

**EFFECTO DE LOS REFUERZOS DE NEGRO DE HUMO, DIÓXIDO DE TITANIO Y  
GRÁNULOS DE CAUCHO RECICLADO SOBRE LAS PROPIEDADES  
MECÁNICAS, TÉRMICAS Y FISICOQUÍMICAS DE POLIURETANO  
SINTETIZADO A PARTIR DE ACEITE DE HIGUERILLA**

**DEISY PAOLA CORREA CÁRDENAS  
ERIKA PAOLA PÉREZ CHAVES**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2017**

**EFFECTO DE LOS REFUERZOS DE NEGRO DE HUMO, DIÓXIDO DE TITANIO Y  
GRÁNULOS DE CAUCHO RECICLADO SOBRE LAS PROPIEDADES  
MECÁNICAS, TÉRMICAS Y FISICOQUÍMICAS DE POLIURETANO  
SINTETIZADO A PARTIR DE ACEITE DE HIGUERILLA**

**DEISY PAOLA CORREA CÁRDENAS  
ERIKA PAOLA PÉREZ CHAVES**

**Trabajo de grado presentado como requisito para optar al título de  
Ingeniero Químico**

**Director**

**GUSTAVO EMILIO RAMÍREZ CABALLERO  
Ingeniero Químico, PhD**

**Codirectora**

**BELKYS JOHANA POLO CAMBRONELL  
Ingeniera Química**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2017**

## TABLA DE CONTENIDO

	<b>Pág.</b>
INTRODUCCIÓN .....	15
1. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	22
1.1. PRUEBAS PRELIMINARES .....	23
1.2. SÍNTESIS DEL MATERIAL COMPUESTO.....	24
1.3. ETAPA 1: SELECCIÓN DE LAS RELACIONES POLIURETANO- REFUERZOS A UTILIZAR .....	25
1.4. ETAPA 2: CARACTERIZACIÓN .....	25
1.4.1. Caracterización Fisicomecánica .....	25
1.4.1.1. Ensayo de Tensión. ....	25
1.4.1.2. Ensayo de compresión:.....	26
1.4.1.3. Ensayo de impacto: .....	26
1.4.2. Caracterización fisicoquímica .....	26
1.4.2.1. Hinchamiento y ataque químico:.....	26
1.4.2.2. Prueba de absorción de agua: .....	26
1.4.3. Caracterización térmica .....	27
1.4.3.1. Análisis termogravimétrico, TGA:.....	27
1.4.3.2. Calorimetría Diferencial de Barrido, DSC:.....	27
2. RESULTADOS Y ANÁLISIS .....	28
2.1. ETAPA 1: SELECCIÓN DE LAS RELACIONES POLIURETANO- REFUERZOS A UTILIZAR .....	28

2.2. ETAPA 2: CARACTERIZACIÓN FISICOMECAÑICAS .....	29
2.2.1. Ensayo de tensi3n. ....	29
2.2.2. Ensayo de compresi3n.....	33
2.2.3. Prueba de impacto .....	35
2.3. CARACTERIZACI3N FISICOQUÍMICAS .....	36
2.3.1. Ensayo de hinchamiento y ataque químico.....	36
2.3.2. Ensayo de absorci3n de agua destilada .....	38
2.4. CARACTERIZACI3N TÉRMICA.....	39
2.4.1. Estabilidad térmica del material (TGA).....	39
2.4.2. Calorimetría Diferencia de barrido (DSC). ....	42
3. CONCLUSIONES .....	44
4. RECOMENDACIONES .....	45
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	46
BIBLIOGRAFÍA .....	55
ANEXOS .....	64

## LISTA DE FIGURAS

	<b>Pág.</b>
Figura 1. Uretano. ....	18
Figura 2. Reacción de condensación del poliuretano. ....	18
Figura 3. Estructura molecular de los isocianatos TDI y MDI. ....	19
Figura 4. Estructura molecular del ácido ricinoleico.....	20
Figura 5. Diagrama de metodología de trabajo.....	23
Figura 6. Montaje experimental para la síntesis de los materiales.....	24
Figura 7. Material compuesto, utilizando como refuerzo el caucho de tamaño de partícula <0,85 mm. ....	29
Figura 8. Esfuerzo vs deformación del material compuesto de negro de humo. ...	30
Figura 9. Esfuerzo vs deformación del material compuesto de <b>TiO<sub>2</sub></b> . ....	32
Figura 10. Esfuerzo vs deformación del material compuesto de caucho. ....	32
Figura 11. Prueba de compresión de MC-Ca para las diferentes composiciones y poliuretano. ....	34
Figura 12. Resistencia al impacto de los materiales sintetizados. ....	35
Figura 13. Registro fotográfico de la prueba de ataque químico y absorción de agua.....	36
Figura 14. Porcentaje de hinchamiento y ataque químico de los materiales sintetizados.....	37
Figura 15. Porcentaje de hinchamiento de absorción de agua de los materiales sintetizados.....	38
Figura 16. Curvas de TGA y derivadas con respecto a su temperatura, para los respectivos materiales compuestos. (a) MC- <b>TiO<sub>2</sub></b> ; (b) DTG MC- <b>TiO<sub>2</sub></b> ; (c) MC-Ca; (d)DTG MC-Ca; (e)MC-NH; (f)DTG MC-NH.....	41
Figura 17. Termogramas DSC y su temperatura de transición vítrea (T <sub>g</sub> ) de los materiales sintetizados. (a) MC-Ca.....	42

## LISTA DE TABLAS

	<b>Pág.</b>
Tabla 1. Resultados del proceso de selección para materiales compuestos.....	28
Tabla 2. Propiedades mecánicas del material compuesto de negro de humo. ....	29
Tabla 3. Propiedades mecánicas del material compuesto de <b>TiO<sub>2</sub></b> .....	31
Tabla 4. Propiedades mecánicas del material compuesto de caucho. ....	32
Tabla 5. Porcentaje de deformación y recuperación de los materiales sintetizados. ....	33
Tabla 6. Temperatura de transición vítrea (T <sub>g</sub> ) de los materiales sintetizados. ....	43

## LISTA DE ANEXOS

	<b>Pág.</b>
Anexo A. Propiedades fisicoquímicas de los reactivos empleados.....	64
Anexo B. Protocolo de síntesis de PU para los materiales compuestos con negro de humo, caucho y <b>TiO<sub>2</sub></b> . .....	65
Anexo C. Cálculos de las cantidades estequiométricas de Polioliol y MDI.....	67
Anexo D. Condiciones de operación el ensayo de tensión. ....	68
Anexo E. Condiciones de operación para el ensayo de compresión. ....	69
Anexo F. Registro fotográfico de prueba de impacto. ....	70
Anexo G. Registro fotográfico de la prueba de ataque químico y absorción de agua. ....	71
Anexo H. Análisis termogravimétrico para el refuerzo de TiO <sub>2</sub> . ....	75
Anexo I. Tabla de temperaturas para las pérdidas de peso del 2% y 50% de los materiales sintetizados. ....	76

## ABREVIATURAS

<b>MC</b>	Material compuesto
<b>PU</b>	Poliuretano
<b>MC-NH</b>	Material compuesto con refuerzo de negro de humo
<b>MC-Ca</b>	Material compuesto con refuerzo de caucho
<b>MC-TiO<sub>2</sub></b>	Material compuesto con refuerzo de dióxido de titanio
<b>DMA</b>	Análisis dinámico mecánico
<b>TGA</b>	Análisis termogravimétrico
<b>DSC</b>	Calorimetría diferencial de barrido
<b>ACPM</b>	Aceite combustible para motores
<b>NCO</b>	Grupo isocianato
<b>OH</b>	Grupo hidroxilo
<b>80-20</b>	Describe la relación másica cuya proporción es 80% de poliuretano y 20% del respectivo refuerzo

- 70-30** Describe la relación másica cuya proporción es 70% de poliuretano y 30% del respectivo refuerzo
- 60-40** Describe la relación másica cuya proporción es 60% de poliuretano y 40% del respectivo refuerzo
- 50-50** Describe la relación másica cuya proporción es 50% de poliuretano y 50% del respectivo refuerzo

## RESUMEN

**TÍTULO:** EFECTO DE LOS REFUERZOS DE NEGRO DE HUMO, DIÓXIDO DE TITANIO Y GRÁNULOS DE CAUCHO RECICLADO SOBRE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS, TÉRMICAS Y FISICOQUÍMICAS DE POLIURETANO SINTETIZADO A PARTIR DE ACEITE DE HIGUERILLA\*

**AUTORES:** DEISY PAOLA CORREA CÁRDENAS  
ERIKA PAOLA PÉREZ CHAVES\*\*

### **PALABRAS CLAVES:**

Materiales compuestos, poliuretano, negro de humo, dióxido de titanio, gránulos de caucho, aceite de ricino.

### **DESCRIPCIÓN:**

En este trabajo se desarrollaron y caracterizaron materiales compuestos de matriz de poliuretano, a partir de aceite de ricino y MDI (Metil difenil diisocianato), en una relación molar  $\text{OH}_{\text{Aceite}}:\text{OH}_{\text{Glicerol}}$  de 100:0 y  $\text{NCO}:\text{OH}$  de 1:1. Como refuerzos se utilizaron negro de humo, dióxido de titanio y caucho reciclado de neumáticos.

Se sintetizó poliuretano sin adición de ninguno de los rellenos con el objetivo de tenerlo como material de referencia para considerar el efecto de cada uno de estos. Se trabajaron relaciones en masa de poliuretano-refuerzo de 80-20, 70-30, 60-40 y 50-50 sintetizando así materiales compuestos con todos los rellenos y en dichas relaciones, sin embargo, el material con refuerzo de caucho a una relación másica de 50-50, no se logró obtener una muestra que pudiera ser caracterizada.

Los materiales compuestos y poliuretano se caracterizaron realizando pruebas mecánicas como: ensayo de tensión, ensayo de compresión e impacto. En cuanto a propiedades térmicas se hicieron los siguientes ensayos: ensayo de termo gravimetría y ensayo de calorimetría diferencial de barrido. Además, se llevaron a cabo dos pruebas fisicoquímicas: prueba de hinchamiento y prueba de ataque químico.

Basados en los resultados obtenidos y estudiando el efecto de los refuerzos en el poliuretano, se puede concluir que el material con dióxido de titanio mejora la estabilidad térmica, utilizando la relación 50-50 de poliuretano- refuerzo, la muestra con negro de humo aumenta la rigidez, trabajando con una concentración de 50% de este refuerzo, y el material con relleno de caucho fue el que presentó un ligero aumento en el porcentaje de deformación, aunque una disminución del módulo de Young.

---

\* Proyecto de grado

\*\* Facultad de Ingeniería Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director PhD. Gustavo Emilio Ramírez Caballero. Codirectora: Ing. Belkys Johana Polo Cambronell

## ABSTRACT

**TITLE:** EFFECTS OF CARBON BLACK, TITANIUM DIOXIDE AND RECYCLED RUBBER GRANULES ON THE MECHANICAL, THERMAL AND PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF SYNTHESIZED POLYURETHANE OF CASTOR OIL\*

**AUTHORS:** DEISY PAOLA CORREA CÁRDENAS  
ERIKA PAOLA PÉREZ CHAVES\*\*

**KEYWORDS:** Composites, polyurethane, carbon black, titanium dioxide, rubber granules, castor oil.

### DESCRIPTION:

In this work, polyurethane matrix composites were developed and characterized from castor oil and MDI (Methylene diphenyl diisocyanate), in regard molar  $\text{OH}_{\text{Oil}}:\text{OH}_{\text{Glycerol}}$  de 100:0 y  $\text{NCO}:\text{OH}$  de 1:1. As reinforcements were used carbon black, titanium dioxide and recycled tire rubber.

Polyurethane was synthesized without addition of any of the fillers with the aim of having it as reference material to consider the effect of each of these. Polyurethane-reinforcing mass ratios of 80-20, 70-30, 60-40 Y 50-50 thus synthesizing composite materials with all fillers in said ratios, however, the reinforced rubber material at a mass ratio of 50-50, and it was not possible to obtain a sample that could be characterized.

The composite materials and polyurethane were characterized by performing mechanical tests such as: stress test, comprehension and impact test. In terms of thermal properties, the following tests were carried out: thermostat, gravimetry and differential scanning calorimetry assay. In addition, two physicochemical tests were carried out: swelling test and chemical attack test.

Based on the results obtained and studying the effect of the reinforcements in the polyurethane, we can be concluded that the material with titanium dioxide improves the thermal stability using the 50-50 ratio of polyurethane-reinforcement, the sample with carbon black increases the stiffness, working with a concentration of 50% of this reinforcement, and the material with rubber filling was the one that presented a slight increase in the percentage of deformation, although a decrease of the Young's modulus.

---

\* Degree work

\*\* Physicochemical Faculty of Engineering. School of Chemical Engineering. School of Chemical Engineering. PhD Director. Gustavo Emilio Ramírez Caballero. Co- director: Engineer Belkys Johana Polo Cambrenell.

## INTRODUCCIÓN

Durante las últimas tres décadas, la problemática ambiental ha escalado como una prioridad en las políticas gubernamentales de casi todas las naciones. Entre los aspectos más relevantes del tema se encuentra la ambiciosa intención de establecer una relación sostenible con la naturaleza. Así pues, un punto crítico de control ambiental en la sociedad moderna es el relacionado con la producción, recolección, tratamiento, aprovechamiento y disposición final de los residuos sólidos [1].

En este escenario, Colombia no es ajena a la polución ocasionada durante la generación y posterior disposición final de los distintos residuos sólidos. En este país se producen diariamente cerca de 30.000 toneladas de residuos sólidos ordinarios [2], los cuales pueden diferenciarse según su origen como domiciliarios, hospitalarios o industriales. Los residuos industriales, provienen de los procesos de producción, transformación, fabricación, utilización, consumo o limpieza [3].

