

**UTILIZACIÓN DEL SUBPRODUCTO VEGETAL GENERADO EN LA
ELABORACIÓN DE EDULCORANTES DE STEVIA COMO MATERIAL DE
RELLENO REFORZANTE EN ELASTÓMEROS DE POLIURETANO A PARTIR
DE ACEITE DE HIGUERILLA**

**YADI LILIAM MORENO PARDO
SANDRA ELENA SOLANO GONZÁLEZ**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA**

2008

**UTILIZACIÓN DEL SUBPRODUCTO VEGETAL GENERADO EN LA
ELABORACIÓN DE EDULCORANTES DE STEVIA COMO MATERIAL DE
RELLENO REFORZANTE EN ELASTÓMEROS DE POLIURETANO A PARTIR
DE ACEITE DE HIGUERILLA**

**YADI LILIAM MORENO PARDO
SANDRA ELENA SOLANO GONZÁLEZ**

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

Directores

**Prof. JORGE ENRIQUE PULIDO
Prof. ÁLVARO RAMÍREZ GARCÍA**

Codirector

Ing. MANUEL VALERO

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA**

2008

AGRADECIMIENTOS

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

Profesores Jorge Enrique Pulido y Álvaro Ramírez, directores de este proyecto y del Grupo de Investigación de Polímeros.

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

Ingeniero Jorge Eliécer Castellano, coordinador del laboratorio de control de calidad de la empresa Colombiana de Extrusión S.A.

Ingenieros Guillermo Acero y Jesús Mendoza.

Mis esfuerzos y sus frutos están dedicados a ustedes: mi familia, en especial a mis padres y hermana, mis amigos y demás personas que estuvieron presentes a lo largo de éste camino.

Yadi Liliam

A Dios, mis padres, hermanos, a Oscar y Amigos por su gran apoyo para lograr este objetivo tan significativo en mi vida.

Sandra Elena

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	1
1. CONCEPTOS TEÓRICOS.....	3
1.1 STEVIA	3
1.1.1 Proceso de elaboración de edulcorantes a partir de hojas de stevia y generación de residuos.....	4
1.2 ACEITE DE HIGUERILLA.....	6
1.3 POLIURETANOS.....	6
1.3.1 Poliuretanos de aceite de higuera.	7
1.3.2 Poliuretanos sintetizados con materiales de refuerzo.....	7
1.4 MATERIALES COMPUESTOS.....	8
1.4.1 Materiales reforzados con fibras naturales.	8
2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	9
2.1. METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	9
2.2 EQUIPOS Y REACTIVOS.....	9
2.3 DESCRIPCIÓN DE LA METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	10
2.3.1 Caracterización fisicoquímica de la biomasa vegetal.....	10
2.3.2 Modificación del aceite de higuera con pentaeritritol	10
2.3.3 Preparación de suspensiones aceite de higuera-biomasa vegetal (S.A-BV).	11
2.3.4 Preparación de suspensiones poliál 1 - biomasa vegetal (S.P1-BV).	12
2.3.5 Caracterización de las suspensiones.....	12
2.3.6 Síntesis de elastómeros de poliuretano	13
2.3.7 Caracterización de elastómeros de poliuretano	14
3. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	15
3.1 CARACTERIZACIÓN DE LA BIOMASA DE STEVIA	15

3.1.1. Composición	15
3.1.2. Caracterización granulométrica y estructural	15
3.1.3. Análisis termogravimétrico	16
3.1.4. Espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier	17
3.2 CARACTERIZACIÓN DE SUSPENSIONES:.....	18
3.2.1 Viscosidad.....	18
3.2.2 Gravedad Específica.....	18
3.2.3 Índice de hidroxilo	19
3.2.4 Espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR).....	19
3.3 CARACTERIZACION DE ELASTOMEROS DE POLIURETANO	19
3.3.2 Dureza Shore A.	20
3.3.3 Solubilidad y análisis de hinchamiento	21
3.3.4. Microscopia óptica	21
3.3.5 Análisis Termogravimétrico.....	22
3.4 COMPARACIÓN ENTRE MATERIALES	23
3.4.1. Tensión- deformación	23
3.4.2. Dureza Shore A	24
3.4.3. Análisis de hinchamiento	24
3.4.4 Análisis termogravimétrico.....	24
3.5 DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	25
4. CONCLUSIÓN Y RECOMENDACIONES.....	26
BIBLIOGRAFÍA.....	27

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tablas 1: Composición de las hojas de Stevia rebaudiana. a. análisis próximo, b. ácidos grasos y c. minerales.	4
Tabla 2. Características fisicoquímicas del aceite de higuera.	6
Tabla 3. Condiciones de reacción de modificación.	11
Tabla 4. Masa de reactivos para la reacción de transesterificación.	11
Tabla 5. Composición de las suspensiones aceite de higuera-biomasa vegetal (S.A-BV)	12
Tabla 6. Composición de las suspensiones poliol1-biomasa vegetal (S.P1-BV)	12
Tabla 7. Composición de los elastómeros de poliuretano.	13
Tabla 8. Composición de la biomasa vegetal.	15
Tabla 9. Distribución del tamaño de partícula de la biomasa vegetal medida por análisis de tamiz.	16
Tabla 10. Distribución del tamaño de partícula de la biomasa vegetal con diámetros menores a 75 μm determinada por fotosedimentación.	16
Tabla 11. Temperaturas de descomposición de la biomasa vegetal	17
Tabla 12. Bandas del espectro FTIR de la biomasa vegetal.	17

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Estructura de los glucósidos presentes en la Stevia rebaudiana y steviol (Glc – glucosa, Rha – rhamnosa, Xyl - xilosa).	3
Figura 2. Proceso de extracción de edulcorantes a partir de la hojas de Stevia rebaudiana.	5
Figura 3. Diagrama de la metodología experimental.	9
Figura 4. Montaje para la preparación de suspensiones aceite de higuera-biomasa vegetal.	11
Figura 5. Elaboración láminas elastómeros de poliuretano.	14
Figura 6. Microscopía óptica de la biomasa vegetal	16
Figura 7. Termograma biomasa vegetal	17
Figura 8. Espectro FTIR de la biomasa vegetal	17
Figura 9. Viscosidad de las suspensiones aceite- biomasa vegetal (S.A-BV) y suspensiones poliol1- biomasa vegetal (S.P1-BV).	18
Figura 10. Gravedad Específica de las suspensiones aceite-biomasa vegetal (S.A-BV) y suspensiones poliol1-biomasa vegetal (S.P1-BV).	18
Figura 11. Índice de hidroxilo de las suspensiones en aceite (S-A) y poliol-suspensiones (S-P1) con 0 y 5 % de biomasa vegetal.	19
Figura 12. Tensión–deformación en los PU's de aceite sin modificar. a. Relación entre la elongación de ruptura y el porcentaje de biomasa vegetal b. relación entre el esfuerzo último y el porcentaje de biomasa vegetal.	20
Figura 13. Dureza Shore A de los elastómeros de poliuretano (EPU). a. A partir de aceite sin modificar (PU.A-BV). b. A partir de poliol1 (PU.P1-BV)	20

Figura 14. Hinchamiento en etanol y acetona de los elastómeros de poliuretano (EPU). a. A partir de aceite sin modificar (PU.A-BV). b. A partir de polioliol1 (PU.P1-BV).	21
Figura 15. Microscopia óptica de los poliuretanos reforzados con biomasa vegetal. A partir de aceite. A) 3%(PU.A-BV). y B) 9%(PU.A-BV) y obtenidos de polioliol1. C) 3%(PU.P1-BV) y D) 9%(PU.P1-BV)	22
Figura 16. Comparación tensión- deformación.	23
Figura 17. Comparación de dureza.	24
Figura 18. Comparación del porcentaje de hinchamiento en acetona.	24

RESUMEN

TITULO

UTILIZACIÓN DEL SUBPRODUCTO VEGETAL GENERADO EN LA ELABORACIÓN DE EDULCORANTES DE STEVIA COMO MATERIAL DE RELLENO REFORZANTE EN ELASTÓMEROS DE POLIURETANO A PARTIR DE ACEITE DE HIGUERILLA.*

AUTORES

YADI LILIAM MORENO PARDO
SANDRA ELENA SOLANO GONZÁLEZ**

PALABRAS CLAVES

Stevia, biomasa vegetal, aceite de higuera, polioliol 1, agente reforzante, elastómeros de poliuretano.

