

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE UN POLIÉSTER A PARTIR DE ACEITE  
DE HIGUERILLA EPOXIDADO**

**MARÍA ANGÉLICA TORRES MEDINA  
WENDY LORAYNE TRUJILLO ANGULO**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2017**

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE UN POLIÉSTER A PARTIR DE ACEITE  
DE HIGUERILLA EPOXIDADO**

**MARÍA ANGÉLICA TORRES MEDINA  
WENDY LORAYNE TRUJILLO ANGULO**

**Trabajo de Grado para optar al título de  
INGENIERA QUÍMICA**

**Director**

**Gustavo Emilio Ramírez Caballero  
PhD. en Ingeniería Química**

**Codirector**

**Katherine López Ambrosio  
Ingeniera Química**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2017**

## DEDICATORIA

*A Dios, por haberme dado la vida, quien supo guiarme por el buen camino y el que me permitió culminar con éxito esta hermosa etapa de mi vida, etapa en la cual pude entender y valorar cada una de las bendiciones con las cuales él me rodea.*

*A mi hijo, mi orgullo y gran motivación, librate mi mente de todas las adversidades que se presentaron, y me impulsaste cada día superarme en la carrera de ofrecerte siempre lo mejor.*

*A mis padres, porque creyeron en mí, dándome ejemplos dignos de superación y entrega, porque en gran parte gracias a ustedes, hoy puedo ver alcanzada mi meta, ya que siempre estuvieron impulsándome en los momentos más difíciles de mi carrera, por ayudarme a tomar decisiones que me ayudan a balancear mi vida y sobre todo gracias por el amor tan grande que me dan.*

*A mis compañeros de carrera, y en especial a mi compañera de proyecto, con ustedes aprendí y disfruté mis horas de estudio y con quienes el camino a la meta se ha convertido en la mejor de las recompensas.*

*Y a todos aquellos que estando a mi lado han fomentado en mí el deseo de superación y el anhelo del triunfo en la vida. Mis logros son suyos.*

**Wendy Lorayne Trujillo Angulo.**

## DEDICATORIA

*A Dios, quien me lo ha dado todo y me acompaña en cada paso de mi vida, por ser la guía en todas mis decisiones y darme la fuerza para cumplir mis metas.*

*A mi mamá, lo mejor de mi vida. Gracias por siempre estar ahí, por ser el mejor ejemplo, por impulsarme a salir adelante y perseguir mis sueños. Por no desfallecer y todos los sacrificios que has hecho para que yo sea alguien. Eres y serás mi mejor profesora.*

*A mi padre y mis hermanos, han sido una inspiración siempre; sus palabras de apoyo y sus consejos fueron oportunos y contribuyentes en todo el proceso. Espero algún día ser digna de ser llamada su ejemplo.*

*A mi familia, especialmente a mis abuelos por haberme criado con tanto amor. A Margrit, mi madrina, por el apoyo moral e incondicional. Aunque en la distancia, su afecto y sus buenos deseos han sido un pilar que guía mis pasos y me impulsa a ser mejor.*

*A mis chicuelitos, más que amigos ya son hermanos, gracias por darme ánimos cuando los necesité, por ser parte extendida de mi familia y los mejores amigos que alguien pudiera desear.*

*A todos aquellos que tuve la oportunidad de conocer a lo largo de la carrera, especialmente a ti gordilu, por acompañarme en esta aventura y ser la mejor compañera de proyecto y amiga. Gracias a ustedes mi paso por la Universidad y mi aprendizaje fue más ameno. Son muchos los buenos recuerdos.*

*Y a todas las personas que directa o indirectamente hicieron parte de este proceso, gracias por hacer parte de este sueño hecho realidad.*

**María Angélica Torres Medina.**

## **AGRADECIMIENTOS.**

En primer lugar, agradecemos a la Universidad Industrial de Santander y la Escuela de Ingeniería Química, por la dedicación y enseñanza de calidad en nuestro proceso de formación como profesionales y personas integra de la sociedad.

Al Doctor Gustavo Emilio Ramírez Caballero, nuestro director de tesis, por brindarnos su confianza, su apoyo, su capacidad para guiar nuestras ideas y darnos la oportunidad de realizar nuestro proyecto de grado junto al GIP. Ha sido un aporte invaluable, no solo en el desarrollo de esta tesis, sino también en nuestra formación como investigadores.

Al grupo de investigación en polímeros (GIP), por facilitarnos los recursos suficientes para llevar a cabo cada actividad durante el desarrollo de esta tesis; además, por propiciar el ambiente adecuado para desarrollar la investigación y el apoyo brindado. Especialmente, a las ingenieras Katherine López y Belkys Polo por sus valiosos aportes.

Al Doctor Ángel Manuel Meléndez Reyes, director del laboratorio de Electroquímica, por prestarnos sus instalaciones y brindarnos su guía en los momentos necesitados. Agradecemos también al centro de investigación en catálisis (CICAT), por la contribución ofrecida.

A los técnicos Eduardo, Wilson y Guillermo de la escuela de ingeniería química, por su cordial disposición y asistencia.

Y, por último, agradecemos de manera especial y sincera a todas las personas que hicieron posible la realización y culminación de este proyecto de investigación.

## CONTENIDO

	<b>Pág.</b>
INTRODUCCIÓN .....	17
1. METODOLOGÍA .....	25
1.1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA .....	25
1.1.1. REACTIVOS. ....	26
1.1.2. Pruebas preliminares. ....	26
1.2. FUNCIONALIZACIÓN DEL ACEITE DE HIGUERILLA.....	26
1.2.1. Preparación del catalizador.....	26
1.2.2. Preparación del agente oxidante (Anhidración). ....	26
1.2.3. Epoxidación del Aceite de Higuierilla.....	27
1.2.4. Post-tratamiento.....	27
1.3. SÍNTESIS DEL POLIÉSTER.....	27
1.3.1. Coeficiente de Oxígeno Oxirano. ....	27
1.3.2. Diseño de experimentos. ....	28
1.3.2.1. Temperatura de reacción. ....	29
1.3.2.2. Agente entrecruzante.....	29
1.3.3. Entrecruzamiento del grupo oxirano. ....	29
1.3.4. Moldeo y curado. ....	29
1.4. CARACTERIZACIÓN.....	29
1.4.1. FT-IR.....	30
1.4.2. DSC. ....	30
1.4.3. TGA.....	30
1.4.4. DMA.....	30
2. RESULTADOS Y ANÁLISIS .....	31
2.1. FUNCIONALIZACIÓN DEL ACEITE DE HIGUERILLA.....	31
2.2. SÍNTESIS DEL POLIÉSTER.....	31

2.2.1. Análisis Estadístico.....	32
2.3. CARACTERIZACIÓN.....	33
2.3.1. Análisis estructural.....	33
2.3.1.1. FTIR del AH y AHE.....	33
2.3.1.2. FTIR del PE.....	34
2.3.2. Análisis térmico.....	35
2.3.2.1. DSC del PE.....	35
2.3.2.2. TGA del PE.....	37
2.3.3. Análisis dinámico- mecánico.....	38
2.3.3.1 Tensión estática.....	38
2.3.3.2. Compresión Creep.....	39
3. CONCLUSIONES.....	42
4. RECOMENDACIONES.....	43
CITAS BIBLIOGRÁFICAS.....	44
BIBLIOGRAFÍA.....	49
ANEXOS.....	56

## LISTA DE FIGURAS

	<b>Pág.</b>
Figura 1. Estructura química del triglicérido del ácido ricinoleico.....	18
Figura 2. Estructura química del anillo oxirano. ....	19
Figura 3. Mecanismo catalítico de la $\gamma$ -Alúmina .....	21
Figura 4. Mecanismo general de epoxidación del AH.....	22
Figura 5. Mecanismo general de polimerización por apertura del anillo del AHE ..	23
Figura 6. Diagrama del desarrollo del proceso de síntesis. ....	25
Figura 7. Diagrama de Pareto estandarizado con $\alpha= 0,05$ . ....	32
Figura 8. Efectos principales sobre Tg.....	33
Figura 9. Comparación de espectros infrarrojos del AH y el AHE.....	34
Figura 10. Espectro infrarrojo del poliéster. ....	35
Figura 11. Termogramas DSC de los PE.....	36
Figura 12. Pérdida de peso con respecto a la temperatura de los PE. ....	37
Figura 13. Esfuerzo vs Deformación de los PE, réplica 1. ....	39
Figura 14. Porcentaje de deformación y recuperación por compresión en función del tiempo (PE160_25).....	41

## LISTA DE TABLAS

	<b>Pág.</b>
Tabla 1. Diseño experimental. ....	28
Tabla 2. Temperatura de transición vítrea de los PE. ....	36
Tabla 3. Propiedades mecánicas del PE160_25. ....	38
Tabla 4. Porcentajes de deformación y recuperación por ciclos del PE160_25. ....	41

## LISTA DE ANEXOS

	<b>Pág.</b>
Anexo A. Ficha técnica del aceite de higuera.....	56
Anexo B. Cálculos de relaciones estequiométricas. ....	57
Anexo C. Rampa de calcinación para la $\gamma$ -alúmina.....	62
Anexo D. Determinación oxígeno oxirano.....	63
Anexo E. Proceso de polimerización. ....	67
Anexo F. Análisis estadístico del diseño de experimentos. ....	68
Anexo G. Análisis estructural.....	70
Anexo H. Análisis térmico. ....	72
Anexo I. Determinación de propiedades mecánicas.....	76
Anexo J. Análisis dinámico – mecánico. ....	79
Anexo K. Registro fotográfico. ....	86

## INDICE DE ABREVIATURAS.

1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene:	<b>DBU.</b>
%Pérdida de Peso	<b>%WL</b>
Aceite de Higuera:	<b>AH.</b>
Aceite de higuera epoxidado:	<b>AHE.</b>
Análisis dinámico –mecánico:	<b>DMA.</b>
Análisis termogravimétrico:	<b>TGA.</b>
Anhídrido metilhexahidroftálico:	<b>MHHPA.</b>
Calorimetría diferencial de barrido	<b>DSC</b>
Contenido porcentual de oxígeno oxirano:	<b>%COO.</b>
Espectroscopia de infrarrojos por transformada de Fourier:	<b>FTIR.</b>
Etil Acetato:	<b>EtoAc.</b>
Peróxido de hidrogeno	<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>
Poliéster	<b>PE.</b>
Temperatura de transición vítrea:	<b>Tg.</b>

## RESUMEN

**TÍTULO:** SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE UN POLIÉSTER A PARTIR DE ACEITE DE HIGUERILLA EPOXIDADO. \*

**AUTORES:** MARÍA ANGÉLICA TORRES MEDINA.  
WENDY LORAYNE TRUJILLO ANGULO.\*\*

**PALABRAS CLAVES:** aceite de higuera, epoxidación, %COO, agente entrecruzante, agente iniciador, poliéster, temperatura de transición vítrea.

### DESCRIPCIÓN:

Actualmente se han estudiado nuevas fuentes renovables como los aceites vegetales, con el fin de obtener materiales de bajo costo y compatibles con el medio ambiente. Es por esta razón que en el presente proyecto investigativo se realiza la síntesis de poliéster (PE) a partir de aceite de higuera epoxidado (AHE), el cual se obtiene empleando peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ) anhidro bajo la presencia de Etil acetato (EtoAc) como solvente y  $\gamma$ -Alúmina como catalizador, obteniendo un porcentaje de oxígeno oxirano (%COO) del 3%.

El AHE es polimerizado utilizando como agente iniciador DBU y como agente entrecruzante MHHPA. Los parámetros de reacción, tales como temperatura de síntesis y fracción entrecruzante/epoxi, se obtienen a partir de un diseño de experimentos  $2^2$  con el objetivo de lograr un producto con mejores propiedades químicas y físicas.

A continuación, el AHE y el PE obtenidos son caracterizados por la técnica FTIR, en la que se logra observar los grupos funcionales significativos de cada sustancia. Seguidamente, se caracterizó térmicamente (DSC y TGA) y mecánicamente (DMA) el material, obteniendo que a mayor relación molar y temperatura de síntesis se obtiene mayor transición vítrea y por lo tanto mayor módulo de Young y porcentaje de deformación tensil. También se realizaron pruebas de compresión Creep, obteniendo mayor porcentaje de recuperación elástica para aquellos materiales con mayores condiciones en el diseño de experimentos.

---

\* Trabajo de Grado

\*\* Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería Química. Grupo de Investigación en Polímeros. Director: PhD Gustavo Emilio Ramírez Caballero

## ABSTRACT

**TITLE:** SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF A POLYESTER FROM EPOXIDIZED CASTOR OIL.\*

**AUTHORS:** MARÍA ANGÉLICA TORRES MEDINA.  
WENDY LORAYNE TRUJILLO ANGULO.\*\*

**KEY WORDS:** castor oil, epoxidation, %COO, cross linker agent, initiator agent, polyester, glass transition temperature.

### DESCRIPTION:

New renewable sources, such as vegetable oils, have been currently studied in order to obtain low-cost and environmentally compatible materials. With this in mind, the present research project develops the synthesis of a polyester (PE) from epoxidized castor oil (AHE), which is obtained using anhydrous hydrogen peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) under the presence of ethyl acetate (EtoAc) as a solvent and  $\gamma$ -Alumina as a catalyst, achieving a percentage of oxirane oxygen (%COO) of 3%.

AHE is polymerized using DBU as the initiator agent and MHPA as the crosslinking agent. Reaction parameters, such as synthesis temperature and cross-linking/epoxy fraction, are obtained from a 22 experiments design in order to achieve a product with improved chemical and physical properties.

Next, AHE and EP are characterized by the FTIR technique, in which it is possible to observe the significant functional groups of each substance. Then, the material was thermally (DSC and TGA) and mechanically (DMA) characterized, obtaining that at a higher molar ratio and synthesis temperature a greater glass transition is achieved, and therefore, bigger Young's modulus and percentage of tensile strain. Creep compression tests were also performed, finding a superior percentage of elastic recovery for those materials with better conditions in the experiments design.

---

\* Degree Work

\*\* Faculty of Physical-Chemical Engineering. School of Chemical Engineering. Polymer Research Group. Director: PhD Gustavo Emilio Ramírez Caballero

## INTRODUCCIÓN

Originalmente la mayoría de los materiales poliméricos han sido elaborados a partir de hidrocarburos derivados de la industria del petróleo. En los últimos años se ha planteado como objetivo la búsqueda de nuevas alternativas de recursos renovables con base biológica para la obtención de sistemas poliméricos de gran utilidad en diferentes campos industriales, como el biomédico, farmacéutico, automotor, aeronáutico, etc [1]. Estos recursos renovables benefician ahora en gran medida a la producción de materiales poliméricos, en lugar de los productos derivados del petróleo, debido a sus ventajas medioambientales y características biodegradables.

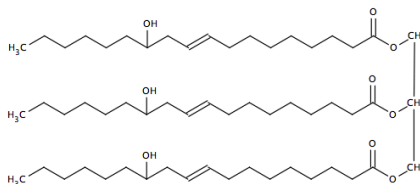
Las piezas de poliéster (PE) tienen una gran importancia en la industria, debido a que es un material muy versátil que ofrece miles de usos dentro de diferentes sectores como adhesivo, aislante, protectores de antenas y parabólicas. Una de las principales ventajas del PE es su alta resistencia tanto a factores climáticos como a sustancias que pueden llegar a ser corrosivas en contacto con un metal, soporte a altas temperaturas y a su prolongada vida útil [2].

En la actualidad, los aceites vegetales se han convertido en el recurso renovable más importante empleado a nivel industrial para la obtención de piezas poliéster. Por otro lado, estos aceites son considerados unas de las fuentes biológicas disponibles más económicas, biodegradables, abundantes y además ambientalmente benignos [3]. Entre los aceites vegetales estudiados en la producción de estos materiales poliméricos con características físicas y químicas de vital importancia se encuentran el aceite de algodón, cártamo, maíz, soya, higuera, y palma [4].

El aceite de higuera (AH) se ha caracterizado por ser una de las materias primas más importantes de la denominada “química verde” debido a su estructura química única, y su alta composición de ácido ricinoleico, que lo convierte en un recurso interesante para la industria química; es por esta razón, que se tomó la decisión de emplearlo como insumo en este trabajo investigativo [5]. Este aceite se extrae de la semilla de una planta llamada *Ricinus communis* L perteneciente a la familia *Euphorbiaceae*, también conocida como castor, ricino o higuera infernal; es una planta originaria de regiones del continente africano, las condiciones óptimas para su cultivo son la ausencia de heladas, suelos bien drenados y mucha luz [6].

La planta de higuera posee grandes hojas palmeadas, rojizas y alternas, coronada con flores en la parte superior y cargada de racimos en su parte inferior; la planta de castor florece prácticamente durante todo el año y su semilla o fruto es una pequeña cápsula recubierta de espinas que contiene tres semillas, es de estas semillas de donde se extrae el aceite de higuera. La constitución química de la semilla es de agua (5.5%), aceite crudo (48,6%), proteína cruda (17,9%), fibra bruta (12,5%), cenizas (2.5%) y carbohidratos (13%) [7].

**Figura 1. Estructura química del triglicérido del ácido ricinoleico.**



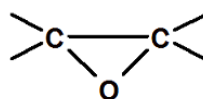
Fuente: Muñoz, 2014 [8].

El principal producto de la higuera es el aceite extraído de sus semillas, este es un líquido viscoso, amarillo pálido, no volátil, utilizado como purgante, con un olor característico que lo diferencia del aceite crudo. A diferencia de otros aceites vegetales, este tiene una extensa durabilidad y se vuelve rancio cuando es sometido a calor excesivo. Los principales componentes del AH son los triglicéridos,

representados en la figura 1, los cuales son ésteres que se componen de una molécula de glicerol y tres moléculas de ácidos grasos. Debido a la longitud de la cadena, el grupo éster y la presencia de insaturaciones que presenta dicho aceite, se convierte en una excelente materia prima para la síntesis de una gran variedad de macromoléculas con diferentes estructuras, entre los que se destacan: lubricantes, estabilizantes, glicoles, poliuretanos, y en efecto poliésteres [9].