En consecuencia a esto, una de las industrias que está creando uno de los problemas medioambientales más difíciles de solucionar es la industria automotriz, debido a la masiva fabricación de neumáticos con elementos no biodegradables, capaces de soportar condiciones mecánicas y climáticas como el ozono, la luz y bacterias; lo que hace difícil su reciclaje o procesamiento [4]. En Colombia, de acuerdo con estudios realizados por el Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial, se estima que anualmente se generan 5.300.000 de llantas usadas [5]. Teniendo en cuenta lo anterior, para los desechos de neumáticos se han encontrado vías de evacuación, por ejemplo: como combustible para la producción de cemento, como materia prima para la fabricación de suela de zapatos, como materiales de

relleno (gránulos de caucho) en superficies de atletismo y como uso en la pavimentación de las carreteras, entre otros [6].

Otra industria que también presenta un problema medio ambiental son las fábricas que procesan el cacao. Estas producen residuos como la cáscara que cubre la semilla y ha presentado por largo tiempo el inconveniente de la acumulación de biomasa en grandes pilas, la cual representa el 90% del desecho de la producción de cacao. El principal uso que se le ha dado a este desecho es en la fertilización de suelos; además, se han encontrado estudios que dan a conocer que esta posee un pigmento que es un poliflavonoglucosido, resaltado por ser resistente al calor y el cual es muy utilizado como colorante de alimentos [7]. De esta manera, se genera un uso alternativo a este residuo, utilizándola como materia prima para la obtención de negro de humo.

El negro de humo es uno de los materiales inorgánicos más importantes a causa de sus numerosas ventajas, tales como una excelente estabilidad química, resistencia térmica y conductividad eléctrica. Por lo tanto, ha sido ampliamente utilizado como agente de refuerzo en la industria del caucho, como relleno en matrices poliméricas, como un electrodo para supercapacitores y pigmento en tecnologías de impresión modernas [8].

Se han buscado usos alternativos benéficos para el entorno, como aprovechar residuos para la fabricación de nuevos materiales; de la misma manera lograr disminución en los costes de producción mediante el uso materiales de precio bajo. En relación con esto último, el dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) debido a su bajo costo se utiliza en una amplia variedad de aplicaciones y productos: catálisis, sensores químicos (de gas y humedad), celdas solares, recubrimientos ópticos, guías de onda integradas, electroquímica, alimentos, productos farmacéuticos [9] y como nano partícula para mejorar las propiedades de los polímeros como resistencia a la tracción, dureza y estabilidad térmica [10].

En esta investigación, se estudia el efecto de refuerzos de gránulos de caucho reciclado, negro de humo y dióxido de titanio sobre las propiedades mecánicas, térmicas y fisicoquímicas del poliuretano a partir del aceite de ricino. Además, se analizan las condiciones de síntesis de los materiales compuestos del poliuretano con los refuerzos, y finalmente se caracterizan (pruebas: mecánicas, térmicas y fisicoquímicas) los materiales compuestos.

Los materiales compuestos son todos aquellos materiales combinados a partir de una unión (no química) de dos o más componentes, dando como resultado que las propiedades finales del material sean superiores a las que tienen los constituyentes por separado [11]; dependiendo de varios factores como la adherencia refuerzo-matriz, fracción de volumen de refuerzo y polímero utilizado [12]. Estos materiales se caracterizan por estar formados en dos fases: una continua denominada matriz y otra dispersa denominada refuerzo. La primera fase proporciona resistencia térmica y ambiental; la segunda genera las propiedades mecánicas al material compuesto [13].

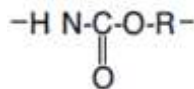
En cuanto a la fase dispersa (refuerzo), esta se encuentra en forma de partículas o fibras. Sin embargo, para este proyecto se utilizará en forma de partículas, las cuales se utilizan: el caucho de los neumáticos en forma de gránulos; negro de humo, el cual es obtenido de la cáscara del cacao, mediante un proceso térmico; dióxido de titanio que, aunque no es considerado como un residuo, es un material de bajo costo. Con esto se pretende ver el efecto de utilizar sustancias orgánicas e inorgánicas. Con respecto a la fase continua (matriz) existen materiales compuestos de: matriz metálica, matriz cerámica y de matriz polimérica. En esta matriz polimérica\* [14], en lo que se refiere al criterio de comportamiento y procesabilidad frente al calor, se encuentran las resinas termoestables entre las que se destacan poliéster, fenólicas y poliuretanos [15].

---

\* Los materiales compuestos de mayor uso actualmente son los de matriz polimérica, debido a que estos materiales son fáciles de fabricar, tienen buena resistencia, durabilidad y son de bajo costo.

En consecuencia, sobresalen los poliuretanos debido al bajo costo de procesamiento, la facilidad con la que se puede obtener material en grandes dimensiones y la variedad de reactivos que conducen a productos con diferentes propiedades físicas y mecánicas [16]. Estos se caracterizan por tener como unidad repetitiva el grupo funcional uretano (Figura 1), proveniente de la reacción entre un isocianato ( $-N=C=O$ ) y un compuesto (poliol) que contiene grupos hidroxilo ( $OH-R$ ) [17].

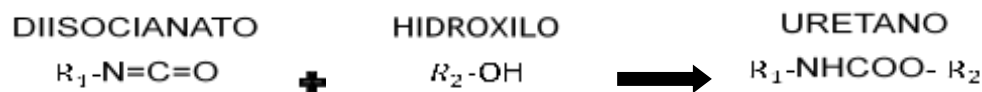
**Figura 1. Uretano.**



Fuente: Tesis de Doctorado en ciencias químicas [18].

De esta manera la síntesis de poliuretano se lleva a cabo por medio de una policondesación de los reactivos principales: isocianato y poliol. En la *Figura 2*, se muestra la reacción química por medio de la cual se produce el poliuretano, donde se denota su estructura química resultante; en dicha estructura se pueden observar los radicales  $R_1$  y  $R_2$ , los cuales representan la cadena del poliol (polieter o poliéster) y un grupo aromático o cíclico, derivado de un monómero, respectivamente [19].

**Figura 2. Reacción de condensación del poliuretano.**

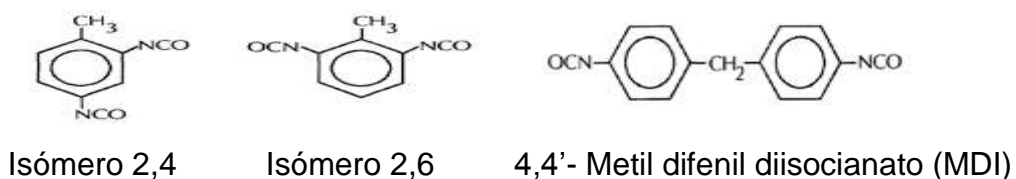


Fuente: Encyclopedia of polymer science and technology [20].

Los diisocianatos de mayor uso a nivel industrial son TDI (Tolueno diisocianato) y el MDI (Metil difenil diisocianato) (Figura 3) [21]. En lo que respecta a los polioles se encuentran los poliésteres y poliéteres, los cuales son sintetizados generalmente a

partir de materias primas provenientes del petróleo. Sin embargo, debido a la disminución de las reservas de los hidrocarburos y a la búsqueda de usar recursos renovables como materias primas, los aceites se han convertido en una alternativa en la preparación de polioles [22]. Entre los que se encuentran el aceite de soja, el aceite de girasol y el aceite de ricino, los cuales aseguran mayor estabilidad en los precios con respecto a las materias primas petroquímicas. El aceite de ricino es el único poliol derivado de un aceite natural y que no requiere de tratamiento químico previo para su uso; a diferencia de los polioles extraídos de la soja o del girasol.

**Figura 3. Estructura molecular de los isocianatos TDI y MDI.**



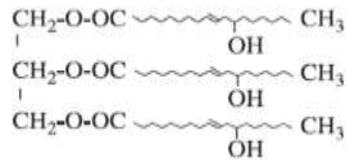
Fuente: Tesis de Doctorado en ciencias químicas [18].

En el marco de las observaciones anteriores, para la síntesis de poliuretano (matriz) se utilizará como isocianato el MDI y como poliol aceite de ricino. El primero, debido a su baja toxicidad y baja presión de vapor. El segundo, por su estructura química le permite tener alta capacidad de modificación, lográndose obtener materiales con un amplio rango de propiedades [23].

El aceite de ricino es un triglicérido (éster) de los ácidos grasos, aproximadamente el 90% de la porción de ácido graso de estos triglicéridos consiste de ácido ricinoleico (Figura 4), y el 10% restante es ácidos oleico y linoleico [24]. El ácido ricinoleico contiene tres cadenas pendientes y en cada una de ella se encuentra un grupo hidroxilo, lo que permite que el aceite de ricino pueda ser utilizado como poliol en la síntesis de poliuretano; sin embargo, el índice de hidroxilo de este aceite es bajo en comparación con la complejidad de la molécula [25], lo que da como resultado poliuretano que presenta propiedades como: bajo módulo de

almacenamiento, baja resistencia mecánica y baja resistencia a altas temperaturas [26].

**Figura 4. Estructura molecular del ácido ricinoleico.**



Fuente: Chemistry and technology of polyols for polyurethanes [27].

En este orden de ideas en el Grupo de Investigación de Polímeros UIS se han realizado estudios, entre los que se encuentran los desarrollados por Cuadros *et. al.*, sobre composites a partir de fibra de vidrio y PU. Donde encontraron que el refuerzo de fibra de vidrio y la presencia de glicerol utilizado en la síntesis de la matriz de PU mejoran, en mayor medida, la resistencia mecánica del material; esto, debido a que se obtiene un compuesto más estable estructuralmente y con mayores módulos de almacenamiento lo cual permitió su aplicación en fugas de tuberías metálicas [28].

De igual forma en la literatura se reportan estudios realizados por Vinícius *et. al.*, sobre síntesis y caracterización de nanocomposites de poliuretano-  $\text{TiO}_2$ , donde se encontró que, con la adición de 2% de  $\text{TiO}_2$  al PU, su módulo de Young aumenta en un 30%; además, la estabilidad térmica del nanocomposite con 10% de  $\text{TiO}_2$  es mayor comparada con el poliuretano puro [29]. Igualmente, Ristic *et. al.*, dentro de su investigación sobre las propiedades del medio ambiente en materiales híbridos de poliuretano, con base de aceite de ricino y con nanopartículas de óxido de titanio como relleno, estudiaron su efecto en la matriz polimérica. Por consiguiente, realizaron pruebas mecánicas y térmicas que dieron como resultado un aumento en la resistencia a la tracción y en la dureza, con la incorporación de 2% en peso de  $\text{TiO}_2$ . También determinaron que la adición de las nanocargas disminuye la

temperatura de transición vítrea, lo que mejora el comportamiento elástico del material [30].

## 1. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

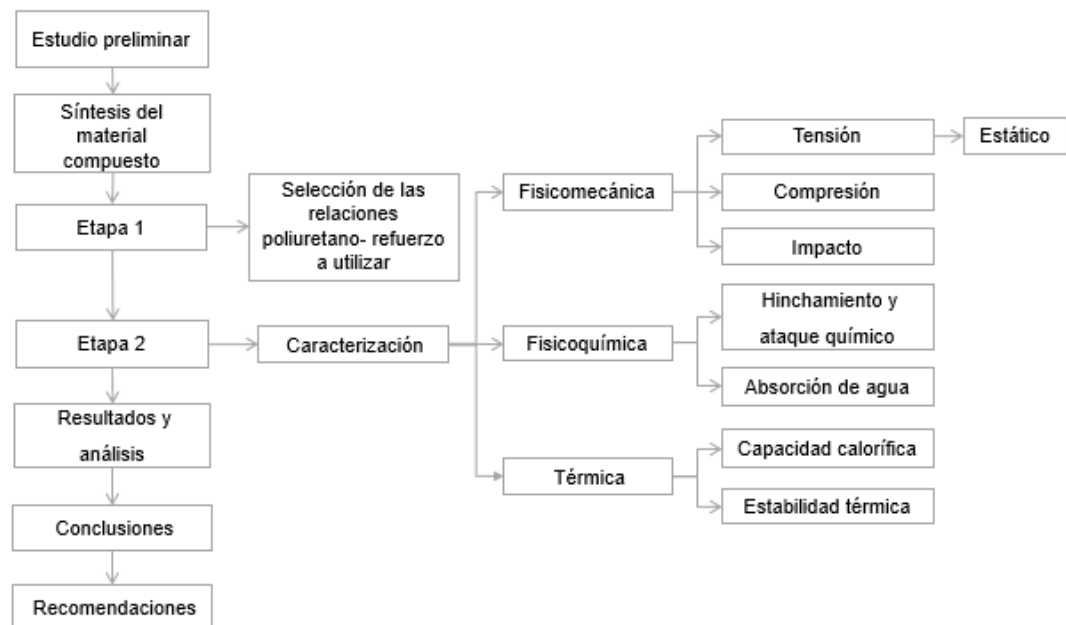
En este apartado del trabajo se muestra la metodología empleada en este proyecto de investigación, la cual fue estructurada en una serie de etapas con el fin de cumplir los objetivos propuestos.

### **Materiales y reactivos**

En la elaboración de materiales compuestos, en la matriz polimérica, se utilizó poliuretano sintetizado a partir de Metil difenil diisocianato MDI (proveedor Husman), y aceite de ricino (proveedor Laboratorios León, Bucaramanga), en una relación  $\text{OH}_{\text{Aceite}}:\text{OH}_{\text{Glicerol}}$  de 100:0 y  $\text{NCO}:\text{OH}$  de 1:1 (Anexo A)

Como refuerzos se utilizaron: **1.** partículas de caucho reciclado de neumáticos, con tamaño de partícula  $<0,85$  mm (suministrado por el grupo de investigación INTERFASE); **2.** negro de humo de la industria de cacao, con tamaño de partícula  $<0,025$  mm (suministrado por el Grupo de Investigación de Polímeros, GIP), el cual fue necesario triturar y tamizar para homogeneizar el tamaño; **3.** dióxido de titanio comercial (proveedor SUQUIN, Bucaramanga), con tamaño de partícula  $<0,030$  mm.

