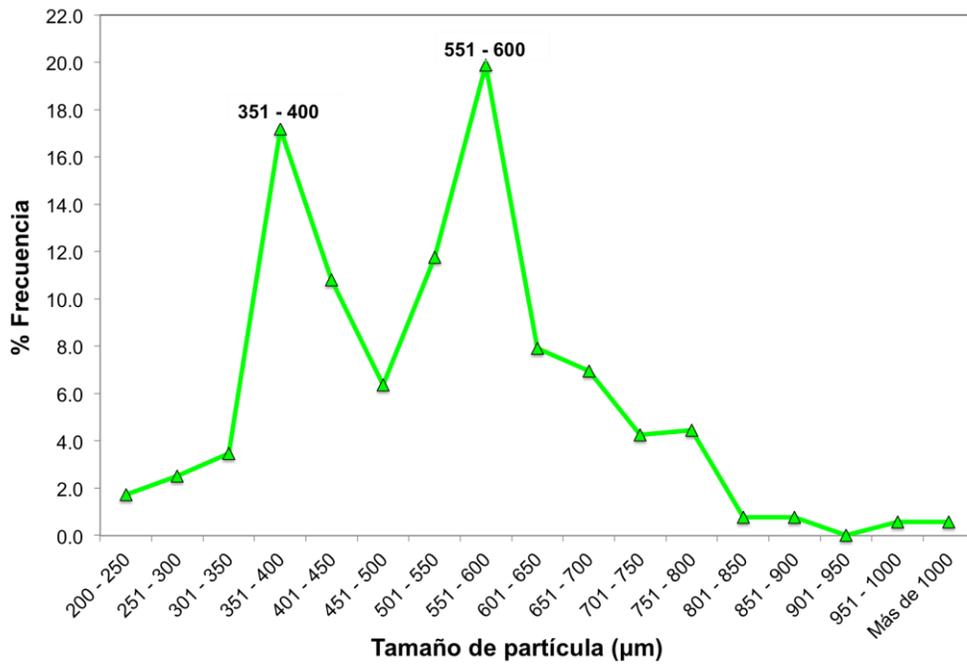


Figura 3.37 Distribución del tamaño de partícula del sistema DGEBA / Ancamina K61B al 10% peso.

La Tabla 3.18 presenta los dos tamaños que sobresalen de la distribución y el porcentaje de frecuencia de cada uno.

Tabla 3.18 Tamaño de partícula que sobresalen del proceso de aglomeración en el sistema de DGEBA/Ancamina K61B al 10% peso.

Tamaño (μm)	Frecuencia
551 – 600	20%
351 – 400	17.2%

En la Figura 3.37 se observa que la distribución de tamaño varía de 200 μm hasta 1320 μm. La amplitud en la distribución de tamaños se debe a que las partículas de Al₂O₃ penetran las microgotas al azar. La distribución de tamaños en el aglomerado es mayor a la de las microgotas sin sólido. La cantidad de sólido que penetra la microgota de resina es aleatoria, provocando tamaños variados.

Otra razón que explica la variación de tamaños se debe a que las partículas de sólido penetran a las microgotas en tiempos distintos, y con ello, a temperaturas y viscosidades distintas. Es decir, si una partícula penetra a la microgota al inicio de la reacción de curado, la microgota se encuentra a una temperatura menor de 80 °C y por tanto, a una viscosidad más baja, lo que permite que la partícula se sumerja hasta el centro de la microgota. Mientras que si la partícula se adhiere al aglomerado al final de curado, es probable que solo se adhiera a la superficie.

La cantidad de sólido adherido a la superficie o sumergido en el interior de la microgota depende del tiempo, temperatura y viscosidad de la resina en las que entro en contacto el sólido y la microgota.

La comparación de los aglomerados con las microgotas da a conocer que existe un incremento en el tamaño de partícula (Tabla 3.19).

Tabla 3.19 Comparación entre el tamaño de las microgotas y el tamaño de los aglomerados en el sistema DGEBA/Ancamina K61B al 10% peso.

	Microgota	Aglomerado
Tamaño mayor (µm)	251 – 300	551 – 600
Tamaño menor (µm)	151 – 250	351 – 400

La gráfica de la Figura 3.38 es una representación que indica el aumento que tienen las microgotas al formar aglomerados. De los dos tamaños, el tamaño mayor de microgota aumenta 300 µm al formar aglomerados, mientras que el tamaño menor de microgota tiene un aumento de 150 µm – 200 µm al formar aglomerados.

En el proceso de aglomeración el sólido se sumerge y adhiere a la microgota lo que incrementa su volumen y por tanto, el tamaño del diámetro de la partícula.

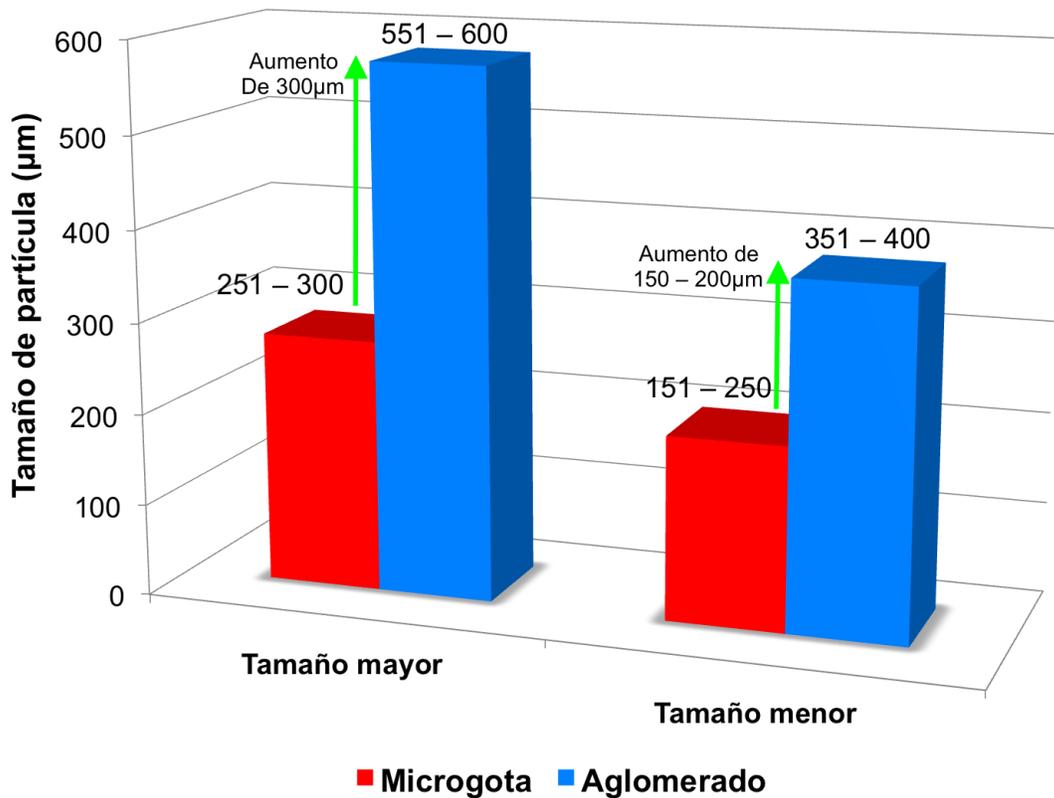


Figura 3.38 Comparación de los tamaños de microgota y aglomerado del sistema DGEBA / Ancamina K61B al 10% peso.

3.3.2.2.1 Color

Las micropartículas aglomeradas presentan una coloración café. Es un color más oscuro que la microgota de resina curada y se debe a la coloración que recibe con las micropartículas de Al_2O_3 que son color gris oscuro o café (Ver Figura 3.34).

3.3.2.2.2 Forma

La forma que presentan los aglomerados es redonda u ovalada con superficie irregular, otros son totalmente amorfos. En la Figura 3.35 se observa que el sólido está adherido a la superficie y por lo tanto las partículas son rugosas.

La multiformidad se debe a que el sólido se adhiere a la microgota de forma aleatoria. La velocidad de agitación no permite uniformidad en la

figura del aglomerado, que es una característica deseable para algunas aplicaciones.

En resumen, con el proceso de aglomeración desarrollado en este trabajo se obtienen micropartículas aglomeradas de Al_2O_3 con DGEBA / Ancamina K61B al 10% peso y presentan las siguientes características:

Tabla 3.20 Características de aglomerados con DGEBA / Ancamina K61B al 10% peso

Distribución de tamaño	551 μm – 600 μm 351 μm – 400 μm
Color	Café
Forma	Redonda, ovalada, amorfa con superficie irregular

La distribución de tamaño es el principal parámetro que se desea controlar en todo proceso de aglomeración. El proceso desarrollado en este trabajo presenta una gran distribución de tamaños. El control en el tamaño de partícula se podría mejorar si se controlaran los siguientes parámetros:

- Disminuir y unificar el tamaño de la gota alimentada a la solución para evitar que se rompa y forme dominios más pequeños de tamaños diversos.
- Cuidar que en la alimentación de las gotas a la solución, la temperatura y el tiempo sean iguales en cada gota para evitar diferencias de viscosidad.

3.3.2.3 Micropartículas aglomeradas de DGEBA / Imicure AMI2 al 10% peso

La Figura 3.39 presenta una comparación del aglomerado obtenido con Imicure AMI2 respecto a las partículas de óxido de aluminio sin aglomerar. La partícula aglomerada en la imagen mide 775 μm , sin embargo, el tamaño de partícula aglomerada que se obtiene con Imicure AMI2 es muy diverso.

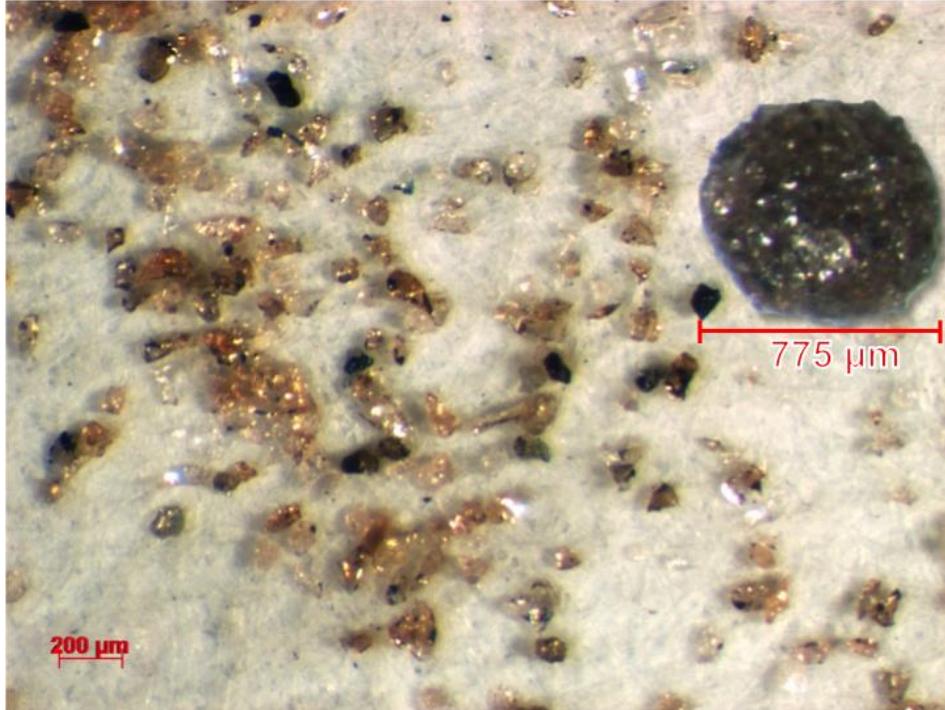


Figura 3.39 Comparativo del aglomerado con las partículas de Al₂O₃ (Sistema DGEBA / Imicure AMI2 al 10% peso).

Las imágenes consecutivas pertenecen a los aglomerados del sistema DGEBA / Imicure AMI2. A continuación se detallan las características de los gránulos obtenidos.

3.3.2.3.1 Distribución de tamaño de partícula

Los tamaños de partícula son muy diversos y en su mayoría se obtienen aglomerados muy grandes. La Figura 3.40 muestra los aglomerados más pequeños que varían entre 300 μm y 800 μm. Las partículas con tamaño que caen en este intervalo son muy escasas. La distribución del tamaño de partículas es muy grande. La mayor parte del sólido presente en la solución forma aglomerados como los que se muestran en la Figura 3.41, cuyo tamaño es de 0.5 cm ± 0.1 aproximadamente.

La razón de que el tamaño sea tan grande es porque el tiempo de curado de la resina con Imicure AMI2 es muy corto. Cuando la gota de resina entra en contacto con la solución, la viscosidad aumenta rápidamente, las gotas no se rompen en microgotas como en el sistema anterior. El sólido penetra las gotas y gracias a la agitación aumenta el

contacto de los aglomerados formados hasta alcanzar un tamaño mayor, del orden de centímetros. El aglomerado aumenta 85 veces el tamaño de la partícula de Al_2O_3 inicial.