Determinados procesos químicos como la epoxidación de aceites vegetales, permiten modificar el grupo alqueno para dar paso a epóxidos, aptos para la síntesis de algunos compuestos de naturaleza orgánica. Los aceites vegetales epoxidados tradicionalmente se obtienen de aceites con alto índice de yodo, ya que éste es una medida del grado de insaturación de las grasas; como los aceites de soya (112), higuierilla (82-90) y girasol (119-138). Los Epóxidos son compuestos orgánicos formados por un átomo de oxígeno unido a dos átomos de carbono, que a su vez están unidos entre sí mediante enlace covalente formando un anillo de tres átomos el cual posee ángulos de enlace de  $60^\circ$ , se presentan en fase líquida a temperatura ambiente, son incoloros y solubles en otros compuestos orgánicos como alcoholes, éteres o bencenos [10].

**Figura 2. Estructura química del anillo oxirano.**



Fuente: Acuña, 2006 [11].

Existen varios métodos fundamentales para la epoxidación de alquenos, el método tradicional es el planteado por el químico ruso Nikolaus Prileschajew, donde se somete el alqueno a una reacción química con peroxiácidos para formar epóxidos; éste sistema presenta el inconveniente de generar cantidades estequiométricas de un ácido carboxílico, cuya presencia influye en la estabilidad de los epóxidos formados por apertura de su anillo oxirano. Otro método empleado en este tipo de

reacciones se basa en la utilización de halohidrinas, formadas por el ataque electrófilo de HOCl a un alqueno que, en condiciones básicas fuertes suministra el epóxido. El principal inconveniente de este método es la formación de dicloruros y éteres halogenados como subproductos. Por otro lado, la catálisis básica se ha empleado para la epoxidación de olefinas utilizando como catalizadores hidróxidos (NaOH y KOH) o sales ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ), que provocan la epoxidación de alquenos con peróxido de hidrógeno en presencia de nitrilos, un reactivo empleado en cantidades estequiométricas que produce amidas. Todos éstos, no cumplen con las pautas establecidas por la química verde, debido a que se manejan disolventes carbonoclorados muy contaminantes y a que se necesitan como catalizadores elementos metálicos difícil de recuperar y separar. Es por esta razón que se opta por continuar con la extensa investigación que se ha planteado en los últimos años, dando paso a realizar el proceso de epoxidación con agentes oxidantes menos contaminantes, siendo el peróxido de hidrogeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) el más apropiado ya que al usarlo el único subproducto es el agua. Sin embargo, este oxidante presenta poca reactividad, por lo que necesita del empleo de catalizadores.

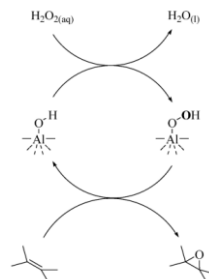
Existe gran variedad de catalizadores metálicos de transición, entre los que se pueden encontrar catalizadores de titanio, wolframio, manganeso, hierro, renio, alúmina, entre otros. De acuerdo a estudios realizados recientemente, se descubrió que utilizando alúmina como catalizador aumenta la actividad del peróxido de hidrógeno anhidro como agente oxidante de la epoxidación junto con Etilacetato como disolvente. Cabe destacar que el uso de este catalizador ofrece diferentes ventajas debido a su alta disponibilidad y economía a nivel comercial, siendo no tóxico, y de fácil recuperación catalítica [12].

La alúmina presenta una actividad química centrada en su superficie (figura 3); ésta debido a la quimisorción de humedad del medio, es capaz de desarrollar sitios activos hidroxilo (Al-OH) los cuales son los principales generadores de su actividad catalítica durante la epoxidación [13]. La calcinación de la alúmina a temperaturas

entre 400 y 600 °C, genera sitios ácidos de Lewis (O-Al<sup>3+</sup>-O), los cuales al rehidratarse generan los radicales (Al-OH) que actúan como sitios ácidos débiles de Brønsted durante el proceso [14]. Estos últimos, son responsables de intervenir en la descomposición del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, formando a la vez un radical hidropéroxido (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-OOH) que activa el enlace O-O facilitando la transferencia del oxígeno más distal hacia el enlace olefínico, creando así el anillo oxirano [13]. Paradójicamente, el mayor inconveniente reside en el agua, tanto la presente en los reactivos como aquella formada durante la epoxidación, ya que el carácter hidrófilo de la superficie de la alúmina hace que el agua del medio se adhiera fácilmente ocasionando cambios tanto a nivel textural como estructural en el catalizador [14].

Cantidades altas de agua impiden la transferencia de oxígeno hacia el enlace olefínico y la formación del epóxido, como consecuencia de la hidrofobicidad característica de los lípidos. Sin embargo, cantidades bajas son necesarias para prevenir una disociación anticipada de reactivos como el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Con el fin de controlar el agua del proceso, se implementa un sistema o trampa Dean-Stark [15], que al ser adoptado previo al proceso de epoxidación y en condiciones de reflujo, permite la separación del agua contenida en la solución de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Este proceso es conocido como anhidración, y utiliza como solvente Etilacetato (EtoAc), un disolvente de poco impacto ambiental.

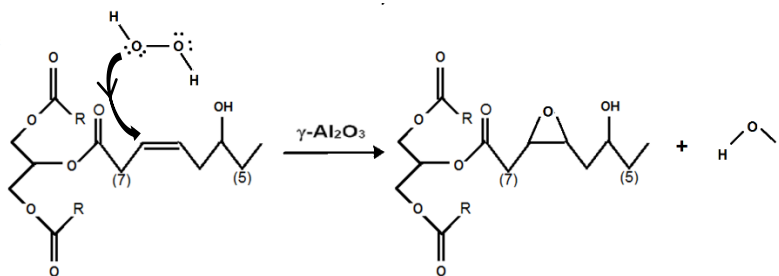
**Figura 3. Mecanismo catalítico de la  $\gamma$ -Alúmina**



Fuente: Rinaldi, 2005 [16].

Múltiples estudios se han llevado a cabo en torno al aceite de higuera debido a su gran potencial en la industria de los polímeros. El Grupo de Investigación de polímeros UIS (GIP), ha centrado sus prácticas en la síntesis y caracterización especialmente de poliuretanos e hidrogeles a partir de éste y otros aceites vegetales. Siguiendo esta línea de investigación, GIP propone la síntesis de un nuevo material polimérico denominado poliéster a partir de aceite de higuera epoxidado. Por tanto, se decide utilizar como base el protocolo de epoxidación establecido por una tesis realizada recientemente en el GIP [17], que tuvo como objetivo final epoxidar AH, haciendo algunas modificaciones con el fin de obtener un mayor contenido epoxi y con éste, proceder a la etapa de síntesis. El proceso de epoxidación (figura 4) se basa principalmente en una reacción debido a la transferencia de un oxígeno del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al grupo alqueno, convirtiéndolo en enlace C-O. El átomo de oxígeno del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> presenta deficiencia de electrones por lo que opta a ser un electrófilo, este átomo acepta un par de electrones del grupo alqueno lo cual conlleva a que se rompa el enlace O-O, ocasionando que los electrones de dicho enlace se deslocalicen. Por último, se rompe el enlace O-H, los electrones que permanecen se adicionan al otro carbono perteneciente inicialmente al alqueno y el átomo de hidrógeno pasa a formar agua con los otros dos átomos sobrantes [8].

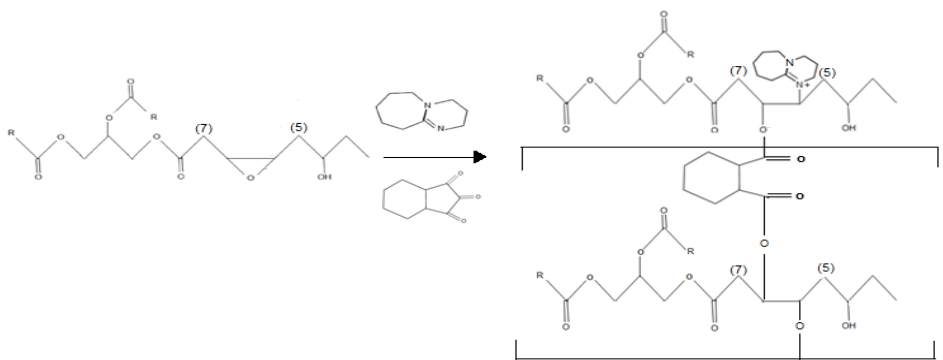
**Figura 4. Mecanismo general de epoxidación del AH.**



Posteriormente, el aceite de higuera epoxidado (AHE) se purifica, se calcula el %COO presente en éste y se realiza la síntesis del poliéster empleando como

agente iniciador 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU) y como agente entrecruzante Anhídrido metilhexahidroftálico (MHHPA). Esta síntesis se lleva a cabo de acuerdo al método de crecimiento en cadena, denominado polimerización de la apertura del anillo, en el cual DBU actúa como iniciador creando la apertura del anillo epoxi, por medio del ataque nucleofílico de los electrones libres presentes en el anillo de la amina. Luego, el anión que queda en el oxígeno genera un ataque nucleofílico sobre el grupo C=O del agente entrecruzante MHHPA, lo que ocasiona que esta molécula se reorganice dejando un átomo de oxígeno con carga negativa (Figura 5). Finalmente, este oxígeno genera un ataque nucleofílico sobre otro anillo epoxi de otro monómero, originando así un mecanismo de repetición donde por último se obtiene el PE esperado [8]. En el Anexo E se puede encontrar el proceso completo de polimerización.

**Figura 5. Mecanismo general de polimerización por apertura del anillo del AHE**



Durante el desarrollo del proyecto de investigación se planteó como objetivo desarrollar el proceso de síntesis de un PE a partir de AHE y analizar el efecto que tiene la temperatura de reacción y la cantidad de entrecruzante sobre sus propiedades. Además, este primer trabajo de investigación permitirá aportar un nuevo conocimiento y proponer nuevas alternativas de investigación sobre el tema.

Para el desarrollo de dicho objetivo se realizó la identificación de los grupos funcionales del AHE y el PE, a partir de la técnica de espectrometría Infrarroja con

transformada de Fourier (FTIR), con el propósito de corroborar la eficacia de las reacciones especificadas de epoxidación y síntesis. De acuerdo a las pruebas preliminares realizadas se planteó un diseño experimental 2<sup>2</sup>, donde se estudió la influencia de variables tales como la relación molar entre el contenido porcentual de oxígeno oxirano (%COO) / fracción de entrecruzante y la temperatura de reacción de síntesis, sobre las variables de respuesta seleccionadas, temperatura de transición vítrea (Tg), % pérdida de peso, módulo de Young, % deformación y recuperación del material. Con estos resultados es posible identificar propiedades como, grado de cristalinidad, rigidez, flexibilidad, temperatura de descomposición, comportamiento viscoelástico y resistencia a diferentes esfuerzos aplicados de tensión y compresión. Dichas propiedades se determinaron a partir del tratamiento térmico empleando las técnicas de calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis termogravimétrico (TGA) y análisis dinámico mecánico (DMA).

## 1. METODOLOGÍA

En la Figura 6 se indica la metodología usada para el desarrollo del proceso de síntesis del presente proyecto investigativo.

**Figura 6. Diagrama del desarrollo del proceso de síntesis.**



### 1.1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

Para esta investigación, se realizó una revisión bibliográfica y del estado del arte concerniente a la síntesis de materiales poliméricos a partir de aceites vegetales epoxidados [18,19,20]. Con base en lo anterior, se identificaron las variables y/o condiciones de operación, equipos y técnicas de caracterización que son necesarios para un adecuado desarrollo experimental.

**1.1.1. REACTIVOS.** Los reactivos utilizados durante el proceso son Aceite de Higuierilla (Laboratorios León S.A, 100%v/v) (Anexo A), Peróxido de Hidrógeno ( $H_2O_2$ , Suquin 35%p/v en agua), Acetato de Etilo ( $C_4H_8O_2$ , Honeywell, B&J 99%p/p),  $\gamma$ -Alúmina (Procatalyse), Óxido de manganeso ( $MnO_2$ , Merck), Sulfato de magnesio ( $MgSO_4$ , Merck) Ácido Clorhídrico (HCl, Mallinckrodt Inc 37%), Isopropanol ( $C_3H_8O$ , Mallinckrodt Inc 99,9%), Hidróxido de Sodio (NaOH, Merck 98%), Etanol ( $C_2H_6O$ , Merck 99,9%), Fenofaleína, Hidróxido de Potasio (KOH, Merck 85%), Metanol ( $CH_4O$ , Merck 99,9%), Anhídrido Metilhexahidroftálico (MHHPA, Sigma Aldrich) y 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU, Sigma Aldrich).

**1.1.2. Pruebas preliminares.** Con base en la literatura y siguiendo el protocolo planteado en el trabajo de grado desarrollado en el GIP [17], se realizan ciertas pruebas preliminares para constatar variables importantes en la polimerización como el %COO del AHE, la temperatura de reacción, la temperatura y tiempo de curado y las relaciones molares de los reactivos.

## **1.2. FUNCIONALIZACIÓN DEL ACEITE DE HIGUERILLA**

Con el fin de sintetizar el poliéster, es necesario epoxidar y tratar previamente el AH. El montaje experimental se encuentra en el Anexo K, figura K-1.

**1.2.1. Preparación del catalizador.**  $\gamma$ -Alúmina es macerada y tamizada hasta obtener partículas del orden de 300 a 600  $\mu m$  de diámetro. Luego, ésta es sometida a secado a 120°C por 2h y calcinación a 500°C por 4h, utilizando un flujo de aire seco de 100 ml/min; las rampas de temperatura usadas son 2°C/min y 5°C/min, respectivamente (Anexo C).

**1.2.2. Preparación del agente oxidante (Anhidración).** Para actuar como agente oxidante el  $H_2O_2$  debe ser anhidrado, y para este proceso se implementa un sistema

Dean-Stark. Para esto, se adiciona a un balón de fondo redondo de 1000 ml una solución al 24%p/p de  $H_2O_2$  en EtOAc, a una temperatura de 120°C, hasta que el agua contenida en el agente oxidante es evaporada.

**1.2.3. Epoxidación del Aceite de Higuera.** La reacción se lleva a cabo en un balón de tres bocas de 1000ml sumergido en un baño de aceite mineral caliente y acoplado a un condensador Graham. El peróxido de hidrogeno anhidro, resultado del proceso de anhidración, es agregado junto con el AH y el solvente EtoAc y es sometido a reflujo y agitación continua a 500 rpm y 70°C durante una hora, con el objetivo de homogeneizar la mezcla. Inmediatamente, se agrega la alúmina dando inicio a la epoxidación y la temperatura es aumentada hasta 80°C, la cual permanecerá constante las cuatro horas de reacción.

**1.2.4. Post-tratamiento.** La mezcla resultante de la reacción es dejada a temperatura ambiente para ser luego dispuesta en un embudo de decantación, y poder retirar la fase catalítica. En seguida, el  $H_2O_2$  remanente es descompuesto al agregar a la mezcla 5%p/p de  $MnO_2$  y el agua producto de la reacción y la descomposición del peróxido se elimina agregando 10%p/p de  $MgSO_4$ . Por último, la solución es filtrada utilizando un embudo Büchner para retirar los sólidos remanentes y destilada al vacío a 240 mbar y 60°C por 30 min para eliminar el EtoAc.

### **1.3. SÍNTESIS DEL POLIÉSTER**

Después de realizar pruebas preliminares se eligieron las condiciones de reacción ideales y/o más influyentes para el proceso. El montaje experimental se encuentra en el Anexo K, figura K-2.

**1.3.1. Coeficiente de Oxígeno Oxirano.** Es importante conocer el porcentaje de oxígeno oxirano presente en el aceite epoxidado para poder establecer la relación

molar de los reactivos a utilizar en el proceso de polimerización. Con este fin, es necesario calcular el porcentaje de oxígeno oxirano teórico (Anexo B) y el experimental, para luego estimar el porcentaje de conversión relativa de dobles enlaces a epóxido utilizando la siguiente ecuación:

$$\%Conversion = \frac{\%COO}{\%TOO} \times 100 \quad Ec. [1]$$

El contenido de oxígeno oxirano experimental es calculado siguiendo la norma NTC 2366 (Anexo D).

**1.3.2. Diseño de experimentos.** Utilizando un diseño factorial  $2^2$  y el software estadístico Statgraphics XVII, se procuró establecer las condiciones de reacción de polimerización a las cuales se obtiene un polímero con mejores propiedades, teniendo en cuenta el rango evaluado para cada factor; asimismo, se busca estipular cuantitativamente la influencia de las variables analizadas sobre una de las variables de respuesta (Tg) (Anexo F). También, se usaron los tratamientos establecidos por el diseño (tabla 1) para hacer un estudio más extenso y cualitativo de la incidencia de estos factores sobre las demás variables respuesta (Módulo de Young, %pérdida de peso, %deformación y recuperación). Para tal fin, se seleccionan como variables de estudio los siguientes factores:

**Tabla 1. Diseño experimental.**

TRATAMIENTOS DEL DISEÑO EXPERIMENTAL		
RÉPLICAS 1 Y 2	Temperatura (°C)	Relación entrecruzante / epoxi
PE140_1	140	1
PE140_25	140	1,25
PE160_1	160	1
PE160_25	160	1,25

**1.3.2.1. Temperatura de reacción.** La temperatura de reacción ejerce un efecto sobre el polímero resultante. Con las pruebas preliminares se logró estudiar el comportamiento y establecer que a mayor temperatura mejor son las condiciones del material. Por este motivo, el nivel bajo y alto seleccionado de este factor es 140°C y 160°C, respectivamente.

**1.3.2.2. Agente entrecruzante.** Al realizar las pruebas preliminares se pudo observar que la relación molar contenido epóxido/agente entrecruzante influye de manera directa en la temperatura de transición vítrea [18]. Por esto, el nivel bajo y alto seleccionado de este factor es 1 y 1.25, respectivamente.

**1.3.3. Entrecruzamiento del grupo oxirano.** La reacción de polimerización se llevó a cabo en un balón de 100 ml de fondo redondo sumergido en un baño de aceite mineral caliente y acoplado a un condensador para asegurar reflujo. El aceite de higuera epoxidado es agregado, junto con las cantidades correspondientes del entrecruzante (MHHPA) y el iniciador (DBU) [20]. El tiempo de reacción seleccionado es de 15 minutos, con el fin de asegurar la homogeneidad de la mezcla.

**1.3.4. Moldeo y curado.** Posteriormente, se vierte el producto en un molde de silicona usando vaselina como antiadherente, el cual es llevado a un horno de curado a 170°C por 15 horas [19].