**Figura 5. Diagrama de metodología de trabajo.**



### 1.1. PRUEBAS PRELIMINARES

El desarrollo de estas pruebas se realizó con el fin de adecuar el sistema de reacción, teniendo como criterio de selección que los reactivos y refuerzos se mezclaran homogéneamente. Entonces, al montaje se le hicieron dos pruebas. La primera con agitación magnética, empleando un recipiente de vidrio expuesto a presión de vacío y con un tubo de alimentación para el MDI. La segunda con agitación mecánica, en la cual se utilizó un reactor de cuatro bocas con el fin de: medir la temperatura a la que está la reacción, conectar la bomba para tomar la presión de vacío (en promedio de 58 cm hg), alimentar el MDI y colocar el agitador. De las dos pruebas antes mencionadas se eligió la realizada con agitación mecánica debido a que cumplía con el criterio de selección, encontrándose así que 240 rpm eran adecuadas para dicho fin.

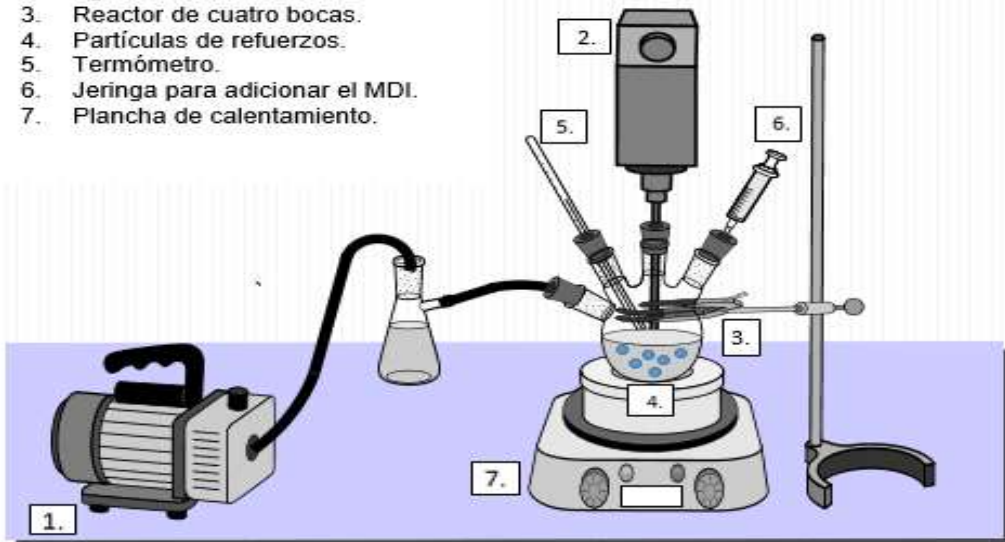
## 1.2. SÍNTESIS DEL MATERIAL COMPUESTO

De acuerdo a la experiencia hecha por el Grupo de Investigación en Polímeros UIS la elaboración del material compuesto se realizó utilizando el protocolo de síntesis (ver Anexo B). A partir de esto, se trabajaron las relaciones en masa de poliuretano/refuerzo de 80-20, 70-30, 60-40 y 50-50 para cada uno de los refuerzos; en la Figura 6 se muestra el montaje experimental empleado para la síntesis. La relación estequiométrica de la reacción se puede ver en el Anexo C.

El proceso de moldeo se llevó a cabo finalizado el tiempo de reacción. La muestra se vertió en un molde de silicona, pasados 10 min se colocó otro molde de silicona encima, finalmente una plancha de hierro para lograr que el material se esparciera bien en el molde y las muestras quedarán con el mismo espesor.

**Figura 6. Montaje experimental para la síntesis de los materiales.**

1. Bomba de vacío.
2. Agitador mecánico.
3. Reactor de cuatro bocas.
4. Partículas de refuerzos.
5. Termómetro.
6. Jeringa para adicionar el MDI.
7. Plancha de calentamiento.



### **1.3. ETAPA 1: SELECCIÓN DE LAS RELACIONES POLIURETANO-REFUERZOS A UTILIZAR**

Se trabajaron las siguientes relaciones en masa de poliuretano/refuerzo 80-20, 70-30, 60-40 y 50-50 con el fin de encontrar las relaciones que permitieran obtener un material que pudiera ser moldeado y de superficie homogénea. Posteriormente, se determinó el tiempo de curado de los MC por medio de la prueba de dureza Shore A, siguiendo la norma ASTM D2240 [31].

### **1.4. ETAPA 2: CARACTERIZACIÓN**

Teniendo en cuenta los resultados de la etapa anterior, en cuanto a la máxima relación a trabajar, se sintetizan materiales con todos los refuerzos (negro de humo,  $TiO_2$  y caucho); además, se sintetiza un material con solo PU con el fin de tenerlo como referencia para ver el efecto del refuerzo en dicho material en cuanto a propiedades mecánicas, estabilidad térmica y fisicoquímicas. Se realizaron las siguientes pruebas.

#### **1.4.1. Caracterización Fisicomecánica**

**1.4.1.1. Ensayo de Tensión.** Estimulo estático: La prueba se realizó de acuerdo a la norma ASTM D638 [32], con el fin de determinar el módulo de Young, el punto de fluencia, el esfuerzo y la deformación máximos. Se trabajó una velocidad de deformación de 5%/min, temperatura de 30°C, precarga de 0,001 N y las condiciones de operaciones trabajadas se puede ver en el Anexo D. La prueba se realizó en el equipo Analizador Mecánico Diferencial DMA serie Q800 TA INSTRUMENTS.

**1.4.1.2. Ensayo de compresión:** Permite determinar la resistencia o deformación de un material ante una carga. Las muestras utilizadas fueron discos de 20 mm de diámetro y 3 mm de espesor. El tiempo de recuperación y de compresión fue de 20 minutos cada uno, a una temperatura de 30°C y carga constante de 0,005 MPa, condiciones tomadas con base en estudios realizados en el Grupo de Investigación de Polímeros (ver Anexo E). La prueba se realizó en el equipo Analizador Mecánico Diferencial DMA serie Q800 TA INSTRUMENTS.

**1.4.1.3. Ensayo de impacto:** Se realizó siguiendo la norma ASTM D256-10E [33], con la finalidad de determinar la tenacidad del material. La prueba se realizó en el péndulo de Charpy, con tres réplicas de los materiales.

#### **1.4.2. Caracterización fisicoquímica**

**1.4.2.1. Hinchamiento y ataque químico:** El procedimiento se llevó a cabo según la norma ASTM D543-14 [34], con el fin de evaluar el comportamiento de los materiales ante diferentes solventes. Los solventes utilizados fueron: Gasolina y ACPM, en donde se sumergieron tres muestras en un volumen de 15 ml para cada uno de los materiales, donde el tiempo de inmersión fue de 7 días. Para determinar los porcentajes de hinchamientos se utilizó la Ecuación 1 de porcentaje de hinchamiento.

**Ecuación 1. De porcentaje de hinchamiento para la prueba de ataque químico y absorción de agua.**

$$\% \text{ de hinchamiento} = \frac{\text{Peso hinchado} - \text{peso inicial}}{\text{peso inicial}} * 100$$

**1.4.2.2. Prueba de absorción de agua:** Se realizó basada en la norma ASTM D570-98 [35], se utilizaron tres réplicas de los materiales, en donde se determinó el

incremento del peso de las muestras debido a la difusión del agua en el material, lo que afecta sus propiedades mecánicas y eléctricas. El tiempo de inmersión en agua destilada fue de 7 días, en un volumen de 15 ml para todas las muestras. Para determinar los porcentajes de hinchamiento se utilizó la Ecuación 1 de porcentaje de hinchamiento.

### **1.4.3. Caracterización térmica**

**1.4.3.1. Análisis termogravimétrico, TGA:** Se realizó con el fin de determinar la estabilidad térmica y la temperatura de degradación de los materiales. Sus condiciones de trabajo fueron: rampa de calentamiento de 10 °C/ min desde una temperatura de 30 °C hasta 600 °C, y flujo de nitrógeno de 50 ml/min. La prueba se realizó en el equipo balanza termogravimétrico (TGA) serie Discovery de la marca TA INSTRUMENTS.

**1.4.3.2. Calorimetría Diferencial de Barrido, DSC:** Esta prueba se hizo con el objetivo de determinar la temperatura de transición vítrea de los materiales, debido a que con un valor mayor el material se comporta blando y con uno menor es rígido. Dicha prueba se realizó en el calorímetro diferencial de barrido bajo las dos siguientes condiciones: rampa de calentamiento de 10°C/min y flujo de nitrógeno de 50 ml/min. La primera etapa de calentamiento es de -50°C a 250°C, luego a una etapa de enfriamiento de 250°C a -50°C y por último una etapa de calentamiento de -50°C a 250°C. La prueba se realizó en el equipo Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC) serie Discovery de la marca TA INSTRUMENTS.

## 2. RESULTADOS Y ANÁLISIS

### 2.1. ETAPA 1: SELECCIÓN DE LAS RELACIONES POLIURETANO-REFUERZOS A UTILIZAR

Se logró obtener elastómeros usando relaciones NCO:OH de 1:1, con cuatro valores de concentración de carga en peso de refuerzo: 20%, 30%, 40% y 50%; sin embargo, para la concentración de 50% hubo un material compuesto (MC-Ca) que no cumplió con el requisito de presentar superficie homogénea (ver la Tabla 1).

**Tabla 1. Resultados del proceso de selección para materiales compuestos**

Nombre	Relación PU/Refuerzo	Tiempo de curado a temperatura ambiente (Días)	Superficie homogénea
MC-Ca	80-20	12	SI
	70-30		
	60-40	-	NO
	50-50		
MC-TiO <sub>2</sub>	80-20	19	SI
	70-30		
	60-40		
	50-50		
MC-NH	80-20	10	SI
	70-30		
	60-40		
	50-50		
PU	100-00	17	SI

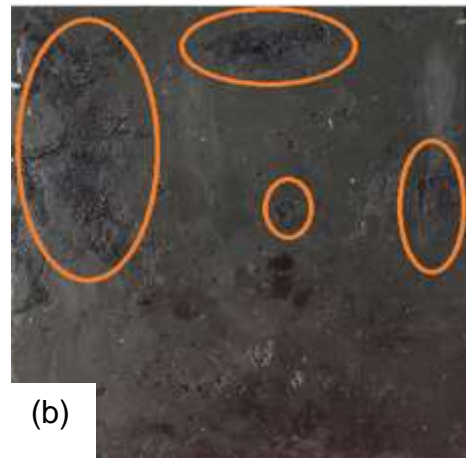
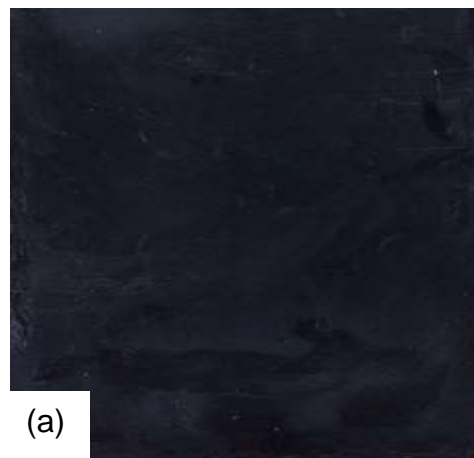
Al momento de producir el material compuesto se tomó en cuenta que no tuviera fallas superficiales como burbujas o huecos, que tuviera la forma del molde utilizado y que, con el pasar el tiempo, no la perdiera (estabilidad dimensional) [36] ver Figura

7-a. De acuerdo con esto, el material MC-Ca, y para una relación en masa de poliuretano/refuerzo de 50-50, no presentó homogeneidad en su superficie. El PU no alcanzó a distribuirse por toda el área superficial de los gránulos de caucho reciclado, por tanto, fue difícil verter el material en el molde, ver Figura 7-b; por este motivo, no se tomó tiempo de curado.

**Figura 7. Material compuesto, utilizando como refuerzo el caucho de tamaño de partícula <0,85 mm.**

(a) Material compuesto con superficie homogénea.

(b) Material compuesto con superficie no homogénea.



## 2.2. ETAPA 2: CARACTERIZACIÓN FISICOMECAÑICAS

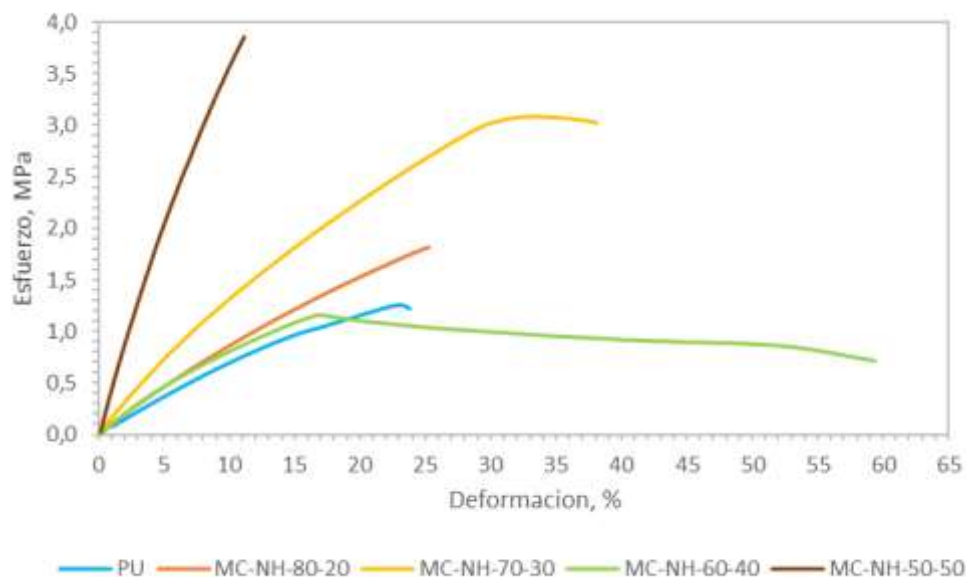
**2.2.1. Ensayo de tensión.** En la Tabla 2 se muestran el efecto del negro de humo en las propiedades mecánicas del poliuretano. Se obtuvieron mejores valores de módulo de Young, máxima deformación, máximo esfuerzo y punto de fluencia comparadas con el poliuretano.