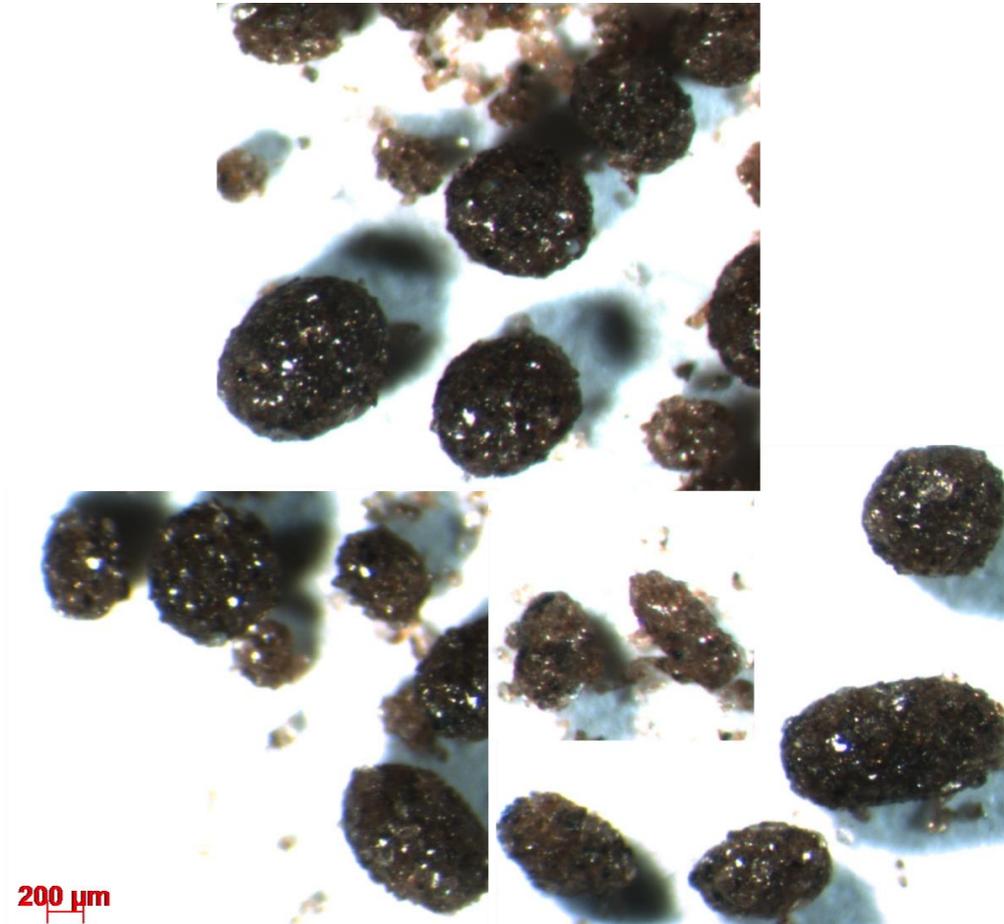


Figura 3.40 Micropartículas aglomeradas más pequeñas obtenidas mediante DGEBA / Imicure AMI2 al 10% peso

Los aglomerados con Imicure AMI2 pudieran tener una aplicación en el caso de que se quiera aumentar el tamaño de partículas 85 veces, sin embargo, no hay un control en la distribución de tamaños.

3.3.2.3.2 Color

El color del aglomerado es gris, muy similar al color que presenta el sólido a nivel macroscópico. Esto se debe a que las microgotas son incoloras y por tanto, el aglomerado alcanza el color del sólido solamente.

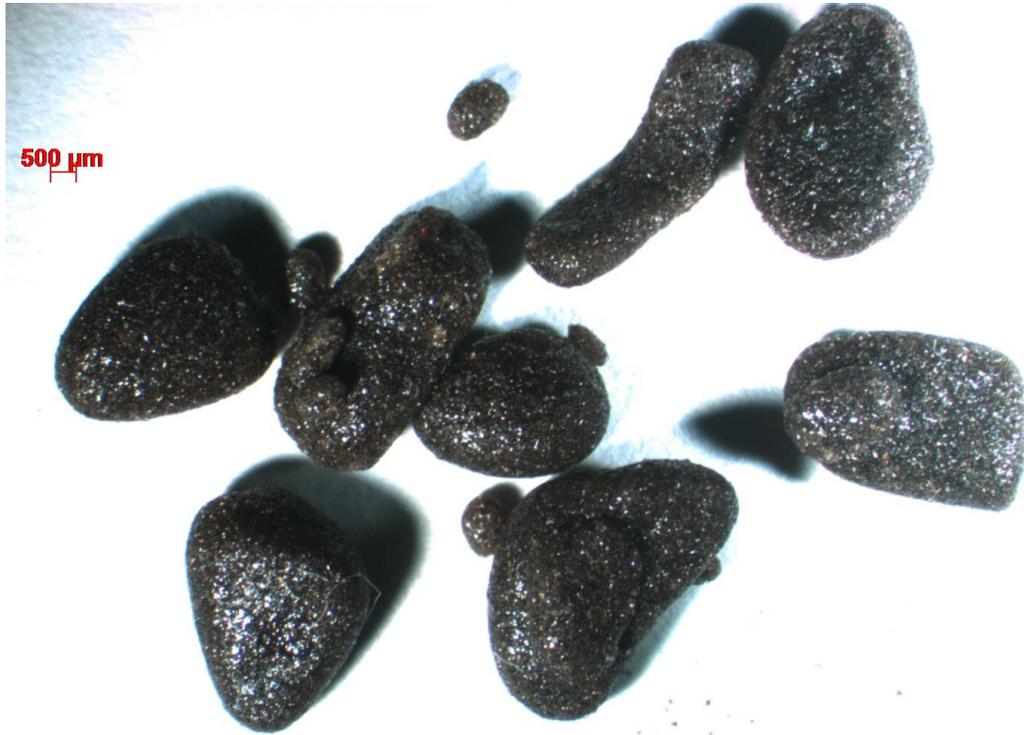


Figura 3.41 Micropartículas aglomeradas mediante DGEBA / Imicure AMI2 al 10% peso

3.3.2.3.3 Forma

Las partículas más pequeñas (Figura 3.40) presentan una forma similar a una esfera, mientras que las partículas más grandes (Figura 3.41) presentan formas variadas debido a que las gotas de resina se apelmazan. En ambos casos se observa que la superficie es menos rugosa que los aglomerados obtenidos con el sistema anterior. Debido a que la reacción de curado con Imicure AMI2 inicia más pronto, el aglomerado endurece más rápido y la resina presente en la superficie del grano no tiene la viscosidad necesaria para que se adhiera sólido a ella. Por esta razón, la superficie del grano formado con Imicure AMI2 parece más lisa.

El control de tamaño de partícula en el sistema con Imicure AMI2 no se logra. Durante el desarrollo del proceso de aglomeración se cambiaron distintos parámetros para mejorar el control del tamaño de partícula; se cambió la temperatura de alimentación a la solución, la velocidad de agitación, el lote del Imicure AMI2, el tiempo de curado, incluso se adicionó acetona a la mezcla de resina con Imicure AMI2 para disminuir la viscosidad de las gotas que se alimentan a la solución. Sin embargo, se

observa que para todos los casos el resultado es el mismo, las partículas aglomeradas presentan un tamaño superior al tamaño obtenido con el sistema que contiene Ancamina K61B.

En síntesis, con el proceso de aglomeración desarrollado en este trabajo, se obtienen micropartículas aglomeradas de Al_2O_3 con DGEBA / Imicure AMI2 al 10% peso y presentan las siguientes características:

Tabla 3.21 Características de aglomerados con DGEBA / Imicure AMI2 al 10% peso

Tamaño	0.5 cm ± 0.1
Color	Gris
Forma	Irregular

De forma resumida la Tabla 3.22 muestra una comparación entre los granos obtenidos con cada sistema.

Tabla 3.22 Comparación de las microgotas y micropartículas aglomeradas de cada sistema de resina obtenidas en el proceso por lotes

Característica	DGEBA / Ancamina K61B	DGEBA / Imicure AMI2
Tamaño	551 μm – 600 μm 351 μm – 400 μm Aumento de 6 a 10 veces respecto a la partícula original	0.5 cm ± 0.1 Aumento de 85 veces respecto a la partícula original
Color	Café	Gris
Forma	Redonda, ovalada, amorfa con superficie irregular	Irregular

Con ambos sistemas se pueden obtener aglomerados, sin embargo, el tamaño del grano final varía dependiendo del agente de curado empleado. El control en el tamaño de partícula podría mejorar para el sistema con Ancamina K61B si se disminuye el tamaño de las gotas de

resina que se alimentan a la solución y si se controlan los parámetros de tiempo y temperatura de alimentación. En el caso del sistema con Imicure AMI2 no se ha encontrado un parámetro que pueda influir en el tamaño del grano obtenido. Podría emplearse un aditivo que aumente el tiempo en el que reacciona el DGEBA con Imicure AMI2.

Para ambos casos los aglomerados formados tienen formas irregulares, lo que indica que el proceso desarrollado no es aplicable en los casos donde la uniformidad en el granulo sea primordial.

3.3.3 Resultados de Microscopia Confocal de Barrido Láser (MCBL)

3.3.3.1 Materiales puros

Las Figuras 3.42 – 3.44 muestran los espectros y las imágenes de fluorescencia del Al_2O_3 sin aglomerar y de la resina curada con ambos agentes.

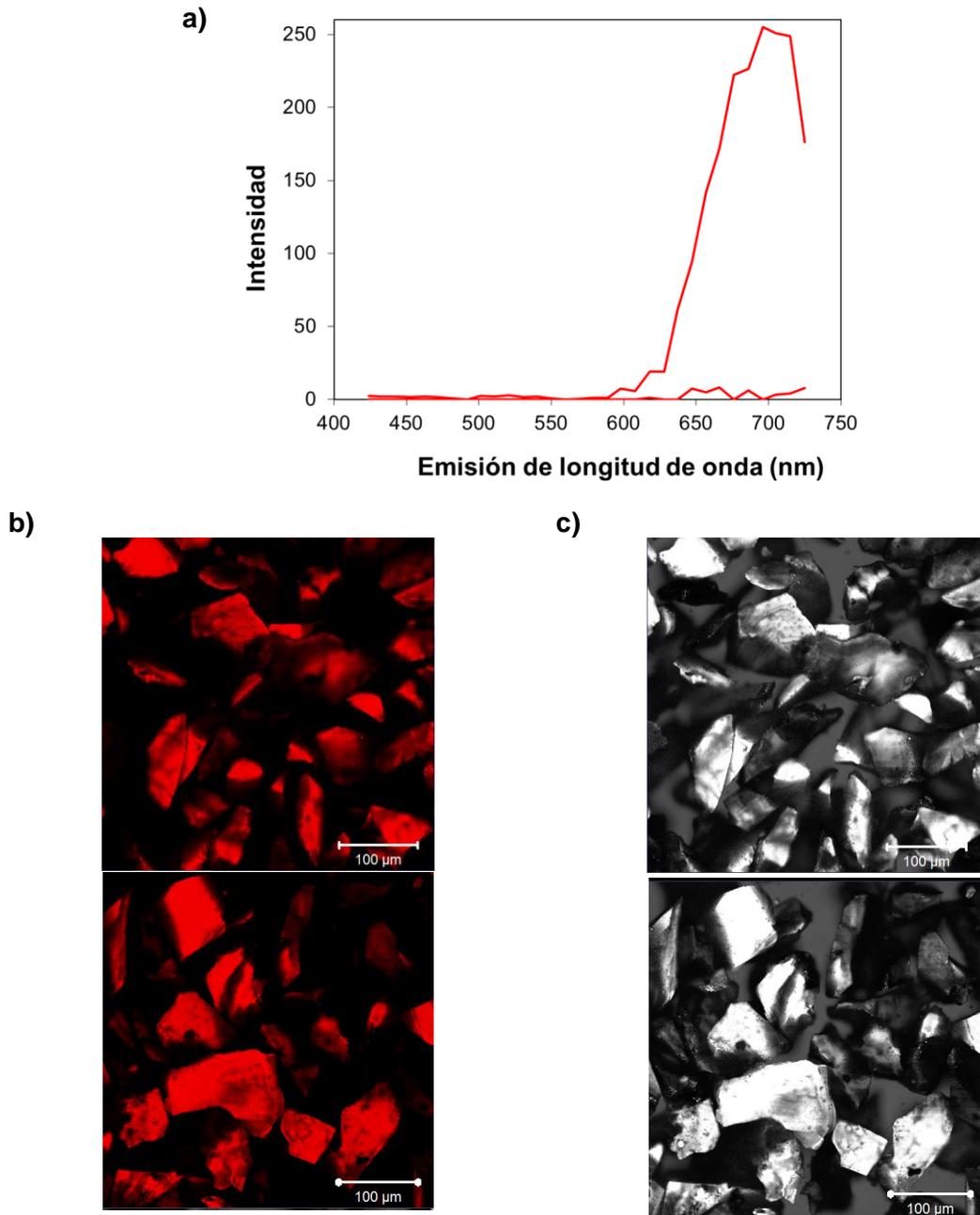


Figura 3.42 Imágenes del Al_2O_3 sin aglomerar. a) Espectro de fluorescencia b) Imagen de MCBL c) Imagen de Microscopia Óptica

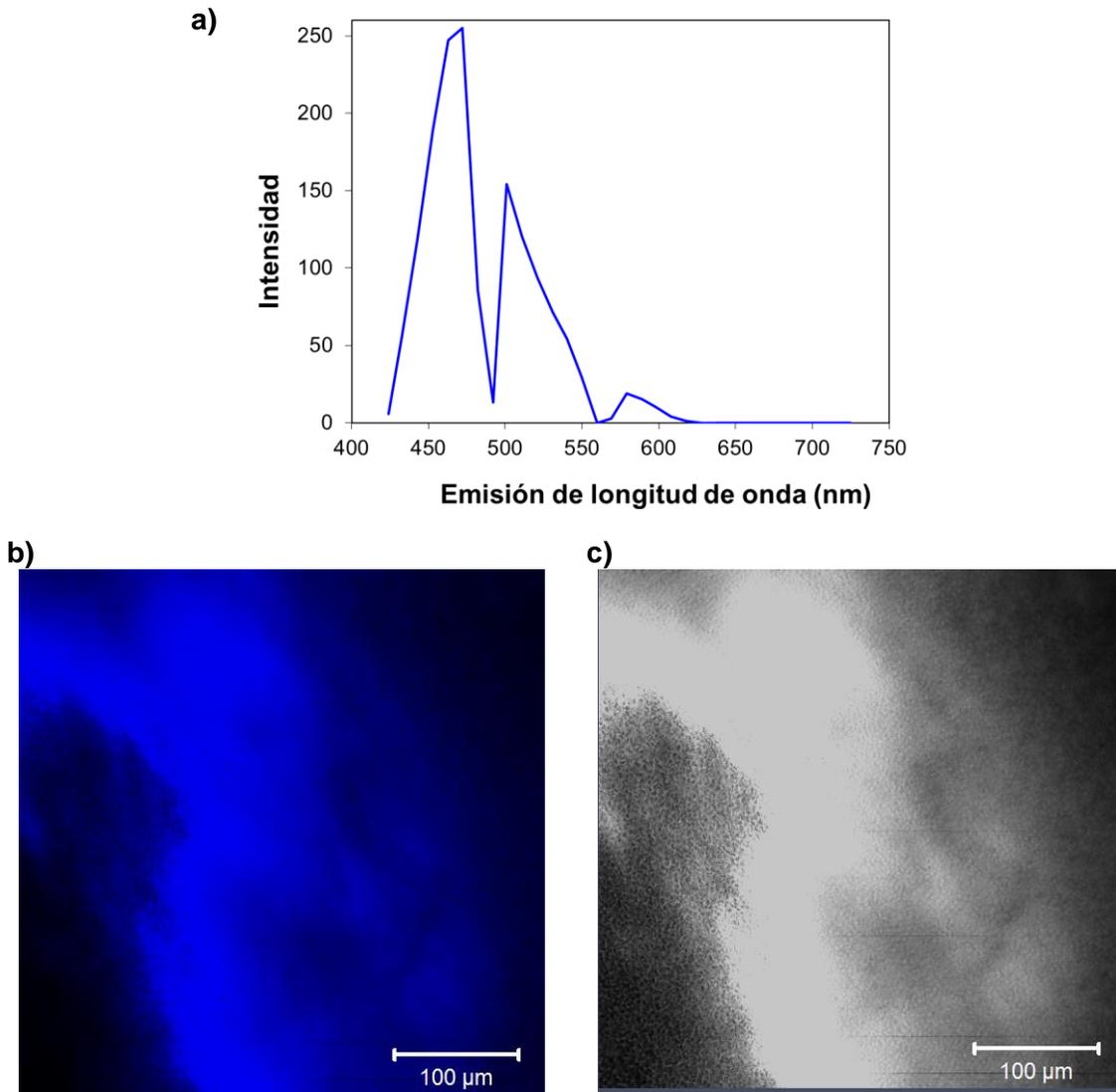


Figura 3.43 Imágenes de DGEBA curada con Ancamina K61B al 10% peso.
a) Espectro de fluorescencia b) Imagen de MCBL c) Imagen de Microscopía Óptica

Debido a que todos los materiales emiten fluorescencia es posible obtener imágenes en 2D y 3D del aglomerado, las cuales, permiten observar la distribución de resina curada y la distribución del sólido en los granos formados.

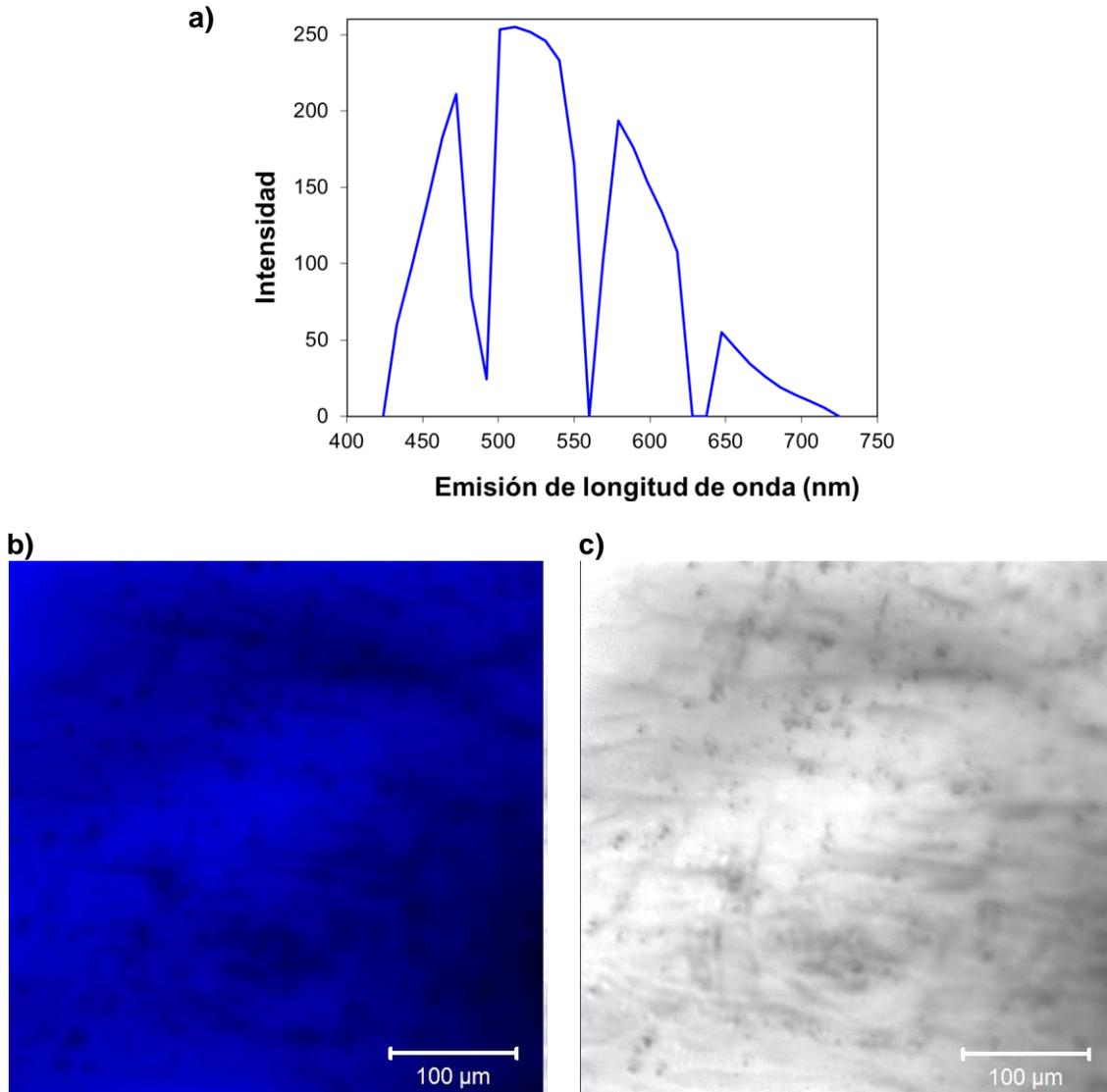


Figura 3.44 Imágenes de DGEBA curada con Imicure AMI2 al 10% peso. a) Espectro de fluorescencia b) Imagen de MCBL c) Imagen de Microscopia Óptica

3.3.3.2 Micropartículas aglomeradas de DGEBA / Ancamina K61B al 10% peso

Las siguientes figuras pertenecen al espectro, imágenes de microscopia óptica e imágenes de fluorescencia obtenidas en MCBL de las partículas aglomeradas con el sistema que emplea Ancamina K61B. Mediante microscopia confocal se estudiaron las partículas aglomeradas a temperatura de secado ambiente y de 100 °C.

El espectro es similar para las dos etapas de secado (Figura 3.45). Las imágenes de microscopia óptica permiten ver que cuando el aglomerado es más grande tiende a formar figuras redondas, mientras que al ser más pequeño la figura es amorfa (Figura 3.46).

En la Figura 3.47 puede apreciarse que las partículas que secaron a T_{100} presentan menor resina en la superficie, mientras que en las partículas que secaron a temperatura ambiente hay una cantidad mayor de resina. Posiblemente durante el proceso de secado a 100°C el agua que contenida en el aglomerado se evapora y la resina termina de curar. Por tal motivo, la cantidad de resina en la superficie disminuye, o mejor dicho, se contrae.

Una prueba mecánica permitiría saber si la disminución en la cantidad de resina en la superficie es favorable para el aglomerado, ya que es posible que al disminuir la cantidad de DGEBA, las partículas en la superficie sean más susceptibles a desprenderse del grano formado.

Las imágenes en 3D (Figura 3.48) permiten observar la distribución del Al_2O_3 en el aglomerado. La mayoría del material que forma los granos es óxido. Se observa que la resina solamente está en el contorno de las partículas de óxido lo que permite adherirse a la siguiente partícula.

Mediante microscopia confocal no es posible estudiar el centro del aglomerado para saber si en su interior también hay óxido o solo es resina atrapada. Sin embargo, se aprecia una densidad de Al_2O_3 adecuada sobre la superficie y, hasta donde la microscopia permite ver, en el interior de la partícula aglomerada. Al igual que en las imágenes en 2D, hay una mayor porción de resina en la superficie de las partículas que secaron a T_a que en las que secaron a T_{100} .

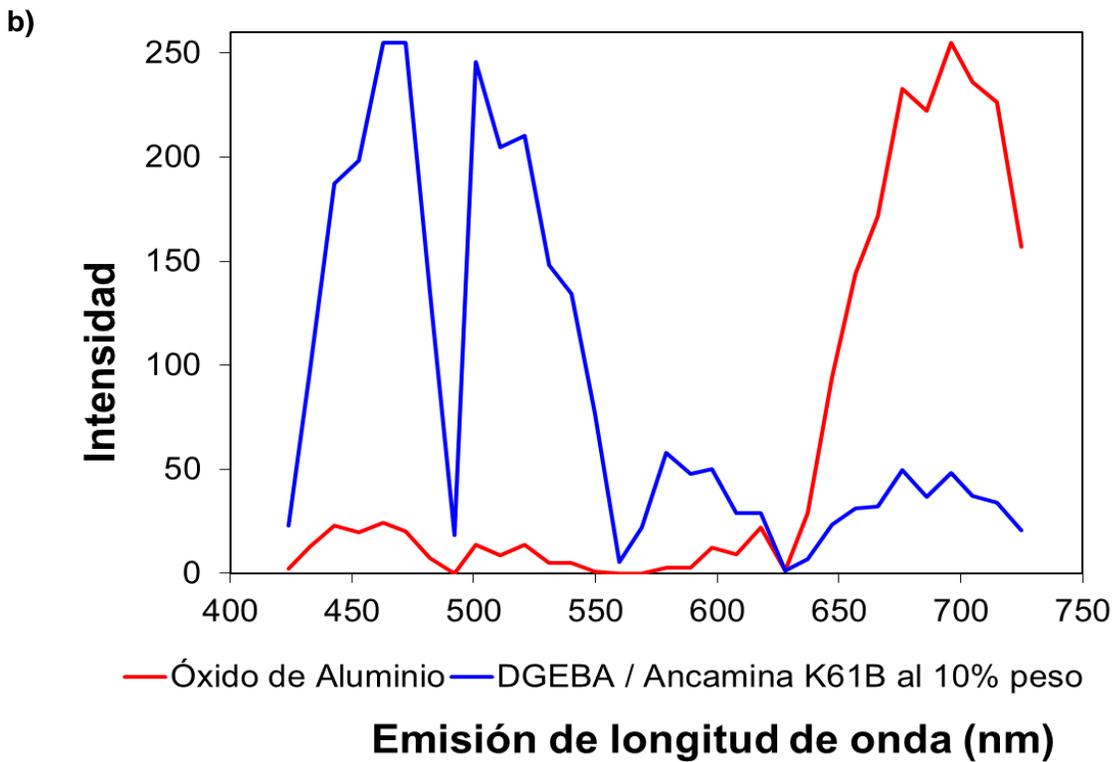
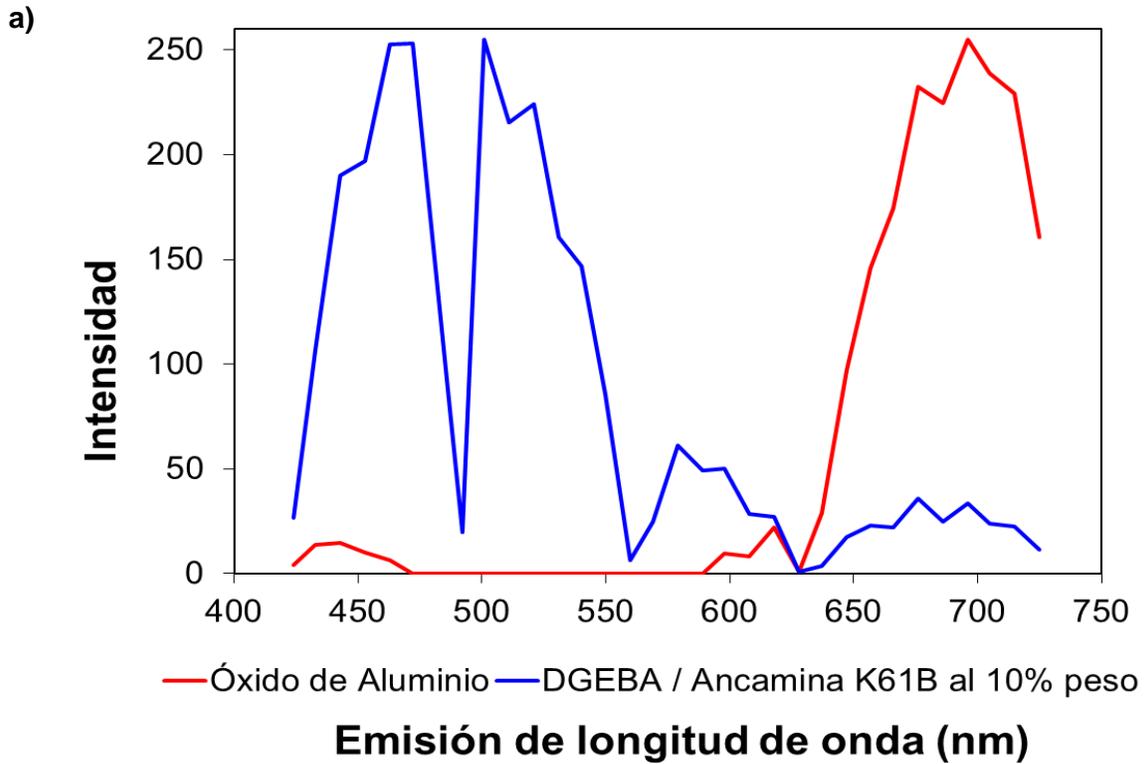


Figura 3.45 Espectros del aglomerado formado con DGEBA / Ancamina K61B al 10% peso. a) Partículas secadas a T_a b) Partículas secadas a T_{100} .

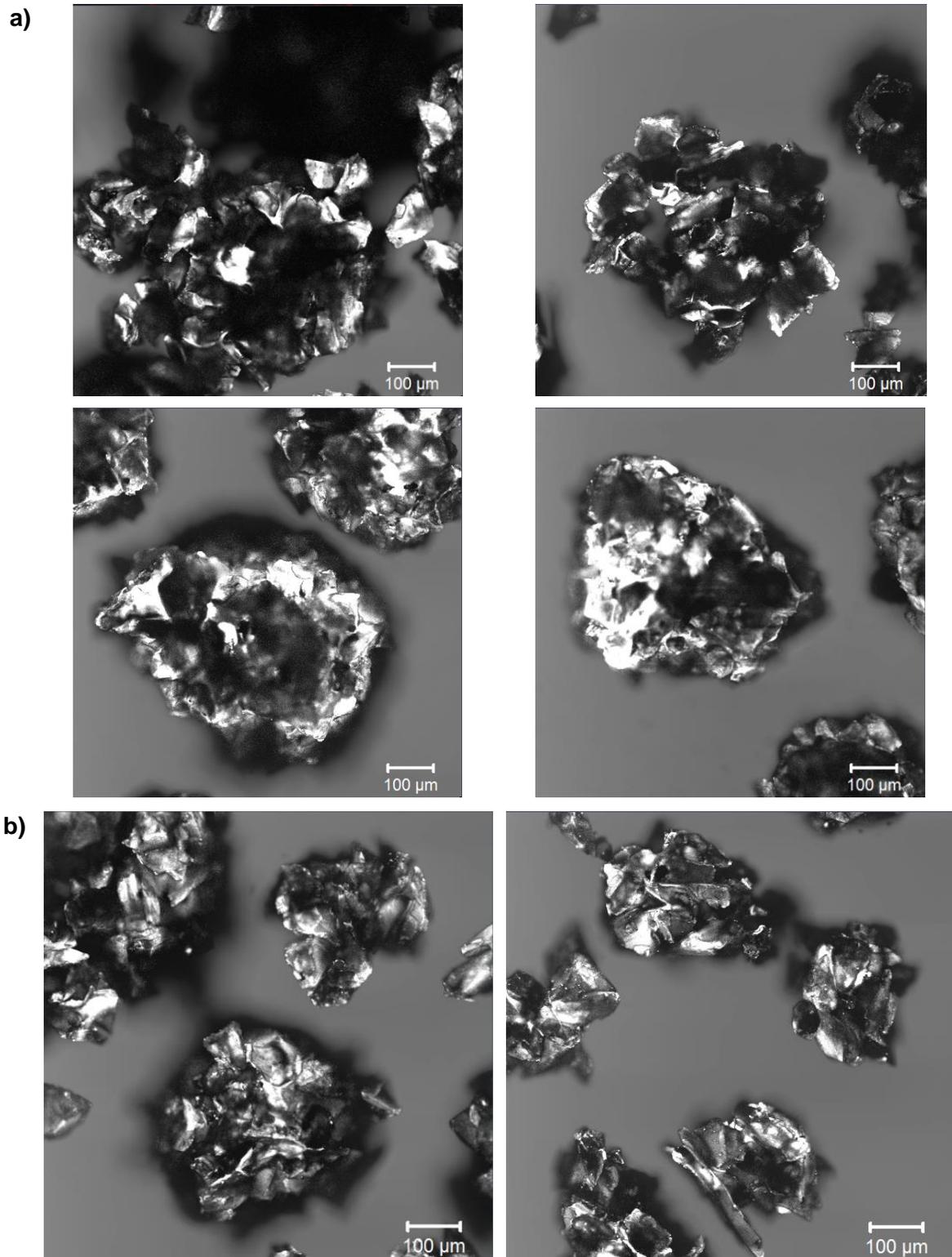


Figura 3.46 Imágenes de Microscopía Óptica del aglomerado formado con DGEBA / Ancamina K61B al 10% peso. a) Partículas secadas a T_a b) Partículas secadas a T_{100} .

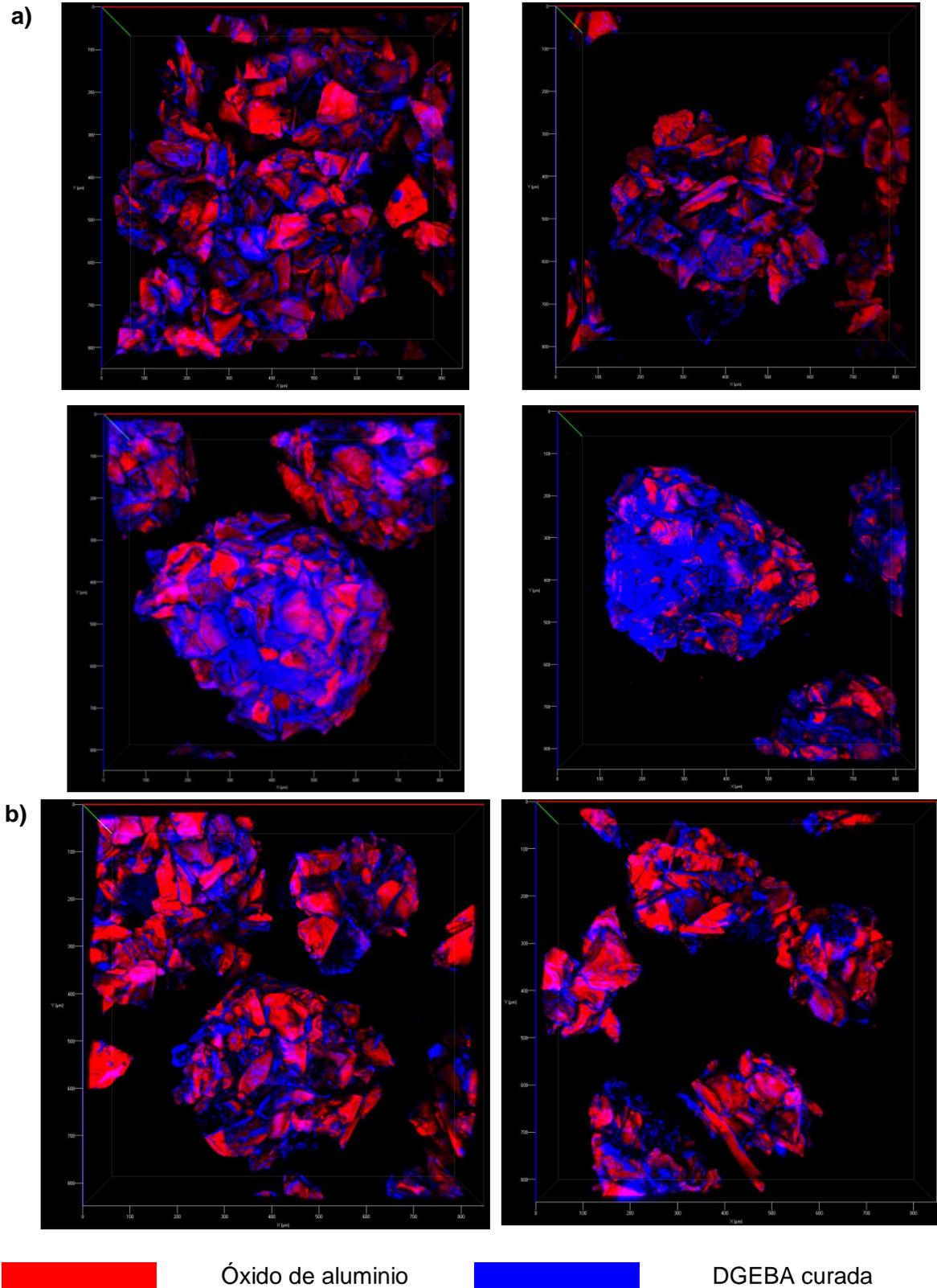


Figura 3.48 Imágenes de MCBL en 3D del aglomerado formado con DGEBA / Ancamina K61B al 10% peso. a) Partículas secadas a T_a b) Partículas secadas a T_{100} .

3.3.3.3 Micropartículas aglomeradas de DGEBA / Imicure AMI2 al 10% peso

Las siguientes figuras presentan el espectro e imágenes de fluorescencia obtenidas en MCBL así como las imágenes de microscopía óptica de las partículas aglomeradas con el sistema que emplea Imicure AMI2.

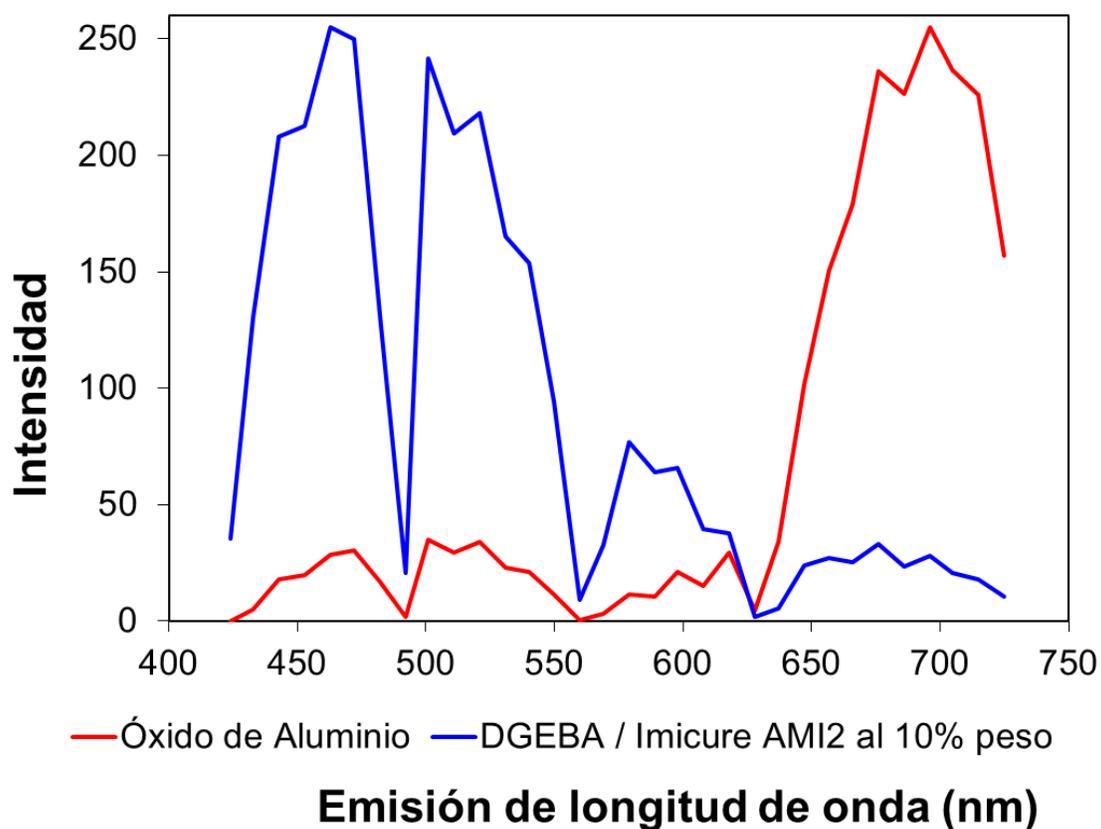


Figura 3.49 Espectros del aglomerado formado con DGEBA / Imicure AMI2 al 10% peso.