## **1.4. CARACTERIZACIÓN**

El polímero obtenido es caracterizado por medio de espectroscopía infrarroja (FT-IR), calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis termo-gravimétrico (TGA) y análisis dinámico-mecánico (DMA).

**1.4.1. FT-IR.** Empleando la técnica de espectroscopía infrarroja (FT-IR) y un espectrómetro Nicolet iS50 FT-IR se identifican los grupos funcionales contenidos en el AH, en su epóxido y en el poliéster obtenido; comprobando así, la epoxidación del aceite de higuera y la polimerización de éste.

**1.4.2. DSC.** Para esta prueba termo analítica se empleó un calorímetro diferencial de barrido Discovery DSC 1-0237. Muestras de 20 mg del poliéster se someten a un proceso de Calentamiento-enfriamiento-calentamiento, con el fin de si fuese necesario terminar procesos de curado; donde se equilibra la muestra a  $-90^{\circ}\text{C}$ , luego se calienta hasta  $230^{\circ}\text{C}$ , para después enfriar hasta  $-90^{\circ}\text{C}$  y finalmente calentar hasta  $300^{\circ}\text{C}$ , con incrementos de  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$  en atmósfera de nitrógeno a razón de  $10\text{mL}/\text{min}$ .

**1.4.3. TGA.** Mediante la Balanza Termogravimétrica Discovery TGA 5500 se establecieron las propiedades térmicas del material sintetizado, realizando un registro continuo de la pérdida de masa presentada a temperaturas determinadas. Para esto se estudian muestras de 10 mg, empleando una rampa de calentamiento de  $30^{\circ}\text{C}$  de temperatura inicial, con paso de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  y temperatura final de  $700^{\circ}\text{C}$ , en atmósfera de nitrógeno a razón de  $50\text{mL}/\text{min}$ .

**1.4.4. DMA.** Utilizando el analizador mecánico diferencial DMA serie Q800 TA INSTRUMENTS®, se midieron las propiedades mecánicas del material en función de variables como el tiempo y la deformación mientras se somete a un esfuerzo, ya sea fijo o variable. Se utilizó para analizar el comportamiento del material sometido a pruebas de tensión estática obteniendo el módulo de Young, y el porcentaje de deformación cuando es expuesto a compresión Creep.

## **2. RESULTADOS Y ANÁLISIS**

En esta sección se exponen los resultados obtenidos tras la fase experimental del desarrollo del proceso de síntesis y caracterización del PE.

### **2.1. FUNCIONALIZACIÓN DEL ACEITE DE HIGUERILLA**

Como resultado del proceso de funcionalización del AH, el AHE obtenido presenta un estado de agregación líquido a temperatura ambiente, con un color amarillo pálido y moderadamente viscoso en comparación con el aceite base.

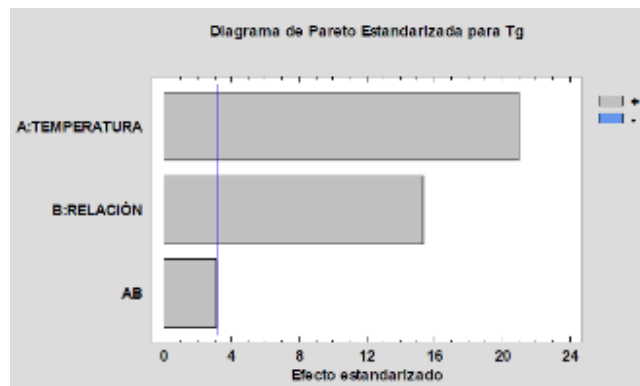
### **2.2. SÍNTESIS DEL POLIÉSTER**

Obteniendo el AHE se determinó el %COO siendo este de un 3% y teniendo en cuenta que el teórico máximo es de 4,97% (Anexo B), se estima el porcentaje de conversión utilizando la Ec.1, resultando un 60,4% de formación de anillos epoxi. A partir de esto, fue posible realizar la síntesis con las cantidades correspondientes de agente iniciador y agente entrecruzante según lo establecido en el diseño de experimentos. El PE obtenido presenta un estado líquido a temperatura ambiente, color amarillo y viscosidad alta. Luego de ser curado, este torna a un estado de agregación sólido color oscuro, con una textura gomosa y pegajosa. Dicha apariencia se debe al grado de entrecruzamiento del material, mientras que el color se atribuye a la oxidación del agente entrecruzante MHHPA por el calentamiento a 170°C por un largo tiempo de curado [8] (Anexo K).

**2.2.1. Análisis Estadístico.** Los dos factores, temperatura de síntesis (A) y relación molar entrecruzante/epoxi (B), y sus efectos sobre la variable respuesta (Tg) fueron considerados y analizados a través de cuatro tratamientos experimentales. Se realizaron dos réplicas para cada prueba combinatoria para un total de ocho experimentos, efectuados en orden aleatorio para evitar errores sistemáticos. Los resultados en términos estadísticos para el diseño experimental se concentran en el Anexo F.

Se construye el diagrama de Pareto (figura 7) en el cual se muestran los efectos estandarizados de las principales variables y los de sus interacciones sobre la obtención de la mejor transición vítrea. Se destaca la influencia de los dos factores estudiados y en menor proporción, aunque no menos relevante, la interacción de estos dos.

**Figura 7. Diagrama de Pareto estandarizado con  $\alpha= 0,05$ .**



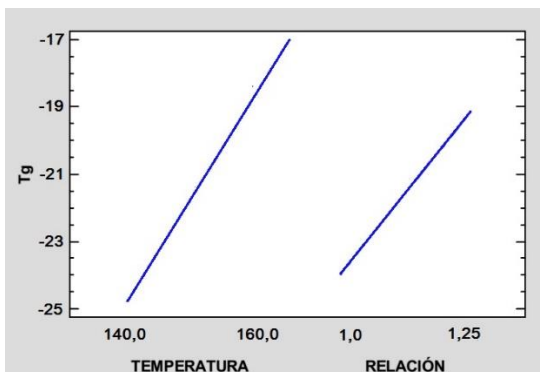
Fuente: Statgraphics XVII [21].

Teniendo en cuenta este diagrama, se decide estudiar el efecto de las variables temperatura de reacción, la relación agente entrecruzante/contenido epoxi y la interacción entre estos dos, con el fin de establecer los parámetros de operación bajo los cuales se obtiene un poliéster con mayor temperatura de transición vítrea.

La figura 8 advierte el efecto positivo tanto del factor (A) como del (B), sugiriendo operar con una temperatura de reacción de 160 °C y una relación molar Agente entrecruzante / contenido epoxi de 1,25 para obtener mayores valores de Tg.

El máximo valor de Tg alcanzado bajo estas condiciones fue en promedio -17°C (PE160\_25).

**Figura 8. Efectos principales sobre Tg**



Fuente: Statgraphics XVII [21].

## 2.3. CARACTERIZACIÓN

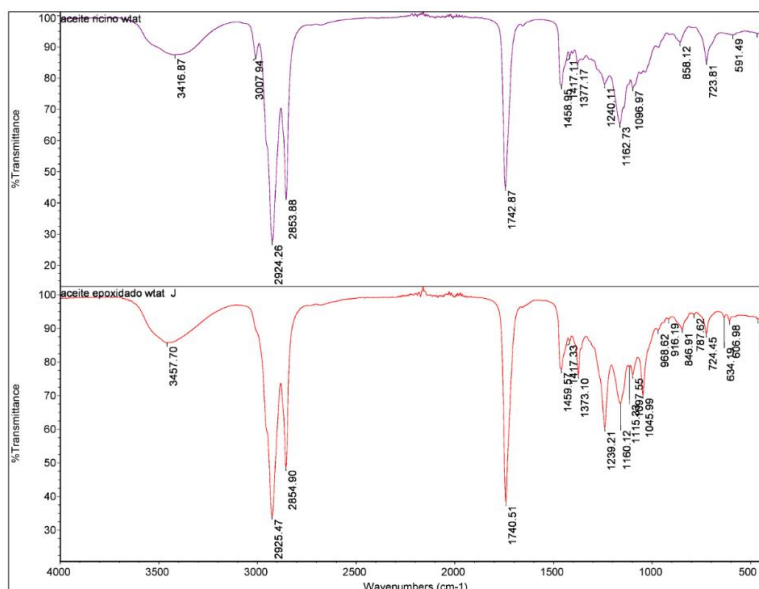
En este apartado se analizan las siguientes propiedades:

### 2.3.1. Análisis estructural.

**2.3.1.1. FTIR del AH y AHE.** En la Figura 9 se observa el espectro obtenido del AH y el AHE. En primer lugar, se puede apreciar una banda en  $3416\text{ cm}^{-1}$  la cual indica la presencia de las vibraciones de estiramiento del enlace C-O-H. Luego se observa una banda de ligera intensidad en  $3007\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente al enlace carbono hidrógeno asociado al doble enlace (C=C-H) del AH [22]. Por otro lado, se puede observar en el espectro del AH la presencia de una banda débil en  $1680\text{ cm}^{-1}$

asociado a los enlaces C=C tipo alqueno, es decir, la muestra tiene carácter olefínico. Por el contrario, en el espectro de AHE estas dos últimas bandas desaparecen, lo que confirma que la reacción de epoxidación tuvo lugar. La banda intensa en  $1740\text{cm}^{-1}$  corrobora la presencia de grupos carbonilos tipo éster esperada para los triglicéridos. Esto, junto con la banda  $1459\text{cm}^{-1}$  correspondientes a los grupos  $-\text{CH}_3$  y  $-\text{CH}_2$  y la banda  $1377\text{cm}^{-1}$  que indica el doblamiento del enlace C-H tipo alcano, confirma la presencia de cadenas de carbonos saturadas esperadas para los triglicéridos de los ácidos grasos [23]. Además de estas señales existe la formación de una banda de mediana intensidad en  $916\text{cm}^{-1}$  en el espectro del AHE, donde se evidencia la señal característica del grupo epóxido C-O-C.

**Figura 9. Comparación de espectros infrarrojos del AH y el AHE.**

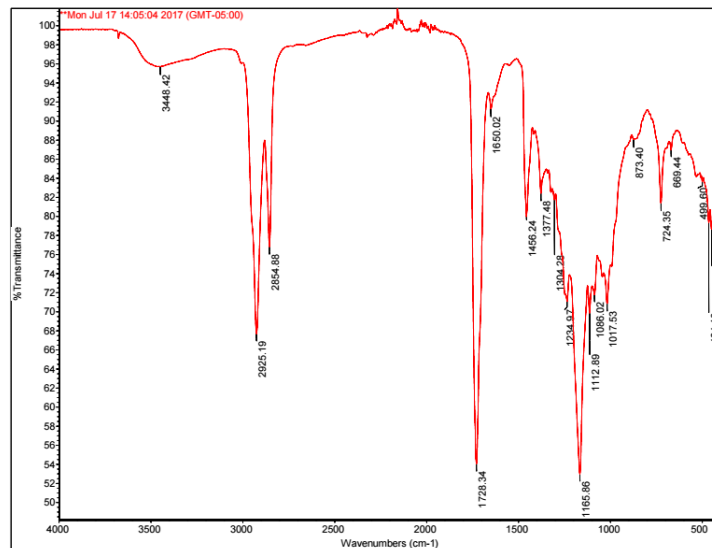


Fuente: OMNIC, Nicolet iS50 FT-IR [24].

**2.3.1.2. FTIR del PE.** Una vez obtenido el PE se caracterizó mediante espectroscopía infrarroja. En la Figura 10 es posible observar la desaparición de la banda  $916\text{cm}^{-1}$ , lo cual indica la apertura del anillo epóxido debido al agente iniciador DBU y al agente entrecruzante MHPA. También se observa la aparición del estiramiento de una banda en  $1165\text{cm}^{-1}$ , la cual corresponde a los grupos

formados de C-O, y otra banda en  $1086\text{ cm}^{-1}$  perteneciente a las vibraciones del enlace C-N pertenecientes al DBU que actuó como agente iniciador en la reacción de síntesis. Así mismo, se puede apreciar una banda intensa en  $1728\text{ cm}^{-1}$  característica grupo éster, con esto se establece que esta banda de los grupos carbonilos del agente entrecruzante MHPA se solapa con la señal de los grupos carbonilos identificados en el espectro del AHE [20]. De acuerdo a estas señales, se concluye que finalmente se logró obtener el material polimérico esperado por medio de las reacciones que se instituyeron durante el desarrollo del proyecto.

**Figura 10. Espectro infrarrojo del poliéster.**



Fuente: OMNIC, Nicolet iS50 FT-IR [24].

### 2.3.2. Análisis térmico.

**2.3.2.1. DSC del PE.** El objetivo principal de esta prueba es determinar la T<sub>g</sub> de los poliésteres obtenidos, la cual se caracteriza por ser la temperatura a la cual el material pasa de un estado vítreo a un estado flexible. Para cumplir dicho objetivo se realizaron 3 barridos, con el fin de evitar resultados erróneos y eliminar impurezas

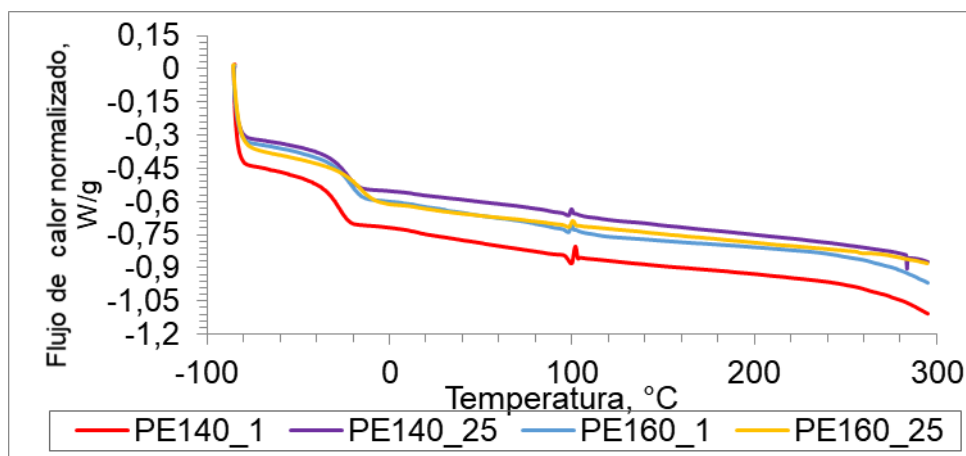
como solventes, reactivos, humedad etc., y, por otro lado, terminar procesos de curado.

En la Figura 11 para cada PE sintetizado sólo se puede apreciar la variación de la Tg, lo que quiere decir que el material es completamente amorfo; se observa que todas las Tg están por debajo de 0°C (tabla 2), lo cual significa que al trabajar con ellos a la temperatura ambiente siempre están por encima de su Tg, es decir en estado flexible, disminuyendo sus propiedades de rigidez y resistencia debido al aumento en la movilidad de las cadenas poliméricas [8]. Además, se puede observar que al aumentar la cantidad de agente entrecruzante de la red polimérica, se restringe la movilidad de las cadenas macromoleculares, lo que ocasiona un incremento en la Tg del PE; se deduce que el PE160\_25, es el que posee mayor Tg (-17°C) [18,19].

**Tabla 2. Temperatura de transición vítrea de los PE.**

Temperatura de Transición Vítrea				
PE	PE140_1	PE140_25	PE160_1	PE160_25
<b>RÉPLICA 1</b>	-30	-26	-24	-18
<b>RÉPLICA 2</b>	-27	-23	-21	-16
<b>PROMEDIO</b>	<b>-28,5</b>	<b>-24,5</b>	<b>-22,5</b>	<b>-17</b>
<b>DESVIACIÓN</b>	4,5	4,5	4,5	2
<b>ERROR</b>	1,5	1,5	1,50	1

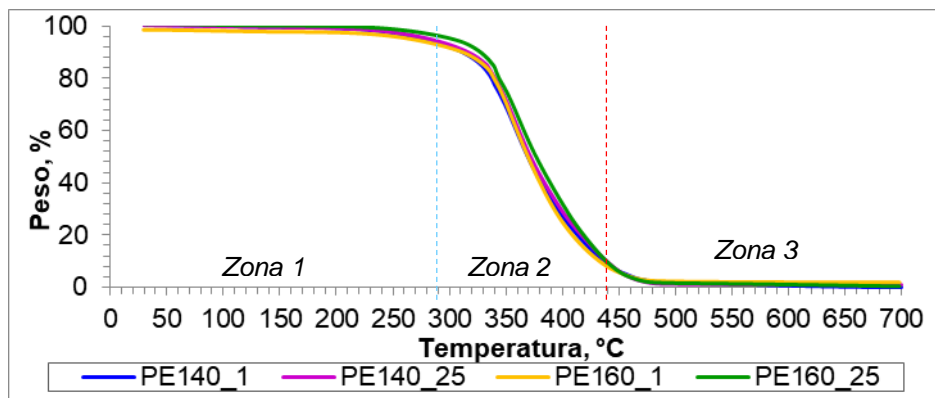
**Figura 11. Termogramas DSC de los PE.**



Se reporta la aparición de unos picos endotérmicos en los termogramas entre 90°C y 100°C, los cuales se presume son originados por la evaporación de pequeños trazos de humedad presentes en la muestra.

**2.3.2.2. TGA del PE.** Los resultados de los análisis termogravimétricos se pueden observar en la Figura 12, ésta representa la descomposición de la muestra en un proceso simple [18]. Por medio de esta prueba se pudo analizar la pérdida de peso de cada PE respecto a la temperatura. En los termogramas se distinguen 3 zonas de degradación, la primera zona está entre 30°C y 290°C, en esta zona los materiales pierden entre el 4% y 9% del peso, esto corresponde a la degradación de los componentes volátiles no identificados, componentes minoritarios del aceite de higuerrilla y a trazos de humedad en la muestra [20]. La segunda zona está comprendida entre los 290° y 450°C, la cual representa la mayor descomposición térmica de la muestra, en donde se pierde el 81% y el 90% del peso, es decir este rango de temperatura representa posiblemente, la ruptura de enlaces éster, lo cual desencadena la formación de CO<sub>2</sub>, alcoholes, aminas, CO, etc. Por último, en la tercera zona entre 450°C y 700°C se degrada entre el 10% y 5% del peso restante de la muestra, en esta zona la degradación es más lenta ya que corresponde a la descomposición de segmentos remanentes (cadenas de triglicéridos de ácidos grasos presentes en AH), y el rompimiento de enlaces C-C del PE [25].