CONTENIDO

Se sintetizaron elastómeros de poliuretano (EPU) a partir de suspensiones obtenidas de aceite de higuera original y modificado (Polioliol 1) por transesterificación con pentaeritritol mezclados con biomasa vegetal (BV) la cual fue caracterizada fisicoquímicamente. En los dos tipos de suspensiones el contenido de biomasa vegetal fue de 0, 3, 5 y 9% con relación masa BV/ masa de aceite o polioliol 1. Las suspensiones se caracterizaron con pruebas de espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR), gravedad específica, viscosidad e índice de hidroxilo. Para la preparación de los polímeros se definió una relación molar entre los grupos funcionales diisocianato/grupo hidroxilo NCO/OH=1. Los poliuretanos obtenidos se caracterizaron mediante las pruebas de tensión-deformación, dureza Shore A, microscopia óptica, análisis termogravimétrico (TGA) e hinchamiento.

Se encontró que la adición de un 5% de BV al aceite y al polioliol 1 no generó incrementos del índice de hidroxilo en las suspensiones. Al analizar el efecto reforzante de la BV en los poliuretanos sintetizados a partir de aceite original no transesterificado, se presentó una mejora de las propiedades físico-mecánicas (dureza, esfuerzo último y porcentaje de elongación de ruptura) y una reducción considerable en el porcentaje de hinchamiento en solventes como etanol y acetona. En los materiales obtenidos a partir de polioliol 1 se generaron burbujas debido a la humedad propia de las fibras que conforman la BV, ésta humedad no pudo ser eliminada debido a la mayor velocidad de polimerización que presentaron ésta clase de poliuretanos.

* Proyecto de Grado.

** Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas, Escuela de Ingeniería Química, Directores Ingenieros Químicos Ph.D. Álvaro Ramírez García & M.Sc. Jorge Enrique Pulido Flórez. Codirector Ing. Químico Manuel F. Valero

ABSTRACT

TITLE

USE OF THE VEGETABLE BY-PRODUCT GENERATED IN THE ELABORATION OF STEVIA SWEETENERS AS A FILLING STRENGTHENING MATERIAL IN POLYURETHANE ELASTOMERS FROM HIGUERILLA OIL

AUTHORS

YADI LILIAM MORENO PARDO
SANDRA ELENA SOLANO GONZÁLEZ**

KEYWORDS

Stevia, vegetable biomass, higuera oil , polyol 1, strengthening material, polyurethane elastomers.

CONTENT

Polyurethane elastomers (PUE) were synthesized from suspensions obtained from original pentaerythritol mixed with vegetable biomass (VB), which was physicochemically characterized. In both suspensions, the content of vegetable biomass was 0, 3, 5 and 9% with the ratio mass VB/oil mass or polyol 1. The suspensions were characterized with Fourier infrared spectroscopy (FIRE), specific gravity, viscosity and hydroxyl index. For the preparation of the polymers a molar ratio between the functional groups isocyanate/hydroxyl NCO/OH=1. The polyurethanes obtained were characterized through tests on specific tension, deformation, hardness shore A, optical microscopy, thermogravimetric analysis (TGA) and swelling.

It was found that the addition of a 5% of VB to the oil and the polyol did not generate increments in the hydroxyl index of the suspensions. When analyzing the strengthening effect of the VB in the polyurethanes synthesized from the original non transesterified oil, an improvement of the physical mechanical properties (hardness, ultimate tension strength, and percent elongation) and a considerable reduction in the swelling percentage in solvents such as ethanol and acetone was observed.

In the material obtained from polyol 1, bubbles were generated due to the typical humidity of the fibers that form the VB. This humidity could not be eliminated due to the greater polymerization rate that this kind of polyurethanes presented.

* Degree Project

** Faculty of Physical-Chemistry Engineerings. Directors Chemicals Engineers M.Sc. Álvaro Ramírez García and M.Sc. Jorge Enrique Pulido Flórez. Co-director Chemical Engineer Manuel F. Valero.

INTRODUCCIÓN

La industrialización de productos agrícolas en nuestro país produce gran cantidad de residuos agroindustriales; lo que lleva a evaluar su transformación y utilización para obtener productos que contribuyan a disminuir el impacto negativo que estos puedan generar sobre el ambiente. Tal es el caso del proceso productivo de elaboración de edulcorantes a base de hojas de Stevia rebaudina Bertoni. En éste proceso la generación de biomasa residual corresponde a aproximadamente el 90% de la materia prima inicial (1 kg de steviosido / 10 Kg de hoja seca) [1]. Por lo tanto, resultaría favorable desde el punto económico y ambiental buscar alternativas para obtener productos de mayor valor agregado a partir de estos residuos.

Los subproductos agroindustriales pueden ser utilizados para sustituir parcialmente algunos componentes en materiales poliméricos, por ejemplo en la síntesis de poliuretanos con características biodegradables. Diversas investigaciones se han realizado en sistemas de PU incorporando una fuente natural renovable como pergamino de café [4], olote de maíz y cáscara de piña [3], por contener celulosa y lignina en su composición (ambas fuentes de grupos hidroxilos).

El Grupo de Investigación en Polímeros perteneciente a la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad Industrial de Santander ha realizado diferentes trabajos en los que se utilizó aceite de higuera modificado por reacción de transesterificación con pentaeritritol e incorporación de almidón de yuca [5], e incorporación de almidón de yuca modificado [6]. Los polioles obtenidos mediante estas modificaciones presentaron una mayor funcionalidad hidroxílica. A partir de los polioles derivados del aceite de higuera se obtuvieron elastómeros de poliuretano con diferente grado de entrecruzamiento. Se determinó que en los

sistemas PU-almidón de yuca, el almidón actuó como agente reforzante. Se encontró que las propiedades de los materiales obtenidos variaban en función del porcentaje de almidón, debido a que según la cantidad de éste se modificaba el entrecruzamiento físico del material.

El objetivo de éste trabajo fue evaluar la utilización de la biomasa vegetal de stevia como relleno reforzante de elastómeros de poliuretano obtenidos a partir de aceite de higuera sin modificar y modificado por transesterificación con pentaeritritol. Inicialmente se realizó la caracterización de dicha biomasa para conocer sus propiedades y estructura. Se estudió el cambio de las propiedades del poliuretano obtenido en función de la concentración de biomasa. También se comparó el efecto reforzante de la biomasa residual de stevia en sistemas de PU con los obtenidos en sistemas PU-almidón de yuca sintetizados en las mismas condiciones.

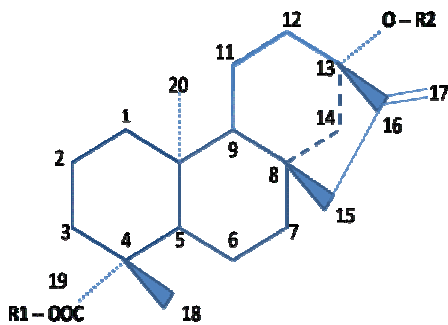
Éste documento está dividido en cuatro capítulos. El primer capítulo muestra los conceptos teóricos relacionados con las propiedades de la biomasa vegetal y la síntesis y caracterización de elastómeros de poliuretano con agentes reforzantes. En el segundo se describe el procedimiento experimental desarrollado para la determinación de las propiedades fisicoquímicas de la biomasa vegetal y los protocolos de síntesis y caracterización de polioli-suspensiones y materiales poliméricos. El tercer capítulo corresponde a resultados y discusión, realizando una comparación entre los sistemas PUs-almidón y PUs-Biomasa vegetal. En el cuarto capítulo se presentan las conclusiones y recomendaciones respectivamente.