**Tabla 2. Propiedades mecánicas del material compuesto de negro de humo.**

Muestra	Módulo de Young [MPa]	Máxima deformación [%]	Máximo esfuerzo [MPa]	Punto de Fluencia [MPa]
MC-NH-80-20	9,33	25,08	1,811	0,48
MC-NH-70-30	14,95	37,96	3,087	0,91
MC-NH-60-40	10,17	59,19	1,150	0,36
MC-NH-50-50	44,97	10,99	3,855	1,10
PU	7,48	23,56	1,262	0,37

Los materiales con carga de 20%, 30% y 40% tiene mayor deformación comparada con el poliuretano, ver Tabla 2. Mientras que la muestra con 50% la deformación disminuye, es decir, el material se vuelve rígido comportamiento que se puede observar en la Figura 8, se puede atribuir a que a esta concentración el refuerzo transfiere su propiedad (rigidez) [36]. Este comportamiento acontece debido a que hay una mejor dispersabilidad y compatibilidad de partículas de negro de humo en la matriz de PU [37] [8].

**Figura 8. Esfuerzo vs deformación del material compuesto de negro de humo.**



Las propiedades mecánicas de las pruebas de tensión de los materiales compuestos a partir de  $TiO_2$  se presentan en la Tabla 3, se puede ver que el refuerzo

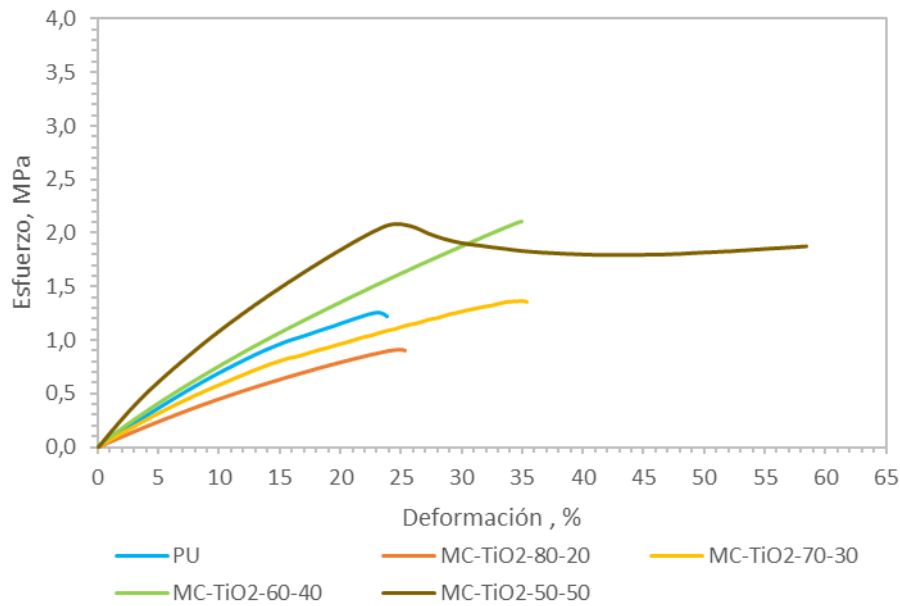
de  $\text{TiO}_2$  mejora el módulo de Young del polímero puro. Lo que se evidencia en el MC-  $\text{TiO}_2$ -50-50, presentando este el mayor módulo de Young y la máxima deformación.

**Tabla 3. Propiedades mecánicas del material compuesto de  $\text{TiO}_2$ .**

<b>Muestra</b>	<b>Módulo de Young [MPa]</b>	<b>Máxima deformación [%]</b>	<b>Máximo esfuerzo [MPa]</b>	<b>Punto de fluencia [MPa]</b>
MC-TiO2-80-20	4,876	25,09	0,913	0,34
MC-TiO2-70-30	6,398	35,18	1,361	0,55
MC-TiO2-60-40	8,243	34,75	2,107	0,47
MC-TiO2-50-50	12,890	58,43	2,080	0,65
PU	7,480	23,56	1,262	0,37

Los materiales que contienen carga el 40% y 50% de  $\text{TiO}_2$  presentan un aumento en la rigidez de 9,2% y 42% respectivamente. En la Figura 9 se puede observar que la muestra con 50% de refuerzo presenta un comportamiento de un material tenaz. En cuanto a las muestras sintetizadas con un porcentaje de carga de 20% y 30%, estas tienen una tendencia de materiales poco resistentes y frágiles [38]; [39] comparadas con el PU. Posiblemente la explicación para el comportamiento observado debe basarse en la cantidad de partículas de dióxido de titanio usadas como carga reforzante, ya que es uno de los parámetros variados.

**Figura 9. Esfuerzo vs deformación del material compuesto de TiO<sub>2</sub>.**

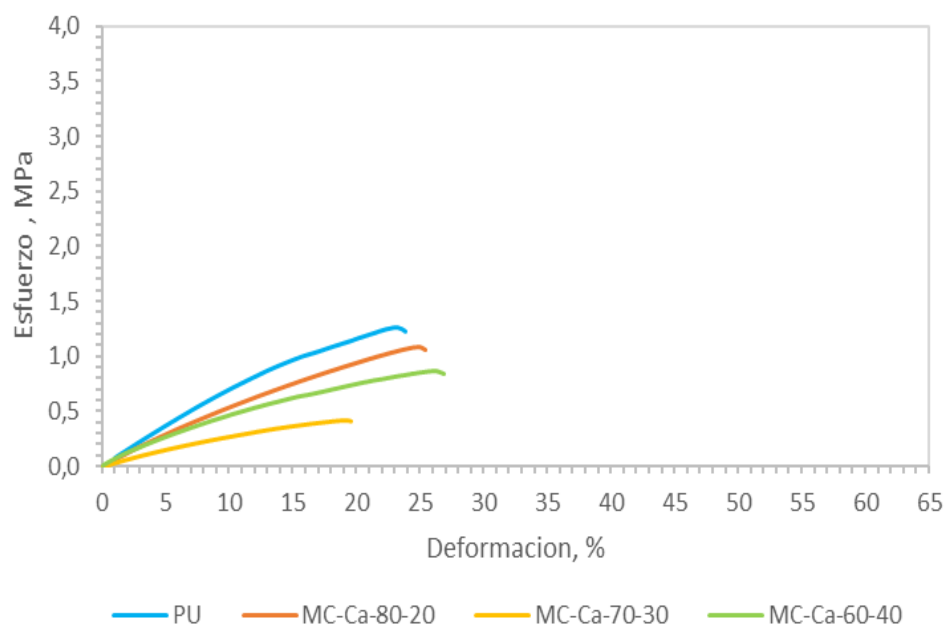


**Tabla 4. Propiedades mecánicas del material compuesto de caucho.**

Muestra	Módulo de Young [MPa]	Máxima deformación [%]	Máximo esfuerzo [MPa]	Punto de fluencia [MPa]
MC-Ca-80-20	6,195	25,17	1,082	0,23
MC-Ca-70-30	3,175	19,39	0,413	0,11
MC-Ca-60-40	5,452	26,64	0,865	0,16
PU	7,480	23,56	1,262	0,37

Las propiedades mecánicas del material compuesto con caucho, como se puede ver en la Tabla 4 y Figura 10, muestran que exhiben un comportamiento tipo elastómero y presentan una disminución de la resistencia a la tracción con respecto al PU. Esto puede ser atribuido al tamaño de las partículas del refuerzo, ya que entre más grandes sean proporcionan una mayor probabilidad de grietas. También, puede ocurrir una aglomeración de partículas debido a la poca adhesión entre la matriz y el refuerzo, todo esto acorde con lo reportado por *Mujal Rosas et. al.* [40].

**Figura 10. Esfuerzo vs deformación del material compuesto de caucho.**



**2.2.2. Ensayo de compresión.** En la Tabla 5 se puede apreciar que la muestra con refuerzo de caucho a una relación másica de 70-30 de poliuretano- refuerzo es la que tiene un porcentaje de deformación mayor al poliuretano, esto puede ser atribuido ya que el caucho es un elastómero y, por tanto, presenta propiedades elásticas [41], lo cual hace que la deformación aumente utilizando este refuerzo.

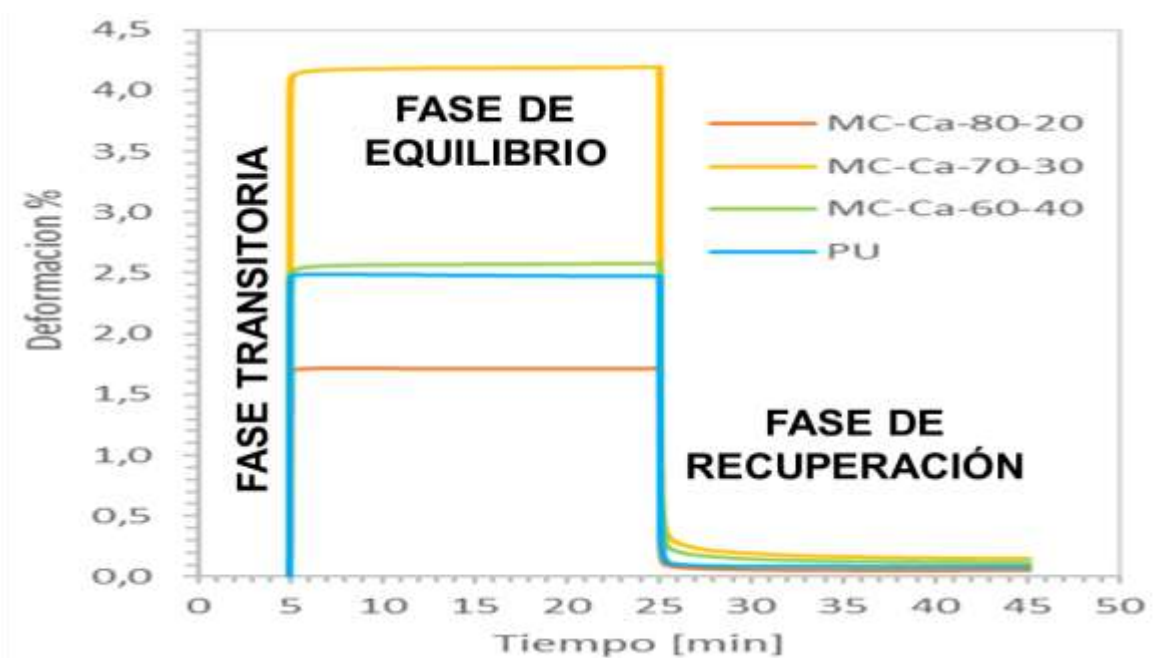
**Tabla 5. Porcentaje de deformación y recuperación de los materiales sintetizados.**

		Deformación %	Recuperación %
MC-NH	80/20	2,5775	98,74
	70/30	1,8279	93,01
	60/40	1,8310	95,46
	50/50	1,8264	93,13
MC-TiO <sub>2</sub>	80/20	2,0519	98,90
	70/30	2,3525	99,71
	60/40	2,5020	98,25
	50/50	2,8352	98,72

		Deformación %	Recuperación %
MC-Ca	80/20	1,7072	97,30
	70/30	4,1585	94,37
	60/40	2,5450	94,54
PU	100/0	2,4789	96,42

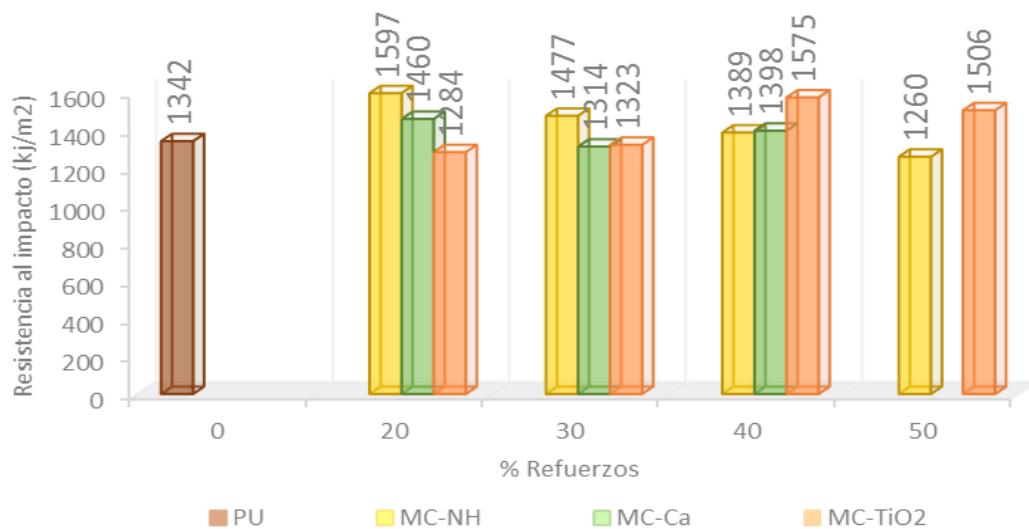
En la Figura 11 se presentan los resultados de la prueba de compresión de MC-Ca. Se puede observar que la deformación transitoria se presenta al inicio del ensayo, como una deformación acelerada que se estabiliza instantánea en un valor de deformación casi constante. Esto indica un comportamiento elástico de los materiales [42] y hace que estos presenten un porcentaje de recuperación cercano al 100%.

**Figura 11. Prueba de compresión de MC-Ca para las diferentes composiciones y poliuretano.**



### 2.2.3. Prueba de impacto

Figura 12. Resistencia al impacto de los materiales sintetizados.



De forma general los materiales con refuerzo presentan resistencia al impacto por encima del PU, esto se debe a que las partículas (refuerzos) actúan como bloqueadores de grieta, aumentando de esta manera la energía necesaria para que estas se propaguen [43], ver Anexo F. En la Figura 12, se observa que el material con refuerzo de negro de humo, presenta mayor resistencia al impacto para una concentración de 20%, característica que ofrece este refuerzo a los materiales [44]. A medida que dicha concentración aumenta, la resistencia al impacto disminuye esto puede atribuirse a que las partículas se aglomeran [45].