El espectro de fluorescencia con Imicure AMI2 es muy similar al espectro con Ancamina K61B (Figuras 3.45 y 3.49).

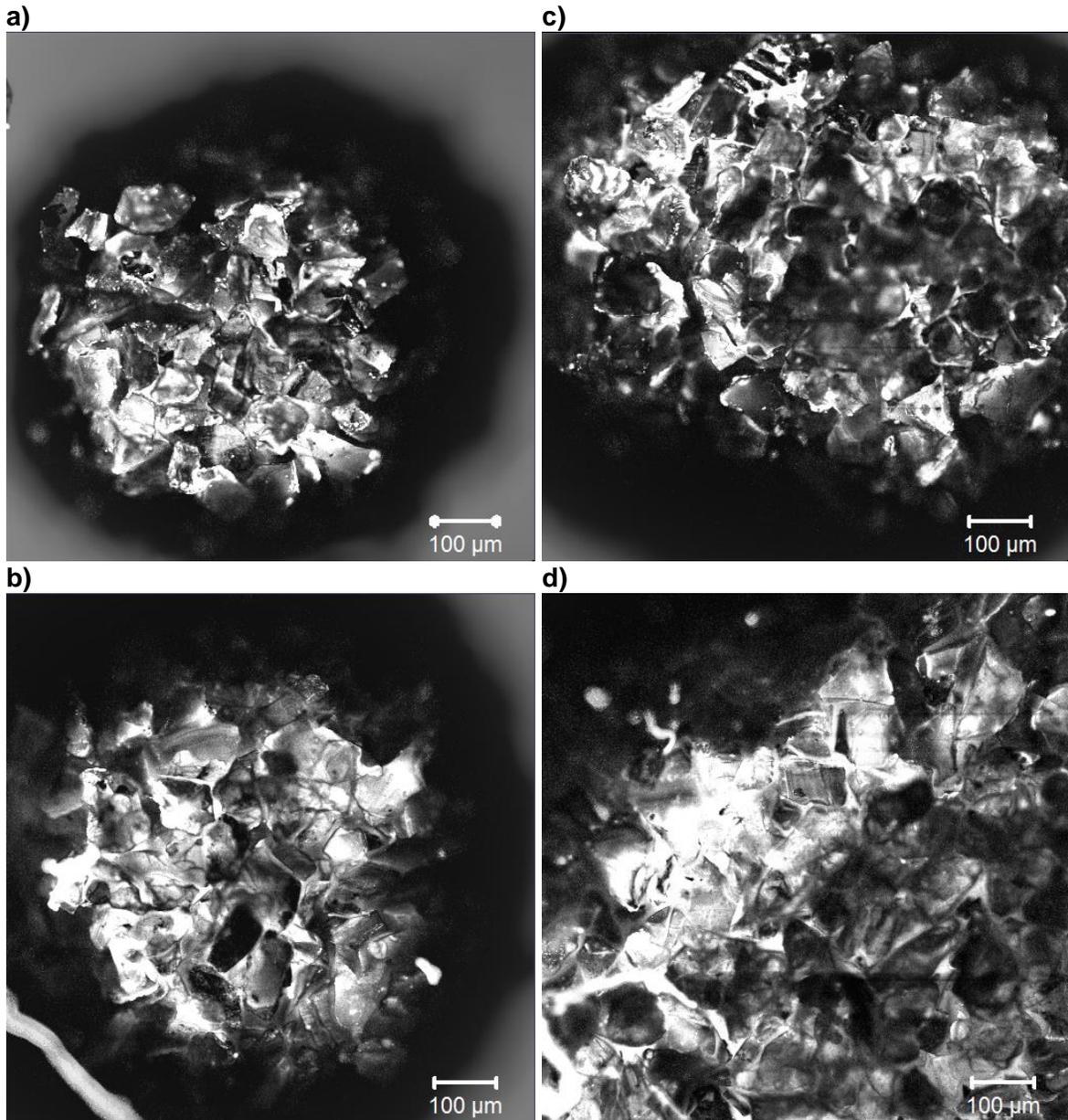
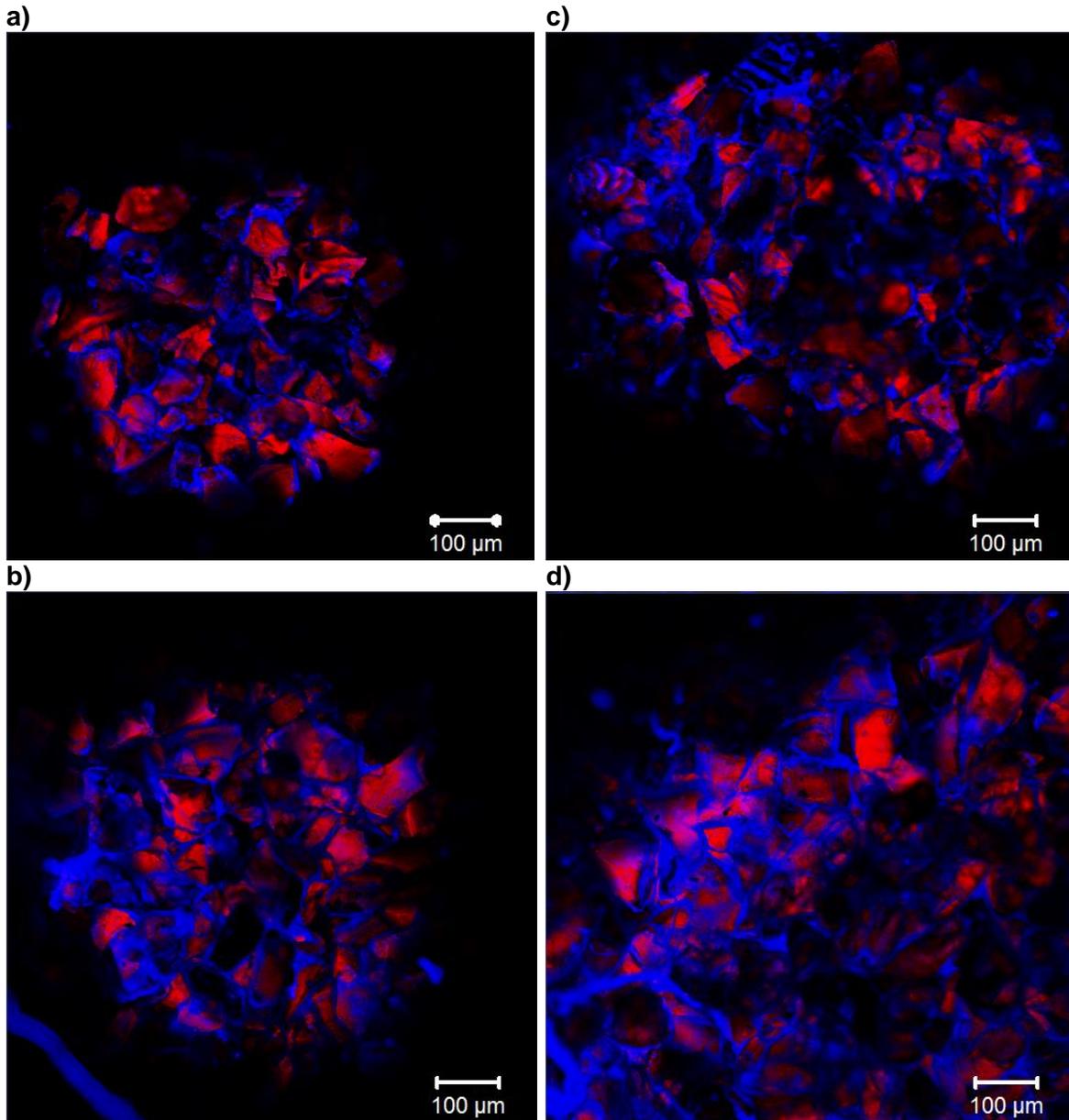


Figura 3.50 Imágenes de Microscopía Óptica del aglomerado formado con DGEBA / Imicure AMI2 al 10% peso.

La Figura 3.50 exhibe gránulos obtenidos con Imicure AMI2 que son de distintos tamaños. El tamaño aumenta de la siguiente manera $a < b < c < d$. Los gránulos más pequeños (a y b) tienden a ser redondos, sin embargo, entre más crece el aglomerado, la figura es amorfa (c y d).



 Óxido de aluminio  DGEBA curada

Figura 3.51 Imágenes de MCBL en 2D del aglomerado formado con DGEBA / Imicure AMI2 al 10% peso.

Las imágenes en 2D (Figura 3.51) muestran que hay una cantidad mayor de resina en la superficie del aglomerado al emplear Imicure AMI2 respecto a las partículas obtenidas cuando se utilizó Ancamina K61B. En la partícula más grande (Figura 3.51d) se observa una concentración mayor de resina en la periferia del sólido.

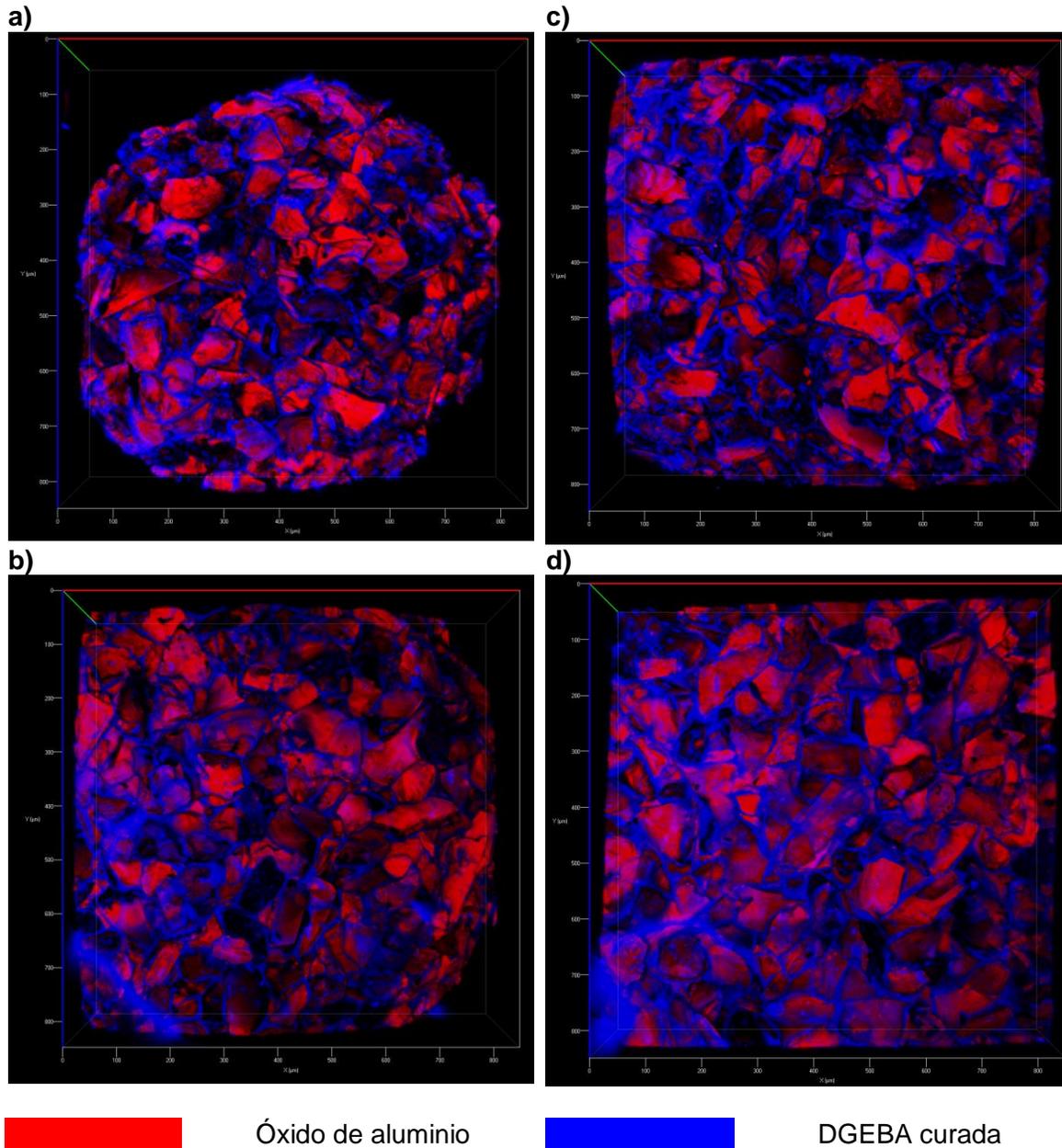


Figura 3.52 Imágenes de MCBL en 3D del aglomerado formado con DGEBA / Imicure AMI2 al 10% peso.

Las imágenes en 3D (Figura 3.52) corroboran que hay mayor cantidad de resina en el aglomerado con Imicure AMI2 que en el aglomerado con Ancamina K61B. Posiblemente una mayor cantidad de resina permita una mejor adherencia entre las partículas de óxido de aluminio. Sin embargo, si la aplicación requiere que el sólido esté totalmente expuesto en la superficie del aglomerado, las partículas con Ancamina K61B podrían cumplir mejor esta función que las partículas con Imicure AMI2.

Hasta donde la microscopia confocal permite ver, en el interior de los aglomerados con Imicure AMI2 hay sólido. Se requiere otro tipo de estudio para conocer el centro de los granos formados.

Las imágenes en 2D y 3D comprueban que los granos más pequeños formados con Imicure AMI2 tienen a ser redondos, pero esta regularidad en la forma se pierde al aumentar el tamaño del aglomerado.

3.4 Comparación con procesos de aglomeración existentes

El proceso de aglomeración diseñado cumple el objetivo de formar aglomerados. El proceso presenta grandes ventajas pero también tiene oportunidades a mejorar con respecto a otros métodos ya existentes.

Como se mencionó al inicio de este trabajo, no hay un método de aglomeración que pueda ser utilizado en todas las aplicaciones existentes, ya que en todos hay limitaciones. Sin embargo, una de las limitaciones que presentan las técnicas usadas actualmente es que pueden enfocarse solamente en uno de los dos factores más importantes en la aglomeración; ya sea las propiedades de las partículas individuales o en las propiedades del aglomerado a granel.

El proceso que se ha presentado en esta investigación podría enfocarse en los dos factores con buenos resultados. Aunque sería necesario desarrollar el procedimiento a una escala mayor para tener una conclusión al respecto. Para ello los resultados en calorimetría y las pruebas iniciales que se desarrollan en este estudio permiten conocer los parámetros que inciden en las propiedades del producto final.

La Tabla 3.23 contiene las ventajas y desventajas del proceso empleado con respecto a las limitaciones que presentan algunos métodos de aglomeración. Para algunos puntos de comparación es necesario hacer pruebas mecánicas a los aglomerados obtenidos.

Tabla 3.23 Comparación del proceso de aglomeración desarrollado con otros métodos existentes.

Proceso existente	Método	Limitaciones del proceso existente	Ventajas o limitaciones del proceso desarrollado en este proyecto
AGITACIÓN	Rollo planetario	Para obtener un tamaño más uniforme, mayor esfericidad y densidad, se requiere un alto consumo de energía	La uniformidad en el tamaño se puede lograr con el sistema que usa Ancamina K61B sin el uso de más energía. La esfericidad no se ha podido obtener completamente, solo una aproximación La densidad es un factor a estudiar.
	Volteo	Los aglomerados presentan enlaces débiles que deben fortalecerse con métodos como secado o cocción.	El DGEBA que es el aglutinante empleado tiene atractivas propiedades como son: alta resistencia a la tracción, resistencia a la abrasión, al ataque químico, a la mayoría de disolventes, excepcional adherencia, flexibilidad, tenacidad, estabilidad dimensional y térmica y propiedades de fatiga ^{(14) (15) (16)} .
	Mezclado	1. Se obtienen aglomerados irregulares y la distribución de tamaño de partícula es amplia. 2. El equipo presenta cierto desgaste que genera un costo extra.	1. También se obtienen aglomerados irregulares y la distribución de tamaño es un factor que puede mejorar. 2. No hay necesidad de un equipo que genere gastos de mantenimiento.
	En polvo	No es adecuado para los materiales que pasan por una etapa pegajosa o plástica.	El material debe estar en estado sólido y no debe descomponerse en el intervalo de temperaturas usado en el proceso de curado.

Tabla 3.23 (Continuación)

Proceso existente	Método	Limitaciones del proceso existente	Ventajas o limitaciones del proceso desarrollado en este proyecto
PRESIÓN	Compactación unidireccional	<p>Para obtener buenos resultados, los materiales deben tener buenas características de flujo y propiedades cohesivas.</p> <p>La distribución de la presión no es uniforme en los límites del material compactado. El costo es relativamente alto aunque más económico si se compara con otros procesos de prensado.</p>	<p>Una característica primordial es que el sólido debe poder adherirse a la resina.</p> <p>Las proporciones de sólido y resina usadas en este trabajo señalan que todo el sólido participa en la aglomeración.</p> <p>El costo de operación se enfoca en sistemas de calentamiento que generen temperaturas de 80°C máximo y un sistema de agitación.</p>
	Rodillo de presión	Es un proceso de alta capacidad pero solo forma bandas.	Solo se forman granos.
	Extrusión	Las partículas deben ser capaces de formar una masa plástica.	Las partículas deben ser capaces de penetrar la microgota de resina.
	Compactación tipo pistón	<ol style="list-style-type: none"> 1. No es adecuada para grandes tonelajes. 2. La presión esta limitada, por lo que se requiere un aglutinante para obtener la resistencia adecuada 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Las pruebas para obtener grandes tonelajes se pueden desarrollar mientras se tenga un sistema de calentamiento y agitación. La limitante sería la formación masiva de microgotas de resina. 2. El proceso desarrollado ya emplea un aglutinante, lo que elimina el uso del equipo de compactación.

Tabla 3.23 (Continuación)

Proceso existente	Método	Limitaciones del proceso existente	Ventajas o limitaciones del proceso desarrollado en este proyecto
TÉRMICOS	Sinterización	<ol style="list-style-type: none"> 1. Utiliza temperaturas elevadas (mayores a 1000°C) lo que incrementa los costos de producción. 2. Se obtienen formas irregulares. 3. No hay un control en el tamaño de partícula obtenido 	<ol style="list-style-type: none"> 1. La temperatura más elevada que se emplea es de 80°C. 2. Se obtienen formas irregulares. 3. El tamaño de partícula se puede controlar en el sistema con Ancamina K61B.
	Calcinación	No es adecuado para los materiales que se descomponen en calentamiento o si el punto de fusión demasiado alto.	Aunque la temperatura de trabajo no supera los 80°C es conveniente verificar que el sólido no se descompone a esta temperatura.
	Secado y solidificación	Se obtienen grandes masas de aglomerado, que puede no ser deseable para la aplicación del material.	El sistema con Imicure AMI2 permite obtener grandes masas de aglomerado si la aplicación así lo requiere. Mientras que el sistema con Ancamina K61B presenta un mejor control en el tamaño de partícula.
MISCELANEOS	Formación de plástico suave	No es un método de formación precisa, ya que se obtienen comprimidos suaves y fácilmente solubles, aún mas que las tabletas comprimidas.	Los granos formados son bastante estables. Sin embargo, para aplicación en la industria farmacéutica donde deben ser solubles se requiere hacer un estudio con un aglutinante soluble y que no sea nocivo para el consumo humano.

Tabla 3.23 (Continuación)

Proceso existente	Método	Limitaciones del proceso existente	Ventajas o limitaciones del proceso desarrollado en este proyecto
MISCELANEOS	Formación a partir de suspensión	Los objetos formados pueden ser sólidos o huecos, sin embargo, se requiere un molde para cada pieza con forma distinta.	Los aglomerados obtenidos no podrían ser huecos. No se requiere ningún molde pero no se puede dar una forma deseada.
SPRAY	Spray drying	<ol style="list-style-type: none"> 1. El tamaño del producto se limita de 50 a 500 micras de diámetro y se podría requerir una nueva ampliación de tamaño. 2. Se pueden obtener aglomerados con forma esférica y superficie lisa. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. El tamaño del producto no tiene limitaciones aparentemente, es un factor que puede controlarse. 2. No se pueden obtener aglomerados esféricos. La superficie parcialmente lisa se puede obtener con el sistema que usa Imicure AMI2.
	Flash drying	<ol style="list-style-type: none"> 1. Utiliza mucha energía aunque hay una gran eficiencia térmica. 2. El método tiene menos control en el tamaño del producto granular y en la distribución del tamaño que con otros métodos. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. No utiliza mucha energía. 2. El control en el tamaño del producto puede mejorar en el sistema con Ancamina K61B.
OTROS	Uso de fluidos supercríticos	<ol style="list-style-type: none"> 1. Se obtiene una distribución de tamaño pequeña y con morfología esférica. 2. Utiliza altas presiones lo que incrementa los costos de operación. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. La distribución de tamaño es un factor a mejorar aunque no se obtiene una morfología esférica. 2. La presión de trabajo no genera ningún costo extra ya que se utiliza la presión ambiente.

A grandes rasgos el proceso de aglomeración desarrollado es competitivo con los métodos empleados en la actualidad. Sin embargo, continúa siendo un tema de estudio en donde las desventajas que exhibe pueden mejorar. De forma resumida la Tabla 3.24 muestra las ventajas del proceso desarrollado, las limitaciones y los factores que se deben conocer para incrementar su competitividad en el mercado.

Tabla 3.24 Características del proceso de aglomeración desarrollado.

Ventajas	Limitaciones	Factores por conocer
<ul style="list-style-type: none"> - Bajas condiciones de presión y temperatura (80°C y presión ambiente). - Se obtienen aglomerados con un aumento de 9 veces sobre la partícula original para el sistema con Ancamina K61B y de 85 veces para el sistema con Imicure AMI2. - El 100% del sólido alimentado al proceso participa en la aglomeración. - No necesita un equipo que genere gastos de mantenimiento. - Los granos formados tienen una estructura estable y definida. - El tamaño de partícula se puede controlar modificando la gota de resina que cae en la solución. - El aglutinante empleado tiene atractivas propiedades como son: alta resistencia a la tracción, resistencia a la abrasión, al ataque químico, a la mayoría de disolventes, excepcional adherencia, flexibilidad, tenacidad, estabilidad dimensional y térmica y propiedades de fatiga ^{(14) (15) (16)}. 	<ul style="list-style-type: none"> - Los aglomerados tienen formas irregulares. - El material a aglomerar debe estar en estado sólido y no debe descomponerse en el intervalo de temperaturas usado en el proceso de curado. - El sólido debe poder adherirse a la resina. - El sólido aglomerado queda atrapado en la resina curada. Para algunas aplicaciones esto no es útil. - Solo se forman granos, no se pueden formar bandas ni formas específicas como en el uso de moldes. - La producción a granel implicaría un dispositivo que permita la formación masiva de microgotas de resina. - Para consumo humano es necesario cambiar el aglutinante. - No se obtienen aglomerados huecos ni superficies lisas, que son características deseables en algunas aplicaciones. 	<ul style="list-style-type: none"> - Mejorar la distribución de tamaño de partícula. - Conocer las propiedades del aglomerado a granel. - Conocer las propiedades mecánicas del aglomerado. - La energía térmica que requiere el sistema de agitación y calentamiento en producción a granel. - La cantidad de sólido que penetra la microgota de resina.

CONCLUSIONES

Se ha desarrollado un proceso de aglomeración que representa una alternativa funcional a los procesos de aglomeración existentes. Si bien no resuelve todas las limitaciones que presentan otros métodos, si representa ventajas operacionales lo que podría aminorar costos al emplearlo en la industria.

La ventaja principal del proceso diseñado son las condiciones de operación en las que opera que son presión atmosférica y una temperatura máxima de 80 °C. El diseño es innovador ya que utiliza el proceso de curado de resina epóxica para aglomerar el sólido. Gracias al trabajo realizado se tiene información acerca de la aglomeración de partículas mediante la reticulación de DGEBA.

La revisión de distintas técnicas de aglomeración da a conocer un panorama general de los procesos existentes y sus limitaciones, lo que permite diseñar un proceso con soluciones prácticas a esas limitantes.

Gracias a la DSC se conocen los parámetros incidentes en el proceso y su influencia en los aglomerados. Los factores determinantes en los granos formados son: temperatura de operación, tiempo en llevarse a cabo la reacción de curado, tipo de agente de curado y concentración del mismo.

Respecto a los agentes de curado empleados en DSC se encuentra que el Imicure AMI2 presenta dos ventajas sobre la Ancamina K61B. La primera ventaja es que el curado se realiza a una temperatura menor (8 °C) con una concentración del 10% peso para ambos agentes. Lo que permite trabajar a una temperatura menor en la aglomeración, disminuyendo así pérdida de aguas presente en la solución debido a la evaporación de la misma.

Por otro lado, los resultados de Tg dan a conocer que el DGEBA presenta mejores propiedades mecánicas al ser curada con Imicure AMI2 que al ser curada con Ancamina K61B.

A pesar de las ventajas que presenta el Imicure AMI2, los resultados obtenidos en el proceso de aglomeración indican que el uso de Ancamina K61B permite tener un mayor control sobre el tamaño de partículas que el uso de Imicure AMI2. La partícula original de 60 μm incrementa su tamaño alcanzando un aumento de entre 6 a 10 veces al emplear Ancamina K61B y de hasta 85 veces al emplear Imicure AMI2 como agentes de curado.

El control en el tamaño del grano obtenido al usar Ancamina K61B se atribuye a que el tiempo que tarda la resina en endurecer es mucho mayor con Ancamina (13 minutos) que con Imicure AMI2 (3 segundos). Lo que permite al sólido adherirse a los dominios de la mezcla DGEBA/Ancamina K61B, formar el aglomerado y endurecer. Mientras que en el caso del Imicure AMI2, el sólido se adhiere a los dominios de mezcla DGEBA/Imicure AMI2, e inmediatamente endurece. Posiblemente el endurecimiento tan repentino de la resina provoque que se apelmacen los granos y rápidamente formen un aglomerado mayor.

A pesar de tener una menor distribución de tamaños con Ancamina K61B, aún quedan muchas partículas que no entran en los tamaños promedio. El control en el tamaño puede mejorar si se controlan dos factores. El primero es disminuyendo el tamaño de la microgota alimentada a la solución de tensoactivo. Lo que impedirá que la microgota rompa aleatoriamente en tamaños diversos. El tamaño del grano formado estaría condicionado por el tamaño de la microgota que se alimente.

El segundo factor es mantener constante la temperatura de alimentación de cada gota a la solución, independientemente de que sean alimentadas a diferentes tiempos. La uniformidad en la temperatura permitirá que cada microgota tenga la misma viscosidad y de igual forma evite que el sólido la rompa. De esta manera el sólido podrá penetrar a la microgota a la misma profundidad para cada grano.

Las técnicas de microscopía empleadas en el trabajo permiten conocer características físicas de los aglomerados. La MCBL permite conocer la distribución del sólido y de la resina en los granos. La temperatura de secado y el tamaño de los aglomerados influye directamente en la distribución de los componentes de los granos.

El proceso no es útil para aplicaciones que requieran granos huecos o porosos. Para ello sería conveniente hacer otro estudio cambiando la naturaleza del ligante.

RECOMENDACIONES

Los resultados obtenidos en el proceso de aglomeración diseñado son favorables, sin embargo, hay oportunidades a mejorar y para ello es necesario conocer algunos aspectos del proceso y de los granos obtenidos.

En un trabajo a futuro, debería hacerse un estudio de las propiedades mecánicas del aglomerado así como de las fuerzas de adhesión que mantienen unido al sólido con la resina. Es recomendable hacer un estudio del aglomerado de forma individual y a granel.

La viscosidad y su dependencia de la temperatura son parámetros vitales en el proceso creado. Por ello es importante conocer en una rampa de temperatura la variación que tiene la viscosidad de la resina con cada agente para encontrar los puntos clave en los cuales el sólido puede penetrar las microgotas de resina. El estudio en un reómetro podría ser de gran utilidad para ello.

Un factor que es muy importante estudiar es la energía térmica que requiere el sistema para llevar a cabo la reacción de curado, así como determinar los parámetros incidentes en el proceso de aglomeración para producir gránulos a nivel industrial. El mecanismo de aglomeración empleado a pequeña escala en este trabajo requiere 1 gramo de Al_2O_3 para producir 1 gramo de aglomerado por lote. Es necesario realizar pruebas para determinar si este mecanismo podría funcionar para obtener aglomerados en masa. Sobre todo encontrar un dispositivo que genere microgotas de resina en masa.

Finalmente, sería recomendable conocer que hay en el interior del aglomerado. Si hay sólido sin resina que enlace las partículas, o resina sin sólido. Este factor podría generar cambios en las condiciones de operación para producir una distribución de resina y sólido homogénea en la superficie y en el interior del gránulo formado.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. César Lúcio Lopes de Faria Jr. ea. Usage of the sol–gel process on the fabrication of macroporous adsorbent activated-gamma alumina spheres. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2009; 120: p. 228–238.
2. A. Kritikaki AT. Fabrication of porous alumina ceramics from powder mixtures with sol–gel derived nanometer alumina: Effect of mixing method. *Journal of the European Ceramic Society*. 2009; 29: p. 1603–1611.
3. Moudgil G, Basim B, M. B. Effect of Soft Agglomerates on CMP Slurry Performance. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2002; 256(1): p. 137-142.
4. Perry. Perry's Chemical Engineers' Handbook. In J. Ennis B, Witt W, Weinekötter R, Sphar D, Gommeran E, Snow RH. *Solid-Solid Operations and Processing*. U.S.A.: Mc Graw Hill; 2008. p. 21.73 - 21.143.
5. Ennis BJ. Agglomeration and size enlargement session summary paper. *Powder Technology*. 1996 Septiembre; 88(3): p. 203–225.
6. Capes CE. Handbook of powder technology. In Williams JC, Allen T, editors. *Particle Size Enlargement*. Ottawa: Elsevier Scientific Publishing Company; 1980. p. 1-49.
8. G.U.N.T. Gerätebau GmbH. Gunt Hamburg. [Online].; 2005 [cited 2013 Agosto 8]. Available from: http://www.gunt.de/download/mixing_agglomeration_spanish.pdf.
7. Rumph H. The strength of granules and agglomerates. *Agglomeration*. 1962;; p. 379-413.
9. FEECO International, Inc. FEECO. [Online].; 2016 [cited 2016 Septiembre 1]. Available from: www.FEECO.com.
10. García Triñanes P. *Avances en aglomeración y compactación de partículas* Santiago de Compostela: Universidad de Santiago de Compostela; 2010.

11. Neikov OD,ea. Handbook of Non-Ferrous Metal Powders. 1st ed. Amsterdam: Elsevier Ltd.; 2009.
12. Litster JD. Scaleup of wet granulation processes: science not art. Powder Technology. 2003 Febrero; 130(1-3): p. 35–40.
13. Mort PR. Scale-up of binder agglomeration processes. Powder Technology. 2005; 150(2): p. 86–103.
14. Barral Lea. Cure Kinetics of amine cured tetrafunctional epoxy blends with poly(styrene-co-acrylonitrile). Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 1999; 56: p. 1033 - 1040.
15. Bauer RS,ea. Epoxy Resins Chemistry and Technology. 2nd ed. May CA, editor. Watsonville: Marcel Dekker, Inc.
16. Bilurbina L, Liesa F. Materiales no metálicos resistentes a la corrosión Boixarey , editor. Barcelona: Marcombo, S.A.; 1990.
18. Resinas epoxi. [Online].; 2011 [cited 2015. Available from: <http://tecnologiadelosplasticos.blogspot.mx/2011/08/resina-epoxi.html>.
17. Morancho Llena JM. Estudio del curado de materiales compuestos por un sistema epoxy y partículas elastoméricas. 1st ed. Barcelona: Universidad Politécnica de Catalunya; 1996.
19. Goodman SH, al. e. Handbook of thermoset plastics. 3rd ed. Dodiuk H, Goodman SH, editors. El Segundo: Noyes Publications; 1998.
20. Güven O. Crosslinking and Scission in polymers. 1st ed. Kemer-Antalya: Kluwer Academic Publishers; 1990.
21. Plummer J. Mereco. [Online].; 2014 [cited 2016 Septiembre 12. Available from: <http://www.mereco.com/resources/ask-the-doctor>.
22. ASTM International. Standard Test Method for Assignment of the Glass Transition Temperatures by Differential Scanning Calorimetry. [Online].; 2014 [cited 2016 Marzo 11. Available from: <http://www.astm.org/Standards/E1356.htm>.

23. Losadhesivos.com. [Online].; 2016 [cited 2016 Septiembre 12. Available from: <http://www.losadhesivos.com/temperatura-transicion-vitrea.html>].
24. Epoxy Technology Inc. Epoxy Technology. [Online].; 2015 [cited 2016 Septiembre 12. Available from: <http://www.epotek.com/site/technical-material/technical-tips.html>].
25. Young Rok Ham ea. A comparison of some imidazoles in the curing of epoxy resin. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2010; 16: p. 556-559.
26. Kissinger HE. Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis. *Analytical Chemistry*. 1957 Noviembre; 29: p. 1702 - 1706.
28. Flynn JH. The Isoconversional method for determination of energy of activation at constant heating rates. *Journal of Thermal Analysis*. 1983; 27: p. 95 - 102.
27. Osawa T. Kinetic Analysis of Derivative Curves in Thermal Analysis. *Journal of Thermal Analysis*. 1970; 2: p. 301 - 324.
29. Hardis R. Cure kinetics characterization and monitoring of an epoxy resin for thick composite structures Iowa: Iowa State University; 2012.
30. Sbirrazzuoli N, Vincent L, Mija A, Guigo N. Integral, differential and advanced isoconversional methods Complex mechanisms and isothermal predicted conversion–time curves. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*. 2009 Febrero 20; 96: p. 219–226.
31. Matečić Mušanić S, Fiamengo Houra I, Sućeska M. Applicability of Non-isothermal DSC and Ozawa Method for Studying Kinetics of Double Base Propellant Decomposition. *Central Journal of Energetic Materials*. 2010; 7(1733-7178): p. 233-251.
32. Ye-Shiu Li MSLFCC. Kinetics and Curing Mechanism of Epoxy and Boron Trifluoride Monoethyl Amine Complex System. *Journal of Polymer Science*. 1999 Mayo 7; 37: p. 3614–3624.
33. Xiong X, Ren R, Liu S, Lu S, Chen P. The curing kinetics and thermal properties of epoxy resins cured by aromatic diamine with hetero-cyclic side chain structure. *Thermochimica Acta*. 2014 Agosto 1; 595: p. 22 - 27.

34. Ipar Nimet Uzun OSSD. Coprecipitation of Cefuroxime Axetil–PVP composite microparticles by batch supercritical antisolvent process. *The Journal of Supercritical Fluids*. 2011; 55: p. 1059-1069.
35. Ernesto Reverchona IDM. Mechanisms controlling supercritical antisolvent precipitate morphology. *Chemical Engineering Journal*. 2011; 169.
36. Yulu Wang RNDRP. Polymer coating/encapsulation of nanoparticles using a supercritical anti-solvent process. *The Journal of Supercritical Fluids*. 2004; 28: p. 85-99.
38. H.M. Lee CYHCJW. Forming and sintering behaviors of commercial Al₂O₃ powders with different particle size distribution and agglomeration. *Journal of Materials Processing Technology*. 2009; 209: p. 714-722.
37. Zhiyi Li JJXL. Preparation of erythromycin microparticles by supercritical fluid expansion depressurization. *The Journal of Supercritical Fluids*. 2006; 41: p. 285-292.
39. Z.X. Yan JDZML. A comparison study of the agglomeration mechanism of nano- and micrometer aluminum particles. *Materials Characterization*. 2010; 61: p. 198-205.
40. J. Ma LCL. Effect of particle size distribution on sintering of agglomerate-free submicron alumina powder compacts. *Journal of the European Ceramic Society*. 2002; 22: p. 2197-2208.
41. Adam Bohr MYSBea. Particle formation and characteristics of Celecoxib-loaded poly(lactic-co-glycolic acid) microparticles prepared in different solvents using electrospraying. *Polymer*. 2012 Julio; 53(15): p. 3220-3229.
42. Shinsuke Nagamine ASYK. Preparation of TiO₂ hollow microparticles by spraying water droplets into an organic solution of titanium tetraisopropoxide. *Materials Letters*. 2007; 61: p. 444-447.
43. Chiou-Liang Lin THPWJW. Effect of particle size distribution on agglomeration/defluidization during fluidized bed combustion. *Powder Technology*. 2011; 207(1-3): p. 290-295.

44. Malte Bartels JNFKJRvO. Detection of agglomeration and gradual particle size changes in circulating fluidized beds. *Powder Technology*. 2010; 202(1-3): p. 24-38.
45. Min-Ho Choi NHKJHL. Agglomeration characteristic of particles slurry by addition of chemicals and milling process for Cu CMP. *Materials Science and Engineering*. 2005; 118: p. 306-309.
46. Laurent Madec HMEP. Development of new methods to accelerate and improve the agglomeration of submicron particles by binding liquids. *Powder Technology*. 2002; 128: p. 236-241.
48. McNaughton JL, Mortimer CT. *Calorimetría Diferencial de Barrido* Butterworths: Perkin Elmer Corporation; 1975.
47. ALTEO Entities. Alteo A new world of alumina. [Online]. [cited 2013 Septiembre]. Available from: <http://alteo.dev.rhack.net/en/corundum>.
49. Hernández Zarazua LA. Estudio de la estabilidad y evolución de emulsiones del tipo O/W mediante Calorimetría Diferencial de Barrido y Dipsersión de Luz México, D.F.: IPN - ESIQIE; 2009.
50. Vyazovkin S, Sbirrazzuoli N. Mechanism and Kinetics of Epoxy-Amine Cure Studied by Differential Scanning Calorimetry. *Macromolecules*. 1996; 29(6): p. 1867-1873.
51. Caia H, Li P, Sui G, Yu Y. Curing kinetics study of epoxy resin/flexible amine toughness systems by dynamic and isothermal DSC. *Thermochimica Acta*. 2008; 473: p. 101–105.
52. Sampedro A, de los Toyos JR, Martínez-Nistal A. *Técnicas de fluorescencia en Microscopía y Citometría* Servicio de Publicaciones UdO, editor. Oviedo: Servicio de Publicaciones, Universidad de Oviedo; 1995.
53. Instituto Smithsonian de Investigaciones Tropicales. Investigación>Microscopía. [Online]. [cited 2016 Noviembre 1]. Available from: <http://www.stri.si.edu/espanol/investigaciones/microscopia/confocal/index.php>.