**Figura 12. Pérdida de peso con respecto a la temperatura de los PE.**



Al analizar el comportamiento de las curvas de los termogramas es muy similar, es decir, la variación de %WL respecto a cada una de las muestras de las réplicas no se ve afectado por la cantidad de entrecruzante ni por la temperatura de reacción de la síntesis. Esto se evidencia en las tablas contenidas en el Anexo H. La máxima temperatura que puede soportar el PE estuvo cercana a los 250°C, pues temperaturas mayores a ésta conllevan al inicio de la descomposición parcial y total del material; lo dicho anteriormente coincide con lo reportado en el artículo [25].

### 2.3.3. Análisis dinámico- mecánico.

**2.3.3.1 Tensión estática.** A partir de la técnica de DMA para tensión estática, se analiza el comportamiento viscoelástico del poliéster. Siguiendo la norma ASTM E111-04 (Anexo I) se determinaron parámetros como el Módulo de Young, límite elástico, esfuerzo último y la máxima deformación. En la Tabla 3 se encuentran los valores estimados de estas propiedades para el PE160\_25, los demás resultados se encuentran disponibles en el Anexo J.

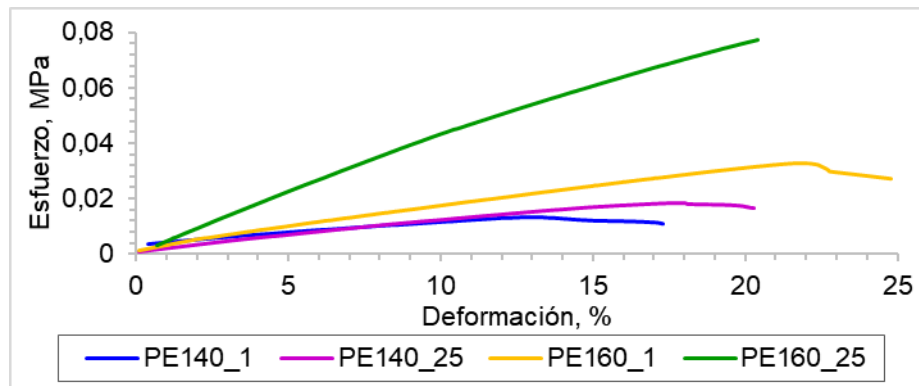
**Tabla 3. Propiedades mecánicas del PE160\_25.**

PE160_25				
Propiedad	Módulo de Young [MPa]	Límite elástico [MPa]	Esfuerzo último [MPa]	Máxima deformación [%]
RÉPLICA 1	0,004	0,055	0,077	20,403
RÉPLICA 2	0,004	0,085	0,111	29,680
PROMEDIO	<b>0,004</b>	<b>0,069</b>	<b>0,094</b>	<b>25,042</b>
DESVIACIÓN	3,E-14	4,E-04	6,E-04	4,E+01
ERROR	1,E-07	1,E-02	2,E-02	5,E+00

En el primer segmento de la figura 13 el material presenta una línea recta, de donde se deduce el *módulo de Young*, el cual nos define la capacidad del material de deformarse según la tensión aplicada, es decir, su resistencia a la deformación

elástica. Se obtuvieron valores bajos del Módulo de Young, los cuales indican que el material es elástico, poco resistente al alargamiento y al estirado [26].

**Figura 13. Esfuerzo vs Deformación de los PE, réplica 1.**



En segundo lugar, se logra observar que el segmento de línea disminuye su pendiente hasta que alcanza un valor máximo relativo de tensión, este punto en el cual el material no recupera totalmente su forma original al suprimir la carga se conoce como *límite elástico*, y a partir de esto el material empieza a tener una deformación permanente [27]. Posteriormente, se puede observar una tercera característica, el punto máximo que ocurre justo antes de la rotura del material denominado *esfuerzo último*.

De acuerdo a lo dicho anteriormente se puede concluir que la muestra de PE160\_25 posee una mayor resistencia a la deformación elástica, lo cual es evidenciado al obtener mayores valores promedio de Modulo de Young, límite elástico, esfuerzo último y máxima deformación; ésta aproximadamente del 25%. Siendo esto consecuencia de ser la muestra con mayor Tg.

**2.3.3.2. Compresión Creep.** Al realizar la prueba de compresión Creep, se busca analizar el comportamiento del material cuando es sometido a un esfuerzo constante por un periodo de tiempo y luego se deja reposar, estudiando así la deformación del material y su porcentaje de recuperación. En este estudio, el

material es sometido a un esfuerzo inicial por cinco minutos y se deja reposar por otros 10, en los que se puede observar una recuperación elástica inmediata similar a la deformación aplicada y un periodo de recuperación un poco más lento hasta llegar al punto máximo de recuperación; luego, este mismo ciclo fue repetido dos veces.

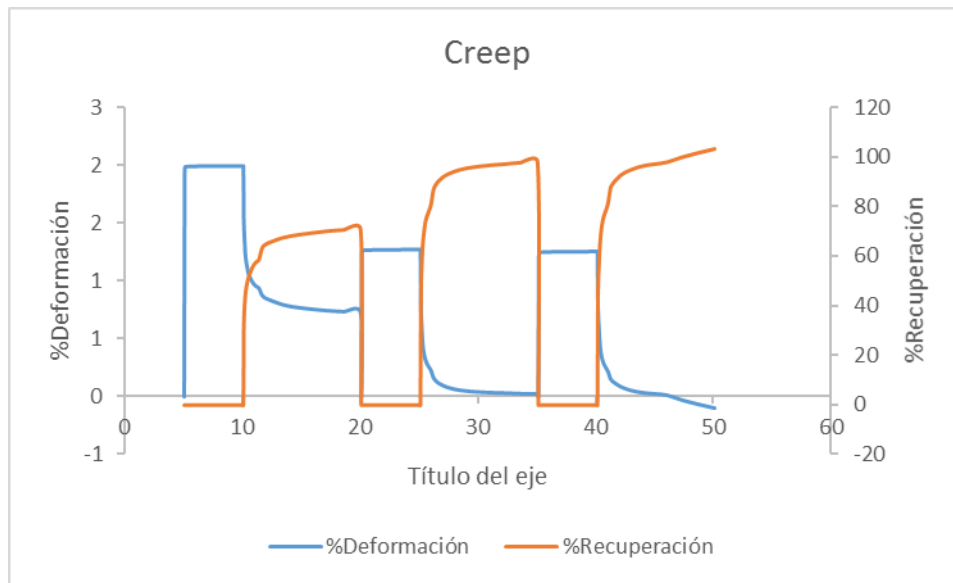
En la Tabla 4 se encuentra el porcentaje de deformación y de recuperación elástica de la muestra PE160\_25, donde se puede apreciar que la deformación del primer ciclo es mucho mayor en comparación con la de los dos ciclos posteriores, de hecho, se puede ver que después del primer ciclo de esfuerzo el material es muy difícil de alterar manteniendo su porcentaje de deformación casi que constante. Esto se puede atribuir al comportamiento elástico del material, el cual ha sido estudiado más a fondo en el apartado anterior. Los resultados para los demás tratamientos se encuentran en las tablas incluidas en el Anexo J.

Debe resaltarse, que los polímeros que lograron un porcentaje de recuperación mayor son aquellos que habían logrado las  $T_g$  y los módulos de Young más altos, entre los diferentes tratamientos. Esto concuerda, ya que el módulo de Young relaciona la capacidad del material de absorber energía sin deformarse ni perder sus características, por lo tanto, es natural que estos materiales sean los que mayor tendencia tienen a recuperar su elasticidad [28].

**Tabla 4. Porcentajes de deformación y recuperación por ciclos del PE160\_25.**

PE160_25						
Propiedad	CICLO 1		CICLO 2		CICLO 3	
	Strain (%)	Strain Recovery (%)	Strain (%)	Strain Recovery (%)	Strain (%)	Strain Recovery (%)
<b>RÉPLICA 1</b>	1,88	68,04	1,19	97,52	1,17	99,05
<b>RÉPLICA 2</b>	2,11	74,22	1,35	98,94	1,34	107,84
<b>PROMEDIO</b>	<b>1,99</b>	<b>71,13</b>	<b>1,27</b>	<b>98,23</b>	<b>1,25</b>	<b>103,44</b>
<b>DESVIACIÓN</b>	3,E-02	2,E+01	1,E-02	1,E+00	2,E-02	4,E+01
<b>ERROR</b>	0,12	3,08	0,07	0,71	0,08	4,39

**Figura 14. Porcentaje de deformación y recuperación por compresión en función del tiempo (PE160\_25).**



### 3. CONCLUSIONES

Siguiendo el protocolo planteado a lo largo del trabajo investigativo, se logró funcionalizar el AH donde se consiguió obtener un alto porcentaje de conversión de dobles enlaces a anillos epoxi, lo que conllevó a un mejor entrecruzamiento de los grupos funcionales en el proceso de síntesis.

Al estudiar las propiedades térmicas y mecánicas del PE, fue posible evidenciar que a mayor contenido de entrecruzante y mayor temperatura de reacción, éste posee una mayor  $T_g$ , lo cual indica una menor movilidad en sus cadenas macromoleculares. Se obtuvo un polímero amorfo, con bajo módulo de Young, alto porcentaje de recuperación y óptimas propiedades de elasticidad.

El porcentaje de pérdida de peso de cada muestra de poliéster no se vio afectado por la cantidad de entrecruzante ni por la temperatura de reacción de la síntesis. Además, según este análisis fue posible conocer la máxima temperatura a la cual se puede trabajar el PE, la cual estaría cercana a 250°C.

#### 4. RECOMENDACIONES

Considerando el carácter hidrofílico de la superficie de la  $\gamma$ -Alúmina, se recomienda tener un mayor control en la cantidad de agua presente en el proceso de epoxidación para un mejor funcionamiento del catalizador.

Reconociendo que el porcentaje de oxígeno oxirano de aceite epoxidado es muy importante, ya que a partir de éste se obtienen las relaciones molares para el proceso de polimerización, se recomienda utilizar otras técnicas diferentes a la titulación para la obtención de este valor; como ejemplo, podría utilizarse espectroscopía de resonancia magnética nuclear (NMR).

Del mismo modo, esta técnica (NMR) podría utilizarse para verificar la reacción y conversión de anillos epóxidos en el polímero final.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos con las diferentes caracterizaciones, resultaría interesante hacer una prueba de esfuerzos sometiendo al material a variaciones de temperatura y comparar los módulos obtenidos con los encontrados en el presente trabajo a temperatura constante.

## CITAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] SEYMOUR, Raymond B; CARRAHER, Charles E. Introducción a la química de los polímeros. Boca Ratón Florida. Editorial Reverte. 1995.

[2] GACEN J., Guillén n. Sub-Director del Instituto Catedrático de Polímeros Textiles de la E.T.S.I.I. de Terrassa. BOL. INTEXTAR, Fibras de poliéster. Evolución y futuro. 1983.

[3] MORENO V, RAMÍREZ AE, VALENCIA JS, MUÑOZ G, RUIZ E, VALDERRUTEN NE. Obtención de polímeros biodegradables a partir de ácidos grasos de origen vegetal. Grupo de catálisis, Departamento de Química, Universidad del Cauca. Grupo Natura, Departamento de Ciencias Químicas, Universidad ICESI. 2013.

[4] CRUZ-ALDACO, Karina, *et al.* Aceites vegetales: una fuente renovable y económica para obtener plásticos. Revista Científica de la Universidad Autónoma de Coahuila, México. 2012. Volumen 4, No. 8.

[5] CONDORCHEM Envitech. Aplicaciones industriales del aceite de ricino. 2015. Disponible en: <<http://blog.condorchem.com/aplicaciones-industriales-del-aceite-de-ricino/>>

[6] GÓMEZ GARCÍA, Iago. Posible utilización de aceite de tártago en la producción de biocombustible. Universidad de la Laguna. Escuela superior de ingeniería y tecnología, departamento de ingeniería química y tecnología farmacéutica. 2015.

[7] CABRALES, Roberto A; MARRUGO, José; ABRIL, Jorge. Rendimientos de semilla y calidad de los aceites de cultivo de higuierilla (*Ricinus communis* L), en el valle del Sinú, Departamento de Córdoba. Fondo editorial. 2014.

[8] MUÑOZ ALVAREZ, Gilson Vitelvo, Obtención y caracterización de materiales poliméricos a partir de aceite de ricino. Santiago de Cali, 2014, 74 h. Trabajo de grado (Químico Farmacéutico). Universidad ICESI. Facultad de Ciencias Naturales, Programa de Química Farmacéutica.

[9] BOYACÁ, Luis Alejandro; BELTRÁN, Ángela Aurora. Producción de epóxido de soya con ácido peracético generado in situ mediante catálisis homogénea. Universidad Nacional de Colombia, Bogotá. Volumen 30, Issue 1, p. 136-140, 2010.

[10] MANCILLA, C.G. E.; ALBARRÁN, A. D.; PERALTA, C. C. A. y PADILLA, M. B. S. Síntesis de Oxirano. Universidad del Valle de México, Campus Chapultepec. Laboratorio de Química Orgánica IV. México, Df. 2004.

[11] ACUÑA, Flora. Química orgánica. San José: EUNED Editorial. 2006. 121 p. ISBN 9968-31-486-X.

[12] CARRETERO GONZAGA, José. Epoxidación regioselectiva de diofeinas terpénicas mediante catalizadores heterogéneos. Universidad Complutense de Madrid facultad de ciencias químicas. Departamento de Ingeniería Química. Madrid, 2008

[13] SHELDON, R. A; ARENDS, I; HANEFELD, U. Green Chemistry and Catalysis. Weinheim:WILEY-VCH Verlag GmbH & Co, 2007, 156 p. ISBN 978-3-527-30715-9.

[14] RINALDI SOBRINHO, Roberto. Síntese de alumina sol-gel. Correlação das propriedades texturais, estruturais, morfológicas e químicas da alumina com a

reatividade na epoxidação catalítica de olefinas. Campinas, 2006, 143 h. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas Instituto de Química. Departamento de Química Inorgânica. Disponível em: <<http://www.unicamp.br/unicamp/teses/buscar>>

[15] VAN VLIET, M. MANDELLI, D. ARENDS, I. SCHUCHARDT, U. Alumina: A cheap, active and selective catalyst for epoxidation with (aqueous) hydrogen peroxide. Campinas: Royal Society of Chemistry, 2001, Vol. 3. 243 – 246.

[16] RINALDI, Roberto; SCHUCHARDT, Ulf. On the paradox of transition metal-free alumina-catalyzed epoxidation with aqueous hydrogen peroxide. Campinas: Journal of Catalysis, 2005, Vol. 236, 335 – 245. 11 h.

[17] FAJARDO, Juan; SARMIENTO, Sahira. Epoxidación de aceite de higuera con peróxido de hidrógeno en presencia de  $\gamma$ -alúmina, y su aplicación como poliálcool en la síntesis de poliuretano. Bucaramanga, 2015, 84 h. Trabajo de grado (Ingeniero Químico). Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingeniería Físicoquímicas, Escuela de Ingeniería Química.

[18] GERBASE, Annelise; PETZHOLD, Cesar; COSTA, Ana. Dynamic Mechanical and Thermal Behavior of Epoxy Resins Based on Soybean Oil. *JAACS*. 2002, nro. J10209. P. 797-802.

[19] BOQUILLON, N., FRINGANT, C. Polymer networks derived from curing of epoxidised linseed oil: influence of different catalysts and anhydride hardeners. *Elsevier*. 2000, polymer (41). P. 8603-8613. Disponível em: <http://www.elsevier.nl/locate/polymer>

[20] PAN, Xiao; SENGUPTA, Partha; WEBSTER, Dean. High Biobased Content Epoxy-Anhydride Thermosets from Epoxidised Sucrose Esters of Fatty Acids. *ACS*

*Publications.* 2011. P. 2416-2428. Disponible en:  
<http://www.dx.doi.org/10.1021/bm200549c>

[21] STATGRAPHICS Centurion XVII. Statgraphics.Net. Windows [software].

[22] MARCANO SERRANO, María Begoña. Obtención de polioles a partir de aceites vegetales para la fabricación de poliuretano. Sartenejas, 2008. Trabajo de grado (Ingeniero Químico). Universidad Simón Bolívar.

[23] CRUZ-ALDACO, Karina, *et al.* Obtención de aceite epoxidado de semilla de algodón utilizando un ácido débil. *Av. cien. ing.:* 6(4), 11-18. Diciembre, 2015.

[24] OMNIC, Nicolet iS50 FT-IR. Thermo Fisher Scientific Inc. Windows [software].

[25] WIDMANN, Georg. Información TA: Interpretación de curvas TGA. Mettler Toledo 2001.

[26] LOAEZA BECERRIL, Alfonso David. Obtención de curvas esfuerzo-deformación verdaderas del PP y copolímeros en bloque a velocidad de deformación constante aplicando correlación de imágenes digitales. Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Industrial de Barcelona. 2014.

[27] GONZALEZ VILLARREAL, Mauricio. Optimización de las propiedades mecánicas de composites de resina poliéster reforzados con fibras de vidrio y cargas de carbonato de calcio. Universidad Autónoma de Nuevo León. Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, estudios de posgrado. 2014.

[28] CALLISTER, William. Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales. Reverte, 2002. Volumen 1. P 121-136. ISBN 84 291 7252 1.

[29] BAILEY, Philip. BAILEY, Christina. Química Orgánica: Conceptos y aplicaciones. Pearson Education, 1998, 85 p. ISBN 9701701208.

[30] SALIMON, J. ABDULLAH, B. Epoxidation of vegetable oils and fatty acids: Catalysts, methods and advantages. Bangi: Journal of Applied Sciences, 2010, Vol. 10 (15), p. 1545 – 1553.

[31] ALLINGER, Norman. Química Orgánica. Volumen 1. Segunda edición. Editorial Reverté. 1984. p.778. ISBN 84 291 7015 4.

[32] SEPULVEDA, Jorge. TEIXEIRA, Sergio. SCHUCHARDT, Ulf. Alumina-catalyzed epoxidation of unsaturated fatty esters with hydrogen peroxide. Campinas: Applied Catalysis A: General, 2007, Vol 318, 213 – 217.

## BIBLIOGRAFÍA

ACUÑA, Flora. Química orgánica. San José: EUNED Editorial. 2006. 121 p. ISBN 9968-31-486-X.