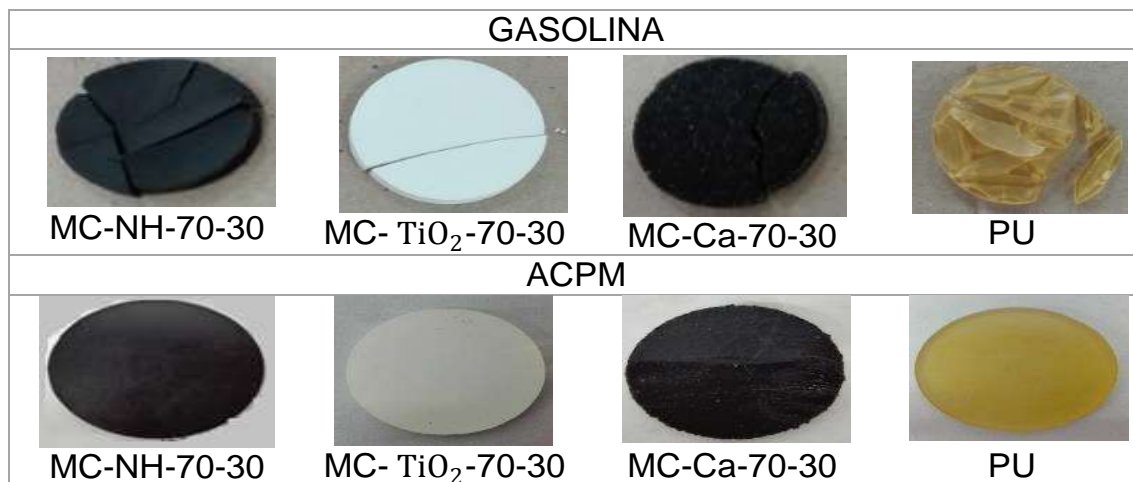
En cuanto a los MC-Ca se presenta una mejor resistencia para una carga de 20% y a medida que se aumenta la carga disminuye. A causa de la aglomeración de las partículas, lo que ocasiona defectos y deterioro en el material [46].

El MC-TiO<sub>2</sub> presenta una mejor resistencia para la concentración de 40%, puede ser debido a que hay una buena adherencia de matriz- refuerzo [47].

### 2.3. CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICAS

**2.3.1. Ensayo de hinchamiento y ataque químico.** El estudio de ataque químico, se realizó para inmersión de 7 días. Se observó que los materiales compuestos evaluados son resistentes a soluciones con ACPM, ya que no se evidenció deformación o defectos superficiales en el material. A diferencia de la solución de gasolina que, después de un lapso, ocasionó daños físicos en la estructura integral del material y cambios de color. En la Figura 13, se pueden ver los materiales para la relación 70-30 después del tiempo de inmersión en cada uno de los solventes y las demás relaciones ver el Anexo G.

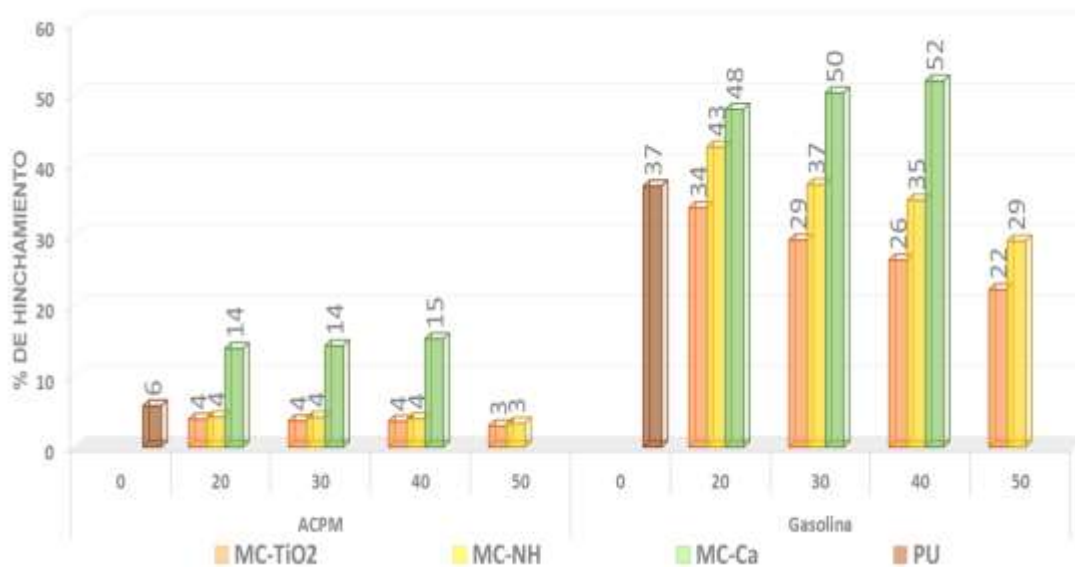
**Figura 13. Registro fotográfico de la prueba de ataque químico y absorción de agua.**



En la Figura 14 se observa que las muestras presentan un mayor porcentaje de hinchamiento en gasolina con respecto al ACPM, esto puede ser atribuido a que las moléculas del ACPM son de mayor tamaño con longitudes de cadenas más largas

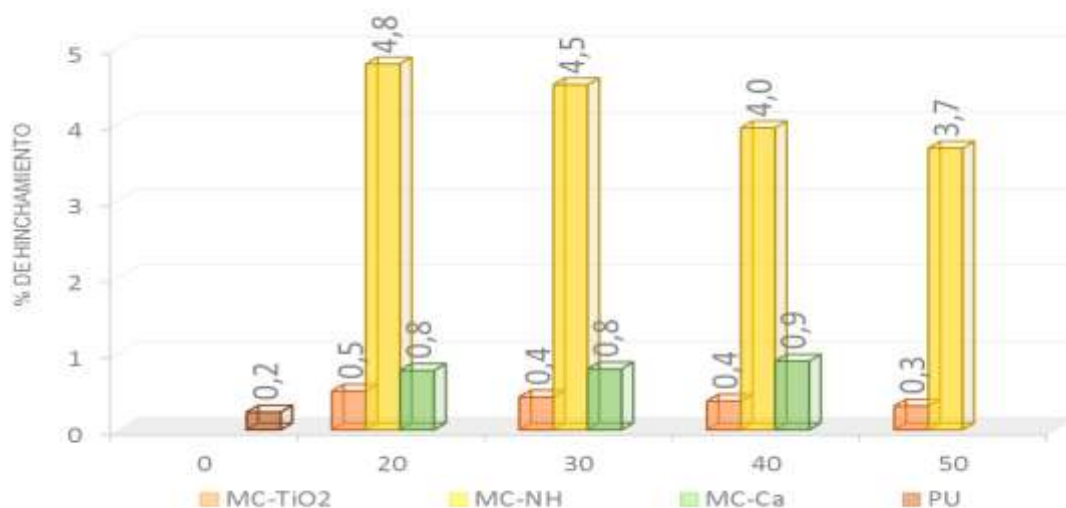
(C13 a C19) [48]; en tanto que en la gasolina el número de carbonos va desde C5 a C12. De esta manera, el ACPM al presentar mayor longitud de cadenas carbonadas se difunde con más dificultad en el material. Por otro lado, el material que contiene caucho como refuerzo es el que presenta mayor porcentaje de hinchamiento tanto de ACPM como de gasolina; esto es debido a que este refuerzo tiene la misma naturaleza que estos solventes, es decir, son materiales no polares.

**Figura 14. Porcentaje de hinchamiento y ataque químico de los materiales sintetizados.**



### 2.3.2. Ensayo de absorción de agua destilada

Figura 15. Porcentaje de hinchamiento de absorción de agua de los materiales sintetizados.



En la prueba de absorción no se evidenciaron, después de 7 días, variaciones significativas en el peso de las muestras, (ver Anexo G). El MC-NH fue el material compuesto de mayor absorción. No obstante, el porcentaje de hinchamiento es del 4% en todas las relaciones, esto es debido posiblemente a que es obtenido de la cáscara del cacao [49], la cual tiene poder de absorción y retención de agua.

El MC-Ca absorbe un poco más de agua que la muestra con refuerzo de TiO<sub>2</sub>; se cree que las presencias de pequeñas cantidades de impurezas hidrófilas en cauchos vulcanizados influyen fuertemente en su absorción de agua [50].

Finalmente, los materiales con refuerzo de TiO<sub>2</sub> y negro de humo, al aumentar la concentración de refuerzo, disminuyen su capacidad de absorción; esto puede ser atribuido a que estos refuerzos tienden aglomerarse [37].

## 2.4. CARACTERIZACIÓN TÉRMICA

**2.4.1. Estabilidad térmica del material (TGA).** Efecto del refuerzo de óxido de titanio, caucho y negro de humo.

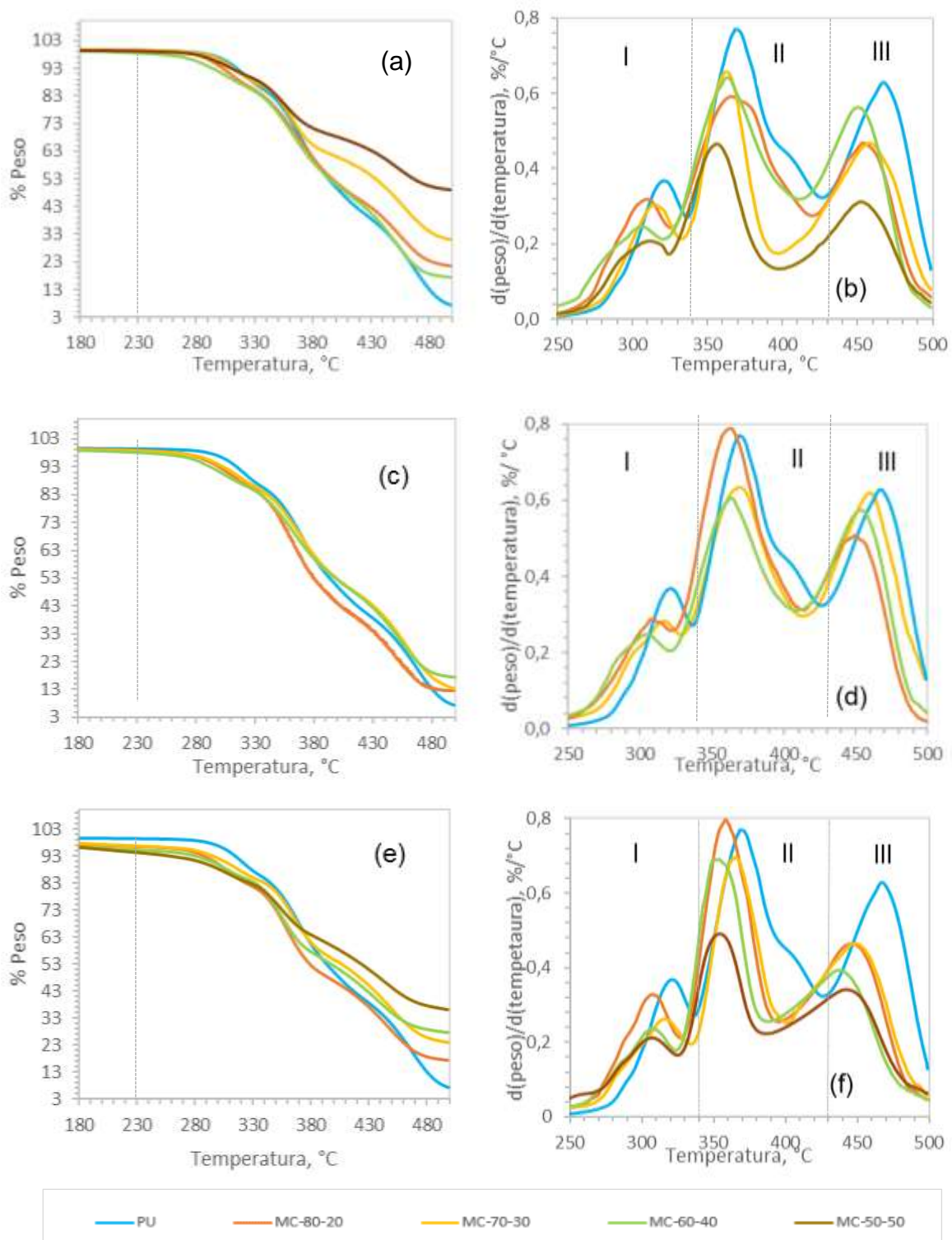
En la Figura 16- a, c y e muestra los termogramas (TGA) de los diferentes materiales compuestos obtenidos de estudio, se observa que estos mantienen su estabilidad térmica por debajo de 230 °C

De forma general se observa (Figura 16- b, d y f) un rango de descomposición térmica entre 250°C a 500°C para todos los materiales sintetizados (MC-Ca; MC-NH; MC- TiO<sub>2</sub>) distribuido en tres zonas. La primera zona se encuentra entre 250 °C a 340 °C, en esta zona las muestras disminuyen el 16% de su peso, esto puede ser atribuido a la descomposición térmica de hidrocarburos alifáticos del aceite de higuera y oligómeros [26]. La segunda zona se encuentra entre 340 °C a 430 °C, la cual muestra la volatilización de ramificaciones presentes en las ramificaciones del enlace uretano. Adicionalmente, en este rango, ocurre la degradación de una parte del refuerzo del caucho, la concerniente al caucho natural [51]; [52] registrando una pérdida de peso del 47 % (ver Figura 16- c y d). La tercera zona se encuentra entre 430°C a 500°C con un porcentaje de pérdida de peso del 34%, relacionada con la descomposición del poliuretano (rompimiento de los enlaces uretanos) [26], con la degradación del caucho sintético presente en el MC-Ca y con la degradación del negro de humo presente en el MC-NH que está a temperaturas cercanas a los 490 °C [51] (ver Figura 16- e y f). A una temperatura mayor de 500 °C se presenta un porcentaje de pérdida alrededor del 3% en peso (ver Figura 16- a y b), donde el TiO<sub>2</sub> pierde el 2% a temperatura de 600°C, ver Anexo H.

Se puede observar que los materiales con refuerzos mejoran la estabilidad térmica con respecto al PU. Se encontró que el material con refuerzo de TiO<sub>2</sub> es mejor ya que pierde el 50% de su peso (ver Anexo I) a una temperatura igual o mayor a 484

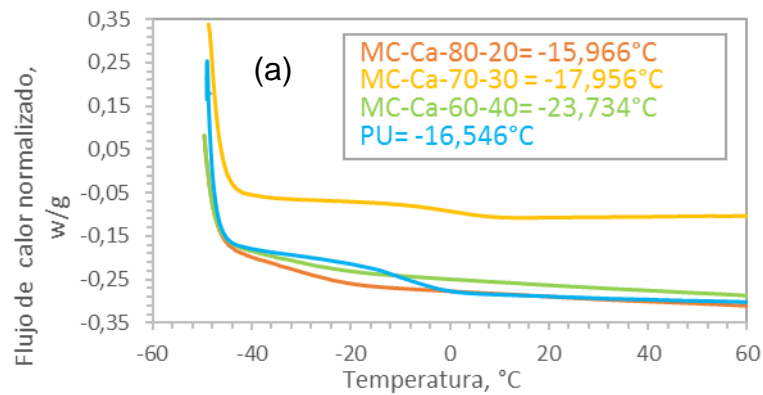
°C, mientras que el PU lo hace a 400 °C. Por ser una sustancia inorgánica el  $\text{TiO}_2$  posee una alta estabilidad térmica [53] [54], la cual se puede apreciar en los datos obtenidos por medio del análisis termogravimétrico realizado para este refuerzo, (ver Anexo H).

Figura 16. Curvas de TGA y derivadas con respecto a su temperatura, para los respectivos materiales compuestos. (a) MC- TiO<sub>2</sub>; (b) DTG MC- TiO<sub>2</sub>; (c) MC- Ca; (d)DTG MC-Ca; (e)MC-NH; (f)DTG MC-NH



## 2.4.2. Calorimetría Diferencia de barrido (DSC). Efecto del refuerzo del óxido de titanio, caucho y Negro de humo.

Figura 17. Termograma DSC y su temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) del material sintetizado, (a) MC-Ca.



En la Figura 17a, se muestran los datos de análisis térmico, donde se puede observar que no hay variación significativa en la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), para cada uno de los MC. Por tanto, los cambios presentados en las propiedades mecánicas no están relacionados con la restricción en las cadenas del PU, que es una de las razones por las que cambia la  $T_g$ .

La  $T_g$  presenta un ligero aumento con el incremento del contenido  $TiO_2$  (-13°C a -16°C) en comparación con el PU (-16°C) (Figura 17-a), presumiblemente debido a un aumento en la interacción partículas-matriz, mejor dispersión y menos tendencia a la agregación [55]; [56]; [57].

**Tabla 6. Temperatura de transición vítrea (T<sub>g</sub>) de los materiales sintetizados.**

<b>Nombre</b>	<b>Relación PU/Refuerzo</b>	<b>T<sub>g</sub> (°C)</b>
<b>MC-Ca</b>	80-20	-15,96
	70-30	-17,96
	60-40	-23,73
<b>MC-TiO<sub>2</sub></b>	80-20	-13,19
	70-30	-13,37
	60-40	-14,59
	50-50	-16,48
<b>MC-NH</b>	80-20	-13,92
	70-30	-15,35
	60-40	-19,62
	50-50	-21,84
<b>PU</b>	100-00	-16,55

### 3. CONCLUSIONES

Con base en los resultados obtenidos, se puede asegurar que los refuerzos utilizados mejoran las propiedades mecánicas, térmicas y fisicoquímicas del poliuretano.

El material con refuerzo de negro de humo presenta mayor rigidez, mayor resistencia al impacto y mayor absorción de agua comparada con el poliuretano y demás materiales compuestos.

La muestra con refuerzo de caucho presenta mayor deformación que el poliuretano, trabajando con una relación de 70-30 polímero-refuerzo. Para concentraciones de 20%, 30% y 40% de refuerzo, los materiales obtenidos son blandos.

El refuerzo de dióxido de titanio en la matriz de poliuretano presenta propiedades como: mayor estabilidad térmica, menor absorción de agua y resistencia a solventes orgánicos como ACPM y gasolina, utilizando una concentración de 50% de este refuerzo.

La adición de diferentes porcentajes de carga hace que los materiales presenten diversidad en sus propiedades, generando un amplio campo de aplicación de acuerdo a su uso y necesidad.

#### **4. RECOMENDACIONES**

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en las propiedades mecánicas y térmicas de los materiales sintetizados se recomienda buscar posibles aplicaciones industriales.

Para el refuerzo de caucho, utilizar tamaños de partícula más pequeños para ver el efecto de este en la matriz de poliuretano.

Realizar la prueba de microscopía electrónica de barrido para todos los materiales compuestos para estudiar el comportamiento en la interface entre los refuerzos y la matriz. Además, ver la distribución de las partículas en la matriz.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] E. F. A. Acosta, «Panorama actual de la situación mundial, nacional y distrital de los residuos sólidos. Análisis del caso de Bogotá D.C. programa de basura cero.,» de Tesis para optar los grados de ingeniero ambiental. Escuela de ingeniería ambiental. Bogotá, Colombia, 2015.
- [2] «Propuesta de un programa para el manejo de los residuos sólidos en la plaza de mercado de Cerete- Córdoba.,» de Trabajo para optar el título de magistral en gestión ambiental. Universidad Pontífice Javeriana. Facultad de estudios ambientales y rurales. Bogotá, 2009.
- [3] «Suecia importa basura, mientras en Colombia desecha 30 mil toneladas al día.,» Contexto ganadero. Una lectura rural de la realidad colombiana, 2014.
- [4] «Residuos: Clasificación, riesgos y contaminación.,» 16 febrero 2017. [En línea]. Available: <http://www.revistaseguridadminera.com/operaciones-mineras/residuos-clasificacion-riesgos-contaminacion/>. [Último acceso: 27 marzo 2017].
- [5] N. Puy, R. Murillo, T. Garcia, M. V. Navarro y A. M. Mastral, «Waste tyre pyrolysis,» Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol. 23, pp. 179-213, 2013.
- [6] Ministerio de Ambiente y Desarrollo Territorial, «Minambiente,» 2016. [En línea]. Available: <http://www.minambiente.gov.co/index.php/component/content/article/122-noticias-minambiente/2417-nuestra-meta-sera-llegar-a-reciclar-el-90-de-las-llantas-usadas-en-el-pais-minambiente>.

- [7] G. Castro, «Reutilización, reciclado y disposición final de neumáticos,» 2007.
- [8] L. M. Baena y N. A. García Conde, «Obtención y caracterización de fibra dietaria a partir de cascarilla de las semillas tostadas de cacao de una industria chocolatera de Colombia,» de Tesis en Química Industrial. Universidad tecnológica de Pereira. Facultad de tecnología. Escuela de Química, Pereira, 2012.
- [9] J. D. R. Salazar, «Síntesis y estudio óptimo, estructural y térmico de membranas de polyvinyl alcohol (PVA) dopadas con dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>),» de Tesis presentada como requisito parcial para optar el título de Magister en Ciencias-Física. Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Departamento de Física y química., Manizales, Colombia., 2014, p. 9.
- [10] A. Besednjak, Materiales Compuestos Procesos de fabricación de embarcaciones, Cataluña, 2005.
- [11] C. d. A. C.G Mothé, «Properties of polyurethane elastomers and composites by thermal analysis, » Thermochemical Acta, Vols. %1 de %2357-358, pp. 321-325, 2000.
- [12] B. Stron, Fundamentals of Composites Manufacturing, Dearbon, 2008.
- [13] V. S. D. Feng Jie, «Interactions at the interface of polymer matrix-filler particle composites, » Polymer, vol. 103, pp. 189-195, 2016.
- [14] S. C. Escobar, Materiales de Construcción para edificación y obra civil., San Vicente, Alicante.: Club Universitario., p. 241.

- [15] A. Proano, O. Bonilla y M. Aldas, «Desarrollo de un Material Compuesto de Matriz de Poliuretano Rígido Reforzado con fibra de Raquis de Palma Africana,» *Politécnica*, vol. 36, nº 2, 2015.
- [16] F. A. T. Galeano y J. M. U. Torres, «Estudio de la sustitución de polioles utilizados en la producción de poliuretanos por los productos del glicólisis del PET (Polietilen- Tereftalato),» de Trabajo de grado para optar el título de químico. Universidad Industrial de Santander. Facultad de ciencias. Escuela de química., Bucaramanga, Colombia, 2005.
- [17] F. Arán Aís, «Síntesis y caracterización de poliuretanos termoplásticos que contienen resinas de colofonia y su aplicación como adhesivos.,» de Tesis doctorado en ciencias químicas: universidad de Alicante. Escuela en ciencias químicas., Alicante, 2000.
- [18] M. Szycher, *Handbook of polyurethanes*, New York: Taylor & Francis Group, 2013.
- [19] J. Willey, «Encyclopedia of polymer science and technology. Vol. 1,» 1964, pp. 586-607.
- [20] R. A. Cuellar Mónica, «El uso de aceite de palma en la producción de poliuretanos,» 2004.
- [21] L. N. Dang, S. L. Hoang, M. Malin, J. Weisser, T. Walter, M. Schnabelrauch y J. Seppala, «Synthesis and characterization of castor oil-segmented thermoplastic polyurethane with controlled mechanical properties., » *European Polymer Journal.*, vol. 81, pp. 129-137, 2016.

- [22] J. P. Araque Ferreira y L. D. Buitrago Martínez, «Síntesis y caracterización básica de elastómeros de poliuretano obtenidos a partir de MDI polimérico y aceite de ricino modificado con glicerol para definir criterios de aplicabilidad como material industrial,» de Tesis de pregrado en Ingeniería Química. Universidad Industrial de Santander. Escuela de ingeniería química, Bucaramanga, 2013.
- [23] M. L. D. R. X. W. M. L. Shrestha y Z. P., «Highly functional polyols from castor oil for rigid polyurethanes,» *Revista Europea de Polímeros*, vol. 84, pp. 736-749, 2016.
- [24] L. E. Fuentes, S. Perez, S. I. Martinez y A. Ramirez Garcia, «Interpenetrating Polymer networks from modified castor oil based polyurethane and polystyrene miscibility and mechanical properties as a function of the composition, » *Ion*, 2011.
- [25] M. F. Valero y J. E. Pulido, «Estudio de las propiedades mecánicas, térmicas, reológicas y morfología de poliuretanos a partir de aceite de higuera modificada por transesterificación,» *Revista Iberoamericana de polímero*. Universidad Industrial de Santander. Escuela de Ingeniería química., vol. 9(2), 2008.
- [26] M. Lonescu, «Synthesis of vegetable oil polyols by using reactions involving the double bonds., » de *Chemistry and technology of polyols for polyurethanes*, Rapra Technology, 2005, pp. 450-455.
- [27] E. A. Cuadros Vargas y J. A. Vargas Carvajal, «Síntesis, Caracterización y Evaluación de Composites a partir de Poliuretano y fibra de Vidrio para su aplicación en Reparación de tuberías,» de Tesis de pregrado en Ingeniería Química. Universidad Industrial de Santander. Escuela de Ingeniería Química, Bucaramanga, 2015.

- [28] D. A. Bautista Peña, Y. Ramos Bedoya, «Síntesis en Semicontinuo de Poliuretano a partir de Aceite de Ricino Reforzado con TiO<sub>2</sub> y su posible aplicación como plantilla de calzado,» de Tesis pregrado en Ingeniería Química. Universidad Industrial de Santander. Escuela de Ingeniería Química, Bucaramanga, 2015.
- [29] V. D. Silva, L. Santos, S. Subda, R. Ligabue, M. Seferin, C. Carone y S. Einloft, «Synthesis and characterization of polyurethane/ titanium dioxide nanocomposites obtained by in situ polymerization,» polymer Bulletin, pp. 1819-1833, 2013.
- [30] I. S.Ristic, J. Budinski Simendic, I. Krakovsky, H. Valentova, R. Radicevic y S. Cakic, «The Properties of Polyurethane Hybrid Materials Based on Castor Oil,» Materials Chemistry and Physics, vol. 132, pp. 74-81, 2012.
- [31] ASTM INTERNATIONAL, «Test Method for Tensile Properties of Plastics».
- [32] ASTM INTERNATIONAL, «Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics, » Editorially corrected, October 2015.
- [33] ASTM INTERNATIONAL, «Standard Practices for Evaluating the Resistance of Plastics to Chemical Reagents».
- [34] ASTM INTERNATIONAL, «Standard Test Method for Water Absorption of Plastics, » June 2010.
- [35] W. D. J. Castiller, «Características, aplicaciones y conformación de los polímeros,» de Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales 2., Barcelona, España., Reverté, D. A., 1996, p. 500.

- [36] W. Du, J. Liu, Y. Wang, Y. Li y Z. Li, «Polyurethane encapsulated carbon black particles and enhanced properties of water polyurethane composite films,» *Progress in Organic Coatings*, vol. 97, pp. 146-152, 2016.
- [37] Y.-F. Du, P.-W. Shi, Q.-Y. Li, Y.-C. Li y C.-F. Wu, «Effect of poly (sodium 4-styrenesulfonate) modified carbon black on the dispersion and properties of waterborne polyurethane nanocomposites, » *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.*, vol. 454, pp. 1-7, 2014.
- [38] A. D. L. Becerril, «Obtención de curvas esfuerzo- deformación verdaderas del PP y copo limeros en bloque a velocidad de deformación constante aplicando correlación de imágenes digitales,» de Trabajo final de master universitario en ciencia e ingeniería de materiales. Escuela Técnica Superior. Ingeniería Industrial de Barcelona., Barcelona, España, 2014.
- [39] P. Ross, G. Escobar, G. Sevilla y J. Quaglian, «Micro and nanocomposites of polybutadienebased polyurethane liners with mineral fillers and nanoclay: thermal and mechanical properties,» *Open Chemistry*, vol. 15, 2017.
- [40] R. M. Rossas, J. O. Prat, M. M. Genesca, A. Rahhall y X. C. Fajula, «Propiedades dieléctricas y mecánicas del polietileno de alta densidad (HDPE) reforzado con neumáticos fuera de uso (GTR),» *AFINIDAD LXVII*, vol. 545, 2010.
- [41] Y. Zhen, D. Wua, C. Chen y M. Zhang, «Creep behavior of polyurethane nanocomposites with carbon nanotubes, » *Revista composites*, pp. 65-72, 2013.
- [42] S. A. L. Dominguez y M. A. T. Maurello, «Uso de poliuretano a partir de aceite de ricino y glicerol en la síntesis y caracterización de composites reforzados con tejidos naturales de Yute y Lona,» de Título de grado presentado como requisito

para optar al título de ingeniero químico. Universidad Industrial de Santander. Facultad de físico-químicas., Bucaramanga, Santander, 2016.

[43] M. F. Ashby y D. R. Jones, «Introducción a las propiedades, las aplicaciones y el diseño.,» de Materiales para ingeniería 1, Reverte.

[44] W. D. C. Jr., Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales 2, Barcelona, España: Reverte, 2007.

[45] A. Rafiq, N. Merah, R. Boukhili y A.-Q. Muneer, «Impact resistance of hybrid glass fiber reinforced epoxy/ nanoclay composite, » Polymer Testing, vol. 57, pp. 1-11, 2017.

[46] V. Gonzalez, F. L. Barcia y B. G. Soares, «Composite materials based on modified epoxy resin and carbon fiber, » Journal of the Brazilian Chemical Society, vol. 17, nº 6, 2006.

[47] K. Science y N. Tarun, «Compatibilization of polypropylene fibers in epoxy based GFRP/clay nanocomposites for improved impact strength, » Applied Science and Manufacturing, vol. 98, pp. 207-217, July 2017

[48] D. C. P. Poveda y L. D. R. Castro, «Síntesis y caracterización de geles absorbentes de sustancias no polares a partir de poliglicerol,» de Trabajo de grado como requisito para optar el título de ingeniero químico. Universidad Industrial de Santander. Facultad de físicoquímico., Bucaramanga, Colombia, 2016.

[49] G. P. Gamboa, E. M. A. Marín, R. J. García, A. B. Mendoza y S. P. G. Rodríguez, «Efecto de la cáscara de cacao en la obtención de espumas de poliuretano para uso hortícola. Propiedades físicas y de biodegradabilidad.,»

Revista Sociedad Química. Departamento de Biopolímeros. Centro de Investigación en química aplicada., Vols. %1 de %2156-164, 2004.

[50] Adhesives, sealants, and coatings for space and harsh environments, New York: Lieng- Huang Lee, 1988.

[51] J. P. Q. Cáceres y J. P. S. Cepeda, «Obtención de un material compuesto a partir de gránulos de caucho reciclado y aceite de higuera modificado.,» de Trabajo de grado como requisito para optar al título de ingeniero metalúrgico e ingeniero químico. Universidad Industrial de Santander. Facultad de ingeniería físico-químicas., Bucaramanga, Colombia, 2009.

[52] R. A. Acosta y S. J. Moncada, «Estudio preliminar de la producción de aceite y carbón mediante pirolisis intermedia de caucho de llantas usadas,» Revista de Investigaciones. Universidad del Quindío., 2013.

[53] O. O. Daramola, I. O. Oladele, B. O. Adewuyi, R. Sadiku y S. C. Agwuncha, «Thermal, structural and morphological properties of High Density Polyethylene matrix composites reinforced with submicron agro silica particles and Titania particles,» Science Direct, p. 9, 2016.

[54] B. China, «Desarrollo de materiales poliméricos nanocompuestos para aplicaciones eléctricas y electrónicas.,» Tecnología en marcha, Vols. %1 de %220-2, 2007.

[55] L. Wang, K. Wang, L. Chen, Y. Zhang y C. He, «Preparation, morphology and thermal/mechanical properties of epoxy/nanoclay composite, » Composites Par A: Applied Science and Manufacturing, vol. 37, pp. 1890-1896, 2006.

[56] M. Sabzi, S. M. Mirabedini, J. Zohuriaan-Mehr y M. Atai, «Surface modification of TiO<sub>2</sub> Nano-particles with silane coupling agent and investigation of its effect on the properties of polyurethane composite coating, » *Progress in Organic Coatings*, vol. 65, pp. 222-228, 2009.

[57] T. H. Zhou, W. H. Ruan, J. L. Yang, M. Z. Rong, M. Q. Zhang y Z. Zhang, «A novel route for improving creep resistance of polymers using nanoparticles, » *Composites Science and Technology*, vol. 67, pp. 2297-2302, 2007.

[58] Y. I. Tien y K. H. Wei, «The effect of nano-sized silicate layers from montmorillonite on glass transition, dynamic mechanical, and thermal degradation properties of segmented polyurethane, » *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 86, pp. 1741-1748, 14 November 2002.

## BIBLIOGRAFÍA

ACOSTA E. F. A., «Panorama actual de la situación mundial, nacional y distrital de los residuos sólidos. Análisis del caso de Bogotá D.C. programa de basura cero.,» de Tesis para optar los grados de ingeniero ambiental. Escuela de ingeniería ambiental. Bogotá, Colombia, 2015.

ACOSTA R. A. y MONCADA S. J., «Estudio preliminar de la producción de aceite y carbón mediante pirolisis intermedia de caucho de llantas usadas,» Revista de Investigaciones. Universidad del Quindío., 2013.

ADHESIVES, sealants, and coatings for space and harsh environments, New York: Lieng- Huang Lee, 1988.

ARÁN AÍS F., «Síntesis y caracterización de poliuretanos termoplásticos que contienen resinas de colofonia y su aplicación como adhesivos.,» de Tesis doctorado en ciencias químicas: universidad de Alicante. Escuela en ciencias químicas., Alicante, 2000.

ARAQUE FERREIRA J. P. y BUITRAGO MARTÍNEZ L. D., «Síntesis y caracterización básica de elastómeros de poliuretano obtenidos a partir de MDI polimérico y aceite de ricino modificado con glicerol para definir criterios de aplicabilidad como material industrial,» de Tesis de pregrado en Ingeniería Química. Universidad Industrial de Santander. Escuela de ingeniería química, Bucaramanga, 2013.

ASHBY M. F. y JONES D. R., «Introducción a las propiedades, las aplicaciones y el diseño.,» de Materiales para ingeniería 1, Reverte.

ASTM INTERNATIONAL, «Standard Practices for Evaluating the Resistance of Plastics to Chemical Reagents».

ASTM INTERNATIONAL, «Standard Test Method for Water Absorption of Plastics, » June 2010.

ASTM INTERNATIONAL, «Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics, » Editorially corrected, October 2015.

ASTM INTERNATIONAL, «Test Method for Tensile Properties of Plastics».

BAENA L. M. y GARCÍA CONDE N. A., «Obtención y caracterización de fibra dietaria a partir de cascarilla de las semillas tostadas de cacao de una industria chocolatera de Colombia,» de Tesis en Química Industrial. Universidad tecnológica de Pereira. Facultad de tecnología. Escuela de Química, Pereira, 2012.

BAUTISTA PEÑA D. A., RAMOS BEDOYA Y., «Síntesis en Semicontinuo de Poliuretano a partir de Aceite de Ricino Reforzado con TiO<sub>2</sub> y su posible aplicación como plantilla de calzado,» de Tesis pregrado en Ingeniería Química. Universidad Industrial de Santander. Escuela de Ingeniería Química, Bucaramanga, 2015.

BECERRIL A. D. L., «Obtención de curvas esfuerzo- deformación verdaderas del PP y copo limeros en bloque a velocidad de deformación constante aplicando correlación de imágenes digitales,» de Trabajo final de master universitario en ciencia e ingeniería de materiales. Escuela Técnica Superior. Ingeniería Industrial de Barcelona., Barcelona, España, 2014.

BESEDNJAK A., Materiales Compuestos Procesos de fabricación de embarcaciones, Cataluña, 2005.

CÁCERES J. P. Q. y CEPEDA J. P. S., «Obtención de un material compuesto a partir de gránulos de caucho reciclado y aceite de higuerilla modificado.,» de Trabajo de grado como requisito para optar al título de ingeniero metalúrgico e ingeniero químico. Universidad Industrial de Santander. Facultad de ingeniería físico-químicas., Bucaramanga, Colombia, 2009.

CASTILLER W. D. J., «Características, aplicaciones y conformación de los polímeros.,» de Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales 2., Barcelona, España., Reverté, D. A., 1996, p. 500.

CASTRO G., «Reutilización, reciclado y disposición final de neumáticos,» 2007.

CHINA B., «Desarrollo de materiales poliméricos nanocompuestos para aplicaciones eléctricas y electrónicas.,» Tecnología en marcha, Vols. %1 de %220-2, 2007.

CONTEXTO GANADERO «Suecia importa basura, mientras en Colombia desecha 30 mil toneladas al día.,». Una lectura rural de la realidad colombiana, 2014.

CUADROS VARGAS E. A. y VARGAS CARVAJAL J. A., «Síntesis, Caracterización y Evaluación de Composites a partir de Poliuretano y fibra de Vidrio para su aplicación en Reparación de tuberías,» de Tesis de pregrado en Ingeniería Química. Universidad Industrial de Santander. Escuela de Ingeniería Química, Bucaramanga, 2015.

CUELLAR R. A. Mónica, «El uso de aceite de palma en la producción de poliuretanos,» 2004.

DANG L. N., HOANG S. L., MALIN M., WEISSER J., WALTER T., SCHNABELRAUCH M. y J SEPPALA., «Synthesis and characterization of castor

oil-segmented thermoplastic polyurethane with controlled mechanical properties., » European Polymer Journal., vol. 81, pp. 129-137, 2016.

DARAMOLA O. O., OLADELE I. O., ADEWUYI B. O., SADIKU R. y AGWUNCHA S. C., «Thermal, structural and morphological properties of High Density Polyethylene matrix composites reinforced with submicron agro silica particles and Titania particles,» Science Direct, p. 9, 2016.

DOMINGUEZ S. A. L. y MAURELLO M. A. T., «Uso de poliuretano a partir de aceite de ricino y glicerol en la síntesis y caracterización de composites reforzados con tejidos naturales de Yute y Lona,» de Título de grado presentado como requisito para optar al título de ingeniero químico. Universidad Industrial de Santander. Facultad de físico-químicas., Bucaramanga, Santander, 2016.

DU W., LIU J., WANG Y., LI Y. y LI Z., «Polyurethane encapsulated carbon black particles and enhanced properties of water polyurethane composite films,» Progress in Organic Coatings, vol. 97, pp. 146-152, 2016.

DU Y.-F., SHI P.-W., LI Q.-Y., LI Y.-C. y WU C.-F., «Effect of poly (sodium 4-styrenesulfonate) modified carbon black on the dispersion and properties of waterborne polyurethane nanocomposites, » Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects., vol. 454, pp. 1-7, 2014.

ESCOBAR S. C., Materiales de Construcción para edificación y obra civil., San Vicente, Alicante.: Club Universitario., p. 241.

FENG JIE V. S. D., «Interactions at the interface of polymer matrix-filler particle composites, » Polymer, vol. 103, pp. 189-195, 2016.

FUENTES L. E., PEREZ S., MARTINEZ S. I. y RAMIREZ GARCIA A., «Interpenetrating Polymer networks from modified castor oil based polyurethane and

polystyrene miscibility and mechanical properties as a function of the composition,  
» Ion, 2011.

GALEANO F. A. T. y TORRES J. M. U., «Estudio de la sustitución de polioles utilizados en la producción de poliuretanos por los productos del glicólisis del PET (Polietilen- Tereftalato),» de Trabajo de grado para optar el título de químico. Universidad Industrial de Santander. Facultad de ciencias. Escuela de química., Bucaramanga, Colombia, 2005.

GAMBOA G. P., MARÍN E. M. A., GARCÍA R. J., MENDOZA A. B. y RODRÍGUEZ S. P. G., «Efecto de la cáscara de cacao en la obtención de espumas de poliuretano para uso hortícola. Propiedades físicas y de biodegradabilidad.,» Revista Sociedad Química. Departamento de Biopolímeros. Centro de Investigación en química aplicada., Vols. %1 de %2156-164, 2004.

GONZALEZ V., BARCIA F. L. y SOARES B. G., «Composite materials based on modified epoxy resin and carbon fiber, » Journal of the Brazilian Chemical Society, vol. 17, nº 6, 2006.

LONESCU M., «Synthesis of vegetable oil polyols by using reactions involving the double bonds., » de Chemistry and technology of polyols for polyurethanes, Rapra Technology, 2005, pp. 450-455.

MINISTERIO DE AMBIENTE Y DESARROLLO TERRITORIAL, Nuestra meta será llegar a reciclar el 90 de las llantas usadas en el país MIN AMBIENTE [en línea] disponible en:  
<http://www.minambiente.gov.co/index.php/component/content/article/122-noticias-minambiente/2417-nuestra-meta-sera-llegar-a-reciclar-el-90-de-las-llantas-usadas-en-el-pais-minambiente>.

MOTHÉ C. d. A. C.G, «Properties of polyurethane elastomers and composites by thermal analysis, » Thermochemical Acta, Vols. %1 de %2357-358, pp. 321-325, 2000.

POVEDA D. C. P. y CASTRO L. D. R., «Síntesis y caracterización de geles absorbentes de sustancias no polares a partir de poliglicerol,» de Trabajo de grado como requisito para optar el título de ingeniero químico. Universidad Industrial de Santander. Facultad de fisicoquímico., Bucaramanga, Colombia, 2016.

PROANO A., BONILLA O. y ALDAS M., «Desarrollo de un Material Compuesto de Matriz de Poliuretano Rígido Reforzado con fibra de Raquis de Palma Africana,» Politécnica, vol. 36, nº 2, 2015.

Propuesta de un programa para el manejo de los residuos sólidos en la plaza de mercado de Cerete- Córdoba.,» de Trabajo para optar el título de magistral en gestión ambiental. Universidad Pontífice Javeriana. Facultad de estudios ambientales y rurales. Bogotá, 2009.

PUY N., MURILLO R., GARCIA T., NAVARRO M. V. y MASTRAL A. M., «Waste tyre pyrolysis,» Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol. 23, pp. 179-213, 2013.

RAFIQ A., MERAH N., BOUKHILI R. y MUNEER A.-Q., «Impact resistance of hybrid glass fiber reinforced epoxy/ nanoclay composite, » Polymer Testing, vol. 57, pp. 1-11, 2017.

REVISTA SEGURIDAD MINERA «Residuos: Clasificación, riesgos y contaminación.,» [En línea]. Disponible en: : <http://www.revistaseguridadminera.com/operaciones-mineras/residuos-clasificacion-riesgos-contaminacion/>. [Último acceso: 27 marzo 2017].

RISTIC I. S., BUDINSKI SIMENDIC J., KRAKOVSKY I., VALENTOVA H., RADICEVIC R. y CAKIC S., «The Properties of Polyurethane Hybrid Materials Based on Castor Oil,» *Materials Chemistry and Physics*, vol. 132, pp. 74-81, 2012.

ROSS P., ESCOBAR G., SEVILLA G. y QUAGLIAN J., «Micro and nanocomposites of polybutadienebased polyurethane liners with mineral fillers and nanoclay: thermal and mechanical properties,» *Open Chemistry*, vol. 15, 2017.

ROSSAS R. M., PRAT J. O., GENESCA M. M., RAHHALL A. y FAJULA X. C., «Propiedades dieléctricas y mecánicas del polietileno de alta densidad (HDPE) reforzado con neumáticos fuera de uso (GTR),» *AFINIDAD LXVII*, vol. 545, 2010.

SABZI M., MIRABEDINI S. M., ZOHURIAAN MEHR J. - y ATAI M., «Surface modification of TiO<sub>2</sub> Nano-particles with silane coupling agent and investigation of its effect on the properties of polyurethane composite coating, » *Progress in Organic Coatings*, vol. 65, pp. 222-228, 2009.

SALAZAR J. D. R., «Síntesis y estudio óptimo, estructural y térmico de membranas de polyvinyl alcohol (PVA) dopadas con dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>),» de Tesis presentada como requisito parcial para optar el título de Magister en Ciencias-Física. Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Departamento de Física y química., Manizales, Colombia., 2014, p. 9.

SCIENCE K. y TARUN N., «Compatibilization of polypropylene fibers in epoxy based GFRP/clay nanocomposites for improved impact strength, » *Applied Science and Manufacturing*, vol. 98, pp. 207-217, July 2017

SHRESTHA M. L. D. R. X. W. M. L. y Z. P., «Highly functional polyols from castor oil for rigid polyurethanes,» *Revista Europea de Polímeros*, vol. 84, pp. 736-749, 2016.

SILVA V. D., SANTOS L., SUBDA S., LIGABUE R., SEFERIN M., CARONE C. y EINLOFT S., «Synthesis and characterization of polyurethane/ titanium dioxide nanocomposites obtained by in situ polymerization,» *polymer Bulletin*, pp. 1819-1833, 2013.

STRON B., *Fundamentals of Composites Manufacturing*, Dearbon, 2008.

SZYCHER M., *Handbook of polyurethanes*, New York: Taylor & Francis Group, 2013.

TIEN Y. I. y WEI K. H., «The effect of nano-sized silicate layers from montmorillonite on glass transition, dynamic mechanical, and thermal degradation properties of segmented polyurethane, » *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 86, pp. 1741-1748, 14 November 2002.

VALERO M. F. y PULIDO J. E., «Estudio de las propiedades mecánicas, térmicas, reológicas y morfología de poliuretanos a partir de aceite de higuera modificada por transesterificación,» *Revista Iberoamericana de polímero. Universidad Industrial de Santander. Escuela de Ingeniería química.*, vol. 9(2), 2008.

W. D. C. Jr., *Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales 2*, Barcelona, España: Reverte, 2007.

WANG L., WANG K., CHEN L., ZHANG Y. y HE C., «Preparation, morphology and thermal/mechanical properties of epoxy/nanoclay composite, » *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 37, pp. 1890-1896, 2006.

WILLEY J., «Encyclopedia of polymer science and technology. Vol. 1,» 1964, pp. 586-607.

ZHEN Y., WUA D., CHEN C. y ZHANG M., «Creep behavior of polyurethane nanocomposites with carbon nanotubes, » Revista composites, pp. 65-72, 2013.

ZHOU T. H., RUAN W. H., YANG J. L., RONG M. Z., ZHANG M. Q. y ZHANG Z., «A novel route for improving creep resistance of polymers using nanoparticles, » Composites Science and Technology, vol. 67, pp. 2297-2302, 2007.

## ANEXOS

### Anexo A. Propiedades fisicoquímicas de los reactivos empleados.

Tabla 7. Propiedades fisicoquímicas de Aceite de Ricino.

<b>Aceite de Ricino (Laboratorio León) Grado USP</b>	
<b>Índice de Hidroxilo (mg KOH/g aceite)</b>	160
<b>Índice de Acidez (mg KOH/g aceite)</b>	2,33
<b>Densidad (Kg/m<sup>3</sup>)</b>	968
<b>Punto de inflamación (°C)</b>	255-300
<b>Solubilidad en agua</b>	Insoluble

Tabla 8. Propiedades fisicoquímicas de MDI Diisocianato.

<b>Rubinate 5005 MDI (Laboratorio HUNSTMAN)</b>	
<b>Funcionalidad aprox.</b>	2,7
<b>Peso equivalente</b>	133
<b>Contenido NCO</b>	30,2-31,5
<b>Peso molecular promedio (g/mol)</b>	340
<b>Acidez (ppm HCl)</b>	50-250
<b>Viscosidad (a 25°C, cPs)</b>	170-250
<b>Gravedad Específica (25°C)</b>	1,23
<b>Punto de Inflamación (°C)</b>	218
<b>Presión de vapor (a 25°C mmHg)</b>	1X10 <sup>-4</sup>

## **Anexo B. Protocolo de síntesis de PU para los materiales compuestos con negro de humo, caucho y TiO<sub>2</sub>.**

La metodología de síntesis se realizó según la experiencia establecida por el Grupo de Investigación en Polímeros de la UIS y se muestra a continuación.

1. Pretratamiento de reactivo: Rotoevaporar el aceite de ricino, a 80°C, presión de vacío de 80 mmbar durante una hora con el fin de eliminar el agua presente en el mismo, lo que ocasiona que el material presente burbujas las cuales actúan como concentradores de esfuerzos dando como resultado daños en el material.
2. Pretratamiento de los refuerzos: al ser materiales hidrofílicos, se introducen en un horno por 24 horas a temperatura de 100 °C
3. Cálculos volumétricos para relaciones molares OH<sub>Aceite</sub>:OH<sub>Glicero</sub> de 100:0 y MDI, ver Anexo C
4. Acondicionamiento del polioli: en un reactor de cuatro bocas se adiciona la cantidad volumétrica de aceite de ricino y la masa de refuerzo. Se lleva a cabo el calentamiento durante 1 hora con agitación mecánica de 240 rpm y presión de vacío de 58 cm Hg, con el fin de eliminar la humedad del polioli y así evitar aparición de burbujas en el material. Transcurridos 15 minutos se detiene la agitación mecánica y se toma la temperatura.
5. Reacción: finalizado el tiempo de acondicionamiento del polioli, se adiciona la cantidad volumétrica de MDI en el reactor dando inicio a la reacción, esta se lleva a cabo durante dos minutos.

6. Fin de reacción: se suspende el sistema de vacío y la agitación mecánica, para luego retirar el reactor.
7. Vaciado en el molde: se vierte la reacción en molde de silicona, se esperan 10 minutos para colocar encima otro molde de silicona y finalmente una plancha.
8. Desmolde del material: se realiza transcurrido dos horas después de que se ha vertido el material en el molde.
9. El curado del material se realiza a la temperatura del laboratorio.

**Anexo C. Cálculos de las cantidades estequiométricas de Polioli y MDI.**

**Tabla 9. Cálculos de las relaciones estequiométricas de NCO/OH**

	<b>MDI</b>	<b>CO (Castor Oil)</b>
<b>Funcionalidad</b>	2.7	
<b>Índice de Hidroxilo IH (mgKOH/mg de polioli)</b>		160
<b>Peso Molecular (g/mol)</b>	340	
<b>Densidad (g/cm<sup>3</sup>)</b>	1,0768	0,86115

Relación molar NCO: OH es 1:1

$$\text{Relacion } \frac{NCO}{OH} = \frac{\text{Moles de NCO}}{\text{Moles de OH}}$$

$$\text{Moles de NCO} = \frac{g \text{ isocianato} * \text{funcionalidad}}{\text{Peso molecular}}$$

$$\text{Moles de OH} = \frac{g \text{ polioli} * IH \left( \frac{mg \text{ de KOH}}{g \text{ de polioli}} \right)}{1000 * 56,1 \frac{g \text{ de KOH}}{mol}}$$

**Anexo D. Condiciones de operación el ensayo de tensión.**

**Tabla 10. Condiciones de operación en prueba de tensión estática.**

<b>Clamp</b>	<b>Tension Film</b>
Mode	DMA strain Rate
Test	Strain Ramp
Sample shape	Rectangular (l,w,t)
Dimensiones	40*2.5*1.6
Preload force	0.001 N
Initial strain	0.10%
Final strain	100%
Isotherma temperature	30°C
strain rate	5%/min

**Anexo E. Condiciones de operación para el ensayo de compresión.**

**Tabla 11. Condiciones de operación DMA en prueba de compresión estática.**

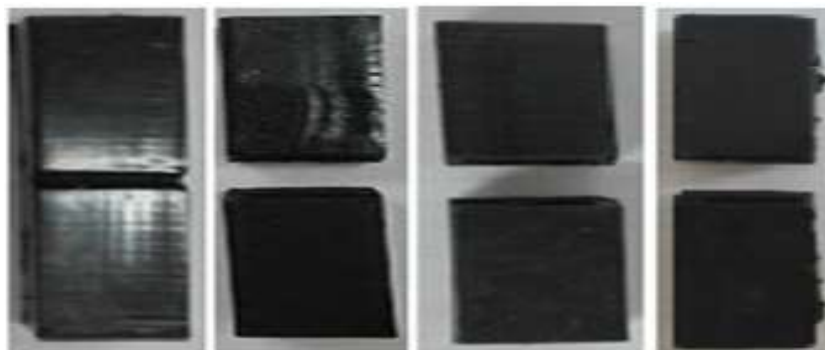
<b>Clamp</b>	<b>Tension Film</b>
Test	Creep
Preload Force	0.1 N
Stress	0.005 MPa
Isotherma temperature	30°C
Soak time	5
Creep Time	20 min
Recovery time	20

**Anexo F. Registro fotográfico de prueba de impacto.**

---

**MC-NH-80-20   MC-NH-70-30   MC-NH-60-40   MC-NH-50-50**

---



---

**MC-TiO<sub>2</sub>-80-20   MC-TiO<sub>2</sub>-70-30   MC-TiO<sub>2</sub>-60-40   MC-TiO<sub>2</sub>-50-50**

---




---

**MC-Ca-80-20   MC-Ca-70-30   MC-Ca-60-40   PU**


---



**Anexo G. Registro fotográfico de la prueba de ataque químico y absorción de agua.**

GASOLINA			
Negro de Humo 80/20	Negro de Humo 70/30	Negro de Humo 60/40	Negro de Humo 50/50
			
GASOLINA			
Oxido de Titanio 80/20	Oxido de Titanio 70/30	Oxido de Titanio 60/40	Oxido de Titanio 50/50
			
GASOLINA			
Caucho <0.85mm 80/20	Caucho <0.85mm 70/30	Caucho <0.85mm 60/40	
			

ACPM			
Negro de Humo 80/20	Negro de Humo 70/30	Negro de Humo 60/40	Negro de Humo 50/50

			
ACPM			
Oxido de Titanio 80/20	Oxido de Titanio 70/30	Oxido de Titanio 60/40	Oxido de Titanio 50/50
			
ACPM			
Caucho <0.85mm 80/20	Caucho <0.85mm 70/30	Caucho<0.85mm 60/40	
			

AGUA DESTILADA			
Negro de Humo 80/20	Negro de Humo 70/30	Negro de Humo 60/40	Negro de Humo 50/50
			
AGUA DESTILADA			

Oxido de Titanio 80/20	Oxido de Titanio 70/30	Oxido de Titanio 60/40	Oxido de Titanio 50/50
			
AGUA DESTILADA			
Caucho <0.85mm 80/20	Caucho <0.85mm 70/30	Caucho <0.85mm 60/40	
			

Poliuretano		
Gasolina	ACPM	Agua destilada
 A photograph showing several irregular, translucent, yellowish-orange fragments of polyurethane floating in a clear liquid (gasoline).	 A photograph showing a single, smooth, oval-shaped, translucent yellowish-orange disc of polyurethane floating in a clear liquid (ACPM).	 A photograph showing a single, smooth, oval-shaped, translucent yellowish-orange disc of polyurethane floating in a clear liquid (distilled water).

## Anexo H. Análisis termogravimétrico para el refuerzo de TiO<sub>2</sub>.

Temperature °C	Weight %
29.637	99.8561
29.647	99.8559
29.657	99.8557
29.668	99.8554
29.68	99.8551
29.69	99.855
29.702	99.8548
29.715	99.8546
29.728	99.8543
29.965	99.8525
29.992	99.8525
30.021	99.8524
30.049	99.8524
30.081	99.8524
:	:
598.447	98.2251
598.528	98.225
598.61	98.2248
598.692	98.2247
598.774	98.2246
598.855	98.2244
598.937	98.2243
599.019	98.2241
599.101	98.224
599.182	98.2238
599.265	98.2189

**Anexo I. Tabla de temperaturas para las pérdidas de peso del 2% y 50% de los materiales sintetizados.**

		T (2%)	T (50%)
		°C	°C
MC-NH	80-20	145,092	387,659
	70-30	166,963	416,482
	60-40	129,925	407,978
	50-50	128,598	433,259
MC-TiO <sub>2</sub>	80-20	279,196	405,222
	70-30	287,995	442,462
	60-40	248,370	402,979
	50-50	278,675	484,489
MC-Ca	80-20	264,193	385,903
	70-30	260,124	408,264
	60-40	236,212	407,654
PU	100-00	290,734	399