54. Martínez Nistal Á. Microscopía Láser Confocal. [Online]. [cited 2016 Noviembre 1. Available from:
<http://www.vet.unicen.edu.ar/ActividadesCurriculares/Microbiologia/images/Documentos/Microscopia%20de%20laser%20confocal%20PDF.pdf>.
55. Smith J. VNHC,AMM. Introducción a la termodinámica en Ingeniería Química. 7th ed.: Mc Graw Hill; 2007.
56. Ooi SK, Cook WD, Simon GP, Such CH. DSC studies of the curing mechanisms and kinetics of DGEBA using imidazole curing agents. *Polymer*. 2000; 41: p. 3639 - 3649.
58. Sun L. Thermal rheological analysis of cure process of epoxy prepreg University LS, editor. Louisiana; 2002.
57. Nicula R. Introduction to Differential Scanning Calorimetry. In ; 2002; Rostock, Alemania: Rostock University. p. 11.
59. Omrani A, Afsar S, Ali Safapour M. Thermoset nanocomposites using hybrid nano TiO₂-SiO₂. *Materials Chemistry and Physics*. 2010; 122: p. 343-349.
60. S. Montserrat CFPPJM. Effect of the crosslinking degree on curing kinetics of an epoxy-anhydride system. *Journal of Applied Polymer Science*. 1995 Junio; 56: p. 1413-1421.

ANEXO 1

SECUENCIA DE CÁLCULOS REALIZADOS PARA EL ANÁLISIS CINÉTICO MEDIANTE EL MÉTODO DE KISSINGER PARA EL SISTEMA DGEBA / ANCAMINA K61B AL 10% PESO.

De acuerdo a la ecuación de la recta

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E_a}\right) - \frac{E_a}{RT_p} \quad \text{Ecuación 1.2}$$

Donde:

T_p	=	Temperatura del pico exotérmico	(K)
β	=	tasa de calentamiento	(K/seg)
A	=	factor preexponencial	(seg ⁻¹)
E_a	=	Energía de activación	(kJ/mol)
R	=	Constante de los gases	(8.314 J/mol K)

La Ecuación 1.2 es la ecuación de una recta donde:

$$\begin{aligned} y &= \ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) \\ m &= -\frac{E_a}{R} \\ x &= \frac{1}{T_p} \\ b &= \ln\left(\frac{AR}{E_a}\right) \end{aligned}$$

Los valores de la Energía de activación (E_a) y el factor de frecuencia (A) se pueden calcular con la pendiente de la recta y la ordenada al origen de la gráfica de $\ln(\beta/T_p^2)$ contra el inverso de T_p ^{(17) (29) (30)}.

Para ello se tienen los valores de β y T_p .

β (°C/min)	β (K/seg)	T_p (°C)	T_p (K)
1	0.017	85.5	358.7
2.5	0.042	99	372.2
5	0.083	109.7	382.9
10	0.167	114.5	387.7
15	0.250	122	395.2
20	0.333	128	401.2

Con los cuales se puede calcular $\ln(\beta/T_p^2)$ y el inverso de T_p .

Para $\beta = 1$ °C/min se tiene:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = \ln\left(\frac{0.017}{358.7^2}\right) = -15.86$$

$$\frac{1}{T_p} = \frac{1}{358.7} (1000) = 2.79$$

Se muestran los valores para todas las tasas de calentamiento

β (°C/min)	$1/T_p$ (1000/K)	$\ln(\beta/T_p^2)$
1	2.79	-15.86
2.5	2.69	-15.02
5	2.61	-14.38
10	2.58	-13.71
15	2.53	-13.34
20	2.49	-13.09

La Figura 3.25 representa la gráfica que se realiza con los valores en la tabla anterior. Se obtienen dos rectas con el programa *OriginPro 8 Versión 8E*. Las ecuaciones son:

Para $\beta = 1, 2.5, 5 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{min}$

$$y = -8.387 + 7.525$$

Y para $\beta = 10, 15, 20 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{min}$

$$y = -7.21 + 4.892$$

Con la pendiente y la ordenada al origen de cada recta pueden obtenerse E_a y A .

$$m = -\frac{E_a}{R} \quad \therefore \quad E_a = -mR$$

$$b = \ln\left(\frac{AR}{E_a}\right) \quad \therefore \quad A = \frac{e^b E_a}{R}$$

Calculando E_a y A para $\beta = 1, 2.5, 5 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{min}$ se tiene:

$$E_a = -mR = -(-8.387)(8.314) = \mathbf{69.7 \text{ kJ/mol}}$$

$$A = \frac{(e^{7.525})(69729)}{8.314} = 15549486.4$$

$$\log A = \mathbf{7.2 \text{ seg}^{-1}}$$

Los valores de E_a y A para todos los valores de β están reportados en la Tabla 3.9 para el sistema con Ancamina K61B y en la Tabla 3.11 para el sistema con Imicure AMI2.

ANEXO 2

SECUENCIA DE CÁLCULOS REALIZADOS PARA EL ANÁLISIS CINÉTICO MEDIANTE EL MÉTODO DE OSAWA PARA EL SISTEMA DGEBA / ANCAMINA K61B AL 10% PESO.

De acuerdo con la ecuación de la recta

$$\log \beta = -\frac{0.4567E_{\alpha}}{RT_i} + A' \quad \text{Ecuación 1.3}$$

Donde:

T_i = Temperatura para cada grado de (K)
conversión para $(\alpha) = [0,1]$

β = tasa de calentamiento (K/seg)

E_{α} = Energía de activación en función del (kJ/mol)
grado de conversión

R = Constante de los gases (8.314 J/mol K)

A' = Constante que está en función del factor de
frecuencia (A), del grado de conversión (α) y de la
Energía de activación que está en función del
grado de conversión (E_{α}) y se define como:

$$A' = \log\left(\frac{AE_{\alpha}}{g(\alpha)R}\right) - 2.315 \quad \text{Ecuación 1.4}$$

Donde $g(\alpha)$ es una función que depende del
grado de conversión.

La Ecuación 1.3 es la ecuación de una recta donde:

$$y = \log \beta$$

$$m = -\frac{0.4567E_{\alpha}}{R}$$

$$x = \frac{1}{T_i}$$

$$b = A'$$

La Ecuación 1.1 describe que

$$\alpha(t) = \frac{H(t)}{H_T} = \frac{A(t)}{A_T} \quad \text{Ecuación 1.1}$$

Donde $\alpha(t) = \alpha = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0$ que es el grado de cura. $H(t)$ es el calor de la reacción al tiempo (t) y es proporcional al área $A(t)$. Mientras que H_T es el calor total de la reacción y es proporcional al área total bajo la curva A_T . Por lo tanto se calcula el área total para cada curva de la gráfica presentada en la Figura 3.24 con el programa *OriginPro 8 Versión 8E*.

β_j (°C / min)	A_T (mW * °C)
1	42.5
2.5	74.25
5	33.2
10	28.9
15	64.4
20	139.5

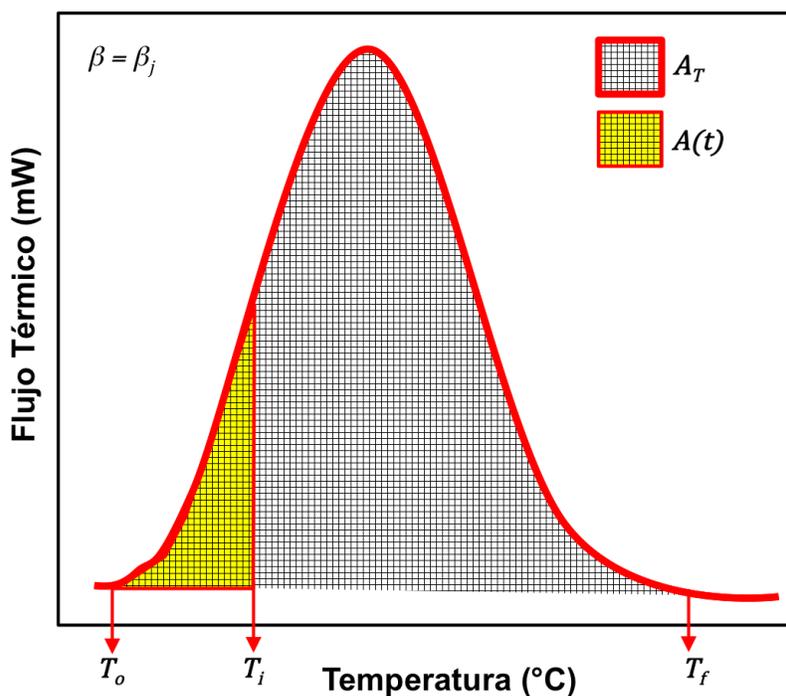


Figura A2.1 Representación del cálculo de T_i

De la Ecuación 1.1 se conocen α y A_T por lo que puede conocerse $A(t)$ para cada valor de α . A cada valor de $A(t)$ le corresponde un valor de T_i para cada valor de β_j . Esta relación queda representada en la Figura A2.1.

Para calcular T_i primero se calcula $A(t)$ despejándola de la Ecuación 1.1.

$$A(t) = A_T \alpha(t)$$

Y se obtienen los valores de $A(t)$ para cada valor de β_j . En la Tabla A2.1 se presentan los valores de $A(t)$ cuando $\beta_j = 1$ °C/min. Cada valor de $A(t)$ se mide en la gráfica correspondiente y se determina en *Origin* a que valor de temperatura corresponde. Así se obtiene de forma gráfica el valor de T_i para cada valor de $A(t)$.

Para $\beta_j = 1$ °C/min $A_T = 42.5$

Tabla A2.1 Valores de $A(t)$ y T_i para cada valor de α cuando $\beta_j = 1$ °C/min.

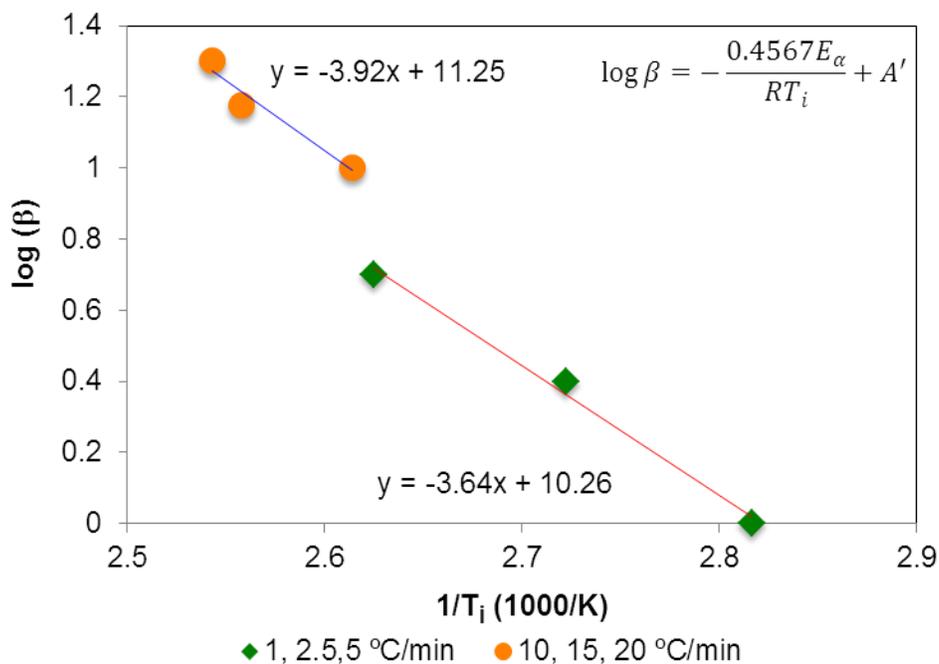
α	$A(t)$	T_i
0.1	4.2	82.0
0.2	8.5	83.4
0.3	12.7	84.6
0.4	17.0	85.6
0.5	21.2	86.7
0.6	25.5	87.8
0.7	29.7	89.0
0.8	34.0	90.7
0.9	38.2	93.1

De esta forma se obtienen los valores de T_i para cada valor de α . Los valores de T_i que corresponden a cada tasa de calentamiento cuando α es igual a 0.1 se muestran en la Tabla A2.2.

Tabla A2.2 Valores de $1/T_i$ y $\log \beta$ cuando $\alpha = 0.1$.

T_i (°C)	β (°C/min)	$(1/T_i \text{ (K)}) * 1000$	$\log(\beta)$
82.0	1	2.82	0
94.2	2.5	2.72	0.4
108.0	5	2.63	0.7
109.4	10	2.61	1
117.8	15	2.56	1.2
120.1	20	2.54	1.3

Con estos datos se calculan los valores de $1/T_i$ y $\log \beta$ para trazar la recta correspondiente a la Ecuación 1.3.



Gráfica de Osawa para determinar la energía de activación (E_{α}) del sistema DGEBA / Ancamina K61B al 10% peso.

Con cada ecuación de la recta se obtiene el valor de E_{α} cuando el grado de reacción equivale a 0.1

Para $\beta = 1, 2.5, 5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$

$$y = -3.64x + 10.26$$

$$m = -\frac{0.4567E_\alpha}{R} \quad \therefore \quad E_\alpha = -\frac{mR}{0.4567}$$

$$b = A'$$

Calculando E_α para $\beta = 1, 2.5, 5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ se tiene:

$$E_\alpha = -\frac{mR}{0.4567} = -\frac{(-3.64)(8.314)}{0.4567} = \mathbf{66.2 \text{ kJ/mol}}$$

Los valores de E_α para cada grado de reacción (α) están reportados en la Tabla 3.12 para el sistema con Ancamina K61B y en la Tabla 3.13 para el sistema con Imicure AMI2.