ALFONSO MORENO, Freddy Leonard. Síntesis de Resinas Epóxicas a partir de Aceite Epoxidado de Palma. *Universidad de América, Revista de Investigación*. Volumen 3, No. 2, julio-diciembre 2010. P-19-24.

ALLINGER, Norman. Química Orgánica. Volumen 1. Segunda edición. Editorial Reverté. 1984. p. 778. ISBN 84 291 7015 4  
American Chemical Society. Química: un proyecto de la ACS. *Reverté*. Barcelona, 2007. P: 362-366.

ASTM INTERNATIONAL. Standard Test Method for Dynamic Young's Modulus, Shear Modulus, and Poisson's Ratio by Impulse Excitation if Vibration – E1876-15. DOI: 10.1520/E1876-15. United States, 2016, 17 p.

ASTM INTERNATIONAL. Standard Test Method for Through-Thickness “Flatwise” Tensile Strength and Elastic Modulus of a Fiber-Reinforced Polymer Matrix Composite Material - D7291/D7291M-15. DOI: 10.1520/D7291\_D7291M-15. United States, 2015, 12 p.

ASTM INTERNATIONAL. Standard Test Method for Young's Modulus, Tangent Modulus, and Chord Modulus - E111-04. DOI: 10.1520/E0111-04R10. United States, 2011, 7 p.

ASTM INTERNATIONAL. Standard Test Methods for Tensile, Compressive, and Flexural Creep and Creep-Rupture of Plastics – D2990-17. DOI: 10.1520/D2990-17. United States, 2017, 21 p.

BAILEY, Philip. BAILEY, Christina. Química Orgánica: Conceptos y aplicaciones. Pearson Education, 1998, 85 p. ISBN 9701701208.

BOQUILLON, N., FRINGANT, C. Polymer networks derived from curing of epoxidised linseed oil: influence of different catalysts and anhydride hardeners. *Elsevier*. 2000, polymer (41). P. 8603-8613. Disponible en: <http://www.elsevier.nl/locate/polymer>

BOYACÁ, Luis Alejandro; BELTRÁN, Ángela Aurora. Producción de epóxido de soya con ácido peracético generado in situ mediante catálisis homogénea. Universidad Nacional de Colombia, Bogotá. Volumen 30, Issue 1, p. 136-140, 2010.

CABRALES, Roberto A; MARRUGO, José; ABRIL, Jorge. Rendimientos de semilla y calidad de los aceites de cultivo de higuierilla (*Ricinus communis* L), en el valle del Sinú, Departamento de Córdoba. Fondo editorial. 2014.

CALLISTER, William. Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales. Reverte, 2002. Volumen 1. P 121-136.

CARRETERO GONZAGA, José. Epoxidación regioselectiva de diofeninas terpénicas mediante catalizadores heterogéneos. Universidad Complutense de Madrid facultad de ciencias químicas. Departamento de Ingeniería Química. Madrid, 2008

CHEN, Ruqi. Bio-based polymeric materials from vegetable oils. Iowa City, 2014, 121 h. Dissertation (Doctor of philosophy in Chemistry). Universidad de Iowa. Departamento de química. Disponible en: < <http://lib.dr.iastate.edu/etd/13709/> >

CONDORCHEM Envitech. Aplicaciones industriales del aceite de ricino. 2015. Disponible en: <<http://blog.condorchem.com/aplicaciones-industriales-del-aceite-de-ricino/>>

CORPOICA. Centro de investigación la selva. Higerilla: “Alternativa productiva, energética y agroindustrial para Colombia”. Rionegro, Libra, 2008, 34 h.

CRUZ-ALDACO, Karina, *et al.* Aceites vegetales: una fuente renovable y económica para obtener plásticos. Revista Científica de la Universidad Autónoma de Coahuila, México. 2012. Volumen 4, No. 8.

CRUZ-ALDACO, Karina, *et al.* Obtención de aceite epoxidado de semilla de algodón utilizando un ácido débil. Av. cien. ing.: 6(4), 11-18. Diciembre, 2015.

FAJARDO, Juan; SARMIENTO, Sahira. Epoxidación de aceite de higerilla con peróxido de hidrógeno en presencia de  $\gamma$ -alúmina, y su aplicación como poliol en la síntesis de poliuretano. Bucaramanga, 2015, 84 h. Trabajo de grado (Ingeniero Químico). Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingeniería Fisicoquímicas, Escuela de Ingeniería Química.

GACEN J., Guillén n. Sub-Director del Instituto Catedrático de Polímeros Textiles de la E.T.S.I.I. de Terrassa. BOL. INTEXTAR, Fibras de poliéster. Evolución y futuro. 1983.

GERBASE, Annelise; PETZHOLD, Cesar; COSTA, Ana. Dynamic Mechanical and Thermal Behavior of Epoxy Resins Based on Soybean Oil. *JAOCS*. 2002, nro. J10209. P. 797-802.

GÓMEZ GARCÍA, Iago. Posible utilización de aceite de tártago en la producción de biocombustible. Universidad de la Laguna. Escuela superior de ingeniería y tecnología, departamento de ingeniería química y tecnología farmacéutica. 2015.

GONZALEZ VILLARREAL, Mauricio. Optimización de las propiedades mecánicas de composites de resina poliéster reforzados con fibras de vidrio y cargas de carbonato de calcio. Universidad Autónoma de Nuevo León. Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, estudios de posgrado. 2014.

INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACION. Documentación. Presentación de tesis, trabajos de grado y otros trabajos de investigación. NTC 1486. Bogotá D.C: El Instituto, 2008. 41 h.

INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN. Plásticos: aceites vegetales epoxidados de soya y linaza. NTC 2366. Bogotá D.C: El Instituto, 2000. 6h.

INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN. Plásticos: muestreo y evaluación de los plastificantes utilizados en plásticos. NTC 3305. Bogotá D.C: El Instituto, 1997. 3h.

LLIGADAS, G. RONDA, J.C. GALIÁ, M. CÁDIZ, V. Renewable polymeric materials from vegetable oils: a perspective. *Terragona: Materials Today*, 2013, Vol. 16. No. 9, 338 – 343.

LLIGADAS, GERARD. Biobased thermosets from vegetable oils. Synthesis, characterization, and properties. Tarragona, 2006, 148 h. Dissertation (Doctor in Chemistry). Universitat Rovira I Virgili. Departament de Química Analítica i Química Orgánica.

LOAEZA BECERRIL, Alfonso David. Obtención de curvas esfuerzo-deformación verdaderas del PP y copolímeros en bloque a velocidad de deformación constante aplicando correlación de imágenes digitales. Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Industrial de Barcelona. 2014.

MANCILLA, C.G. E.; ALBARRÁN, A. D.; PERALTA, C. C. A. y PADILLA, M. B. S. Síntesis de Oxirano. Universidad del Valle de México, Campus Chapultepec. Laboratorio de Química Orgánica IV. Mexico, Df. 2004.

MARCANO SERRANO, María Begoña. Obtención de polioles a partir de aceites vegetales para la fabricación de poliuretano. Sartenejas, 2008. Trabajo de grado (Ingeniero Químico). Universidad Simón Bolívar.

MORENO V, RAMÍREZ AE, VALENCIA JS, MUÑOZ G, RUIZ E, VALDERRUTEN NE. Obtención de polímeros biodegradables a partir de ácidos grasos de origen vegetal. Grupo de catálisis, Departamento de Química, Universidad del Cauca. Grupo Natura, Departamento de Ciencias Químicas, Universidad ICESI. 2013.

MUÑOZ ALVAREZ, Gilson Vitelvo, Obtención y caracterización de materiales poliméricos a partir de aceite de ricino. Santiago de Cali, 2014, 74 h. Trabajo de grado (Químico Farmacéutico). Universidad ICESI. Facultad de Ciencias Naturales, Programa de Química Farmacéutica.

NUYKEN, Oskar. PASK, Stephen D. Ring-opening polymerization. *Dormagen: Polymers Journal*. 2013. 5. 361-403. ISSN 2073-4360.

OMNIC, Nicolet iS50 FT-IR. Thermo Fisher Scientific Inc. Windows [software].

PAN, Xiao; SENGUPTA, Partha; WEBSTER, Dean. High Biobased Content Epoxy-Anhydride Thermosets from Epoxidised Sucrose Esters of Fatty Acids. *ACS Publications*. 2011. P. 2416-2428. Disponible en: <<http://www.dx.doi.org/10.1021/bm200549c>>

PEDRAZA, Sandra; TOLOZA, Sergio. Estudio del comportamiento mecánico a tensión de un material compuesto con matriz polimérica de resina epoxi reforzado con fibras de carbono de alta resistencia con un tejido cuatriaxial. Bucaramanga, 2016, 106 h. Trabajo de grado (Ingeniero Mecánico). Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingeniería Fisicomecánicas, Escuela de Ingeniería Mecánica.

RINALDI SOBRINHO, Roberto. Síntese de alumina sol-gel. Correlação das propriedades texturais, esructurais, morfológicas e químicas da alumina com a reatividade na epoxidação catalítica de olefinas. Campinas, 2006, 143 h. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas Instituto de Química. Departamento de Química Inorgánica. Disponible en: <<http://www.unicamp.br/unicamp/teses/buscar>>

RINALDI, R. FUJIWARA, F. SCHUCHARDT, U. Chemical and physical changes related to deactivation of alumina used in catalytic epoxidation with hydrogen peroxide. Campinas: *Journal of Catalysis*, 2007, Vol. 245, 454 – 463.

RINALDI, Roberto; SCHUCHARDT, Ulf. On the paradox of transition metal-free alumina-catalyzed epoxidation with aqueous hydrogen peroxide. Campinas: *Journal of Catalysis*, 2005, Vol. 236, 335 – 245. 11 h.

SALIMON, J. ABDULLAH, B. Epoxidation of vegetable oils and fatty acids: Catalysts, methods and advantages. *Bangi: Journal of Applied Sciences*, 2010, Vol. 10 (15), p. 1545 – 1553.

SEPULVEDA, Jorge. TEIXEIRA, Sergio. SCHUCHARDT, Ulf. Alumina-catalyzed epoxidation of unsaturated fatty esters with hydrogen peroxide. *Campinas: Applied Catalysis A: General*, 2007, Vol 318, 213 – 217.

SEYMOUR, Raymond B; CARRAHER, Charles E. *Introducción a la química de los polímeros*. Boca Ratón Florida. Editorial Reverte. 1995.

SHELDON, R. A; ARENDS, I; HANEFELD, U. *Green Chemistry and Catalysis*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co, 2007, 156 p. ISBN 978-3-527-30715-9.

STATGRAPHICS Centurion XVII. Statgraphics.Net. Windows [software].

VAN VLIET, M. MANDELLI, D. ARENDS, I. SCHUCHARDT, U. Alumina: A cheap, active and selective catalyst for epoxidation with (aqueous) hydrogen peroxide. *Campinas: Royal Society of Chemistry*, 2001, Vol. 3. 243 – 246.

WIDMANN, Georg. *Información TA: Interpretación de curvas TGA*. Metler Toledo 2001.

## ANEXOS

### ANEXO A. Ficha técnica del aceite de higuera



*Laboratorios León S.A.*

#### FICHA TECNICA ACEITE DE RICINO

##### 1. DESCRIPCION:

Líquido viscoso, amarillento pálido o casi incoloro, transparente con olor suave, y un sabor característicos, usualmente muy desagradable.

##### 2. ESPECIFICACIONES:

- COLOR (Lovibond 5/4): amarillo 16 – rojo 1.4
- ACIDOS GRASOS LIBRES: 0.91% (Oleico)
- HUMEDAD Y VOLATILES: 0.20 %
- PESO A ESPECIFICO A 25°C: 0.955-0.965
- INDICE DE YODO: 82-83
- INDICE DE SAPONIFICACION: 176-184
- INDICE DE HIDROXILO: 160-168
- IMPUREZAS ISOLUBLES: 0.01%

##### 3. USOS:

- Es un emoliente natural. Se utiliza como laxante antes de un estudio radiológico.

##### 4. PRESENTACION COMERCIAL

- FRASCO X 120 mL
- FRASCO X 360 mL
- FRASCO X 500 mL
- GALON
- GARRAFA DE 5 GALONES X 18.6 KLS

Carrera 25 No. 11-50 - Bucaramanga - Colombia  
GERENCIA: 6348314 - VENTAS: 6456773 - 6450666 - 6453472 - FAX: 6345919  
E-mail: gerencia@laboratoriosleon.com - [www.laboratoriosleon.com](http://www.laboratoriosleon.com)

## ANEXO B. Cálculos de relaciones estequiométricas.

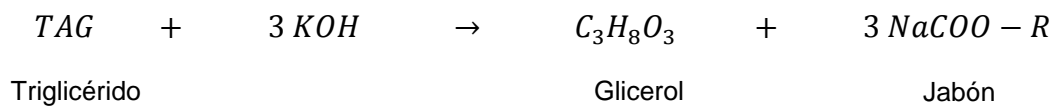
El siguiente apartado comprende los cálculos correspondientes al proceso de epoxidación y la síntesis del poliéster.

### 1. Cálculos generales

- *Peso molecular del aceite de higuera*

Con base en el índice de saponificación (180 mg de KOH/g de aceite) suministrado por el proveedor, se calcula la masa molecular promedio del aceite de higuera a implementar [29]:

La reacción de saponificación de un triglicérido (TAG) está definida estequiométricamente por la siguiente ecuación:



A partir de lo anterior y teniendo en cuenta el peso molecular del KOH (56,1 g/mol) y el índice de saponificación:

$$\begin{aligned} \frac{0,18}{56,1} * \frac{1 \text{ mol TAG}}{3 \text{ mol KOH}} &\approx 1,0695 * 10^{-3} \text{ mol TAG} \\ \bar{M} &\approx \frac{1 \text{ gramo}}{1,0695 * 10^{-3} \text{ mol}} \approx 935,02 \text{ g/mol} \end{aligned}$$

- *Oxígeno Oxirano Teórico Máximo*

El contenido máximo de grupos epóxido que pueden lograr los ácidos grasos del aceite de higuera implementado se determina mediante el índice de yodo (83 g I<sub>2</sub> / 100 g muestra) de la siguiente manera [30]:

$$TOO = \left( \frac{\frac{IV_o}{2A_i}}{100 + \left(\frac{IV_o}{2A_i}\right)A_o} \right) A_o * 100 \rightarrow TOO = \left( \frac{\frac{83}{2 * 126,9}}{100 + \left(\frac{83}{2 * 126,9}\right)16} \right) 16 * 100$$

Por tanto, la concentración teórica máxima de oxígeno oxirano en el aceite epoxidado es 4,97% en peso, lo que equivale a 0,31 mol de oxígeno oxirano/ 100 g de aceite.

- *Moles de insaturación*

Mediante el índice de yodo del aceite y la masa molecular del yodo (126, 9 g/mol), se determina cuantitativamente el grado de insaturación del compuesto orgánico [31]:

Base de cálculo (V): 50 ml de aceite de higuera

Densidad (ρ): 0,96 g/ml

Masa del aceite (m): (50 ml) \* (0,96 g/ml) ≈ 48 g

$$\frac{83 \text{ cg } I_2}{\text{g TAG}} * \frac{1 \text{ g}}{100 \text{ cg}} * \frac{\text{mol } I_2}{253,8 \text{ g}} \approx 3,2703 * 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{g TAG}} * 48 \text{g TAG} \approx 0,1569 \text{ mol } C = C$$

## 2. Epoxidación

Las cantidades de reactivo determinados a continuación se calculan con base a 50 ml de aceite de higuera:

### ○ Anhidración

#### Peróxido de hidrógeno:

Concentración: 35% p/v

Peso molecular  $\bar{M} \approx 34,01$  g/mol

Densidad solución ( $\rho$ ): 1,10 g/ml

Radio molar  $H_2O_2$ : Insaturación = 7,0

Moles de  $H_2O_2$ :  $(7,0) * (0,1569) = 1,0983$  mol

Masa de  $H_2O_2$ :  $(1,0983) * (34,01) = 37,3532$  g

Masa requerida  $H_2O_2$  en solución:  $(37,3532) / (0,35) = 106,72$  g

Volumen de  $H_2O_2$  (ac):  $(106,72) / (1,1) = 97,02$  ml

Etilacetato: En el proceso de anhidración del peróxido de hidrógeno, se emplea EtOAc como solvente hasta lograr una solución al 24% en peso de oxidante.

Pureza: 99%

Densidad ( $\rho$ )  $\approx 0,897$  g/ml

Masa EtOAc:  $(106,72) * (0,76) / (0,24) = 337,96$  g

Masa EtOAc requerida:  $(337,96) / (0,99) = 341,37$  g

Volumen EtOAc:  $(341,37) / (0,897) = 380,57$  ml

#### Agua teórica retirada:

Densidad ( $\rho$ ) = 1 g/ml

Masa de  $H_2O$ :  $(106,72) - (37,35) = 69,37$  g

Volumen de  $H_2O$ :  $(69,37) / (1) = 69,37$  ml

- *Epoxidación*

*γ-Alúmina:*

Peso molecular  $\bar{M} \approx 101,96$  g/mol

Radio molar  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  : Insaturación = 0,25

Moles de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  :  $(0,25) * (0,1569) = 0,0392$  mol

Masa de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  :  $(0,0392) * (101,96) = 4$  g

*Etilacetato:* Asimismo, resulta vital determinar la cantidad de EtOAc como solvente necesario para llevar a cabo la epoxidación. Estudios previos realizados por Sepúlveda et al. [32] sugieren implementar 0,685 ml de solvente por cada mmol de dobles enlaces, por tanto, la cantidad de acetato de etilo exigida resulta ser la siguiente:

Volumen de EtOAc:  $(0,1569) * (1000) * (0,685) = 107,48$  ml

Masa de EtOAc:  $(107,48) * (0,897) = 96,41$  g

Masa requerida de EtOAc:  $(96,41) / (0,99) = 97,38$  g

Volumen requerido de EtOAc:  $(97,43) / (0,897) = 108,62$  ml

### **3. Síntesis del poliéster**

Las cantidades de reactivo determinados a continuación se calculan con base a 15 ml de aceite de higuera epoxidado y para los niveles superiores del diseño experimental:

*Aceite epoxidado:*

Base de cálculo (V): 15 ml de aceite epoxidado

Densidad ( $\rho$ ): 0,96 g/ml

Masa del aceite (m):  $(15 \text{ ml}) * (0,96 \text{ g/ml}) \approx 14,4$  g

Moles de aceite:  $(\% \text{COO} * (14,4)) / 16 = (3\% * (14,4)) / 16 = 0,027$  moles

Entrecruzante:

Peso molecular  $\bar{M} \approx 168,2$  g/mol

Densidad ( $\rho$ ): 1,5 g/ml

Radio molar MHPA:epoxi = 1,25

Moles de MHPA:  $(1,25) * (0,027) = 0,034$  mol

Masa de MHPA:  $(0,034) * (168,2) = 5,68$  g

Volumen de MHPA:  $(5,68) / (1,5) = 3,78$  ml

Iniciador:

Densidad ( $\rho$ ): 1,02 g/ml

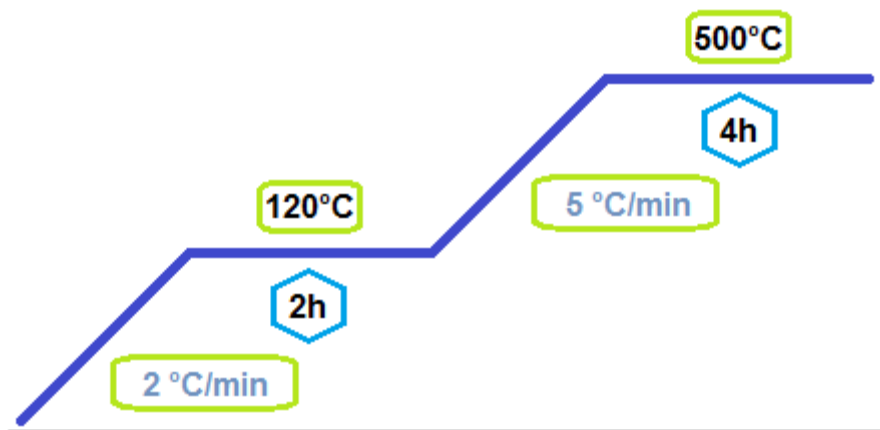
Masa de DBU:  $2\% * (14,4 + 5,68) = 0,40$  g

Volumen de MHPA:  $(0,40) / (1,02) = 0,39$  ml

### ANEXO C. Rampa de calcinación para la $\gamma$ -alúmina.

El siguiente proceso es suministrado por el centro de investigación en catálisis (CICAT). En primer lugar, se llena el reactor con la alúmina macerada hasta alcanzar 10 cm de altura aproximadamente. Luego se ubica el reactor en el horno de calcinación y se ajusta un flujo de aire de 100 ml/min. Por último siguiendo las indicaciones respectivas se programa el controlador con la siguiente rampa de temperatura:

**Figura C-1.** Rampa de calcinación para la  $\gamma$ -alúmina



Una vez finalizada la calcinación, se deja enfriar el reactor por un tiempo prudente, luego se procede a guardar la alúmina en un recipiente bien sellado de tal manera que no esté en contacto con la humedad del ambiente.

## ANEXO D. Determinación oxígeno oxirano.

Con base en la norma NTC 2366, se determina el contenido de oxígeno oxirano (%COO) del aceite epoxidado:

### Equipos

- Balanza analítica con precisión a la décima de miligramo
- 2 Erlenmeyer de 100 ml.
- Espátula.
- Bureta graduada de 25 ml (0,1 ml graduaciones).
- 2 pipetas de 25 ml (una graduada otra volumétrica).
- Probeta graduada de 1000 ml.
- Pera de succión.
- Tapones de caucho recubiertos con polietileno.

### Reactivos

- Solución 0,1 N de Hidróxido de Sodio grado reactivo
- Solución de Ácido Clorhídrico en isopropanol 1,4 %p/v.
- Solución de fenoftaleína al 1% en metanol.

### Procedimiento

1. Calcular masa de la muestra requerida debe ser aproximadamente igual a la siguiente relación.

$$\text{Masa de la muestra} = 2,8 / \text{Valor de oxirano esperado}$$

2. Se pesa con exactitud la cantidad indicada por la ecuación en un Erlenmeyer de 100ml.
3. Con una pipeta volumétrica de 25ml, se adicionan cantidades iguales de solución de ácido clorhídrico a cada uno de los Erlenmeyer que contienen la muestra y el blanco.
4. Se agita vigorosamente el Erlenmeyer que contiene la muestra hasta que se disuelva completamente, se tapa con tapón de caucho recubierto con polietileno y se deja en reposo 15 min.
5. Se titula inmediatamente el blanco, con una solución 0,1N de Hidróxido de Sodio agregándole 5 gotas de fenoftaleina como indicador hasta viraje color rosa pálido permanente.
6. Se titula la muestra como el numeral anterior.
7. Se determina el valor ácido de la muestra (NTC 3305).

### **Cálculos**

Contenido de oxígeno oxirano.

$$C = \frac{(B - T) * N * 16}{G} + 0,0286 * A$$

Donde:

C = Valor de oxígeno oxirano, expresado en %

B = Volumen de la solución de hidróxido de sodio requerido para la titulación del blanco en ml

T = Volumen de la solución de hidróxido de sodio requerido para la titulación de la muestra

N = Normalidad de la solución de hidróxido de sodio

A = Numero ácido, expresado en mg de hidróxido de potasio por g de muestra

G = Masa de la muestra en g

### **Valor ácido de la muestra (En base a la norma NTC 3305)**

#### **Reactivos**

- Etanol con un máximo de agua de 2%.
- Solución de hidróxido de potasio KOH en etanol con concentración 0,01 M.
- Solución indicadora de Azul de bromotimol en etanol con concentración 0,1g/100ml.
- Balanza con divisiones de 0,01g.
- Erlenmeyer de 125 ml.

#### **Procedimiento**

1. Pesar 25g de muestra dentro de Erlenmeyer de 125ml y se disuelve en 25ml de etanol.
2. Se adiciona unas gotas de Azul bromotimol y se titula con solución de KOH 0,01 mol/L. Si la titulación requiere más de 10ml, se repite la titulación con solución 0,1N.
3. Titular blanco sobre 25ml de etanol.

## Cálculos

Determinar el número ácido.

$$A = \frac{(D - B) * M * 56,1}{C}$$

Donde:

A = Numero ácido en mg KOH/g.

D = Volumen de la solución de KOH requerido para la titulación de la muestra en ml.

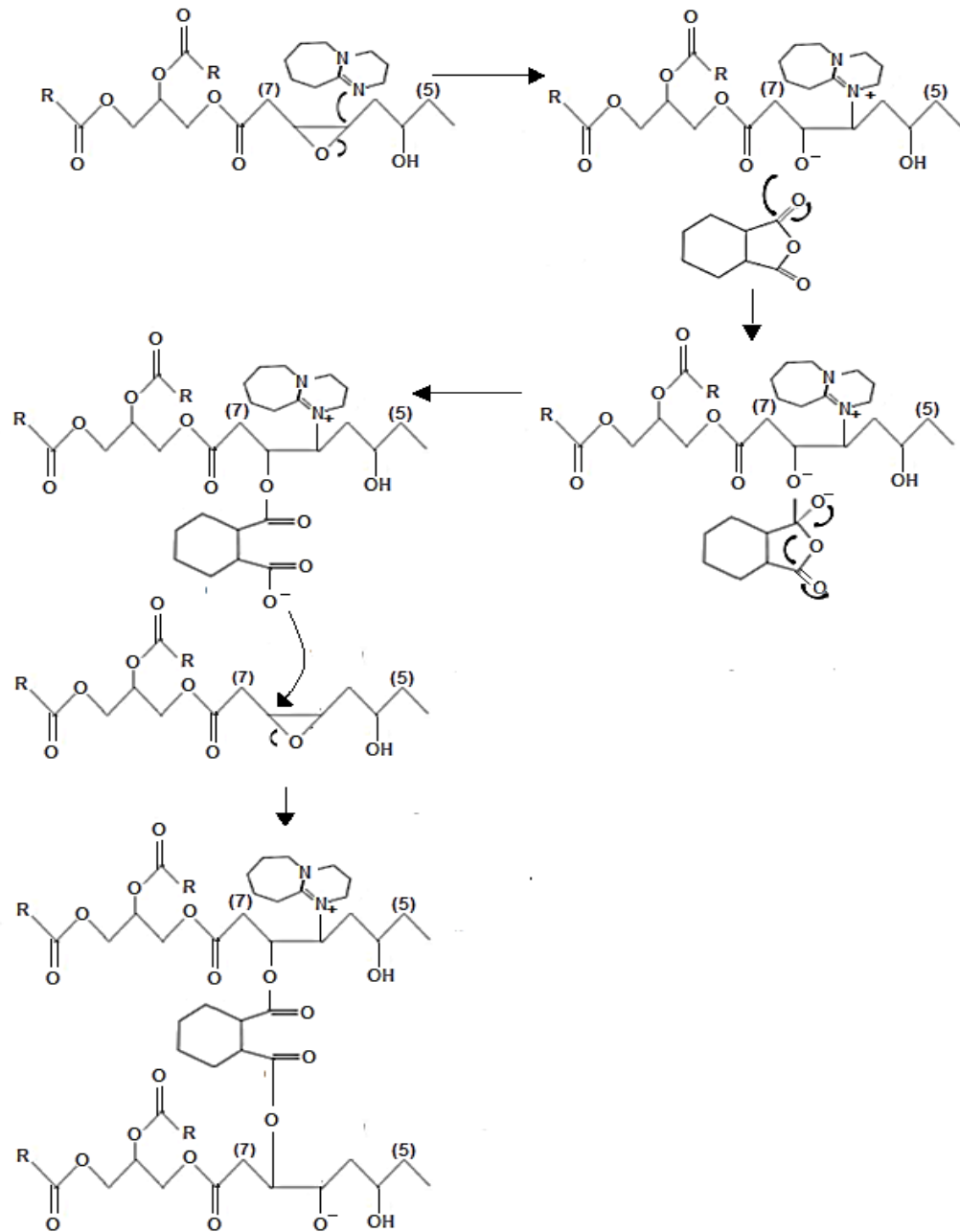
B = Volumen de la solución de KOH para la titulación del blanco en ml (es cero si se ha neutralizado).

M = molaridad de la solución de KOH (mol/ml).

C = Masa de la muestra usada en g.

## ANEXO E. Proceso de polimerización.

Figura E-1. Polimerización por apertura del anillo utilizando como monómero AHE.



## ANEXO F. Análisis estadístico del diseño de experimentos.

Mediante un diseño factorial  $2^2$  se determinan las condiciones de la reacción de polimerización bajo las cuales se obtiene un poliéster con mayor temperatura de transición vítrea. Las variables de relación molar iniciador:epoxi (2%), tiempo de reacción (15 minutos) y velocidad de agitación (300 r.p.m.) se consideran constantes durante los ocho tratamientos experimentales. A continuación, se especifican las condiciones de los experimentos realizados:

**Tabla F-1.** Matriz de experimentos

N°	Factores	
	A <sup>1</sup>	B <sup>2</sup>
1	140	1
2	140	1,25
3	160	1
4	160	1,25

<sup>1</sup> Temperatura de reacción  
<sup>2</sup> Relación  
entrecruzante:epoxi

Los resultados en términos de temperatura de transición vítrea (Tg) tras realizar aleatoriamente las pruebas y sus duplicados se presentan a continuación:

**Tabla F-2.** Resultados de Tg.

<b>TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VÍTREA</b>				
	<b>PE140_1</b>	<b>PE140_25</b>	<b>PE160_1</b>	<b>PE160_25</b>
<b>RÉPLICA 1</b>	-30	-26	-24	-18
<b>RÉPLICA 2</b>	-27	-23	-21	-16
<b>PROMEDIO</b>	<b>-28,5</b>	<b>-24,5</b>	<b>-22,5</b>	<b>-17</b>
<b>DESVIACIÓN</b>	4,5	4,5	4,5	2
<b>ERROR</b>	1,5	1,5	1,5	1,0

El análisis de varianza, realizado mediante el software Statgraphics XVII, se resume en la tabla F-3.

**Tabla F-3.** Análisis de varianza para Tg ( $\alpha = 0,05$ )

<b>FUENTE</b>	<b>GL</b>	<b>SUMA DE CUADRADOS</b>	<b>CUADRADO O MEDIO</b>	<b>RAZÓN-F</b>	<b>VALOR-P</b>
<b>A: TEMPERATURA</b>	1	85,8574	85,8574	440,63	0,0002
<b>B: RELACIÓN MOLAR</b>	1	45,6777	45,6777	234,42	0,0006
<b>AB</b>	1	1,83553	1,83553	9,42	0,0546
<b>BLOQUES</b>	1	14,5045	14,5045	74,44	0,0033
<b>ERROR TOTAL</b>	3	0,584554	0,194851		
<b>TOTAL</b>	7	148,46			

**R-CUADRADA= 99,6063%**  
**R-CUADRADA (AJUSTADA POR G.L.) = 99,0813%**  
**ERROR ESTÁNDAR DEL EST. = 0,44142**  
**ERROR ABSOLUTO MEDIO = 0,2685**

## ANEXO G. Análisis estructural.

Figura G-1. Espectro infrarrojo del AH.

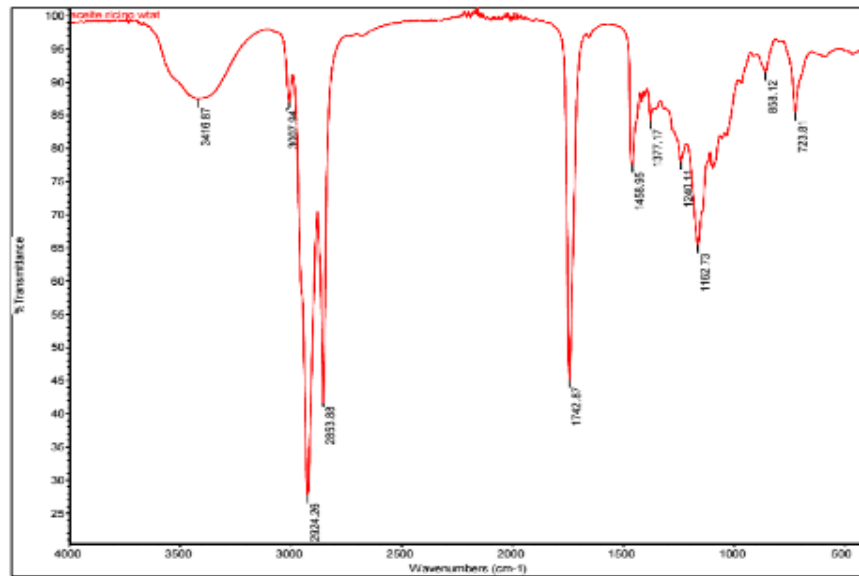


Figura G-2. Espectro infrarrojo del AHE.

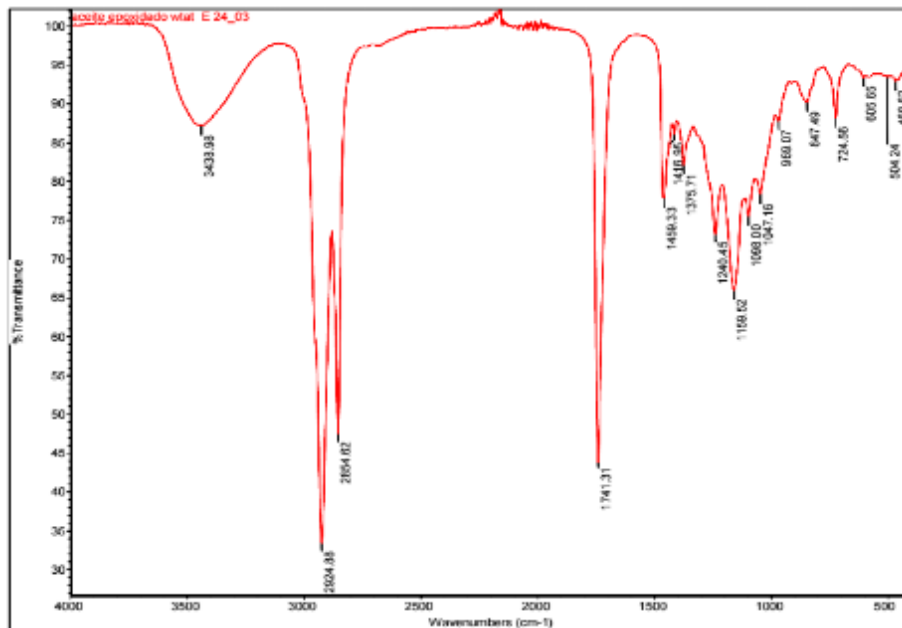
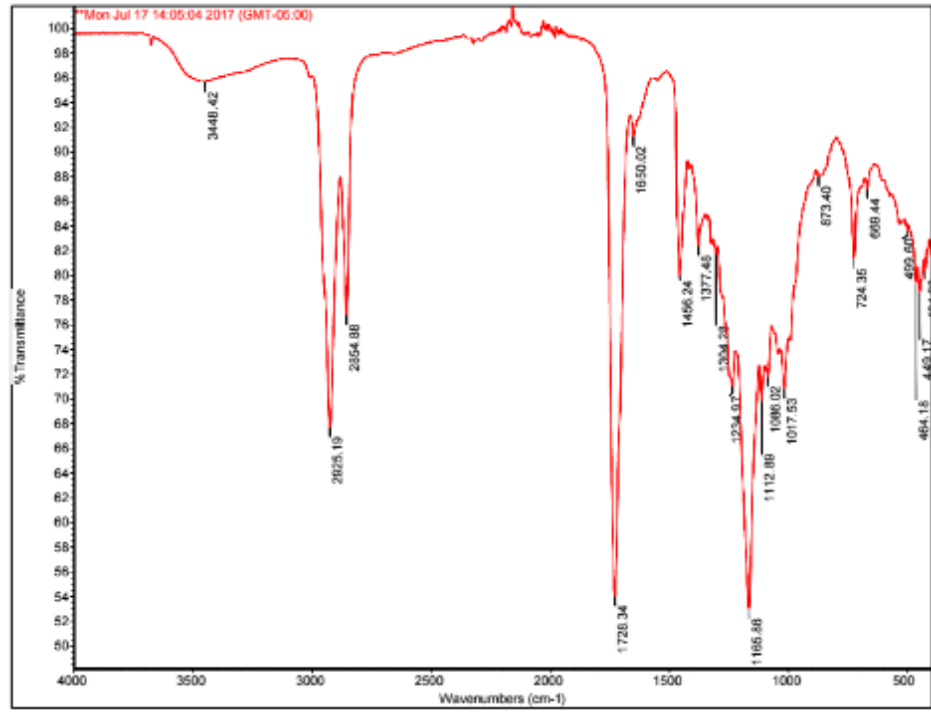


Figura G-3. Espectro infrarrojo del PE.