1. CONCEPTOS TEÓRICOS

1.1 STEVIA

La stevia es una planta herbácea selvática subtropical originaria del Sudeste de Paraguay. En 1899 fue descrita y clasificada por el botánico suizo M. S. Bertoni, momento a partir del cual recibió el nombre científico de *Stevia Rebaudiana Bertoni*. Como fuente edulcorante contiene nueve compuestos glucósidos, cada uno con una estructura central de tres anillos de carbón. En la Figura 1 se observa la estructura de éstos glucósidos. El esteviósido es el glucósido más abundante producido. Un extracto de uno o más de estos compuestos puede ser hasta 300 veces más dulce que el azúcar [7].

Figura 1. Estructura de los glucósidos presentes en la Stevia rebaudiana y steviol (Glc – glucosa, Rha – rhamnosa, Xyl - xilosa). [8]



COMPUESTO	R1	R2
Steviol	H	H
Steviolbioside	H	β -Glc - β -Glc (2-1)
Stevioside	β -Glc	β -Glc - β -Glc (2-1)
Rebaudioside A	β -Glc	β -Glc - β -Glc (2-1) β -Glc (1-3)
Rebaudioside B	H	β -Glc - β -Glc (2-1) β -Glc (1-3)
Rebaudioside C	β -Glc	β -Glc - α -Rha (2-1) β -Glc (3-1)
Rebaudioside D	β -Glc - β -Glc (2-1)	β -Glc - β -Glc (2-1) β -Glc (3-1)
Rebaudioside E	β -Glc - β -Glc (2-1)	β -Glc - β -Glc (2-1)
Rebaudioside F	β -Glc	β -Glc - β -Xyl (2-1) β -Glc (3-1)
Dulcoside A	β -Glc	β -Glc - α -Rha (2-1)

Las proporciones típicas en base seca por peso de los cuatro principales glucósidos presentes en las hojas son: (0.4%- 0.7%) dulcósido A, (1%-2%) rebaudiósido C, (2%- 4%) rebaudiósido A, y (4%- 13%) de Steviósido [8]. En las Tablas 1-a, 1-b y 1-c se presentan la composición de la hoja en su estado natural.

Tablas 1: Composición de las hojas de Stevia rebaudiana. **a.** análisis próximo, **b.** ácidos grasos y **c.** minerales. ^[9]

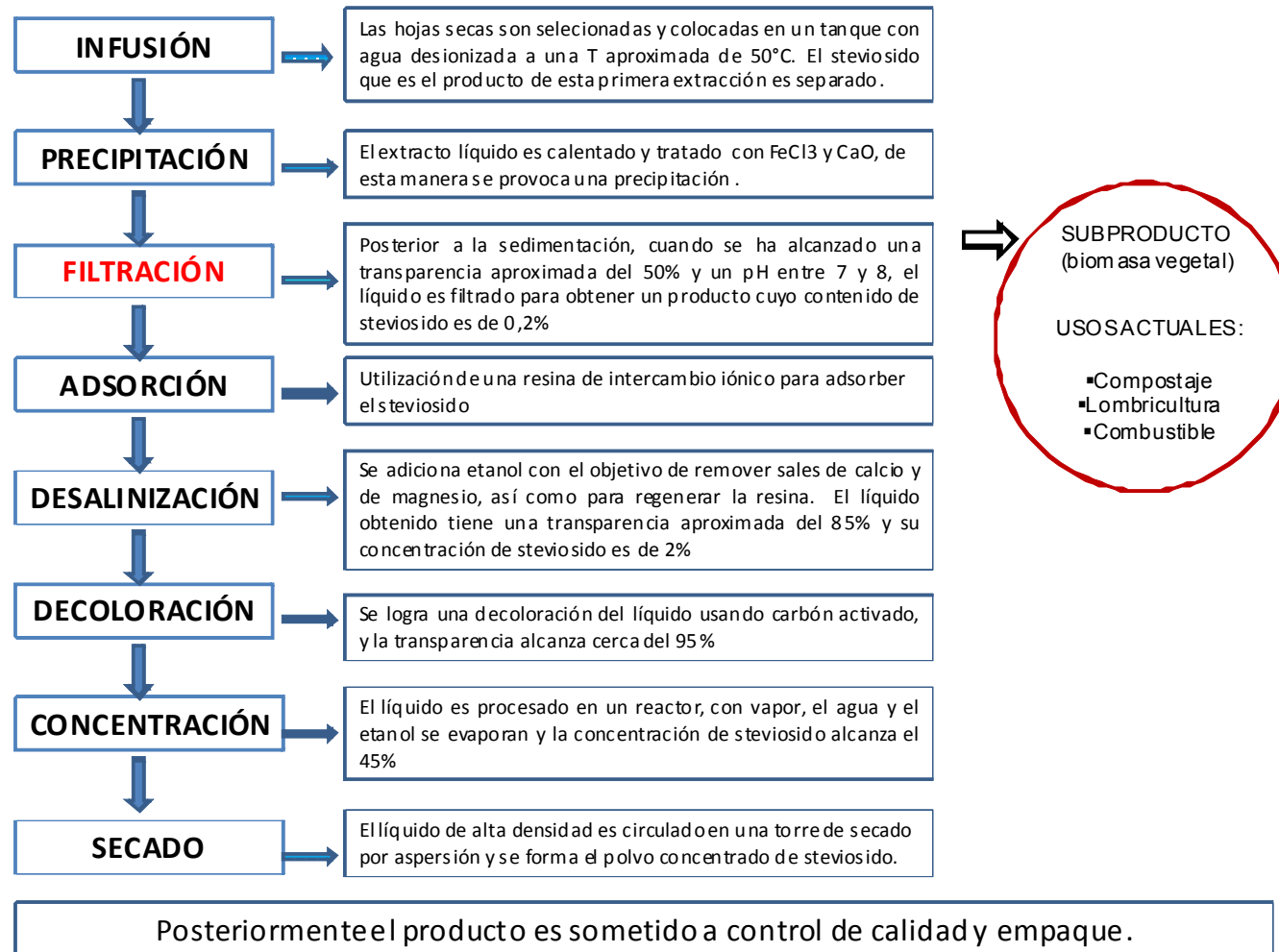
COMPONENTE	VALOR (%)
Proteínas	20,42
Grasa	4,34
Carbohidratos	35,20
Cenizas	13,12
ÁCIDOS GRASOS	COMPOSICIÓN (g/100g)
Palmítico	27,51
Palmitoléico	1,27
Esteárico	1,18
Oléico	4,36
Linoléico	12,40
linoléico	21,59

MINERALES	CONCENTRACIÓN
Potasio	2,51 g%
Calcio	1,55g%
Magnesio	0,50g%
Fosforo	0,35g%
Sodio	0,16g%
Azufre	0,12g%
Hierro	363,00ppm
Manganeso	98,30ppm
Zinc	98,30ppm
Cobre	63,90ppm
Molibdeno	10,40ppm
Selenio	0,57ppm
Cobalto	0,27ppm

1.1.1 Proceso de elaboración de edulcorantes a partir de hojas de stevia y generación de residuos.

El proceso de extracción tradicional se presenta en la Figura 2. Las etapas principales del proceso en la producción de edulcorantes son extracción con agua o solventes orgánicos, pre-tratamiento, separación y refinación. El agua es el solvente más popular para la extracción. El pH, temperatura, modo de extracción, y el tipo de solvente afectan la eliminación de las impurezas (proteínas, pigmentos, pectinas y flavonoides) e influyen en el resultado final del extracto. La selección de los métodos de extracción apropiados para minimizar las impurezas del extracto crudo influye en los costos del producto significativamente. El pre-tratamiento puede hacerse con sales inorgánicas (CaOH) o un proceso con membranas (microfiltración). Sin embargo, sulfatos de potasio, aluminio, y hierro también han sido usados. La ultrafiltración es el método más común para la separación de impurezas de más grande peso molecular que quedan del extracto clarificado. El intercambio iónico y adsorción en columna cromatográfica también han sido ampliamente usados para la refinación de estos edulcorantes [1].

Figura 2. Proceso de extracción de edulcorantes a partir de la hojas de Stevia rebaudiana. [1]



En la etapa de filtración se obtienen residuos de consistencia pastosa con alto contenido de humedad, que al ser secados toman una apariencia de fibra fina color verde. Estos residuos son reconocidos en el ámbito agrícola ya que sus extractos mezclados con heces vacunas son usados como compostaje [10].

1.2 ACEITE DE HIGUERILLA

El aceite de higuera es un triglicérido vegetal que se extrae de la semilla de la planta “*Ricinus communis*”, por lo cual algunas veces se llama aceite de ricino. Es uno de los pocos glicéridos naturales casi puros, ya que cerca del 90% corresponde al ácido ricinoleico (ricinoleína). Se encuentra presente en el aceite en un mayor porcentaje (alrededor de 70%) en forma de triglicérido y el restante en forma de diglicéridos y monoglicéridos [11]. El aceite de higuera presenta características que lo constituyen en fuente de materia prima para la obtención de poliuretanos, debido a la presencia de varios grupos hidroxilo (-OH) dentro de su estructura. Algunas características fisicoquímicas del aceite de higuera se observan en Tabla 2 [11].

Tabla 2. Características fisicoquímicas del aceite de higuera. ⁽¹¹⁾

CARACTERÍSTICA	VALOR
Índice de Yodo	81 – 91 Wijs
Índice de refracción (25°C)	1,473 - 1,477
Valor Hidroxilo mínimo	160 mg KOH/g aceite
Valor de Saponificación	176 – 187 mg KOH/g aceite
Gravedad Específica (25 °C)	0,945 – 0,965
Viscosidad cinemática (37.8°C)	293,4 cS
Tensión superficial (20°C)	39,0 dinas/cm

1.3 POLIURETANOS

Los poliuretanos (PU) son polímeros termoestables que se obtiene de la reacción química de condensación entre compuestos polihidroxílicos (tales como poliésteres, poliéteres, glicoles o polioles) y poliisocianatos. Según las propiedades requeridas y el uso al que va a destinarse se han desarrollado varios tipos de PU que incluyen espumas flexibles y rígidas, láminas, recubrimientos, fibras, adhesivos y elastómeros. Los compuestos

polihidroxicos constituyen los segmentos flexibles, mientras que los grupos isocianato forman los rígidos. Se caracterizan por su baja densidad y son muy utilizados como aislantes térmicos y espumas resilientes, elastómeros durables, adhesivos y selladores de alto rendimiento, pinturas, empaques, preservativos, partes automotrices, en la industria de la construcción y múltiples aplicaciones más.

1.3.1 Poliuretanos de aceite de higuera.

El uso de aceite de higuera en la síntesis de elastómeros de PU ha sido objeto de muchos estudios. Los materiales obtenidos a partir de éste aceite presentan un amplio rango de propiedades fisicoquímicas y fisicomecánicas que se alcanzan variando el contenido de aceite y diisocianato reaccionante. La estructura de estos elastómeros es termoestable debido a la naturaleza trihidroxilica del aceite y son flexibles por las largas cadenas de ácidos grasos en su estructura. Se caracterizan por su buena resistencia a la abrasión. Debido a la baja funcionalidad del aceite presentan bajo módulo de elasticidad, baja resistencia al rasgado y al tratamiento a altas temperaturas [16].

1.3.2 Poliuretanos sintetizados con materiales de refuerzo.

Se ha encontrado la posibilidad de modificar las propiedades de poliuretanos incorporando materiales reforzantes. Se han incorporado fibras de coco o sisal en diferentes proporciones obteniéndose aumentos en la temperatura de transición vítrea de los poliuretanos [14]. De la misma forma, la adición de acetato de celulosa presentó fuertes interacciones de puentes de hidrógeno en la interfaz que generaron resistencia a la tracción, elongación y rompimiento [15]. *Desai* y colaboradores utilizaron el almidón como agente entrecruzante en elastómeros de poliuretano. *Seung-Kyu* incorporó gránulos de almidón en un sistema de poliuretano. Ambos autores encontraron que cuando el contenido de almidón aumenta, la elongación de ruptura disminuye y la fuerza tensil aumenta [16]. El grupo de Investigación en Polímeros perteneciente a la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad Industrial de Santander ha evaluado diferentes rutas para la modificación de la estructura química del

aceite de higuera. Una de estas alternativas fue la incorporación al aceite de almidón de yuca [12]. Los elastómeros de poliuretano (EPU) obtenidos a partir de los poliol-suspensiones poseen mayores propiedades tensiles, mayor dureza shore A y mayor resistencia al ataque químico que los materiales obtenidos a partir del aceite de higuera sin modificar en las mismas condiciones [5]. Se encontró que los gránulos de almidón actúan como relleno reforzante del material, ya que no es posible lograr una buena incorporación del almidón por simple mezcla física al aceite y a los poliols obtenidos por transesterificación.

1.4 MATERIALES COMPUESTOS.

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

1.4.1 Materiales reforzados con fibras naturales.

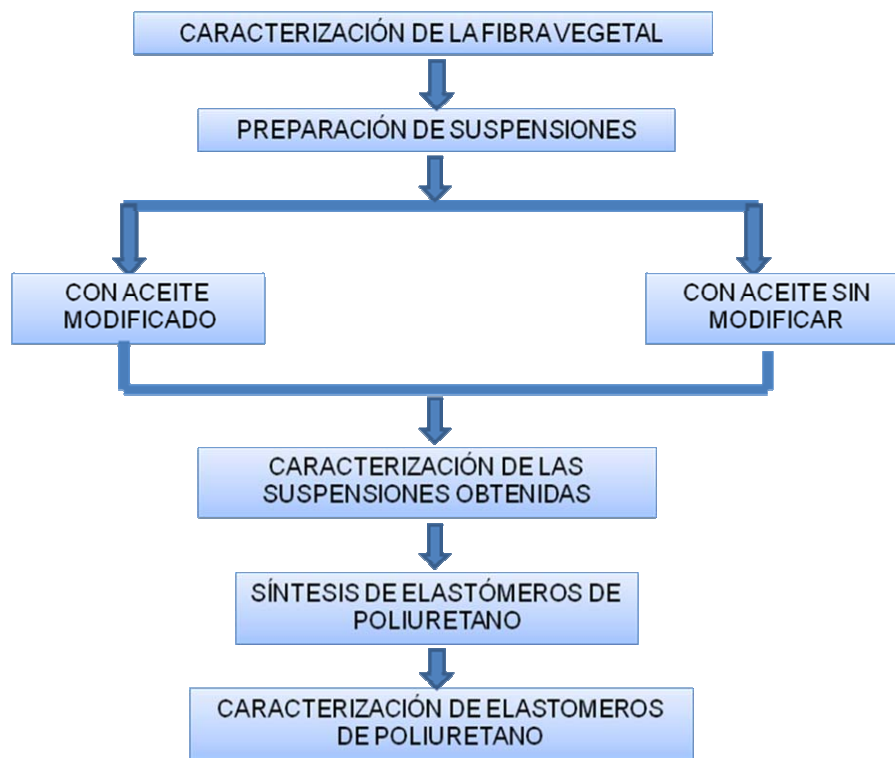
Las características fisicoquímicas y fisicomecánicas del material reforzado con fibras naturales son generalmente dependientes del contenido y estructura física de la fibra (ANEXO F). El papel de la fibra es absorber choques y dar al material resistencia mecánica, mientras que la matriz sirve para distribuir los esfuerzos mecánicos sobre la estructura entera. En las últimas dos décadas se ha recurrido al uso de fibras naturales para aplicarlas como refuerzo de matrices poliméricas. Su baja densidad y carácter biodegradable las hace interesantes desde el punto de vista económico y ambiental, comparativamente con las fibras sintéticas.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En el presente capítulo se describe el procedimiento experimental desarrollado para la caracterización de la biomasa vegetal y la obtención de suspensiones con Stevia y aceite de higuera sin modificar y modificado con pentaeritritol. También se reporta los protocolos de síntesis y pruebas de caracterización de los materiales poliméricos obtenidos. En la Figura 3 se presenta la metodología experimental desarrollada.

2.1. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Figura 3. Diagrama de la metodología experimental.



2.2 EQUIPOS Y REACTIVOS

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

2.3 DESCRIPCIÓN DE LA METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.3.1 Caracterización fisicoquímica de la biomasa vegetal. La biomasa de stevia se caracterizó mediante las siguientes pruebas:

- ♦ **Humedad:** se realizó según la norma AOAC (Association of Analytical Communities) 7003/84 por medio del método de estufa de aire.
- ♦ **Cenizas:** se determinó con base en la norma ASTM D1102-84.
- ♦ **Tamaño de partícula:** la preparación de la biomasa para la posterior elaboración de las suspensiones fue mediante reducción de tamaño por métodos mecánicos. Se realizó una primera determinación del tamaño de partícula usando un tamiz Portable Steve shaker y una serie de mallas n° 70, 120, 200. Se determinó el tamaño de partícula del material más fino en un fotosedimentador Lumosed y se sometió a pruebas de microscopía óptica, en un videomicroscopio digital KH-7700 HIROX.
- ♦ **Solubilidad en agua:** el porcentaje de solubilidad en agua fría se determinó según norma ASTM D 1110 – 84.
- ♦ **Gravedad específica:** se determinó utilizando un picnómetro de 10 ml a 25°C con base en la norma ASTM D 854-06
- ♦ **Espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR):** el espectro infrarrojo de la biomasa vegetal se obtuvo en el equipo espectrómetro FTIR Nicolet Avatar 360 en un intervalo de longitud de onda entre 4000 y 400 cm^{-1} .
- ♦ **Análisis termogravimétrico:** se llevó a cabo en una balanza termogravimétrica TA 2050. La velocidad de prueba fue de 10°C/min en un intervalo de temperatura de 30-700°C, bajo una atmósfera de nitrógeno.

2.3.2 Modificación del aceite de higuera con pentaeritritol. Consistió en una reacción de transesterificación del aceite de higuera con pentaeritritol como agente modificador y óxido de plomo como catalizador. Se utilizó un balón de cuatro bocas esmeriladas equipado con un termómetro, agitador mecánico y atmósfera inerte de nitrógeno. Las condiciones de reacción y cantidades de reactivos usados se presentan en las Tablas 3 y 4 respectivamente [16]:

Tabla 3. Condiciones de reacción de modificación.

CANTIDAD DE CATALIZADOR	TEMPERATURA	VELOCIDAD DE AGITACIÓN	TIEMPO
0.05% (masa PbO/masa de aceite)	210+/-5°C.	220 rpm.	30 minutos hasta llegar a 210°C (retirar la humedad) y 2h a 210°C (con entrada y salida de nitrógeno).

Tabla 4. Masa de reactivos para la reacción de transesterificación.

NOMBRE	Masa aceite de higuera (g)	Masa catalizador (g)	Masa pentaeritritol (g)
POLIOL1 (P1)	500	0,25	13,2

2.3.3 Preparación de suspensiones aceite de higuera-biomasa vegetal (S.A-BV).

Para la elaboración de las suspensiones se utilizó un balón esmerilado, equipado con un termómetro y un agitador magnético (Figura 4). El aceite de higuera se calentó a 110°C durante 45 minutos con el fin de retirar la humedad existente. Posteriormente se elevó lentamente la temperatura hasta 130°C y se agregó la biomasa vegetal. El proceso de incorporación de la biomasa vegetal se realizó a 130+/-5°C durante 2 horas [6]. Las suspensiones preparadas fueron del 0, 3, 5, y 9 % P/P (masa biomasa vegetal/masa aceite de higuera). La composición de las suspensiones preparadas se registra en la Tabla 5.

Figura 4. Montaje para la preparación de suspensiones aceite de higuera- biomasa vegetal.

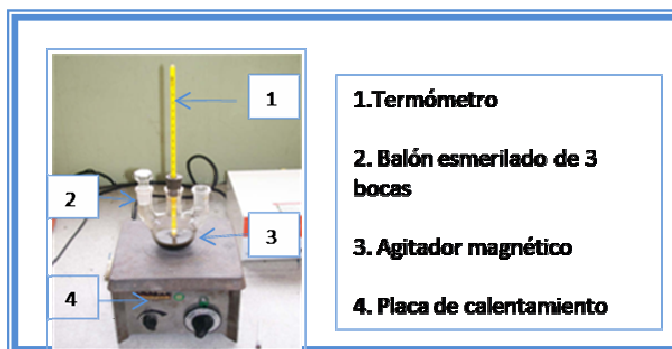


Tabla 5. Composición de las suspensiones aceite de higuerrilla-biomasa vegetal (S.A-BV)

SUSPENSIÓN	Porcentaje peso a peso (%P/P)	Masa biomasa vegetal (g)	Masa aceite de higuerrilla (g)	Masa de la suspensión (g)
0% (S.A-BV)	0	0	100	100
3% (S.A-BV)	3	3	97	100
5% (S.A-BV)	5	5	95	100
9% (S.A-BV)	9	9	91	100

2.3.4 Preparación de suspensiones poliol 1 - biomasa vegetal (S.P1-BV).

Se utilizó un montaje similar al de la preparación de suspensiones aceite de higuerrilla-biomasa vegetal (Figura 4). Una vez pesado el poliol se adicionó al balón junto con la biomasa vegetal. Se agitó manualmente la mezcla con el fin de eliminar los grumos de la biomasa. El poliol se calentó hasta llegar a 130°C. El proceso de incorporación de la biomasa vegetal se llevó a cabo a 130+/-5°C por 2 horas [5]. Las suspensiones preparadas fueron del 0, 3, 5, y 9 % P/P (masa biomasa vegetal/masa poliol 1). La composición de las suspensiones preparadas se presenta en la Tabla 6.

Tabla 6. Composición de las suspensiones poliol1-biomasa vegetal (S.P1-BV)

SUSPENSIÓN	Porcentaje peso a peso (%P/P)	Masa biomasa vegetal (g)	Masa P1(g)	Masa de la suspensión (g)
0%(S.P1-BV)	0	0	100	100
3%(S.P1-BV)	3	3	97	100
5%(S.P1-BV)	5	5	95	100
9%(S.P1-BV)	9	9	91	100

2.3.5 Caracterización de las suspensiones. Se realizaron las siguientes pruebas para la caracterización.

- ♦ **Viscosidad.** Fue medida en un viscosímetro marca Brookfield, modelo DV - III, utilizando una aguja No. 31, a una frecuencia de 200 rpm y temperatura de 27+/-2 °C.

- ♦ **Gravedad Específica.** Se midió a 25°C utilizando un picnómetro de 2 ml según la norma ASTM D792-86.
- ♦ **Índice de hidroxilo.** Se determinó según la norma ASTM D1957-86.
- ♦ **Espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR).** Este análisis se realizó en el equipo espectrómetro FTIR Nicolet Avatar 360 en un intervalo de longitud de onda entre 4000 y 400 cm⁻¹.

2.3.6 Síntesis de elastómeros de poliuretano. En la Tabla 7 se muestra la masa de MDI (Metileno Difenil Diisocianato) y de suspensión requeridas para la elaboración de las láminas de poliuretano mediante el cálculo de la relación NCO/OH previamente establecida (ANEXO B). Antes de realizar la polimerización las suspensiones se sometieron a vacío para retirar las burbujas de aire. La reacción de polimerización se llevó a cabo en vasos de vidrio de 250 ml. Se fundió el MDI a 60 °C y se agregó a la suspensión. La mezcla se agitó mecánicamente y se sometió a vacío. El prepólimero se vertió en el molde de aluminio de 15*15*0.3 cm³. El curado se realizó en dos etapas. La primera a temperatura ambiente durante cinco horas hasta su endurecimiento parcial y la segunda a 100°C durante 8 horas [16]. En la Figura 5 se observan las etapas principales para la elaboración de las láminas de poliuretano.

Tabla 7. Composición de los elastómeros de poliuretano.

Muestra	Masa suspensión (g)	Masa MDI (g)	Relación NCO/OH	Valor índice OH [mg KOH/ g muestra]
0% (PU.A-BV)	20	7.12	1	160
3% (PU.A-BV)	20	7.12	1	160
5% (PU.A-BV)	20	7.12	1	160
9% (PU.A-BV)	20	7.12	1	160
0% (PU.P1-BV)	15.5	8.16	1	236,28
3% (PU.P1-BV)	17	8.95	1	236,28
5% (PU.P1-BV)	20	10.53	1	236,28
9% (PU.P1-BV)	20	10.53	1	236,28

Figura 5. Elaboración láminas elastómeros de poliuretano.



2.3.7 Caracterización de elastómeros de poliuretano. Los elastómeros de poliuretano se caracterizaron mediante los siguientes ensayos:

- ♦ **Solubilidad y resistencia a los agentes químicos.** Según la norma D 543 – 87. Se tomaron muestras de poliuretano de 1.2 cm de diámetro y 0.2 cm de espesor. Los reactivos usados para tal fin fueron: ácido clorhídrico al 10%, Hidróxido de sodio al 10%, agua destilada, etanol analítico y acetona.
- ♦ **Análisis Termogravimétrico.** Se realizó en una balanza termogravimétrica TA 2050. La velocidad del ensayo fue de 10°C/min en un intervalo de temperatura de 25-700°C, bajo una atmósfera de nitrógeno.
- ♦ **Dureza Shore A.** Medida con un durómetro según la norma ASTM D785.
- ♦ **Resistencia a la tensión.** Según la norma ASTM D638. Las pruebas se realizaron en la empresa COLOMBIANA DE EXTRUSIÓN S.A. En un equipo de prueba universal Tinius-Olsen de carga máxima 50000N. La velocidad de prueba fue 0,5 cm/min a una temperatura 23+/-2°C.
- ♦ **Microscopia óptica.** Para la caracterización micrográfica se empleó un videomicroscopio digital KH-7700 HIROX.

3. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En esta sección se presentan los resultados y análisis de los materiales utilizados para el desarrollo de éste trabajo y de la caracterización de los PUs sintetizados. Además se realizó la comparación de éstos resultados con los obtenidos en sistemas PU- Almidón de yuca sintetizados a las mismas condiciones.

3.1 CARACTERIZACIÓN DE LA BIOMASA DE STEVIA

3.1.1. Composición. Los resultados de los análisis de composición se presentan en la Tabla 8. El contenido de humedad de 10,2% es el esperado por tratarse de fibras naturales, con contenido de grupos hidroxilo que les confiere sus características higroscópicas. El extracto en agua fría fue de 6,6% que puede corresponder a la extracción de taninos, azúcares y material colorante. El valor obtenido en la determinación del contenido de cenizas es menor con respecto al reportado en la literatura para las hojas de stevia [9], donde se encuentran valores entre 14 y 16%. Esta diferencia se atribuye a que la cantidad de componentes minerales de los vegetales fibrosos varían mucho entre las diferentes especies analizadas, así como de las características del suelo en el cual el vegetal fue cultivado, las condiciones climáticas donde la especie se ha desarrollado, entre otras.

Tabla 8. Composición de la biomasa vegetal.

ANÁLISIS	VALOR (%)
Humedad	10,2 +/- 1,2
Cenizas	12,2 +/- 0,3
Extractos solubles en agua fría	6,6 +/- 0,6

3.1.2. Caracterización granulométrica y estructural. El tamaño de las partículas y los correspondientes porcentajes de peso obtenidos por tamizado se muestran en la Tabla 9. Se determinó que alrededor del 60% del total de la

biomasa se encuentra en el intervalo de diámetro de 75 hasta 125 μm aproximadamente. Estos valores son similares a los mencionados en la literatura para materiales usados como refuerzos de polímeros [13], en la cual se recomiendan diámetros entre 10 y 150 μm . La distribución de tamaño de las partículas con diámetros menores a 75 μm se determinó por fotosedimentación. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 10. Se observa que más del 70% de las partículas tienen menos de 30 μm de diámetro.

Tabla 9. Distribución del tamaño de partícula de la biomasa vegetal medida por análisis de tamiz.

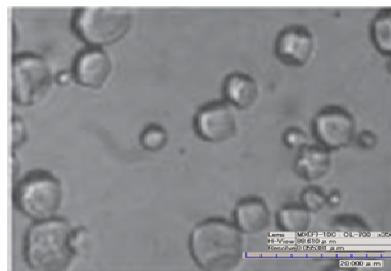
TAMAÑO (μm)	212/125	125/75	<75
Peso (g)	117,57	83,53	82,57
Porcentaje peso (%)	41,44	29,46	29,1

Tabla 10. Distribución del tamaño de partícula de la biomasa vegetal con diámetros menores a 75 μm determinada por fotosedimentación.

TAMAÑO (μm)	70/60	60/50	50/40	40/30	30/20	20/15	15/10	10/5	<5
Porcentaje peso (%)	15	8	1	2	18	12	15	19	10

A la biomasa conformada por partículas con diámetros inferiores a 75 μm se le determinó su gravedad específica con respecto a la del agua a 25°C, obteniéndose el valor de 1.75. Además, se le realizó una inspección microscópica a 3500 aumentos en la cual se observa la aglomeración de las partículas posiblemente por las cargas electrostáticas generadas (Figura 6).

Figura 6. Microscopia óptica de la biomasa vegetal



3.1.3. Análisis termogravimétrico. En la Tabla 11 se presentan las temperaturas de descomposición observadas en el termograma de la biomasa

vegetal (Figura 7). Entre 30°C y 105°C se observa una disminución del peso inicial producida por la pérdida del contenido de humedad de la muestra. Posteriormente, el peso se mantiene constante hasta aproximadamente los 200°C, temperatura a la cual se inicia la degradación. En el intervalo de temperatura de 200°C a 350°C se produce el mayor porcentaje de pérdida de peso (superior al 50%) posiblemente como consecuencia de la combustión de la celulosa [3]. A partir de los 350°C continua la pérdida de peso pero con un gradiente inferior.

Figura 7. Termograma biomasa vegetal

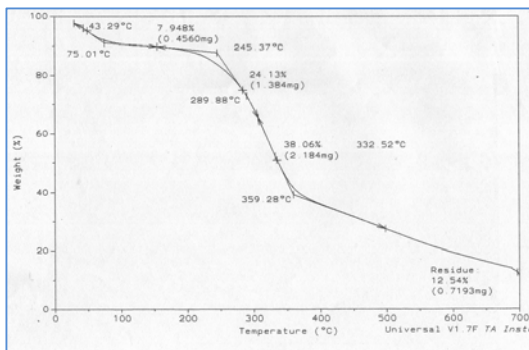


Tabla 11. Temperaturas de descomposición de la biomasa vegetal

TEMPERATURA °C	PORCENTAJE DE PÉRDIDA DE PESO
105	9,42
230	14,72
360	58,53
650	83,79

3.1.4. Espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier. En la Figura 8 se muestra el espectro de la biomasa vegetal. Se observa un pico de elevada intensidad a una longitud de onda de 3400 cm^{-1} correspondiente a los grupos hidroxilo de la celulosa. Las bandas de absorción características de la biomasa se presentan en la Tabla 12.

Figura 8. Espectro FTIR de la biomasa vegetal.

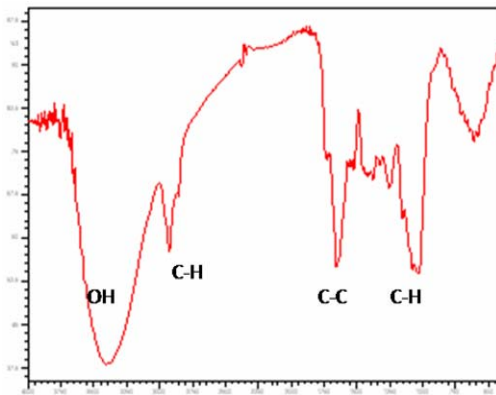


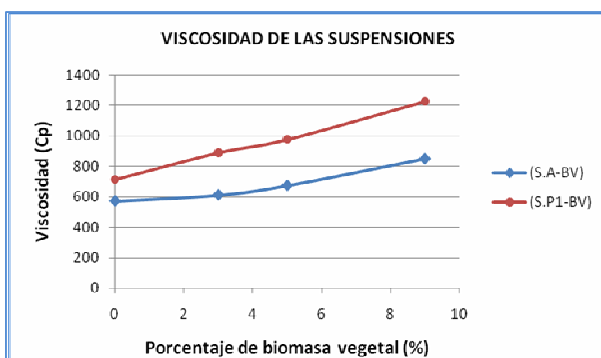
Tabla 12. Bandas del espectro FTIR de la biomasa vegetal.

FRECUENCIA (cm)	IDENTIFICACIÓN
3400	OH (celulosa, hemicelulosa y lignina)
2926	C-H alifático (perteneciente al grupo CH ₃)
1627	C-C aromático (característico de la lignina)
1421	C-H alifático (perteneciente al grupo CH ₂)
1076–1005	C-O

3.2 CARACTERIZACIÓN DE SUSPENSIONES:

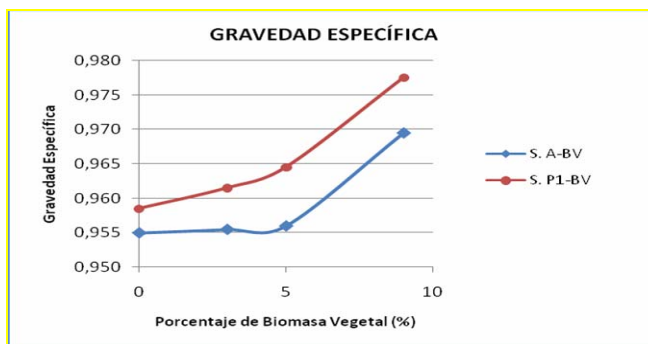
3.2.1 Viscosidad. En la Figura 9 se muestra el cambio de la viscosidad de las suspensiones en función del porcentaje de biomasa vegetal (BV). Se observa un aumento en la viscosidad de todas las suspensiones. Presentándose valores más altos en las que se utilizó aceite modificado con pentaeritritol (S.P1-BV), debido a que a mayores pesos moleculares la viscosidad es más alta.

Figura 9. Viscosidad de las suspensiones aceite- biomasa vegetal (S.A-BV) y suspensiones poliol1- biomasa vegetal (S.P1-BV).



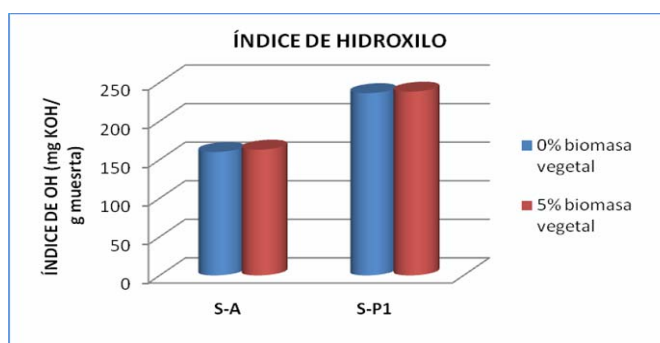
3.2.2 Gravedad Específica. La Figura 10 presenta la variación de la gravedad específica con el porcentaje de biomasa vegetal. Para las dos clases de suspensiones preparadas se observa el incrementó de ésta propiedad a medida que aumenta la cantidad del material de refuerzo.

Figura 10. Gravedad Específica de las suspensiones aceite-biomasa vegetal (S.A-BV) y suspensiones poliol1-biomasa vegetal (S.P1-BV).



3.2.3 Índice de hidroxilo. Esta prueba se realizó a las suspensiones con 5% P/P de biomasa vegetal tanto en aceite como en poliol1. En la Figura 11 se muestran los resultados obtenidos y el valor del índice de hidroxilo de las suspensiones sin biomasa vegetal. No se presentaron cambios significativos en los valores del índice de hidroxilo al incorporar la biomasa. Este resultado confirma que solo se presentan cambios físicos en las mezclas (color, viscosidad, densidad) sin afectar la funcionalidad hidroxílica de la misma.

Figura 11. Índice de hidroxilo de las suspensiones en aceite (S-A) y poliol-suspensiones (S-P1) con 0 y 5 % de biomasa vegetal.



3.2.4 Espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR). Se realizó a dos suspensiones con 9% P/P de biomasa vegetal. Una obtenida a partir de aceite y otra elaborada con poliol1. Los espectros de las suspensiones con contenido de biomasa presentaron un aumento en el área de la banda correspondiente a los grupos OH ($3650-3250\text{ cm}^{-1}$), CH ($3050-2800\text{ cm}^{-1}$), C=O ($1.750-1730\text{ cm}^{-1}$), C= C (1640 cm^{-1}), C- CH₃ ($1.450-1375\text{ cm}^{-1}$) y C–O ($1300-1000\text{ cm}^{-1}$) respecto a lo observado en el espectro del aceite de higuera y poliol 1. Ver ANEXO C.

3.3 CARACTERIZACION DE ELASTOMEROS DE POLIURETANO.

3.3.1 Tensión–deformación. Con el aumento de la cantidad de biomasa vegetal en los PU's obtenidos a partir de aceite de higuera sin modificar se observa la disminución del porcentaje de elongación (Figura 12-a) y el incremento del esfuerzo último (Figura 12-b).

Figura 12. Tensión–deformación en los PU's de aceite sin modificar. **a.** Relación entre la elongación de ruptura y el porcentaje de biomasa vegetal **b.** relación entre el esfuerzo último y el porcentaje de biomasa vegetal.

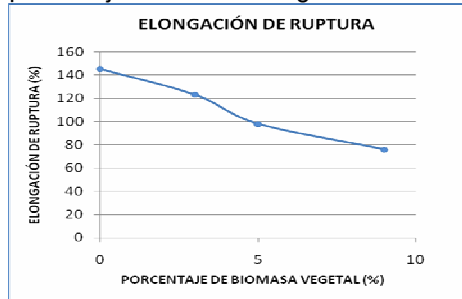


Figura 12-a. elongación de ruptura.

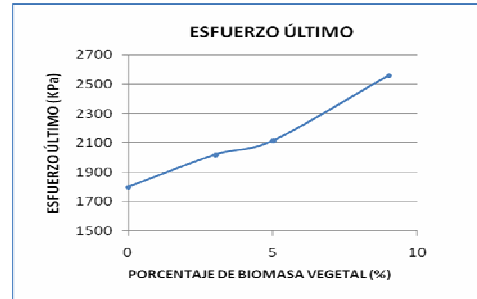


Figura 12-b. Esfuerzo último.

3.3.2 Dureza Shore A. De acuerdo con la Figura 13-a, a medida que se incrementa el porcentaje de biomasa vegetal se observa un aumento en la dureza del material sintetizado a partir de aceite sin modificar. A diferencia, la dureza de los poliuretanos elaborados con polioli1 se encuentra por debajo del valor obtenido para el polímero sin ningún tipo de refuerzo (Figura 13-b); en éste caso la validez de éstos resultados puede estar afectada por las burbujas presentadas en el material.

Al comparar los materiales con igual contenido de biomasa se observa que los sintetizados a partir de polioli1 presentan valores superiores de dureza respecto a los sintetizados con aceite debido al incremento en el índice de hidroxilo en el polioli.

Figura 13. Dureza Shore A de los elastómeros de poliuretano (EPU). **a.** A partir de aceite sin modificar (PU.A-BV). **b.** A partir de polioli1 (PU.P1-BV)

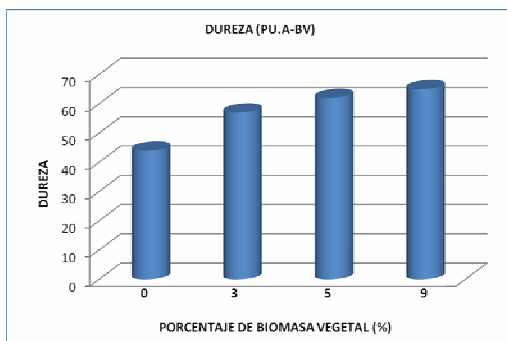


Figura 13-a. Dureza (PU.A-BV)

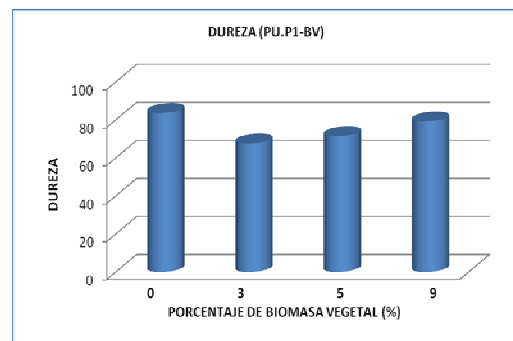


Figura 13-b. Dureza (PU.P1-BV)

3.3.3 Solubilidad y análisis de hinchamiento. En las Figuras 14-a y 14-b se muestra el porcentaje de hinchamiento de los materiales en función de la cantidad de biomasa vegetal al someterlos al ataque con Etanol y Acetona respectivamente. Se observa la disminución en la capacidad de hinchamiento con el aumento del porcentaje de biomasa. Se presentó la solvatación de los pigmentos propios del material de refuerzo sin provocar la dilución de las cadenas de los poliuretanos demostrando que la penetración de las moléculas del disolvente en la red es mínima.

Al atacar las muestras con otro tipo de solventes como ácido clorhídrico, hidróxido de sodio y agua destilada no hubo ninguna variación en el peso, textura y color.

Figura 14. Hinchamiento en etanol y acetona de los elastómeros de poliuretano (EPU). **a.** A partir de aceite sin modificar (PU.A-BV). **b.** A partir de polioli1 (PU.P1-BV).

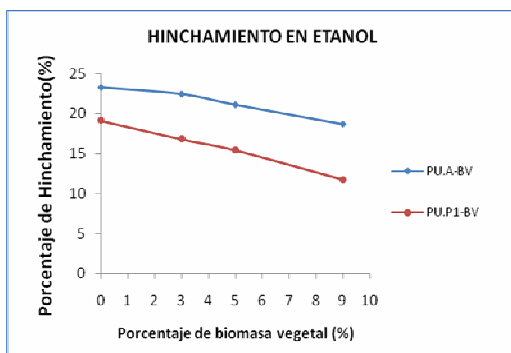


Figura 14-a. Hinchamiento en etanol

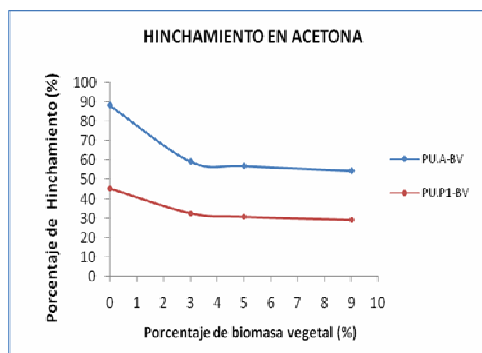
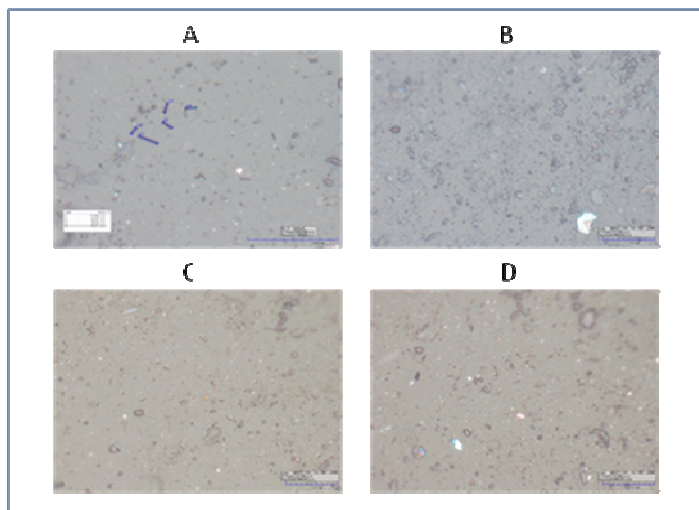


Figura 14-b. Hinchamiento en acetona

3.3.4. Microscopia óptica. En las imágenes de la Figura 15 se confirma la presencia de la biomasa vegetal en la matriz de poliuretano. Las microfotografías correspondientes a una incorporación de biomasa del 3% (A y C) muestran una mayor dispersión de los gránulos en la matriz. Mientras que las pertenecientes a la incorporación de un 9% (B y D) indican mayor presencia de aglomerados debido a las fuertes interacciones por enlaces de hidrógeno que se establecen entre las fibras [17]. Las observaciones visuales de los materiales concuerdan con los resultados obtenidos. Al incrementar el

contenido de biomasa el material presenta una apariencia oscura lo cual indica heterogeneidad de la estructura del poliuretano (ANEXO D).

Figura 15. Microscopia óptica de los poliuretanos reforzados con biomasa vegetal. A partir de aceite. **A)** 3%(PU.A-BV). y **B)** 9%(PU.A-BV) y obtenidos de polioli1. **C)** 3%(PU.P1-BV) y D) 9%(PU.P1-BV)



3.3.5 Análisis Termogravimétrico. Los resultados de las temperaturas de descomposición de los PU's se presentan en la Tabla E1 del ANEXO E. Los poliuretanos sintetizados a partir de las suspensiones (S.A-BV) y (S.P1-BV) son térmicamente estables por debajo de los 250°C (pérdida de peso aproximada entre 2-3%). Los termogramas obtenidos de los PU's (ANEXO E) presentan tres regiones de descomposición. La primera se encuentra en el intervalo de 250 y 330°C, hay una pérdida aproximada de 30% en peso del material correspondiente a compuestos de cadena corta y de bajo peso molecular, oligómeros y a la combustión de la celulosa que conforma el agente reforzante. En la segunda región comprendida entre 340 y 450 °C, se pierde cerca del 40% de masa para los materiales sintetizados a partir de aceite sin modificar, y alrededor del 35% para los obtenidos a partir de polioli1. En esta región comienza la descomposición de las redes uretano: secciones de ésteres, ácidos o isocianatos que están unidos a la red principal pero que no alcanzaron a reaccionar; así como compuestos de peso molecular promedio o biomasa presente en los elastómeros. