

**OBTENCIÓN DE UN MATERIAL COMPUESTO A PARTIR DE GRÁNULOS DE
CAUCHO RECICLADO Y ACEITE DE HIGUERILLA MODIFICADO**



**JHOANNA PAOLA QUINTERO CÁCERES
JUAN PABLO SUÁREZ CEPEDA**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍA FÍSICO- QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
GRUPO DE INVESTIGACIÓN EN POLÍMEROS
BUCARAMANGA**

2009

**OBTENCIÓN DE UN MATERIAL COMPUESTO A PARTIR DE GRÁNULOS DE
CAUCHO RECICLADO Y ACEITE DE HIGUERILLA MODIFICADO**

**JHOANNA PAOLA QUINTERO CÁCERES
JUAN PABLO SUÁREZ CEPEDA**

Trabajo de grado como requisito para optar al título de Ingeniero Metalúrgico
e Ingeniero Químico

Directores:

**Profesor Álvaro Ramírez García
Profesor Manuel Fernando Valero**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍA FÍSICO- QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
GRUPO DE INVESTIGACIÓN EN POLÍMEROS
BUCARAMANGA**

2009

AGRADECIMIENTOS

Luís Eduardo Carreño y Wilson Eduardo Carreño, técnicos del laboratorio de operaciones unitarias de la escuela de Ingeniería Química.

Ingeniero Manuel Fernando Valero, coordinador del Grupo de Investigación de Polímeros de U.I.S.

Profesor Álvaro Ramírez, director de este proyecto y del Grupo de Investigación de Polímeros.

A Carolina Cuchimaque Lugo, por su aporte en el trabajo.

*A Dios, a mis padres Álvaro e Inés,
a mis hermanos y cuñadas.
A mis amigos, a Benji (q.e.d).
Y en especial al amor de mi vida JUANPIS
Jhoanna Paola*

*A mi abuelita Rosalvina quien me dio mucho cariño y comprensión cuando estuvo a mi lado, a mis padres Cecílita y Pablo quienes me dieron apoyo incondicional y me aconsejaron en los momentos difíciles. A mi hermanita Carola y mi hermano Oscar ejemplos para mí, a mi tía Mercedes ya que sin su apoyo literalmente no habríamos podido culminar este trabajo y por sus sabios consejos. A los hermanos Cuchimaque Lugo quienes fueron un ejemplo para mí.
A mis Familias CEPEDA y SUÁREZ. A mi amor, mi compañía permanente en la U Jhoanita quien estuvo y estará en los buenos y malos momentos. A todos Gracias.
Juan Pablo*

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	1
1. CONCEPTOS TEÓRICOS	4
1.1. CAUCHO RECICLADO DE LLANTA	4
1.1.1. Composición química de las llantas.	4
1.1.2. Proceso de obtención de los gránulos de caucho reciclado de llanta (GCR).	7
1.1.2.1. Obtención por reencauche de llantas.	7
1.1.2.1.1. Composición de caucho obtenido del reencauche de llantas	7
1.1.2.2. Obtención por molienda ambiental.	8
1.2. ACEITE DE HIGUERILLA Y MODIFICACIONES	9
1.3. POLIURETANOS A PARTIR DEL ACEITE DE HIGUERILLA	10
1.4. MATERIALES COMPUESTOS.	11
2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	12
2.1. NOMENCLATURA	12
2.2. EQUIPOS Y REACTIVOS	13
2.3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	13
2.4. DESCRIPCIÓN DE LA METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	14
2.4.1. Clasificación granulométrica de los GCR	14
2.4.2. Caracterización de los GCR.	14
2.4.3. Modificación del aceite de higuera con pentaeritritol.	14
2.4.4. Índice de hidroxilo.	15
2.4.5. Protocolo de elaboración de materiales compuestos	16
2.4.6. Caracterización de materiales compuestos	17

3. ANÁLISIS DE RESULTADOS	19
3.1. CLASIFICACIÓN GRANULOMÉTRICA DE LOS GCR.	19
3.1.1. Caracterización de los GCR.	20
3.2. ÍNDICE DE HIDROXILO.	21
3.3. CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES COMPUESTOS.	21
3.3.1. Solubilidad y resistencia a los agentes químicos.	22
3.3.2. Análisis termogravimétrico	23
3.3.3. Dureza Shore A.	25
3.3.4. Esfuerzo-deformación.	25
3.3.5. Resistencia a la abrasión	27
3.3.6. Rebote vertical	27
CONCLUSIONES	28
RECOMENDACIONES	29
BIBLIOGRAFÍA	30

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Composición y características de los diferentes tipos de llanta	5
Tabla 2. Análisis químico de la llanta	6
Tabla 3. Formulación de carcasa para llanta	8
Tabla 4. Características fisicoquímicas del aceite de higuera.	9
Tabla 5. Nomenclatura.	12
Tabla 6. Condiciones de reacción.	15
Tabla 7. Cantidades másicas de reactivos usados.	15
Tabla 8. Composición másica de materiales compuestos	15
Tabla 9. Distribución granulométrica	19
Tabla 10. Índices de Hidroxilo	21

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Estructura del triglicérido del ácido ricinoléico	9
Figura 2. Diagrama de la metodología experimental	13
Figura 3. Elaboración material compuesto	17
Figura 4. Material compuesto GCR/GRECONAL 70/30	20
Figura 5a. TGA de GCR N°14 y N°30	20
Figura 5b. TGA de GCR N°30, Caucho Natural y NBR	21
Figura 6. AH80/20	22
Figura 7. Solubilidad y resistencia a los agentes químicos	23
Figura 8. Termograma PU70/30 y GCR	24
Figura 9. Termograma PU60/40 y GCR	24
Figura 10. Dureza de materiales compuestos	25
Figura11. Esfuerzo máximo	26
Figura 12. Porcentaje de elongación máxima	26
Figura 13. Resistencia a la abrasión	27
Figura 14. Rebote vertical	27

LISTA ANEXOS

	Pág.
ANEXO A. EQUIPOS Y REACTIVOS	33
ANEXO B. MANEJO DEL MDI (Metilen difenil diisocianato)	34
ANEXO C. CÁLCULO DEL ÍNDICE DE HIDROXILO.	43
ANEXO D. FOTOS MATERIALES COMPUESTOS	44
ANEXO E. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO DE MATERIALES COMPUESTOS.	45

RESUMEN

TITULO

OBTENCIÓN DE UN MATERIAL COMPUESTO A PARTIR DE GRÁNULOS DE CAUCHO RECICLADO Y ACEITE DE HIGUERILLA MODIFICADO¹

AUTORES

JHOANNA PAOLA QUINTERO CÁCERES

JUAN PABLO SUÁREZ CEPEDA²

PALABRAS CLAVES

Gránulos de caucho reciclado, prepolímero de uretano, aceite de higuera, poliols, índice de hidroxilo, material compuesto.

CONTENIDO

Se sintetizaron materiales compuestos a partir de gránulos de caucho reciclado (GCR) y prepolímeros de uretano (PU) en relaciones GCR/PU 60/40, 70/30 y 80/20. En esta última relación no se obtuvo ningún tipo de material. Los prepolímeros se sintetizaron a partir de aceite de higuera y modificaciones de este en P0 y P1 estos poliols se sintetizaron por transesterificación con pentaeritritol, obteniendo poliols con mayor índice de hidroxilo. El índice de hidroxilo de P1 es mayor que el de P0 lo que genera un aumento en las propiedades del material compuesto. Se le realizaron pruebas de caracterización a los materiales como: Resistencia a los agentes químicos, Análisis Termogravimétrico, Dureza Shore A, Resistencia a la tensión, Resistencia a la abrasión y Rebote vertical.

Se encontró que los materiales presentan hinchamiento a los disolventes orgánicos y que tienen una resistencia a las soluciones de NaOH 10% y HCl 10%. La dureza Shore A, esfuerzo máximo, elongación máxima y la resistencia a la abrasión son mayores a medida que el índice de hidroxilo con el que se sintetizaron los materiales es mayor. Sin embargo el porcentaje de rebotabilidad es menor a medida que el índice de hidroxilo con el que se sintetizaron los materiales es mayor, esto se debe al mayor entrecruzamiento de las redes del elastómero de poliuretano.

¹ Proyecto de Grado

² Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, Escuela de Ingeniería Química, Directores Ingenieros Químicos Ph.D. Álvaro Ramírez García & Ph.D. Manuel Fernando Valero

ABSTRACT

TITLE

SYNTHESIS OF COMPOSITE MATERIAL FROM RECYCLED RUBBER CRUMBS AND CASTOR OIL MODIFIED¹

AUTHORS

JHOANNA PAOLA QUINTERO CÁCERES

JUAN PABLO SUÁREZ CEPEDA²

KEYWORDS

Recycled rubber crumbs, urethane prepolymers, castor oil, polyol, rate of hydroxyl and material composite

CONTENT

Composite materials were synthesized from recycled rubber crumbs (GCR) and urethane prepolymer (PU) using the following relations PU/GCR 60/40, 70/30 and 80/20. Using the last relationship didn't obtain any type of material by poor homogenization between the recycled crumb rubber and urethane prepolymers. The urethane prepolymers were synthesized from oil castor and modifications of this in P0 and P1, these polyols were synthesized by transesterification with pentaerythritol in presence of a PbO, catalyst, obtaining polyols with the highest rate of hydroxyl. The rate of hydroxyl of P1 is higher than P0 which creates an increase in the properties of the composite material. Tests were performed to characterize the materials as: resistance to chemical attack, thermogravimetric analysis (TGA), Hardness Shore A, Tensile strength, Abrasion resistance and vertical rebound.

It was found that the materials presented to the swelling organic solvents, and composite materials have a resistance to the solutions of NaOH 10% and 10% HCl. Also the hardness shore A, maximum stress, maximum elongation and abrasion resistance increase when the rate of hydroxyl of this polyols were increased. However, the rebound rate decrease when the rate of hydroxyl of the polyols were high, this is due to increased cross-linking of the mesh of polyurethane elastomer.

¹ Degree Project

² Faculty of Physical-Chemistry Engineerings. Directors Chemicals Engineers M.Sc. ÁlvaroRamírez García and Ph.D. Manuel Fernando Valero.

INTRODUCCIÓN

La disposición final de las llantas usadas ha llegado a representar un problema técnico, económico, ambiental y de salud pública. En efecto, las llantas son difíciles de compactar en un relleno sanitario, haciendo este proceso costoso y presentando además el inconveniente de que ocupan mucho espacio. Su almacenamiento en grandes cantidades provoca problemas estéticos y riesgo de incendios difíciles de extinguir. Su uso como combustible en hornos que no cuentan con la tecnología de control adecuada genera graves problemas de emisiones contaminantes a la atmósfera. Por otro lado, las llantas usadas almacenadas se convierten en un lugar favorable para la reproducción de diferentes vectores que ponen en riesgo la salud de la población. Una forma para mitigar este problema es el reencauchado de llantas. En la industria del reencauche se generan gránulos de caucho vulcanizado, siendo este un material de desperdicio, se han realizado investigaciones para el uso del subproducto y así contribuir con la disminución del impacto ambiental que generan las llantas usadas.

El gránulo de caucho reciclado de llanta GCR es un subproducto el cual se define por su tamaño de partícula a tamaños de 1.41 mm a 512 μ m, se puede utilizar para producir materiales compuestos. Diferentes trabajos se han llevado a cabo para observar el comportamiento de diversos aglomerantes. Por ejemplo, K. Gondra y S. Neira ^[1], han procedido al desarrollo de diferentes formulaciones, y correspondiente caracterización, de sistemas cuya base principal era el caucho, ligado con aglomerantes de tipo termoplástico (PEBD, ABS, PS) y con poliuretanos comerciales como el rubinatte E22, otros trabajos como el de R. Angulo y J. Duarte ^[2] han trabajado el caucho reciclado de llanta para aplicación en pavimentos.

El grupo de Investigación de Polímeros perteneciente a la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad Industrial de Santander ha realizado trabajos para desarrollar elastómeros de poliuretano a partir del aceite de higuera pura y modificado por transesterificación con pentaeritritol [3], [4] y [5]. Estos trabajos se enfocaron en la síntesis y caracterización de los elastómeros de poliuretano.

El objetivo de este trabajo fue evaluar las características del material compuesto sintetizado a partir del aceite de higuera pura y modificado por transesterificación con pentaeritritol y gránulos de caucho vulcanizado.

Inicialmente se realizó una clasificación de material según su granulometría. Luego se realizó un análisis termogravimétrico según la granulometría para conocer su composición. Se sintetizaron los polioles P0 y P1 derivados de la transesterificación del aceite de higuera con pentaeritritol con diferentes proporciones, se midió el índice de hidroxilo de AH, P0 y P1. Se realizó el proceso de síntesis del material compuesto de elastómeros de poliuretano con una relación de NCO/OH=1 y gránulos de caucho reciclado (GCR) en las relaciones PU60/40, PU70/30 y PU80/20. Para éste último caso se determinó que el aglomerante es insuficiente, en consecuencia no se formó un material compuesto. Se presentó el comportamiento de las propiedades medibles del material compuesto según el poliol y según la relación GCR/PU. Se debe hacer énfasis en que el material que se quiere obtener es de caucho reciclado con un aglomerante de poliuretano. Por lo que el porcentaje de caucho siempre es mayor que el de poliuretano.

Este documento consta de cuatro capítulos. El primero muestra los conceptos teóricos relacionados con las propiedades del caucho vulcanizado y conceptos teóricos del aceite de higuera y la producción de poliuretanos con este. En el segundo se describe el procedimiento experimental desarrollado para la producción de los polioles, además de la síntesis y caracterización del material compuesto. El tercer capítulo corresponde a resultados de pruebas de

caracterización de los materiales usados en este trabajo y discusión de los resultados, realizando una comparación entre los materiales con diferentes relaciones de GCR/PU. En el cuarto capítulo se presentan las conclusiones y recomendaciones.

1. CONCEPTOS TEÓRICOS

1.1. CAUCHO RECICLADO DE LLANTA ^[6]

El caucho reciclado de llanta es obtenido de las llantas en desuso de los automotores, las cuales de otra manera, no tendrían un destino diferente al de los sitios dispuestos como rellenos municipales o simplemente basureros a cielo abierto, cumpliendo un peligroso papel en la creciente contaminación ambiental que nos afecta actualmente.

Esto se debe a que aproximadamente el 70% de las llantas son incineradas como combustible en hornos de producción panelera y de cemento entre otros, afectando el medio ambiente y la salud pública a causa de las emisiones de contaminantes carcinogénicos y mutagénicos como lo son los compuestos orgánicos volátiles (COV's) y los hidrocarburos aromáticos polinucleares (HAP's), además de otros elementos que causan afecciones al sistema respiratorio y circulatorio.

1.1.1. Composición química de las llantas.

La llanta está compuesta principalmente de tres productos: caucho (natural y sintético), un encordado de acero y fibra textil. A su vez, el caucho usado en la fabricación de neumáticos está compuesto por un grupo de polímeros entre los que se cuentan el polisopreno sintético, el polibutadieno y el más común que es el estireno-butadieno, todos basados en hidrocarburos. Ver Tabla 1.

Se agregan además, otros materiales al caucho para mejorar sus propiedades, tales como: suavizantes, que mejoran el manejo del caucho antes de la vulcanización; óxido de Zinc y de Magnesio, comúnmente denominados

activadores, que son mezclados para reducir el tiempo de vulcanización de varias horas a pocos minutos; antioxidantes, para dar mayor vida al caucho sin que se degrade por la acción del oxígeno y el ozono; y finalmente negro de humo, especie de humo negro obtenido por combustión incompleta de gases naturales, que entrega mayor resistencia a la abrasión y a la tensión.

Los diferentes elementos químicos que componen un neumático se muestran en la Tabla 2 junto a sus porcentajes respectivos.

Tabla 1. Composición y características de los diferentes tipos de llanta

MATERIAL	AUTOMOVILES Y CAMIONETAS	CAMIONES Y MICROBUSES
Caucho Natural	14%	27%
Caucho sintético	27%	14%
Negro de Humo	28%	28%
Acero	14 – 15%	14 – 15%
Fibra textil, suavizantes, óxidos, antioxidantes y otros	16 – 17%	16 – 17%
Peso promedio	8.6 Kg	45.4 Kg
Volumen	0.06 m ³	0.36 m ³

Fuente: Rubber Manufactures Association. ^[7]

Tabla 2. Análisis químico de la llanta

ELEMENTO	COMPOSICIÓN
Carbono(C)	70%
Hidrogeno(H)	7%
Azufre (S)	1.3%
Cloro (Cl)	0.2 – 0.6 %
Hierro (Fe)	15%
Oxido de Zinc (ZnO)	2%
Dióxido de Silicio (SiO₂)	5%
Cromo (Cr)	97 ppm
Níquel (Ni)	77ppm
Plomo (Pb)	60 -760 ppm
Cadmio (Cd)	5 – 10 ppm
Talio (Tl)	0.2 – 0.3 ppm

Fuente: Combustibles alternativos, Holderbank 1997. ^[8]

En el proceso de vulcanizado, en la fabricación de la llanta, la goma virgen es mezclada con otros productos (cauchos sintéticos, azufre y óxidos) y llevada a temperaturas que provocan cambios en su estructura química interna y en sus propiedades físicas. Estos cambios son, en la práctica, irreversibles. Posteriormente, la goma del neumático, al estar sometida a ambientes agresivos como el roce con el pavimento, se desgasta y degrada.

El roce constante con el aire causa a su vez la oxidación del material, todo lo cual impide que el caucho granulado recuperado a partir de llantas usadas alcance los niveles de calidad del caucho original. Este es el principal motivo por el cual no es

posible reciclar llantas para utilizarlas como materia prima para producir nuevas llantas.

1.1.2. Proceso de obtención de los gránulos de caucho reciclado de llanta (GCR).

Existen varias maneras de producir los GCR, cada proceso debe evaluarse según los costos, distribuciones de tamaño de partícula y morfología dependiendo del producto final que se quiera obtener.

1.1.2.1. Obtención por reencauche de llantas.

Es el proceso más común y más simple para producir GCR. Las llantas a reencauchar (por lo general de camiones y autobuses) son sometidos a un proceso de preparación en el que son raspados por cuchillas, produciéndose de esta manera pequeños trozos de caucho denominados gránulos de caucho reciclado. Las partículas resultantes son de varios tamaños y formas. En este proceso la presencia de metal o fibra en los pequeños trozos de producto final es casi nula.

1.1.2.1.1 Composición de caucho obtenido del reencauche de llantas

La composición de la mezcla de polímeros y aditivos depende de la parte de la llanta. Para el caucho vulcanizado en la banda de la llanta tiene diferentes composiciones. Como se observa en la Tabla 3.

Tabla 3. Formulación de carcasa para llanta

TIRE CARCASS COMPOUND				
Uniroyal				
	1	2	3	4
BLE [®]	--	1.0	--	0.5
Naugard [®] Q	--	--	1.0	0.5
Natural Rubber	60.0	60.0	60.0	60.0
Cis BR	20.0	20.0	20.0	20.0
SBR	20.0	20.0	20.0	20.0
N-660 Black	50.0	50.0	50.0	50.0
Naphthenic Oil	15.0	15.0	15.0	15.0
Zinc Oxide	3.0	3.0	3.0	3.0
Stearic Acid	1.0	1.0	1.0	1.0
Tackifying Resin	2.0	2.0	2.0	2.0
Bonding Agent R-6	2.0	2.0	2.0	2.0
Bonding Agent M3P	1.0	1.0	1.0	1.0
MBTS	1.0	1.0	1.0	1.0
DPG	0.25	0.25	0.25	0.25
Insoluble Sulfur. 80% Oiled	3.0	3.0	3.0	3.0

Fuente: THE RUBBER FORMULARY^[8]

1.1.2.2. Obtención por molienda ambiental.

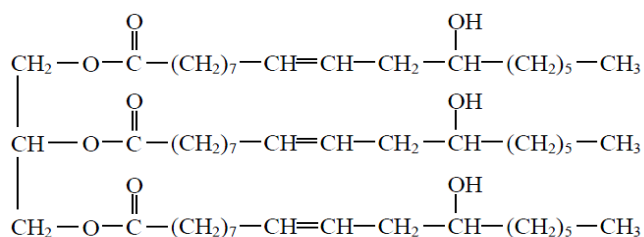
Se lleva a cabo en molinos abiertos como los molinos de martillo, los cuales operan a temperatura ambiente y en donde la reducción de las partículas es cumplida por acciones de rasgado, desgarre o aplastamiento. En este proceso después de pasar por una serie de molinos abiertos, el material es llevado por una cinta transportadora hacia un separador magnético, en donde se le retira cualquier alambre u otras partículas de acero. También se debe contar con un sistema para eliminar tejidos y fibras presentes en la llanta, así como piedras o demás materiales inertes. La obtención de GCR por molienda ambiental es bastante eficaz siendo el

método más antiguo utilizado para producir material grueso de caucho y normalmente el menos costoso para producir GCR en tamaños superiores a la malla 40.

1.2. ACEITE DE HIGUERILLA Y MODIFICACIONES ^{[10], [11]}

Aproximadamente el 90% del aceite está constituido por el triglicérido del ácido ricinoléico, es un compuesto polihidroxílico ya que tiene tres grupos -OH. Algunas características fisicoquímicas del aceite de higuera se observan en la Tabla 4.

Figura 1. Estructura del triglicérido del ácido ricinoléico



Fuente: LIUCHENG Zhang and HUILEE Ding ^[10]

Tabla 4. Características fisicoquímicas del aceite de higuera.

CARACTERISTICA	VALOR
Índice de Yodo	81 – 91 Wijs
Índice de refracción (25°)	1.473 – 1477
Índice Hidroxilo mínimo	160 mg KOH/g aceite
Valor de Saponificación	176 – 187 mg KOH/g aceite
Gravedad específica (25°)	0.945 -0.965
Viscosidad cinemática (37.8°C)	293.4cS
Tensión superficial (20°C)	39.0dinas/cm

Fuente: LIUCHENG Zhang and HUILEE Ding ^[10]

Una desventaja del uso del aceite de higuera es el bajo índice de hidroxilo, que lleva a obtener materiales con bajo módulo y baja velocidad de curado de los

grupos hidroxilos secundarios, que da como consecuencia una baja fuerza de tensión ^[11].

Para obtener un poliol con mayor número de hidroxilo se han realizado diferentes trabajos de modificación química por transesterificación del aceite de higuera con pentaeritritol.

Para este trabajo se utilizaron tanto el aceite de higuera puro denominado AH como dos modificaciones de aceite de higuera con pentaeritritol denominados P0 y P1 (P1 contiene una mayor proporción de pentaeritritol).

1.3. POLIURETANOS A PARTIR DEL ACEITE DE HIGUERA

El uso de aceite de higuera en la síntesis de elastómeros de poliuretano ha sido objeto de muchos estudios. Los materiales obtenidos a partir de éste aceite presentan un amplio rango de propiedades fisicoquímicas y fisicomecánicas que se alcanzan variando el contenido de aceite y metileno difenil diisocianato (MDI) reaccionante. La estructura de estos elastómeros es termoestable debido a la naturaleza trihidroxílica del aceite y son flexibles por las largas cadenas de ácidos grasos en su estructura. Se caracterizan por su buena resistencia a la abrasión. Debido a la baja funcionalidad del aceite presentan bajo módulo de elasticidad, baja resistencia al rasgado y al tratamiento a altas temperaturas ^[12].

También hay estudios en los que la modificación del aceite de higuera se hace a partir de la transesterificación con pentaeritritol. El cual aumenta las propiedades del poliuretano obtenido del aceite de higuera puro dado que por la reacción de transesterificación se aumenta el número de hidroxilo el cual genera mayor entrecruzamiento en la red polimérica. Los compuestos polihidroxílicos constituyen los segmentos flexibles, mientras que los grupos isocianato forman los rígidos. Se caracterizan por su baja densidad y son muy utilizados como aislantes

térmicos y espumas resilientes, elastómeros durables, partes automotrices, en la industria de la construcción y múltiples aplicaciones más.

1.4. MATERIALES COMPUESTOS.

Los materiales poliméricos compuestos generalmente están formados por dos fases. Una fase discontinua encargada de garantizar la resistencia a la tensión del compuesto, denominada refuerzo. Y una fase continua encargada de aportar la rigidez que se requiere para el producto denominada matriz. Uno de los parámetros más importantes que afectan el efecto de refuerzo es la adhesión de la matriz a la superficie del relleno, lo cual depende de su interacción en la interfase^[13]. El tamaño y forma de las partículas del refuerzo también son factores a considerar, ya que además de las características químicas y físicas, sus propiedades morfológicas tienen una alta influencia en los productos obtenidos.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En el presente capítulo se describe el procedimiento experimental desarrollado para la clasificación de los gránulos de caucho reciclado (GCR). También se reporta los protocolos de síntesis de los polioles P0 y P1 así como el método de medición del índice de hidroxilo para AH, P0 y P1. El procedimiento de la producción del material compuesto y la su caracterización.

2.1. NOMENCLATURA

TABLA 5. Nomenclatura.

Nomenclatura	Descripción
AH	Aceite de higuera
P0	Poliol 0 resulta de la transesterificación entre el AH y pentaeritritol en proporciones definidas ⁴
P1	Poliol 1 resulta de la transesterificación entre el AH y pentaeritritol en proporciones definidas ⁴
GCR	Gránulos de caucho reciclado de llanta
PU	Se refiere a todos los prepolímeros derivados de AH, P0 y P1
GCR/PU	Describe los materiales compuestos en general sin determinar la relación de porcentajes. También hay GCR/AH, GCR/P0 y GCR/P1
PU80/20	Describe los materiales compuestos cuya proporción es 80 partes de GCR y 20% de PU en peso. También hay PU70/30 y PU60/40.
AH60/40	Describe el material compuesto cuya proporción es 60% de GCR y 40% de polímero derivado de AH. También hay AH70/30 y AH80/20
P070/30	Describe el material compuesto cuya proporción es 70% de GCR y 30% del polímero derivado de P0. También hay P060/40
P160/40	Describe el material compuesto cuya proporción es 60% de GCR y 40% del polímero en peso derivado de P1. También hay P170/30

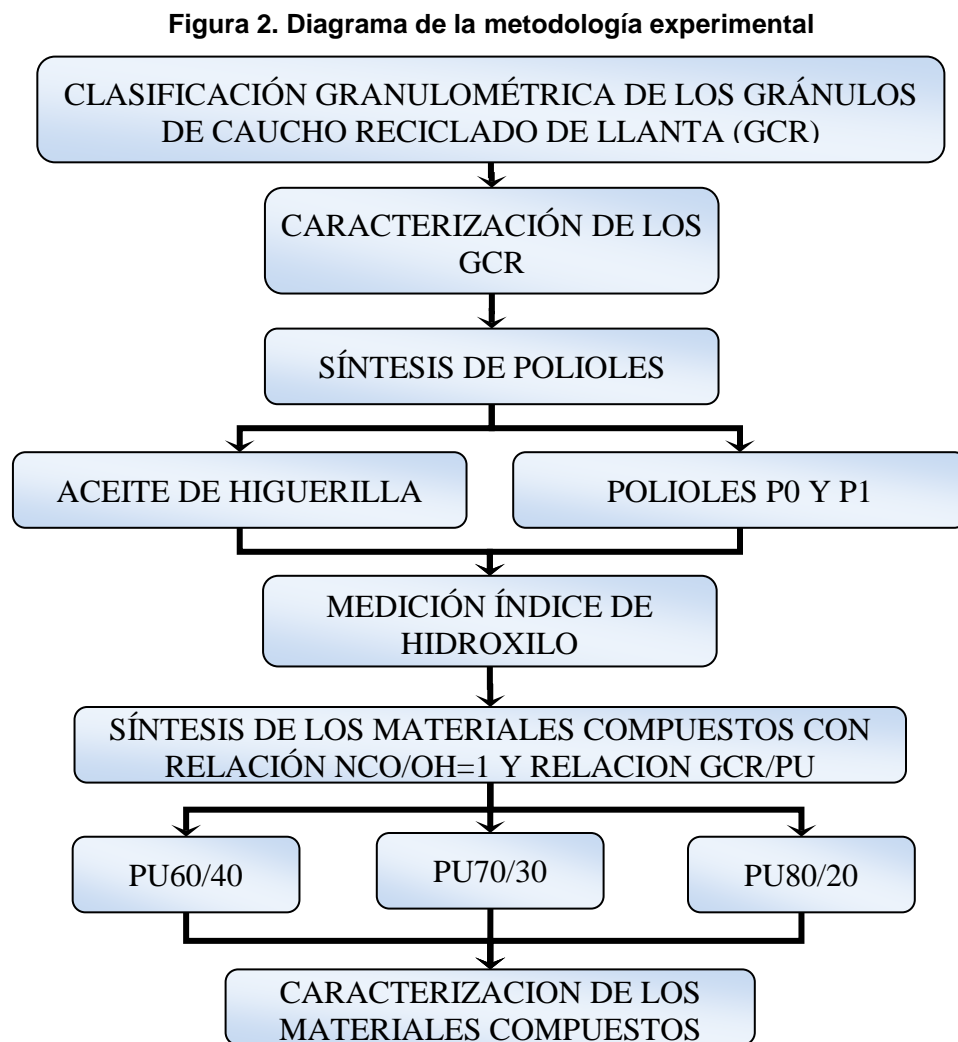
Fuente: Los Autores

2.2. EQUIPOS Y REACTIVOS

En el ANEXO A se presentan los equipos y reactivos usados en el procedimiento experimental del presente trabajo.

2.3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Se presenta en la Figura 2.



Fuente: Los Autores

2.4. DESCRIPCIÓN DE LA METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.4.1. Clasificación granulométrica de los GCR

Dado que los GCR son un subproducto del reencauche de llantas, estos vienen en diferentes tamaños los cuales se clasifican con una serie de mallas (nº 10, 14, 20, 30 y 80) tipo tayler en un Tamiz Portable Steve Shaker.

Se realizó una prueba preliminar con un producto comercial (Greconal) debido a la limitación del reactivo MDI, para observar la consistencia de los materiales según su granulometría.

2.4.2. Caracterización de los GCR.

Los GCR se caracterizaron mediante un análisis termogravimétrico con los GCR de tamaños de malla No 14 y No 30.

- **Análisis termogravimétrico:** se llevó a cabo en una balanza termogravimétrica TA 2050. La velocidad de prueba fue de 10°C/min en un intervalo de temperatura de 30-1000°C, bajo una atmósfera de nitrógeno.

2.4.3. Modificación del aceite de higuera con pentaeritritol.

Consistió en una reacción de transesterificación del aceite de higuera con pentaeritritol como agente modificador y óxido de plomo como catalizador. Se utilizó un balón de cuatro bocas esmeriladas equipado con un termómetro, agitador mecánico un sistema de reflujo y atmósfera inerte de nitrógeno. Las condiciones de reacción y cantidades de reactivos usados se presentan en las Tablas 6 y 7 respectivamente ^[14].

Tabla 6. Condiciones de reacción.

Cantidad de catalizador	Temperatura y tiempo	Velocidad de agitación
0,05% de la masa de aceite	<ul style="list-style-type: none"> 30 min 100 °C sin N₂ 2 h 210 +/- 5 °C con atmósfera de N₂ 	220 rpm

Fuente: ESCALANTE, Susana y SOCARRAS, Jorge ^[14]

Tabla 7. Cantidades máxicas de reactivos usados.

Nombre	Aceite de higuera [g]	Catalizador [g]	Pentaeritrol [g]
AH	110	-	-
P0	110	0.055	1.452
P1	110	0.055	2.907

Fuente: Los Autores

2.4.4. Índice de hidroxilo. ^[15]

Se determinó según la norma ASTM D1957-86. Fue la única prueba de caracterización de los polioles ya que es la necesaria para la síntesis de los poliuretanos. Las cantidades que se utilizaron se presentan en la Tabla 8.

Tabla 8. Composición máxica de materiales compuestos

Muestra	Caucho [g]	Poliol [g]	MDI [g]
AH 60/40	78	38.335	13.667
P0 60/40	78	36.747	15.254
P1 60/40	78	34.189	17.811
AH 70/30	70	22.130	7.890
P0 70/30	70	21.256	8.820
P1 70/30	70	19.751	10.284
AH 80/20	96	17.703	6.315

Fuente: Los Autores

2.4.5. Protocolo de elaboración de materiales compuestos

- Se lijan los moldes hasta obtener una superficie limpia, se aplica cera desmoldante y luego una capa con suficiente silicona desmoldante para evitar que el material compuesto se adhiera a la superficie del molde.
- Se pesa el GCR y el polioliol para la respectiva relación de GCR/PU. Se pesa el MDI teniendo en cuenta las normas de seguridad (ANEXO B) según la relación NCO/OH definidas.
- Se calienta el MDI en un vaso de precipitado de 500 mL a 40 °C en una placa de calentamiento con agitación magnética. Se agita a 100 rpm hasta alcanzar 50 °C temperatura a la cual funde el MDI completamente.
- Se agrega el respectivo polioliol y se aumenta la agitación magnética a 220 rpm, generando el prepolímero respectivo, la reacción por ser exotérmica libera calor aumentando la temperatura del prepolímero, el proceso termina cuando comienza a disminuir la temperatura. Luego de esto se retira el agitador magnético.
- Se agregan los GCR en pequeñas cantidades con ayuda de una espátula al prepolímero el cual es agitado por un mezclador de paletas hasta que se pueda agitar la mezcla. Se limpia la paleta del agitador mecánico ya que allí se deposita gran cantidad de material.
- Se retira el material del vaso de 500 mL y se procede a terminar la mezcla del prepolímero y los GCR manualmente hasta lograr una mezcla homogénea.
- Se pone el material en los moldes asegurándose que quede un exceso de mezcla, para lograr una distribución uniforme del material en el prensado.
- Se ponen los moldes en la prensa con calentamiento a una presión de 100 +/- 10 Kg/cm² y a una temperatura de 100 +/- 5 °C por una hora ^[16].
- Se desmolda el material compuesto en caliente y se deja a temperatura ambiente.
- Se limpian los excesos del molde y se le agrega silicona desmoldante para repetir el procedimiento nuevamente con otra formulación.

Figura 3. Elaboración material compuesto



Fuente: Los Autores

2.4.6. Caracterización de materiales compuestos

Los elastómeros de poliuretano se caracterizaron por los siguientes ensayos:

- **Resistencia a los agentes químicos** ^[17]. Según la norma D543-95R01. Se tomaron muestras de poliuretano de 19 .3 cm de diámetro promedio y 0.3 cm de espesor promedio. Los reactivos usados para tal fin fueron: ácido clorhídrico al 10%, Hidróxido de sodio al 10%, acetona y varsol comercial.
- **Análisis Termogravimétrico**. Se realizó en una balanza termogravimétrica TA 2050. La velocidad del ensayo fue de 10°C/min en un intervalo de temperatura de 25-1000°C, bajo una atmósfera de nitrógeno.
- **Dureza Shore A** ^[18]. Medida con un durómetro marca MYERS según la norma ASTM D785. La temperatura de la prueba se realizó con un grado de incertidumbre de +/- 5 y a una temperatura de 28 °C.
- **Resistencia a la tensión** ^[19]. Según la norma ASTM D638-03. Las pruebas se realizaron en la escuela de ingeniería civil en la máquina de ensayos universal modelo MTS793. La velocidad de prueba fue de 1mm/s a una temperatura de 20 +/- 2°C.
- **Resistencia a la abrasión** ^[20]: Según la norma ASTM G65-04. Las pruebas se realizaron en la escuela de ingeniería metalúrgica en el equipo rueda de caucho para el estudio del desgaste abrasivo a 200 rpm con una carga de 750 g a una distancia X 39.65 cm y distancia Y de 22 cm. Por un minuto. A una temperatura de 25 +/-5 °C.

- **Rebote vertical** ^[21]: Según la norma ASTM D2632-01. Las pruebas se realizaron en la escuela de ingeniería química en el equipo Resiliometer Shore instrument and MFG. co model SP1. Las pruebas se realizaron a una temperatura de 30 +/- 5 °C.

3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

En esta sección se presentan los resultados y el análisis de los materiales utilizados para el desarrollo de éste trabajo al igual que la caracterización de los materiales compuestos sintetizados. Además se realizó la comparación de los materiales según el tipo de polioliol y la relación GCR/PU.

3.1. CLASIFICACIÓN GRANULOMÉTRICA DE LOS GCR.

La distribución granulométrica se presenta en la Tabla 9. Se determinó que alrededor del 42% del total de los GCR se encuentran en el intervalo de diámetro de 177 hasta 595 μm , que un 32% está en un rango de 1.41 hasta 2 mm. Obteniendo en estos tamaños el mayor porcentaje de gránulos de caucho reciclado.

Al elaborar los materiales con GRECONAL en proporción 70/30 de GCR/GRECONAL se determinó utilizar los GCR que se encuentran en el intervalo de 177 hasta 595 μm ya que con los GCR cuyo diámetro está entre 1.41 hasta 2.00 mm presentan discontinuidad en el material tal como se observa en la Figura 3. Estos valores son similares a los presentados en la literatura para materiales compuestos de GCR/PU [22]. Se descartaron tamaños menores a 177 μm debido a que estas partículas tienen gran área superficial y reducen significativamente el poder aglomerante del poliuretano.

Tabla 9. Distribución granulométrica

# malla	<Nº 10	Nº 10	Nº 14	Nº 30	Nº 80
Diámetro	2 mm	2 mm	1.41mm	595 μm	177 μm
% en peso	11.84	7.12	32.24	42.42	6.38

Fuente: Los Autores

Figura 4. Material compuesto GCR/GRECONAL 70/30

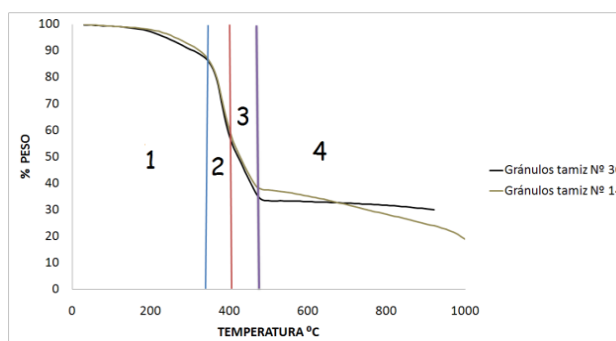


Fuente: Los autores

3.1.1. Caracterización de los GCR.

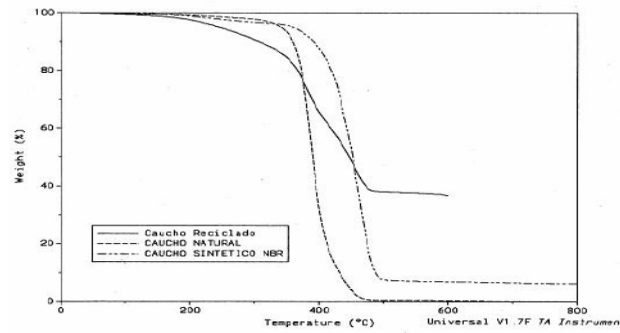
Como se presenta en la Figura 5a se puede observar 4 secciones, la primera corresponde a las temperaturas inferiores de 300°C en la cual ocurre la degradación de los compuestos como aceites, ácidos y agentes de refuerzo presentados en la Tabla 3. La segunda sección corresponde a la degradación del caucho natural cuya temperatura está entre 300 y 400°C. La tercera sección corresponde al intervalo de temperaturas de 400 a 490 °C en la que ocurre la degradación del caucho sintético como se presenta en la Figura 5b. Por último la 4 sección corresponde a temperaturas mayores de 490°C en donde se degrada el negro de humo.

Figura 5a. TGA de GCR N°14 y N°30



Fuente: Los Autores

Figura 5b. TGA de GCR N°30, Caucho Natural y NBR



Fuente: ANGULO Ricardo y DUARTE Jose ^[2]

3.2. ÍNDICE DE HIDROXILO.

Se presentan los resultados en la Tabla 10. La norma para calcular el índice de hidroxilo se encuentra en el ANEXO C.

Tabla 10. Índices de Hidroxilo

Poliol	Índice de hidroxilo [mg KOH/g muestra]
AH	160.00
P0	186.30
P1	233.80

Fuente: Los Autores

3.3. CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES COMPUESTOS.

Las relaciones PU60/40 y PU70/30 dieron como resultado un material compuesto compacto. Por otro lado la relación PU80/20 no formó un material compuesto al cual se le pudieran evaluar las propiedades. Observar Figura 6. Esto se debe a que el contenido de poliuretano no alcanzó a distribuirse por toda el área superficial de los gránulos de caucho reciclado (GCR).

Figura 6. AH80/20



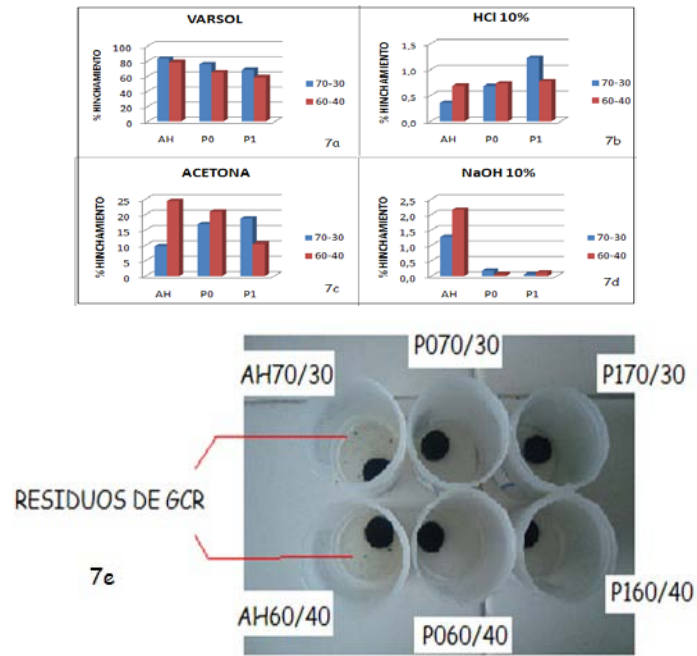
Fuente: Los Autores

3.3.1. Solubilidad y resistencia a los agentes químicos.

Como se observa en la Figura 7 el comportamiento de los materiales compuestos es diferente entre los solventes orgánicos y los agentes químicos. Se observó que fueron atacados con mayor facilidad por los solventes orgánicos, ocasionando en el material la generación de poros, en mayor proporción por el varsol que por la acetona. Además tienen diferente comportamiento los PU70/30 y PU60/40. En el varsol los PU70/30 y PU 60/40 a medida que decrece el índice de hidroxilo del polioliol con el que se elaboraran los materiales aumenta el porcentaje de hinchamiento de los materiales como se puede observar en la Figura 7a. En la acetona los materiales PU70/30 a medida que crece el índice de hidroxilo del polioliol hay un aumento en el porcentaje de hinchamiento de los materiales, caso contrario a los materiales PU60/40 como se puede observar en la Figura 7c.

El ataque químico con NaOH al 10% en peso y HCl al 10% en volumen fue mínimo pero se observan marcadas diferencias entre los materiales. En el caso del ataque con la solución de HCl la resistencia del material disminuye a medida que el índice de hidroxilo del polioliol con el que se elaboraron los materiales aumenta tanto para los PU70/30 como para los PU60/40 como se puede observar en la Figura 7b. En el caso de la solución de NaOH los materiales AH60/40 y AH70/30 son atacados mas fácilmente que los demás materiales esto se puede observar en la Figura 7d, este ataque genera residuos los cuales se observan en la Figura 7e.

Figura 7. Solubilidad y resistencia a los agentes químicos



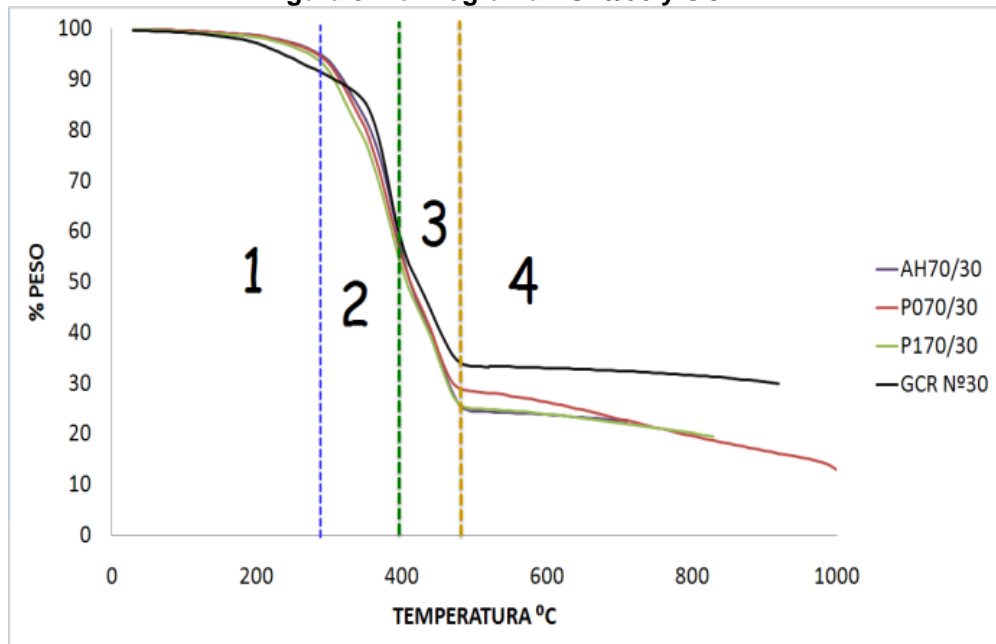
Fuente: Los Autores

3.3.2. Análisis termogravimétrico

Como se puede observar en las Figuras 8 y 9 se pueden diferenciar cuatro sectores en los termogramas. El primero es el que comprende temperaturas por debajo de 300 °C, en este sector los materiales son térmicamente estables y corresponde a la degradación de sustancias volátiles. El segundo sector es el comprendido en el intervalo de temperaturas de 300 a 400 °C y corresponde a la degradación del caucho natural, compuestos de cadena corta y de bajo peso molecular, hidrocarburos alifáticos lineales del aceite de higuera, oligómeros y la volatilización de las ramificaciones presentes en las moléculas que se encuentran formando los enlaces uretano (secciones de ácidos, ésteres o isocianato que están unidos pero que no alcanzaron a reaccionar). El tercer sector es el comprendido entre 400 y 490 °C, corresponde a la degradación del caucho sintético y al rompimiento del entrecruzamiento del poliuretano. El cuarto sector está comprendido en el intervalo de temperaturas de 490 a 1000 °C y

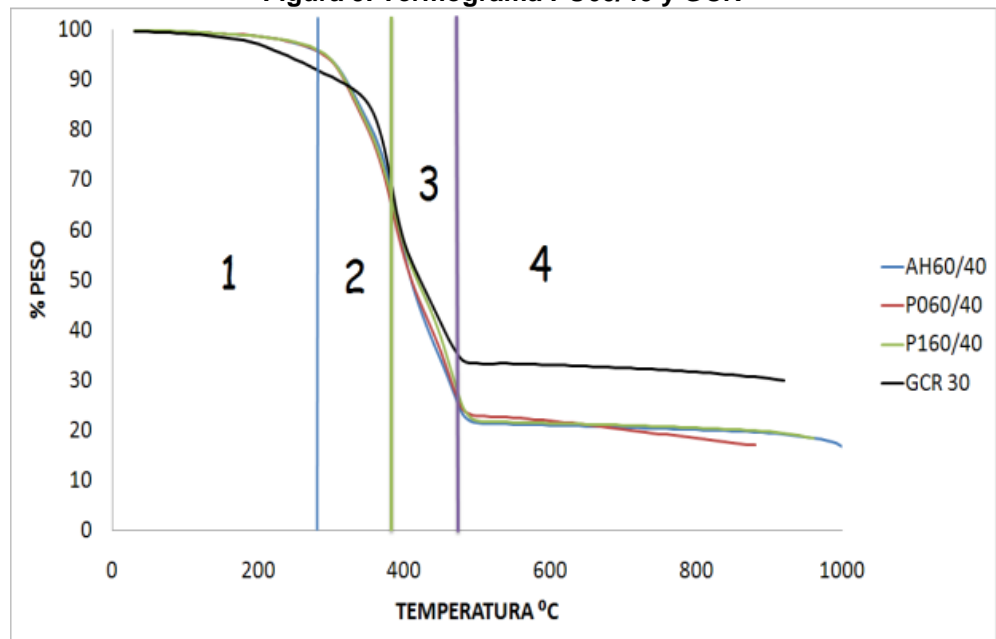
corresponde a la degradación de negro de humo que contiene el material compuesto. Los resultados completos se presentan en ANEXO E.

Figura 8. Termograma PU70/30 y GCR



Fuente: Los Autores

Figura 9. Termograma PU60/40 y GCR

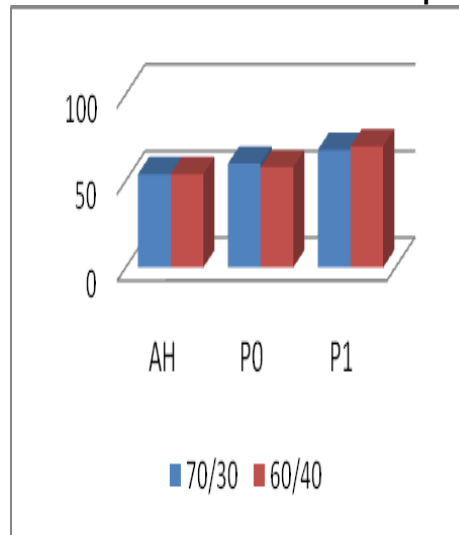


Fuente: Los Autores

3.3.3. Dureza Shore A.

Como se presenta en la Figura 10 a medida que se incrementa el índice de hidroxilo del polioliol con el que se elaboraran los materiales aumenta la dureza. Por otra parte no se muestra un comportamiento característico al cambiar la relación GCR/PU, pues los materiales de AH60/40 como la de AH70/30 tienen el mismo valor de dureza, mientras que para el material compuesto P070/30 tiene un leve aumento en la dureza en comparación con la relación PO60/40. Por último el material P160/40 tiene un leve aumento en la dureza con respecto al material con relación P170/30.

Figura 10. Dureza de materiales compuestos



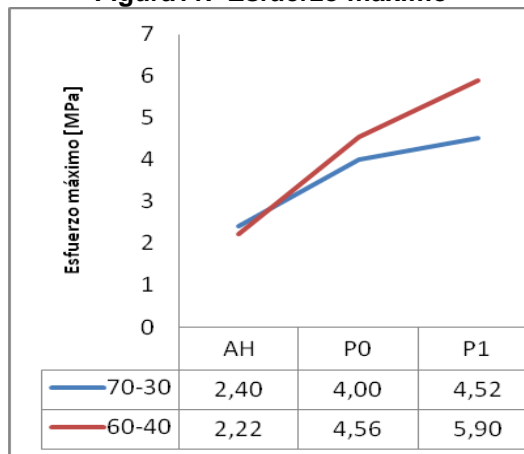
Fuente: Los Autores

3.3.4. Esfuerzo-deformación.

Como se presenta en la figura 11 el esfuerzo máximo va aumentando a medida que el índice de hidroxilo del polioliol con el que se elaboraron los materiales aumenta. La relación de PU60/40 tiene un mayor aumento del esfuerzo máximo que el de la relación 70/30. También se observa que los materiales compuestos elaborados con la relación AH60/40 y AH70/30 son similares teniendo un mayor esfuerzo máximo la relación AH70/30 contrario a los otros materiales.

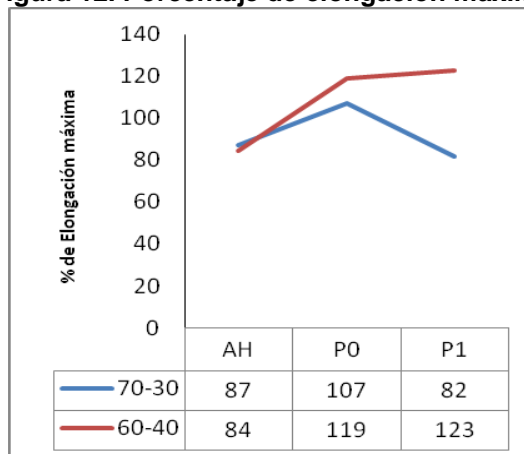
El porcentaje de elongación para la relación PU60/40 va aumentando a medida que el índice de hidroxilo del polioli con el que se elaboraron los materiales aumenta. Aunque la diferencia entre el material P060/40 y el P1 60/40 no son tan significativas como las que hay entre AH60/40 y P1-P060/40. El porcentaje de elongación para relación 70/30 se comporta de una manera diferente ya que el porcentaje de elongación máxima del material P170/30 es el menor de los demás materiales con relación 70/30 esto se presenta en la Figura 12. Esto se debe a la dificultad de la mezcla manual entre los GCR y el P170/30.

Figura11. Esfuerzo máximo



Fuente: Loa Autores

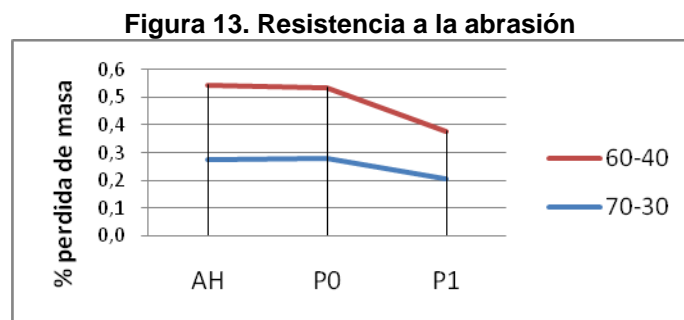
Figura 12. Porcentaje de elongación máxima



Fuente: Los Autores

3.3.5. Resistencia a la abrasión

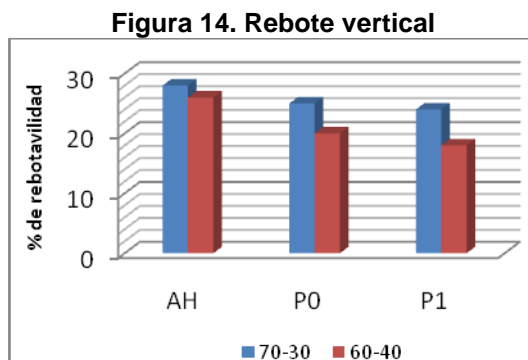
Los materiales compuestos elaborados con GCR/P1 tienen mayor resistencia a la abrasión que los GCR/AH y que los GCR/P0 como se muestra en la Figura 13. Los materiales PU70/30 y PU 60/40 presentan un comportamiento similar, teniendo mayor resistencia a la abrasión los PU70/30. Esto se debe a que es más resistente a la abrasión los GCR que los PU y se analiza que existe una buena adhesión entre el GCR y el PU.



Fuente: Los Autores

3.3.6. Rebote vertical

Tanto los PU60/40 como los PU70/30 presentan la misma tendencia. Como se presenta en la Figura 14, los materiales PU70/30 tienen mayor porcentaje de rebotabilidad, esto se debe a su mayor porcentaje de caucho. Los materiales decrecen su rebotabilidad a medida que el índice de hidroxilo del polioliol con el que se elaboraron los materiales aumenta. Esto se debe a la mayor densidad de entrecruzamiento de los poliuretanos.



Fuente: Los Autores

CONCLUSIONES

- Se encontró que los elastómeros de poliuretano pueden ser utilizados como aglomerante de los gránulos de caucho con una granulometría que va desde 177 hasta 595 μm con una relación de GCR/PU hasta 70/30 con los polímeros preparados a partir de AH, P0 y P1.
- Los materiales compuestos son atacados por disolventes orgánicos, generando porosidad entre los GCR y los PU. Pero existe mayor resistencia a las soluciones de HCl al 10% y del NaOH al 10%.
- La dureza, esfuerzo máximo y resistencia a la abrasión de los materiales compuestos aumentan a medida que se incrementa el índice de hidroxilo del polioli con el que se elaboraron, caso contrario ocurre con la rebotabilidad de los materiales ya que decrecen su rebotabilidad a medida que el índice de hidroxilo del polioli con el que se elaborara los materiales aumenta, esto se debe al mayor entrecruzamiento de las redes del elastómero de poliuretano.

RECOMENDACIONES

- En la literatura se encuentra que la relación máxima posible entre GCR/PU es de 85/15 ^[23], esto ocurre por que la mezcla entre los prepolímeros de uretano y los GCR se hacen de forma mecánica. Por lo que se recomienda elaborar materiales compuestos con relaciones menores a los de PU70/30 con un mezclado mecánico. Así como con modificaciones del aceite de higuera con mayor contenido de pentaeritritol.
- Se recomienda la utilización de peróxidos en la formulación para generar copolímeros entre los poliuretanos y los diferentes tipos de cauchos que hay en los GCR para aumentar el esfuerzo máximo, % de elongación y dureza ^[24].
- Se deben hacer estudios sobre el cambio de propiedades en función del tiempo, la presión y la temperatura de curado. Para corroborar las condiciones de curado obtenidas en la literatura, ya que estas son para la síntesis de un poliuretano diferente.
- Los materiales elaborados con GCR/GRECONAL y GCR/PU en las diferentes proporciones mostraron un comportamiento diferente, por lo que se cree que se puede utilizar los GCR cuyo tamaño pasa por la malla N° 14. En este tamaño se deben alcanzar relaciones menores de PU70/30 debido a que el área superficial de material disminuye y por lo tanto la cantidad de prepolimero que se necesita para envolver los GCR es menor.

BIBLIOGRAFÍA

1. K. Gondra y S. Neira. Productos plásticos a partir de triturado de caucho. Industrias GAIKER 2001.
2. ANGULO Ricardo y Duarte José. Modificación de un asfalto con caucho reciclado de llanta para su aplicación en pavimentos. Bucaramanga, 2005, Trabajo de Grado (Ingeniero Químico), Universidad Industrial de Santander. Escuela de Ingeniería Química
3. DUARTE Diana Marcela y VALDIVIESO María Lucia. Obtención y caracterización de elastómeros de poliuretano a partir de aceite de higuera modificada. Bucaramanga, 2004, Trabajo de Grado (Ingeniero Químico), Universidad Industrial de Santander. Escuela de Ingeniería Química.
4. NAVAS, Daniel, CAMARGO, Diana C., Síntesis y caracterización de polímeros tipo IPN con base en aceite de higuera modificada, almidón y monómero acrílico. Trabajo de grado (Ingeniero Químico). Universidad Industrial de Santander. Escuela de Ingeniería Química. Bucaramanga, 2006.
5. HERNANDEZ, Juan C., POSADA, José A.. Síntesis y caracterización de elastómeros de poliuretano a partir de almidón de yuca y aceite de higuera modificados. Trabajo de grado (Ingeniero Químico). Universidad Industrial de Santander. Escuela de ingeniería química. Bucaramanga, 2005.
6. CELIS Paola y DESCHAMPS Suani. Preparación y evaluación de una mezcla en caliente para la obtención de un pavimento ferromagnético que mejore la adhesión entre la superficie pavimento y llanta magnética. Bucaramanga, 2005, Trabajo de Grado (Ingeniero Químico), Universidad Industrial de Santander. Escuela de Ingeniería Química
7. Scrap Tires Characteristics, Rubber manufactures association www.rma.org/scraptires/characteristics.html
8. RAMOS Arizpe, Curso de Cemento: Combustibles Alternativos, Ediciones Holderbank 1997

9. CIULLO, Peter A and HEWITT, Norman. THE RUBBER FORMULARY, 2004, Capitulo 1 pagina 78
10. LIUCHENG Zhang and HUILEE Ding. Study on the Properties, Morphology, and Applications of Castor Oil Polyurethane–Poly(methyl methacrylate) IPNs Hebei. University of Technology, Tianjin, China 1996
11. SAUNDERS J H. The relations between polymer structure and properties in urethanes. En: Rubber chemistry and technology. Vol. 33, N°5, December, 1960, 1259-1262
12. WILEY, J. Encyclopedia of polymer science and technology. Vol. 1, 1964
13. VALLEJOS, M. Aprovechamiento integral del cannabis sativa como material de refuerzo/carga del polipropileno. Girona 2006. Trabajo de grado doctoral, Universidad de Girona. Departamento de ingeniería química
14. ESCALANTE, Susana y SOCARRAS, Jorge. Síntesis y caracterización de elastómeros de poliuretano a partir de metileno difenil diisocianato (MDI) y aceite de higuera modificado con almidón de yuca. Bucaramanga, 2005, Trabajo de Grado (Ingeniero Químico), Universidad Industrial de Santander. Escuela de Ingeniería Química
15. ASTM D1957-86 Standar Test Method for Hydroxyl Value of Fatty Oils and Acids
16. CLARK, James and MACQUARRIE, Duncan. Handbook of Green Chemistry & Technology. Blackwell Publishing. 2002. Chapter 11. Pag 259.
17. ASTM Practices for Evaluating the Resistance of Plastics to Chemical Reagents
18. ASTM Test Method for Rockwell Hardness of Plastics and Electrical Insulating Materials
19. ASTM Test Method for Tensile Properties of Plastics
20. ASTM Standard Test Method for Measuring Abrasion Using the Dry Sand/Rubber Wheel Apparatus
21. ASTM Test Method for Rubber Property\MResilience by Vertical Rebound

22. SMITH, F.G, DANIELS, E.J, TEOTIA, A.P.S. Testing and evaluating comercial applications of new surface-treated rubber technology itilizing waste tires. Resources, conservation and recycling. 1995. 133-144.
23. ISHIAKU, U.S, CHONG, C.S., ISMAIL, H. Cure characteristics and vulcanízate properties of a natural rubber compound extended with convoluted rubber powder. Polymer Testing. 2000. 507-521
24. WHITE, J. R. and DE S.K. Rubber Technologist's Handbook. Edited by Sadhan K. De and Jim R. White. Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, SY4 4NR, United Kingdom 2001. Chapter 13. Pag 473.

ANEXO A. EQUIPOS Y REACTIVOS

Equipos y reactivos usados.

Reactivos Síntesis	Equipos	Reactivos Analisis
Aceite de Higuierilla grado USP: Distribuido por laboratorios León, Bucaramanga.	Agitador mecánico: Marca IKA Labortechnik.	Acetona. Marca Merck. Grado reactivo analítico. Distribuido por Arquilab Ltda., Bucaramanga
Metilen difenil diisocianato (MDI): Marca Aldrich. Distribuido por Arquilab Ltda., Bucaramanga.	Manta de Calentamiento. Marca Vilab.	Acido clorhídrico (37%). Marca Mallinckrodt.
Nitrógeno Industrial. Cryogas	Placa de calentamiento. Marca IKA.	Agua destilada.
Oxido de plomo: Marca Merck. Distribuido por Produquímica de Colombia S.A., Bogotá	Balanza digital. Marca OHAUS.	Alcohol n-butílico: Marca J. T. Baker.
Pentaeritritol: Marca Fisher. Distribuido por Produquímica de Colombia S.A., Bogotá.	Molde acero inoxidable.	Anhídrido acético: Marca Merck. Distribuido por Prolar Ltda., Bucaramanga.
	Balón de 4 bocas	Fenolftaleína.
	Termómetro digital. Marca IKA.	Hidróxido de Potasio: Marca Carlo Erba. Grado reactivo analítico. Distribuido por Prolar Ltda., Bucaramanga
	Horno. Marca Mermmet.	Piridina: Marca Merck. Distribuido por Produquímica de Colombia S.A., Bogotá.
	Prensa con calentamiento.	Hidróxido de sodio 10%
		Varsol comercial

Fuente: Los Autores

ANEXO B. MANEJO DEL MDI (Metilen difenil diisocianato)

Consideraciones de salud

Riesgos agudos

El MDI y los productos que contienen MDI sin reaccionar son materiales potencialmente arriesgados. Por consiguiente, un conocimiento completo de los peligros potenciales, con adhesión estricta a una práctica de seguridad recomendada, es esencial antes de manejar, guardar o usar los productos de MDI. Debe instruirse a los obreros apropiadamente en el manejo de productos del MDI.

El MDI puede ser potencialmente arriesgado en forma de líquido, vapor, aerosol o polvo. Los aerosoles son gotas aerotransportadas y están presentes en cualquier parte donde el MDI se rocía. Estas gotas pueden presentar un riesgo incluso a temperaturas normales. El riesgo de polvo que pueda levantarse, existe siempre que se maneje MMDI sólido o MDI absorbido en materiales finamente dividido.

Los límites de la exposición para MDI han sido establecidos por agencias reguladoras y las agrupaciones industriales. La figura 6 identifica algunos de los límites actuales regulados en efecto. La exposición límite permisible del lugar de trabajo (PEL) es el máximo límite y debe ser suficientemente bajo para prevenir sensibilización en la mayoría de los individuos. Sin embargo, las reacciones alérgicas bien pueden ocurrir en individuos sensibilizados a las concentraciones debajo de estos valores.

El umbral de olor del MDI es aproximadamente 0.2-0.4 ppm, por consiguiente el olor no proporciona advertencia suficiente de sobre exposición.

El MDI puede producir irritación local al contacto con la piel, el tracto respiratorio superior (nariz, garganta, pulmones), ojos, y las membranas mucosas.

Si se inhalan vapores, lloviznas o polvos, el MDI puede causar síntomas respiratorios similares a aquéllos causados en algunos individuos por respirar otros isocianatos.

También pueden formarse aerosoles cuando el MMDI o el MDI son calentados, como fundir MDI puros o ciertas aplicaciones, permitiendo refrescar el aire del lugar de trabajo.

Además, algunos individuos pueden desarrollar una reacción respiratoria alérgica (sensibilización) a estas exposiciones de MDI. Los individuos sensibilizados pueden ser afectados después de esto por concentraciones muy bajas. Después de la exposición de vapor seria, puede ocurrir edema pulmonar.

Efectos en el Sistema Respiratorio

Las concentraciones altas de vapor de MDI, aerosol, o polvo pueden irritar las membranas mucosas de la nariz, garganta, y pulmones. Puede causar sequedad de la garganta y estrechez en el pecho y dificultades respiratorias. Los síntomas de la sobre exposición pueden retrasarse. Pueden aparecer reacciones alérgicas en personas susceptibles. La salud de todo el personal que entra en contacto con MDI debe supervisarse regularmente.

El límite de inhalación LC50 (aerosol-4 horas en ratas) se ha determinado para ser aproximadamente 180 mg/m³ (MMDI) y 490 mg/m³ (PMDI). La concentración de MDI en una atmósfera saturada 13 ppb es aproximadamente 4000 veces mas baja que los LC50. Ninguna mortalidad en ratas se observó a esta concentración.

Efectos en los Ojos

El contacto directo de productos del MDI con los ojos puede producir lagrimeo severo, irritación e inflamación de las membranas mucosas. Puede provocar la opacidad y separación de la córnea.

Efectos en la Piel

El contacto superficial con el MDI puede producir irritación y una acción ligera de curtido, dependiendo de la cantidad y longitud de contacto. El contacto directo puede producir sensibilización superficial, dermatitis del contacto, y eccema en la exposición repetida. Un estudio en animales indica que el MDI puede inducir la hipersensibilidad respiratoria por la exposición dérmica.

Efectos por la Ingestión

Los efectos por la ingestión incluyen irritación y quemaduras de la boca, esófago, y estómago. El LD50 (oral-rata) para el MDI es mayor que 5000 mg/kg.

Riesgos crónicos

La exposición repetida de la piel, los ojos, nariz o tracto respiratorio superior pueden causar irritación crónica.

Algunos individuos pueden desarrollar un hipersensibilidad a vapores de MDI y, en la exposición prolongada a este material, puede desarrollar espasmos de los tubos bronquiales que pueden producir dificultad respiratoria. La sobre exposición a largo plazo a los diisocianatos, se ha informado que también puede causar daño pulmonar, incluyendo función pulmonar reducida que puede ser permanente.

Los resultados de una inhalación prolongada en ratas indican que el aerosol de MDI es carcinogénico a los 6 mg/m³, la dosis evaluada más alta. Éste es 120 veces mas sobre el límite de exposición recomendado en el lugar de trabajo de 5 ppb (0.05mg/m³). Sólo estaba nombrada la irritación en las concentraciones más

bajas de 0.2 mg/m³ y 1 mg/m³. En Alemania la DFG ha incluido al MDI en aerosol respirable en su categoría III B, como un compuesto que es sospechoso de tener potencial carcinogénico.

Algunos estudios del MDI en vitro (tubo de la prueba) para mutagenicidad, han mostrado resultados positivos. Sin embargo, la mayoría de estos estudios han sido negativos. Además, MDI no produjo el efecto mutagénico cuando se probó en todo los animales vivientes.

Sensibilización

La sensibilización es un efecto de una respuesta fisiológica (p.ej., respiratorio, dérmico) es causado por una re-exposición para bajar las concentraciones del material. La respuesta puede ser inmediata, tardía o ambas.

Los síntomas asociados con sensibilización respiratoria por diisocianatos son similares a los del asma. Es común la dificultad para respirar, estrechez del pecho, jadeo y tos. Si los individuos sensibilizados continúan trabajando con el MDI, el retraso entre la exposición y el ataque de los síntomas puede acortarse, y la severidad de los síntomas puede aumentar. Se cree que la sensibilización cruzada puede ocurrir entre los diferentes diisocianatos. Individuos que son sensibles a otro diisocianato también pueden demostrar sensibilización al MDI.

Después de retirar de la exposición al MDI a los individuos sensibilizados normalmente mejoran los problemas respiratorios. Si una persona sensibilizada continúa siendo expuesta, sus problemas respiratorios pueden convertirse en permanentes. Por consiguiente, el reconocimiento temprano de sensibilización y prevención de exposición subsecuente es importante para proteger la salud respiratoria de obreros sensibilizados. La determinación de lo que constituye una exposición de MDI puede ser difícil. La concentración mínima de MDI en la atmósfera que cause síntomas subjetivos y los hallazgos físicos objetivos en

cualquier individuo dado es desconocida, sobre todo en individuos sensibilizados. Si cualquiera experimenta una exposición bastante severa para desarrollar síntomas, no importa cuán ligeros puedan parecer esos síntomas, debe consultarse a un médico antes a la reasignación del trabajo con MDI.

Primeros Auxilios

Primeros Auxilios en caso de Inhalación

Las personas afectadas deben moverse inmediatamente del área contaminada hacia el suministro de aire fresco. Quite toda la vestimenta contaminada y avise al personal médico inmediatamente. Mantenga a las personas afectadas en lugar cómodo y caluroso. La medicación raramente será necesaria si el aire fresco adecuado está disponible. Si ha habido una exposición severa y un paro respiratorio, la respiración artificial debe comenzarse inmediatamente. Si está disponible el equipo de inhalación de oxígeno, debe ser administrado oxígeno por un médico o una persona autorizada.

Nunca intente dar algo por la boca a una persona inconsciente. La medicación sólo debe ser dada por medio de la asistencia médica. En caso de dificultad respiratoria, el médico o una persona autorizada debe tratar con medicamentos para proteger de la sobre reacción del sistema inmune y prevenir edema pulmonar.

En los casos de exposiciones severas a lloviznas o MDI líquidos, MMDI, la atención temprana para la desinfección es esencial. Primero los brigadistas deben evitar contacto superficial directo con superficies contaminadas, vistiendo trajes especiales de protección. Los brigadistas deben llevar protección respiratoria.

Primeros Auxilios en caso de Contacto con los Ojos

En el momento que el MDI entra contacto con los ojos, inmediatamente lavar el área afectada con agua corriente durante por lo menos 15 minutos. Los párpados deben sostenerse separadamente durante el lavado para asegurar el contacto del agua con todos los tejidos afectados de los ojos y preferentemente acudir lo más pronto posible a un especialista del ojo. La persona afectada debe recibir atención médica, preferentemente de un especialista del ojo, lo más pronto posible.

Primeros Auxilios en caso del Contacto Superficial

Inmediatamente mueva a la persona afectada a una ducha de seguridad u otra fuente de cantidades grandes de agua. Quite todas las vestimentas contaminadas mientras se encuentra bajo la ducha y lave completamente las áreas afectadas con jabón y agua o propilenglicol para la limpieza superficial. El tratamiento médico debe darse si el afectado experimenta irritaciones superficiales persistentes, incluso enrojecimiento, inflamación o la sensación de ardor. Lavar la ropa contaminada antes de usar nuevamente y destruir en casos de contaminación severa. (En ambos casos tomar precaución contra la exposición adicional).

Primeros Auxilios en caso de Ingestión

La persona afectada debe beber cantidades grandes de agua inmediatamente para reducir la concentración del químico. No debe inducirse el vomito. Proporcione reposo físico, y proteja contra la pérdida de calor del cuerpo. La persona debe transportarse a una instalación médica tan rápidamente como sea posible. Si el vomito ocurre, debe darse más agua inmediatamente. Nunca dé fluidos o induzca el vomito si la persona está inconsciente o tiene convulsiones.

Consideraciones médicas

Consideraciones previas deben darse a individuos que se asignan para trabajar con MDI. Todo el personal debe recibir una apreciación de salud, incluso el

examen del tracto respiratorio superior y pulmones. Se debe garantizar que al asignar a los individuos con asma activa u otras enfermedades pulmonares no sea en las posiciones donde pueden manejarse diisocianatos. La incidencia de enfermedades debido al trabajo con el MDI se minimizará si se da fuerza a las medidas de higiene industriales razonables y aceptables de forma consistente. Una vez sensibilizado, un individuo tenderá a permanecer sensible al MDI. Por consiguiente, cualquier individuo sensibilizado al MDI debe asignarse para trabajar en un ambiente libre de diisocianatos.

Higiene industrial

Pueden evitarse los riesgos potenciales asociados con el MDI si se instruye a los obreros adecuadamente y se llevan a cabo los procedimientos apropiados de manejo del MDI. Cada obrero debe entrenarse para comprender que la exposición a un químico peligroso requiere lavado inmediato de las áreas afectadas usando cantidades grandes de jabón y agua, y que esa atención inmediata puede disminuir la severidad de cualquier efecto de salud notablemente. (Vea Primeros Auxilios.) No lave el área afectada con solventes. La ropa de protección, guantes, botas y protección para los ojos deberán llevarse siempre que hay cualquier posibilidad de exposición al MDI. La ropa de protección se hará de materiales impenetrables. La vestimenta sucia o contaminada debe ser lavada o debe ser destruida.

Los equipos de protección respiratoria apropiados deben estar prontamente disponibles y en buen estado de funcionamiento. El equipo de descarga y ventilación debe inspeccionarse y probarse para asegurar que los vapores / aerosoles del MDI regularmente está controlándose a los niveles aceptables. Deberán situarse convenientemente duchas de emergencia propiamente diseñadas y fuentes lava-ojos dondequiera que el MDI se usa. Todos los empleados deben saber la situación y funcionamiento de este equipo. Todos los

equipos frecuentemente deben inspeccionarse para asegurarse que ellos están en condiciones apropiadas de funcionamiento.

Equipo de Protección personal

El equipo de protección personal no es un sustituto adecuado para las condiciones del funcionamiento seguras. Sin embargo, en muchos casos incluso en situaciones de emergencia, puede ser los únicos medios para proteger al obrero. Sólo individuos que lleven este equipo serán protegidos. El personal indefenso debe quitarse de cualquier área de trabajo donde hay el potencial para la exposición a los productos de MDI.

Protección para los Ojos

Goggles de seguridad para químicos se requieren para todas las personas que manejan MDI. Se recomiendan Goggles tipo copa o con marco de hule, equipados con el vidrio resistente al impacto aceptado o lente de plástico. Goggles del tipo cerrado debe usarse para protección del ojo completa.

Protección respiratoria

Las concentraciones de MDI vapor que exceden niveles de exposición permisibles pueden ocurrir. En algunas ocasiones, son producidas por lo siguiente:

- Operaciones de esparcido
- La apertura del escotillon del carro tanque, el pasa-hombre del tanque, o de tapones del tambor que ha estado caliente.
- Conexión o desconexión de mangueras y tuberías
- Funcionamiento del equipo o reparación
- Por la ruptura o falla del equipo o tuberías que conducen MDI
- Cualquier derrame o gotera de MDI que este caliente.

Nadie debe entrar sin el equipo de protección personal apropiado en un área en la que concentraciones de vapor o aerosoles de MDI pueden exceder la exposición limite recomendada. Personal que puede estar expuesto a los derrames y

cualquier generador de aerosoles que involucre el MDI, como operadores de espray, o en la temperatura alta a la que se procesan los productos de MDI, debe utilizar una protección respiratoria adecuada. Los respiradores deben ser aprobados por todas las autoridades aplicables.

Los equipos de protección respiratoria deben mantenerse cuidadosamente, deben inspeccionarse, y deben limpiarse regularmente. La situación de equipo debe ser fácilmente accesible y el personal debe entrenarse completamente en la selección apropiada, mantenimiento y uso del equipo.

Protección de la Cabeza, Piel, Manos y Pies

Protección de la cabeza debe llevarse para protegerla de los objetos que caen, goteras y salpicaduras desde arriba. Un traje largo impenetrable de protección debe llevarse siempre que hay posibilidad de exposición a MDI. Guantes impenetrables * deben llevarse siempre que exista la posibilidad de derrames o salpicaduras.

Personal que maneja latas y tambores de MDI deben llevar zapatos de seguridad con casco de acero. Pueden llevarse botas extras de caucho con botas de trabajo ordinarias. Nunca utilizar los zapatos de cuero descubiertos. El cuero absorberá el MDI, haciendo difícil la desinfección de productos de cuero como guantes o zapatos. Deben lavarse superficies completamente con jabón y deben regarse después de contaminación ligera.

ANEXO C. CÁLCULO DEL ÍNDICE DE HIDROXILO.

- **CÁLCULO MOLES DE HIDROXILO**

Para el cálculo del número de moles de hidroxilo se tiene

$$\# \text{ moles } OH = (g \text{ suspensión} \times IH) / (1000 * 56.1 \text{ g / mol})$$

Donde el IH representa el número de grupos hidroxilo calculado según la norma, que indica la cantidad de estos grupos presente en la suspensión.

CÁLCULO MOLES DE ISOCIANATO

Para el cálculo del número de moles de isocianatos se tiene

$$\# \text{ moles } NCO = (g \text{ MDI} \times 2) / (250 \text{ g / mol})$$

Donde el 2 corresponde al número de grupos isocianato (NCO) presentes en el MDI

CÁLCULO RELACIÓN NCO/OH

$$\text{Relación } NCO/OH = \frac{\# \text{ moles } NCO}{\# \text{ moles } OH}$$

ANEXO D. FOTOS MATERIALES COMPUESTOS

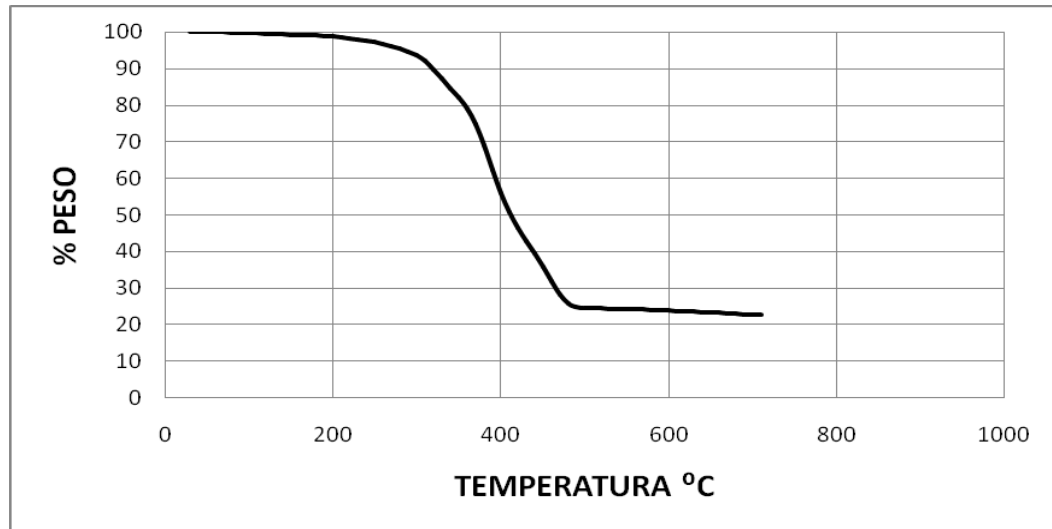
Probetas de materiales compuestos ensayos mecánicos



Fuente: Los Autores

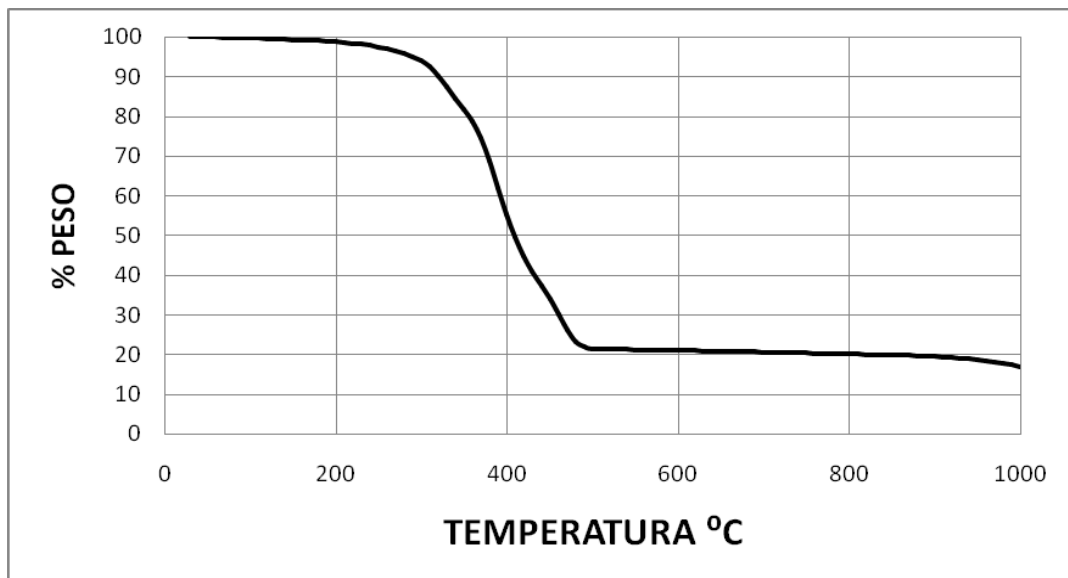
ANEXO E. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO DE MATERIALES COMPUESTOS.

Termograma del material compuesto a partir de aceite de higuera NCO/OH=1.
Con relación AH 70/30.



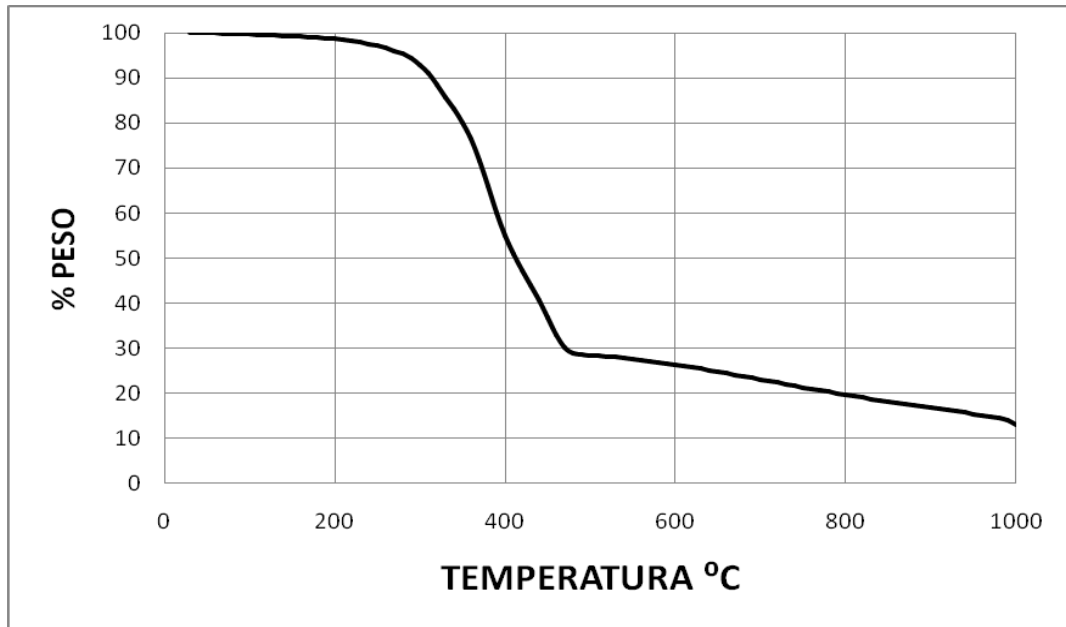
Fuente: Los Autores

Termograma del material compuesto a partir de aceite de higuera NCO/OH=1.
Con relación AH 60/40.



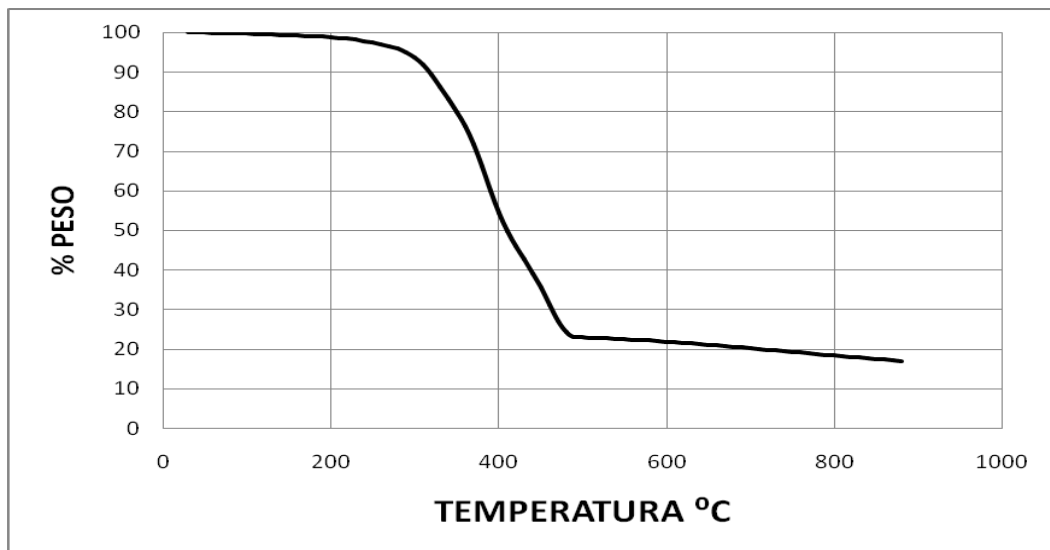
Fuente: Los Autores

Termograma del material compuesto a partir de aceite de higuera NCO/OH=1.
Con relación P0 70/30.



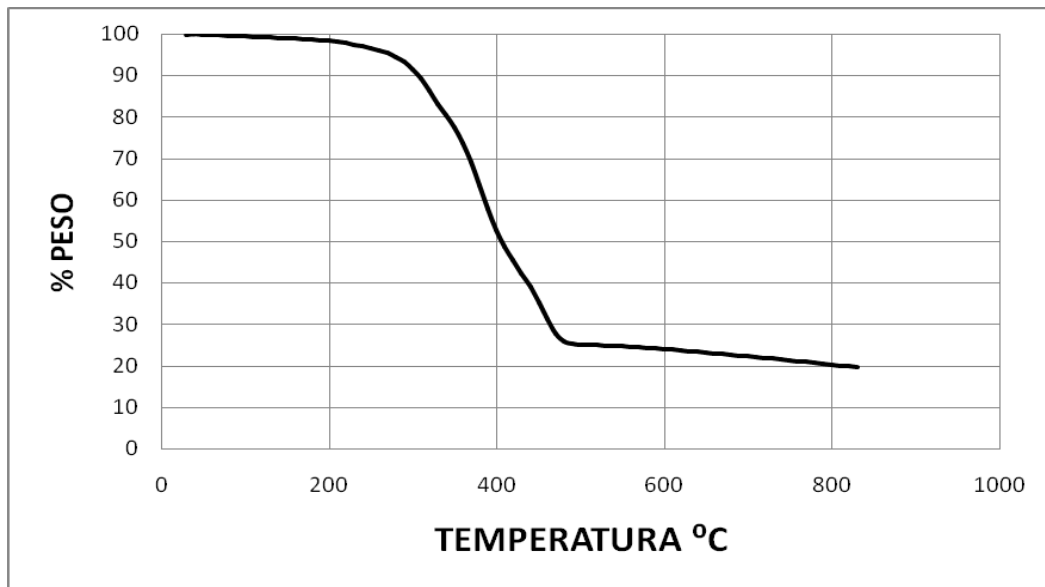
Fuente: Los Autores

Termograma del material compuesto a partir de aceite de higuera NCO/OH=1.
Con relación P0 60/40.



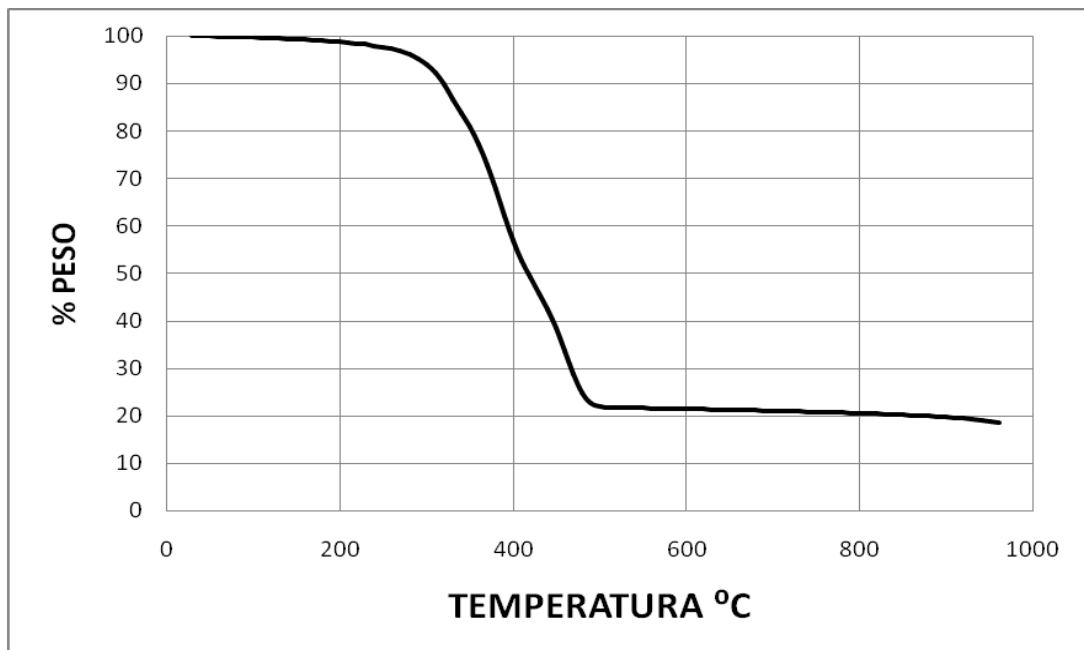
Fuente: Los Autores

Termograma del material compuesto a partir de aceite de higuera NCO/OH=1.
Con relación P1 70/30.



Fuente: Los Autores

Termograma del material compuesto a partir de aceite de higuera NCO/OH=1.
Con relación P1 60/40.



Fuente: Los Autores

Temperaturas de descomposición de los materiales compuestos.

Muestra	Temperatura [°C]	% Perdida de peso
AH 70/30	291.34	5.43
	363.71	22.38
	413.11	50.62
	482.80	74.69
AH 60/40	273.76	3.71
	368.64	24.90
	407.07	48.85
	485.65	77.70
P0 70/30	266.13	3.71
	357.85	22.75
	400.95	45.47
	471.16	70.03
P0 60/40	269.61	3.41
	363.75	25.21
	402.43	46.70
	485.14	23.52
P1 70/30	269.53	4.64
	357.35	25.21
	402.87	48.54
	486.99	74.63
P160/40	273.22	3.41
	362.29	23.67
	44.39	59.28
	499.11	78.01

Fuente: Los Autores