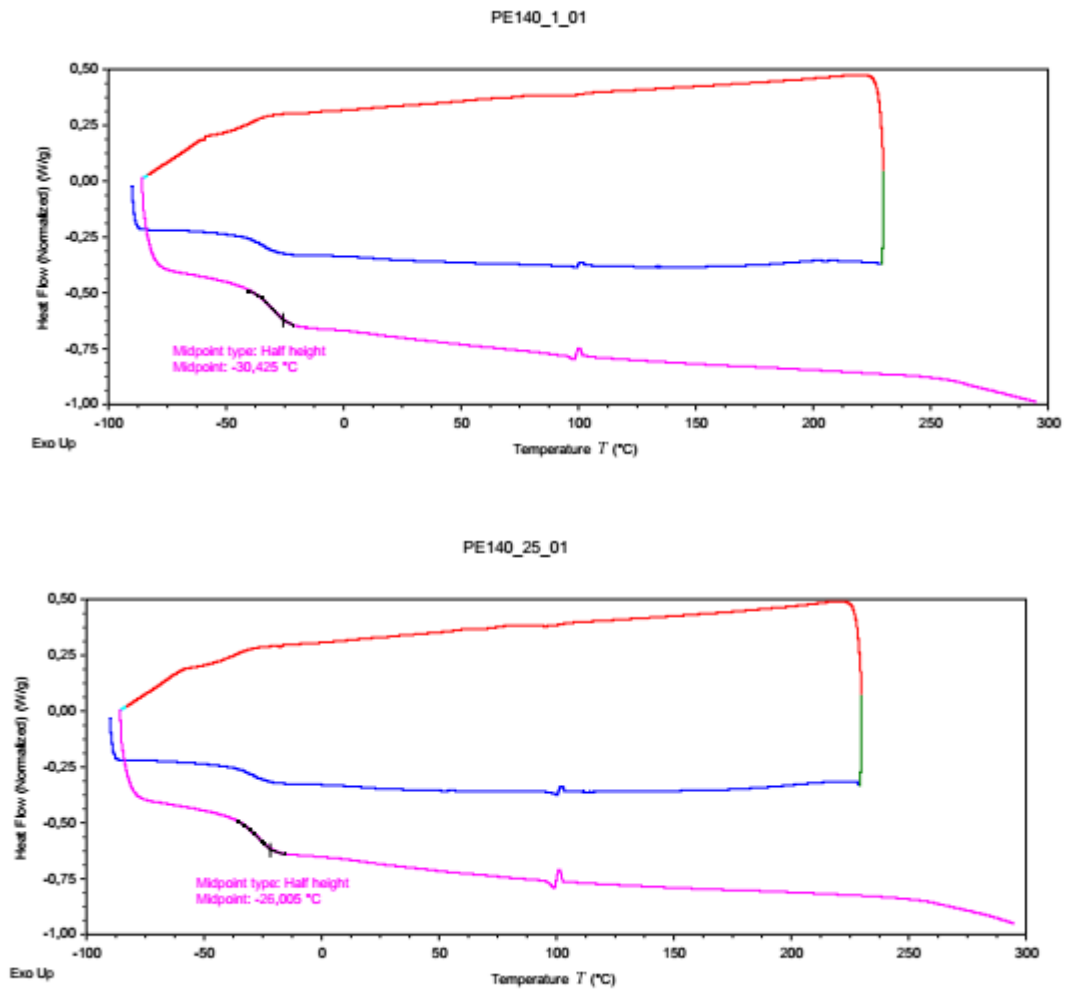


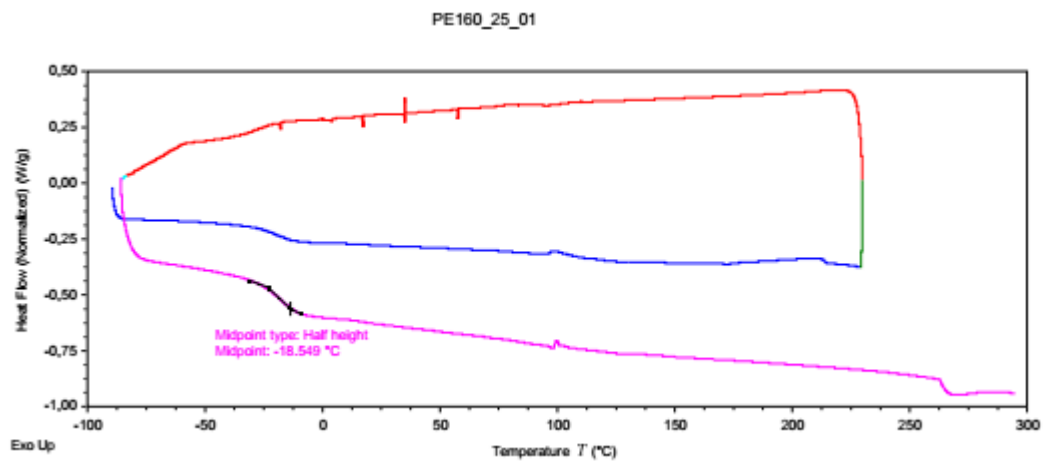
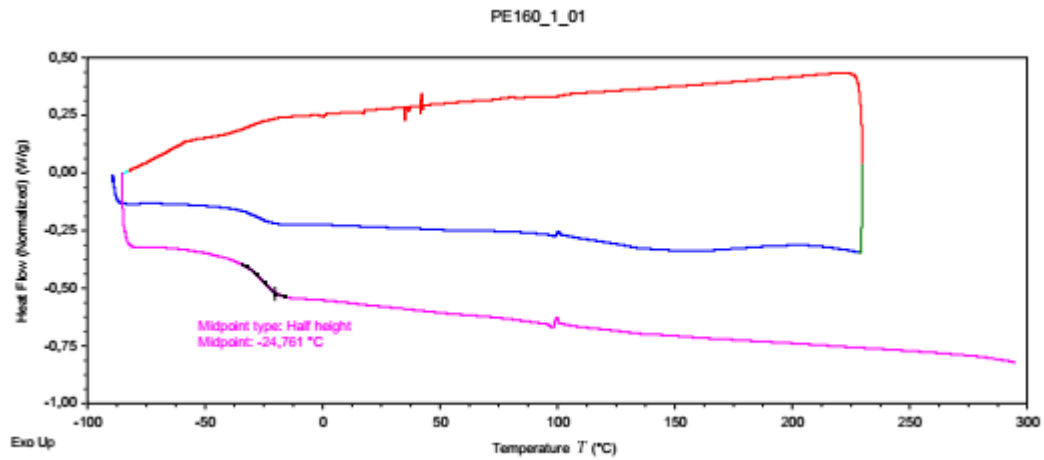
Fuente: OMNIC, Nicolet iS50 FT-IR.

## ANEXO H. Análisis térmico.

### I. DSC:

Figura H-1. Termogramas DSC de los PE, réplica 01.





Fuente: TRIOS, TA INSTRUMENTS®.

## II. TGA:

**Tabla H-1.** Porcentaje de pérdida de peso (%WL) de los PE: zona 1.

	<b>ZONA 1: T [°C] (30 - 290)</b>			
	PE140_1	PE140_25	PE160_1	PE160_25
<b>RÉPLICA 1</b>	7	6	6	4
<b>RÉPLICA 2</b>	9	7	6	5,5
<b>PROMEDIO</b>	8,00	6,50	6,00	4,75
<b>DESVIACIÓN</b>	2,00	0,50	0,00	1,13
<b>ERROR</b>	1,00	0,50	0,00	0,75

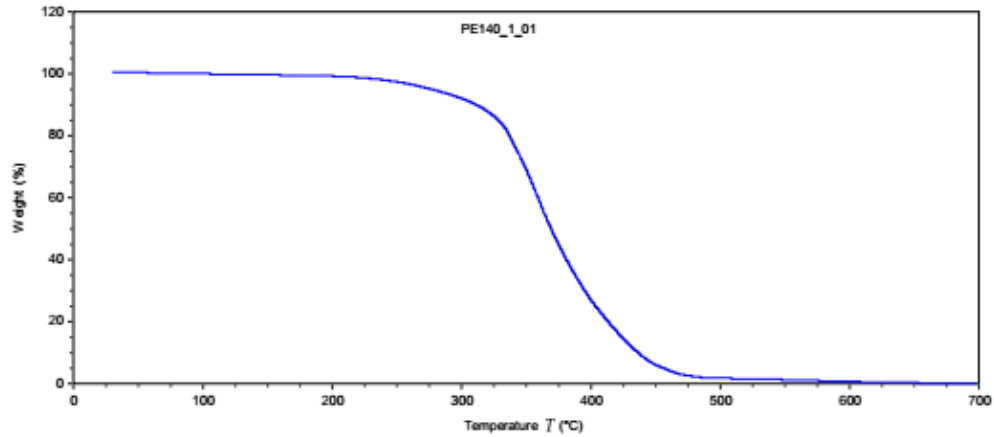
**Tabla H-2.** Porcentaje de pérdida de peso (%WL) de los PE: zona 2.

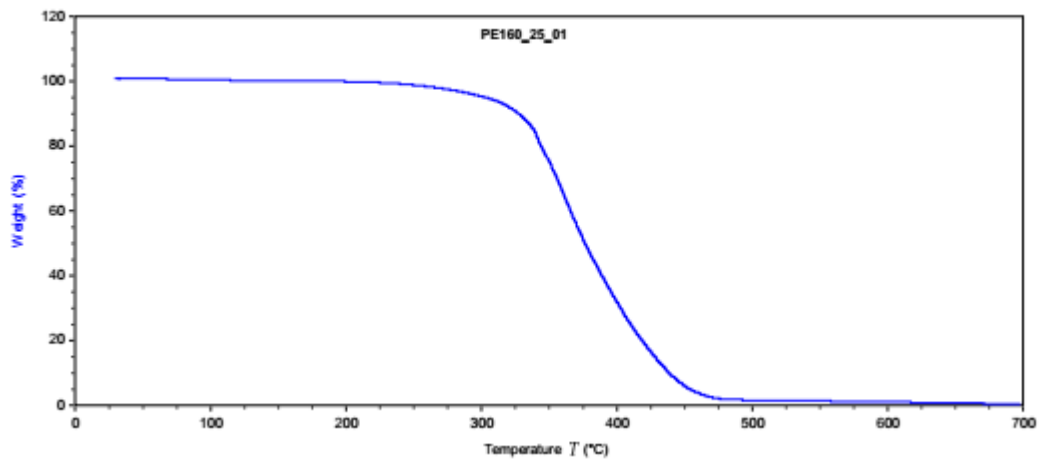
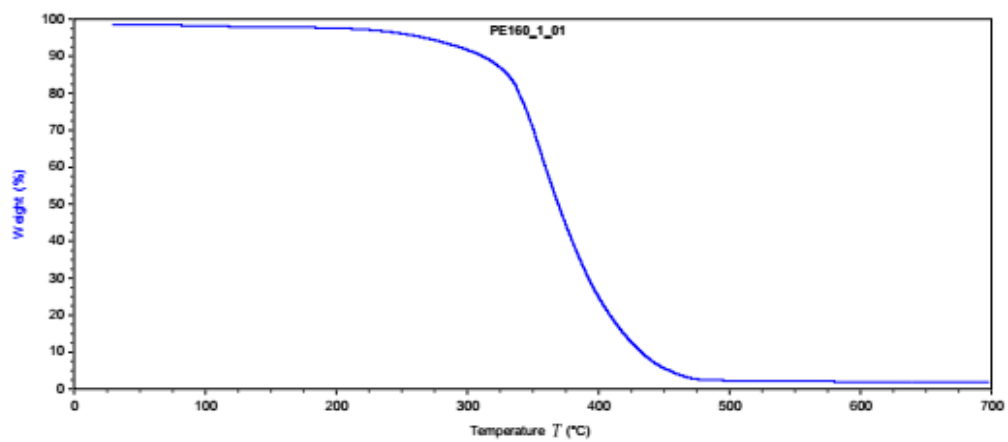
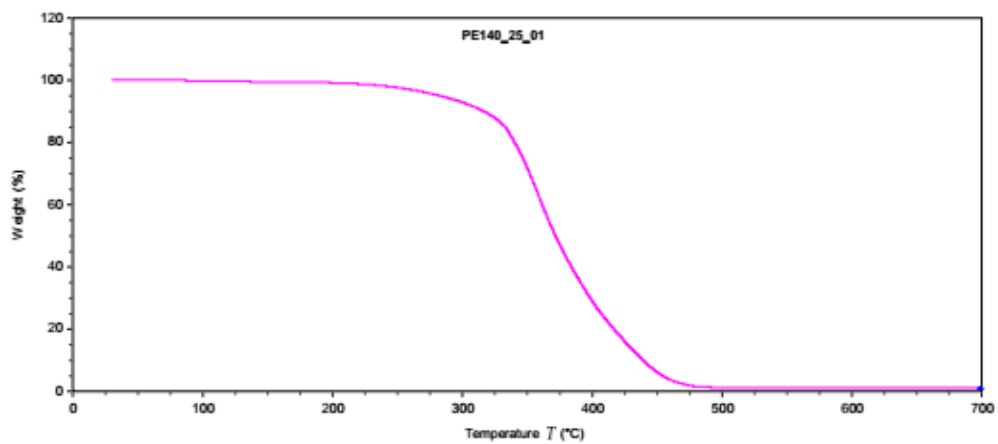
	<b>ZONA 2: T [°C] (290 - 450)</b>			
	PE140_1	PE140_25	PE160_1	PE160_25
<b>RÉPLICA 1</b>	87,5	88	88,5	90
<b>RÉPLICA 2</b>	81	86	87,5	90
<b>PROMEDIO</b>	84,25	87,00	88,00	90,00
<b>DESVIACIÓN</b>	21,13	2,00	0,50	0,00
<b>ERROR</b>	3,25	1,00	0,50	0,00

**Tabla H-3.** Porcentaje de pérdida de peso (%WL) de los PE: zona 3.

	<b>ZONA 3: T [°C] (450 - 700)</b>			
	PE140_1	PE140_25	PE160_1	PE160_25
<b>RÉPLICA 1</b>	5,5	6	5,5	6
<b>RÉPLICA 2</b>	10	7	6,5	5,5
<b>PROMEDIO</b>	7,75	6,50	6,00	5,75
<b>DESVIACIÓN</b>	10,13	0,50	0,50	0,13
<b>ERROR</b>	2,25	0,50	0,50	0,25

**Figura H-2.** Termogramas TGA de los PE, réplica 01.





Fuente: TRIOS, TA INSTRUMENTS®.

## ANEXO I. Determinación de propiedades mecánicas.

Con base a la norma ASTM E111-04, se determinan las propiedades mecánicas del material:

### Equipos

- DMA Q800, TA Instruments
- Calibrador

### I. Tensión estática:

#### Procedimiento

1. Formar probetas de cada muestra con las siguientes especificaciones:

Largo: 40 mm

Ancho: 2 – 3 mm

Espesor: 0,5 – 2 mm

2. Se seleccionan las siguientes condiciones de operación para el equipo, y se hace un mínimo de 3 réplicas para cada muestra:

Tabla I-1. Condiciones de operación para prueba de tensión estática.

Clamp	Tension Film
<b>Mode</b>	DMA Strain Rate
<b>Test</b>	Strain Ramp
<b>Sample Shape</b>	Rectangular (l, w,t)
<b>Preload Force</b>	0,001 N
<b>Initial Strain</b>	0,01%
<b>Final Strain</b>	100%

<b>Isothermal Temperature</b>	35°C
<b>Strain Rate</b>	1%/min

3. Se obtiene la gráfica de esfuerzo-deformación para cada tratamiento, y a partir de ésta, se calcula el módulo de Young.

### Cálculos

Módulo de Young.

$$\text{Módulo de Young} = (\sum (XY) - K\bar{X}\bar{Y}) / (\sum X^2 - K\bar{X}^2)$$

Donde:

*Y = esfuerzo axial aplicado, y*

*X = deformación correspondiente.*

*$\bar{Y}$  = promedio de los valores Y*

*$\bar{X}$  = promedio de los valores X*

*K = número de pares de datos X, Y.*

### II. Creep:

#### Procedimiento

1. Formar probetas de cada muestra con las siguientes especificaciones:
  - Diámetro: 15 – 40 mm
  - Espesor: 1,75 – 10 mm

2. Se seleccionan las siguientes condiciones de operación para el equipo, y se hace un mínimo de 3 réplicas para cada muestra:

Tabla I-2. Condiciones de operación para prueba de Creep.

Clamp	Compression
<b>Mode</b>	Creep
<b>Test</b>	Creep
<b>Simple Zape</b>	Round disk (Lot)
<b>Pre load Forcé</b>	0,001 N
<b>Stress</b>	1,2 MPa
<b>Isoterma Temperatura</b>	35 °C
<b>Sea time</b>	5 min
<b>Creep time</b>	5 min
<b>Recovera time</b>	10 min

3. Se obtiene la gráfica de porcentaje de deformación en el tiempo para cada tratamiento, y a partir de ésta, se calcula el porcentaje de recuperación.

## ANEXO J. Análisis dinámico – mecánico.

### I. TENSIÓN:

**Tabla J-1.** Módulo de Young [MPa] de los PE.

	<b>PE140_1</b>	<b>PE140_25</b>	<b>PE160_1</b>	<b>PE160_25</b>
<b>RÉPLICA 1</b>	0,00077	0,00100	0,00166	0,00417
<b>RÉPLICA 2</b>	0,00066	0,00091	0,00255	0,00417
<b>PROMEDIO</b>	<b>0,00072</b>	<b>0,00096</b>	<b>0,00210</b>	<b>0,00417</b>
<b>DESVIACIÓN</b>	6,E-09	4,E-09	4,E-07	3,E-14
<b>ERROR</b>	0,00006	0,00004	0,00044	1,E-07

**Tabla J-2.** Limite elástico [MPa] de los PE.

	<b>PE140_1</b>	<b>PE140_25</b>	<b>PE160_1</b>	<b>PE160_25</b>
<b>RÉPLICA 1</b>	0,0119	0,0183	0,0237	0,0551
<b>RÉPLICA 2</b>	0,0111	0,0128	0,0291	0,0847
<b>PROMEDIO</b>	<b>0,01150</b>	<b>0,01555</b>	<b>0,02640</b>	<b>0,06986</b>
<b>DESVIACIÓN</b>	3,E-07	2,E-05	1,E-05	4,E-04
<b>ERROR</b>	0,00040	0,00277	0,00266	1,E-02

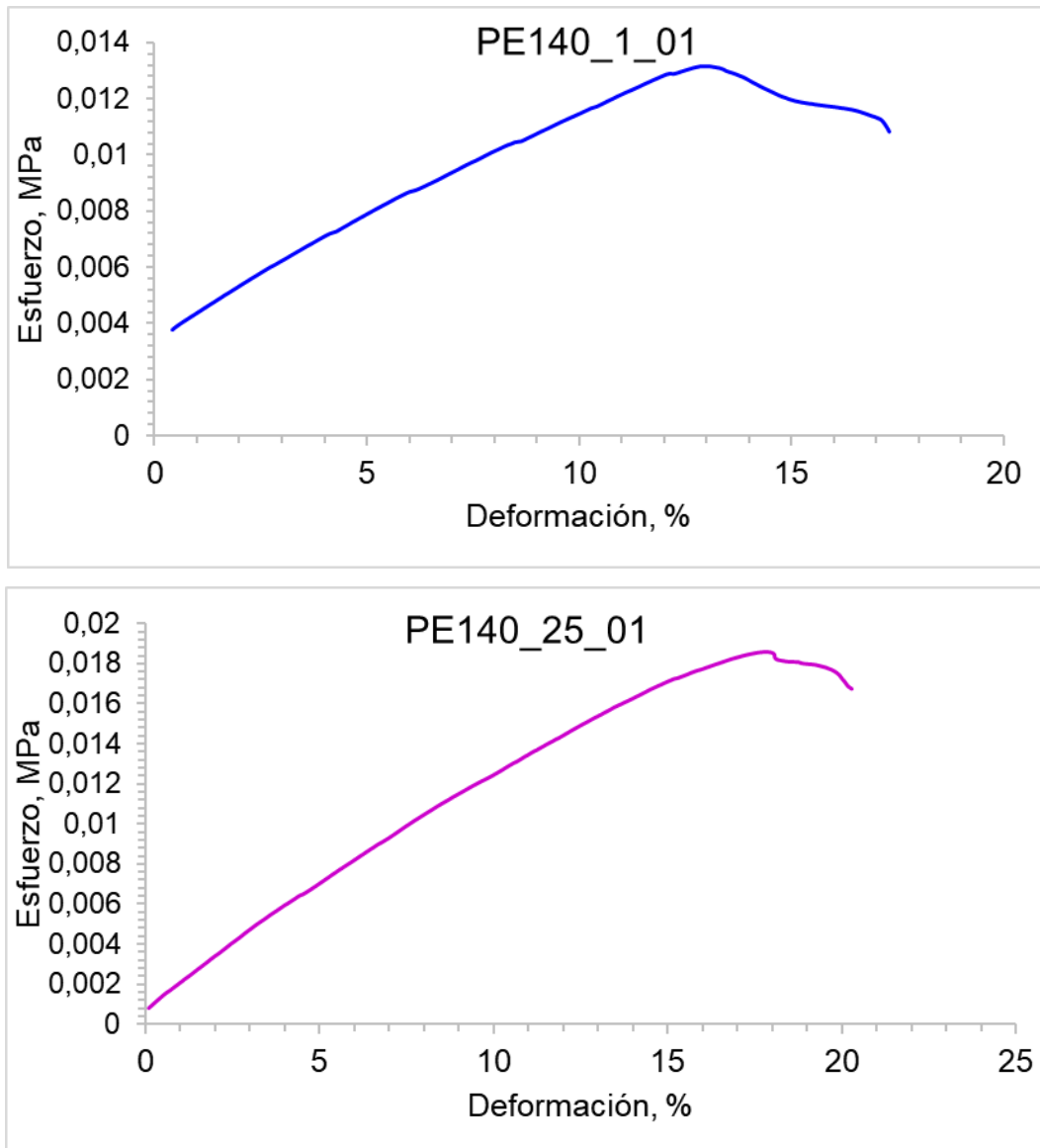
**Tabla J-3.** Esfuerzo Último [MPa] de los PE.

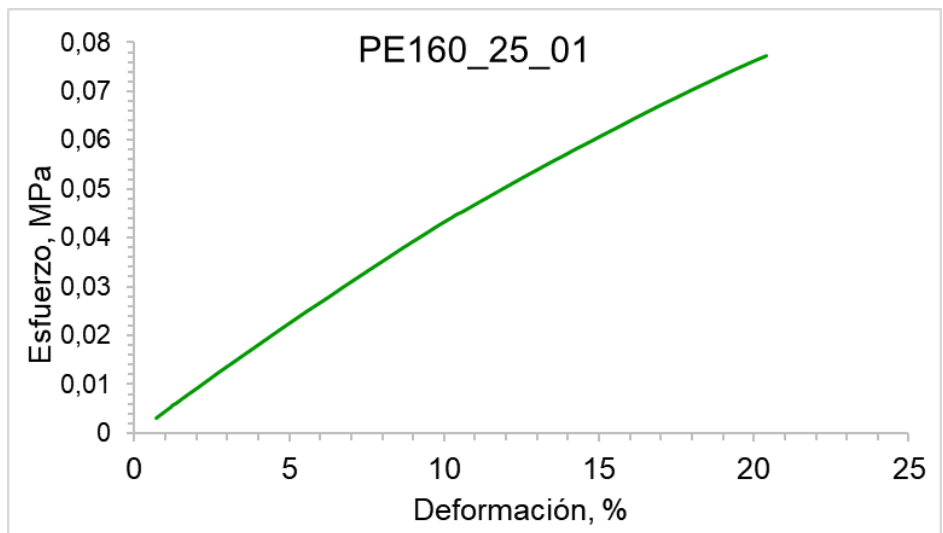
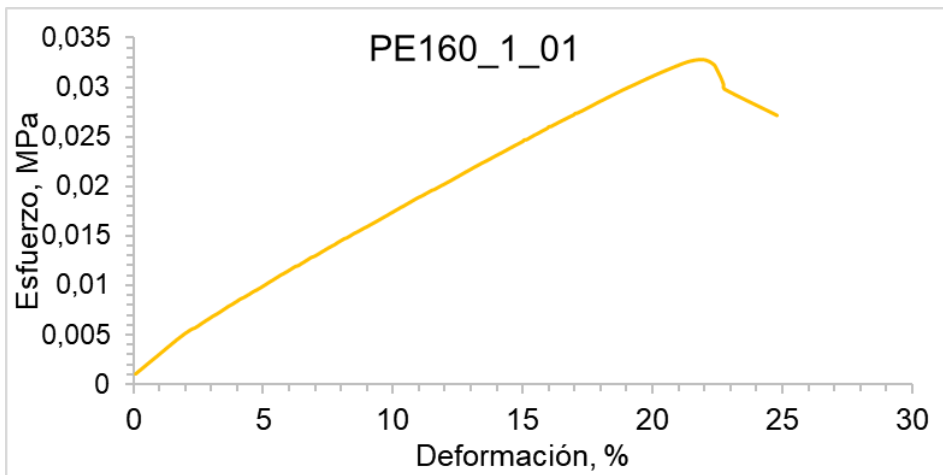
	<b>PE140_1</b>	<b>PE140_25</b>	<b>PE160_1</b>	<b>PE160_25</b>
<b>RÉPLICA 1</b>	0,0132	0,0186	0,0328	0,0774
<b>RÉPLICA 2</b>	0,0118	0,0169	0,0377	0,1116
<b>PROMEDIO</b>	<b>0,01247</b>	<b>0,01773</b>	<b>0,03523</b>	<b>0,09448</b>
<b>DESVIACIÓN</b>	9,E-07	1,E-06	1,E-05	6,E-04
<b>ERROR</b>	0,00069	0,00085	0,00244	2,E-02

**Tabla J-4.** Máxima deformación [%] de los PE.

	PE140_1	PE140_25	PE160_1	PE160_25
<b>RÉPLICA 1</b>	17,3035	20,3048	24,7741	20,4038
<b>RÉPLICA 2</b>	24,9940	22,5016	18,7169	29,6801
<b>PROMEDIO</b>	<b>21,14874</b>	<b>21,40318</b>	<b>21,74549</b>	<b>25,04194</b>
<b>DESVIACIÓN</b>	3,E+01	2,E+00	2,E+01	4,E+01
<b>ERROR</b>	3,84526	1,09838	3,02858	5,E+00

**Figura J-1.** Gráficas Esfuerzo vs Deformación de los PE, réplica 1.





**II. CREEP:**

**Tabla J-5.** Porcentajes de deformación y recuperación para cada tratamiento: ciclo 1.

<b>CICLO 1</b>								
<b>PE</b>	<b>PE140_1</b>		<b>PE140_25</b>		<b>PE160_1</b>		<b>PE160_25</b>	
<b>Propiedades</b>	<b>Strain (%)</b>	<b>Strain Recovery (%)</b>	<b>Strain (%)</b>	<b>Strain Recovery (%)</b>	<b>Strain (%)</b>	<b>Strain Recovery (%)</b>	<b>Strain (%)</b>	<b>Strain Recovery (%)</b>
<b>RÉPLICA 1</b>	7,15	75,34	4,53	55,57	1,99	75,34	1,88	68,04
<b>RÉPLICA 2</b>	7,90	59,41	4,86	70,57	3,23	86,35	2,11	74,22
<b>PROMEDIO</b>	<b>7,52297</b>	<b>67,37163</b>	<b>4,69355</b>	<b>63,07167</b>	<b>2,60821</b>	<b>80,84102</b>	<b>1,99469</b>	<b>71,13251</b>
<b>DESVIACIÓN</b>	3,E-01	1,E+02	5,E-02	1,E+02	8,E-01	6,E+01	3,E-02	2,E+01
<b>ERROR</b>	0,37316	7,96520	0,16444	7,49718	0,62293	5,50419	0,11741	3,08807

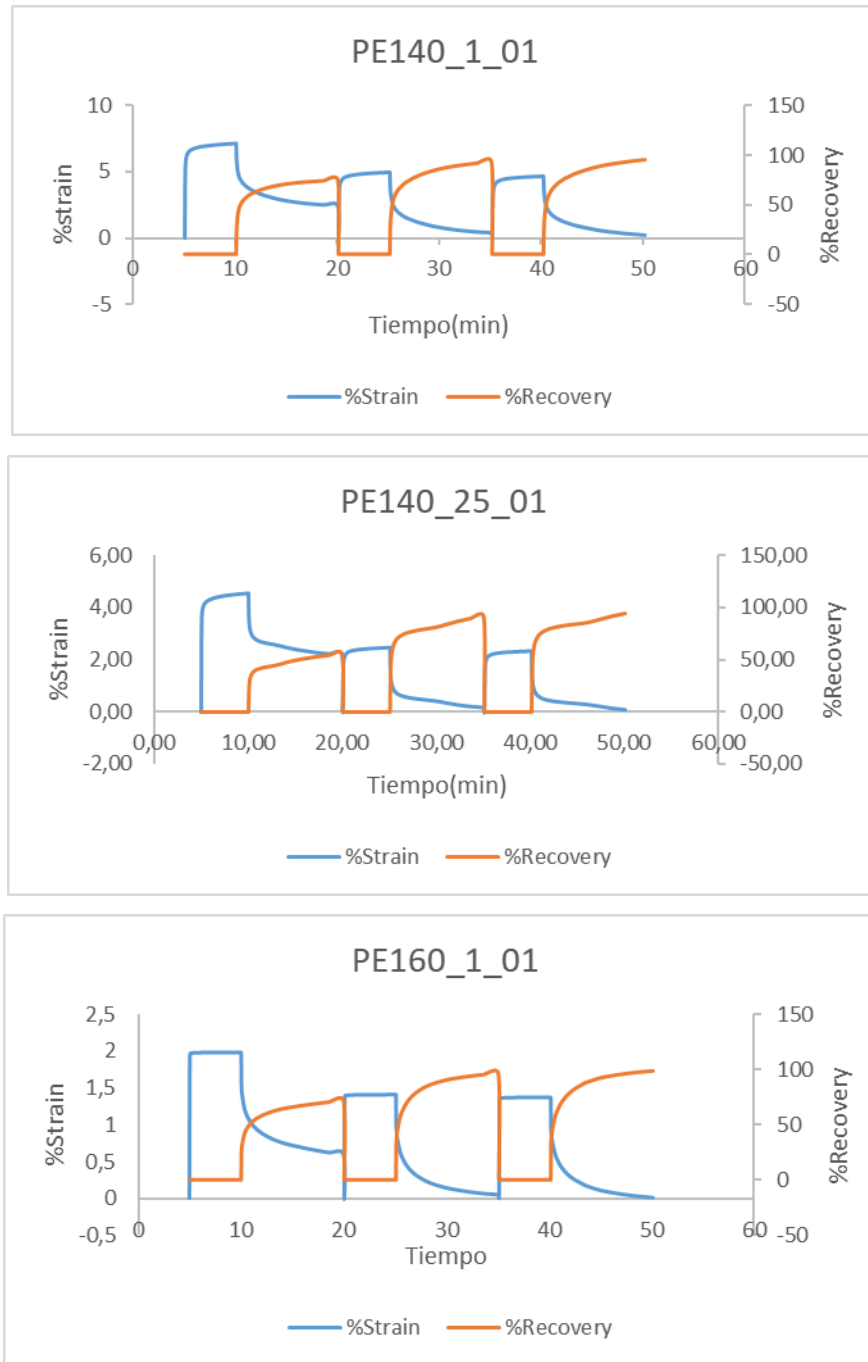
**Tabla J-6.** Porcentajes de deformación y recuperación para cada tratamiento: ciclo 2.

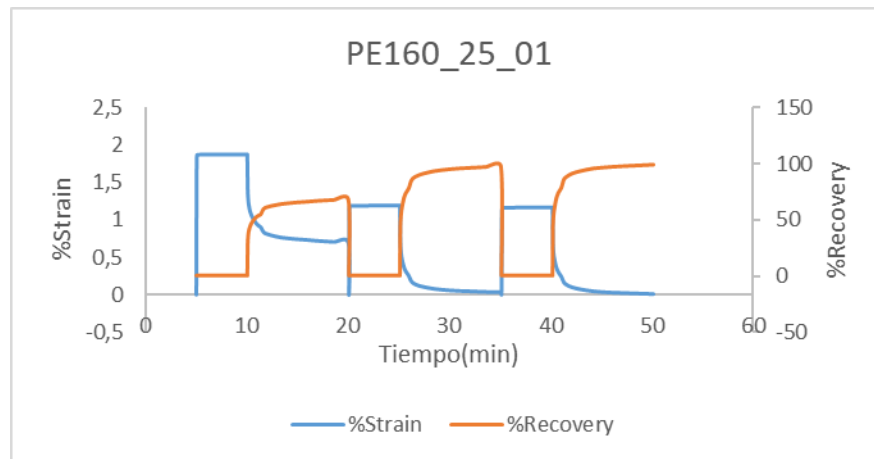
	<b>CICLO 2</b>							
	<b>PE140_1</b>		<b>PE140_25</b>		<b>PE160_1</b>		<b>PE160_25</b>	
	<b>Strain (%)</b>	<b>Strain Recovery (%)</b>	<b>Strain (%)</b>	<b>Strain Recovery (%)</b>	<b>Strain (%)</b>	<b>Strain Recovery (%)</b>	<b>Strain (%)</b>	<b>Strain Recovery (%)</b>
<b>RÉPLICA 1</b>	4,97	93,76	2,47	92,21	4,97	93,76	1,19	97,52
<b>RÉPLICA 2</b>	4,48	98,38	3,68	92,74	2,65	97,98	1,35	98,94
<b>PROMEDIO</b>	<b>4,72460</b>	<b>96,07240</b>	<b>3,07154</b>	<b>92,47392</b>	<b>3,81134</b>	<b>95,87140</b>	<b>1,27259</b>	<b>98,23316</b>
<b>DESVIACIÓN</b>	1,E-01	1,E+01	7,E-01	1,E-01	3,E+00	9,E+00	1,E-02	1,E+00
<b>ERROR</b>	0,24446	2,31103	0,60601	0,26791	1,15772	2,11003	0,07900	0,71183

**Tabla J-7.** Porcentajes de deformación y recuperación para cada tratamiento: ciclo 3.

	<b>CICLO 3</b>							
	<b>PE140_1</b>		<b>PE140_25</b>		<b>PE160_1</b>		<b>PE160_25</b>	
	<b>Strain (%)</b>	<b>Strain Recovery (%)</b>	<b>Strain (%)</b>	<b>Strain Recovery (%)</b>	<b>Strain (%)</b>	<b>Strain Recovery (%)</b>	<b>Strain (%)</b>	<b>Strain Recovery (%)</b>
<b>RÉPLICA 1</b>	4,67	95,96	2,33	95,02	4,67	95,96	1,17	99,05
<b>RÉPLICA 2</b>	4,42	99,20	3,48	96,66	2,59	97,85	1,34	107,84
<b>PROMEDIO</b>	<b>4,54357</b>	<b>97,57571</b>	<b>2,90211</b>	<b>95,84032</b>	<b>3,63184</b>	<b>96,90119</b>	<b>1,25485</b>	<b>103,44372</b>
<b>DESVIACIÓN</b>	3,E-02	5,E+00	7,E-01	1,E+00	2,E+00	2,E+00	2,E-02	4,E+01
<b>ERROR</b>	0,12526	1,61940	0,57309	0,82364	1,03699	0,94488	0,08730	4,39128

**Figura J-2.** Porcentaje de deformación y recuperación por compresión en función del tiempo de los PE, réplica 1.





## ANEXO K. Registro fotográfico.

**Figura K-1.** a) Anhidración del  $H_2O_2$ , b) Epoxidación AH, c) AHE

a)



b)



c)



**Figura K-2.** a) Síntesis del PE, b) PE.

a)



b)

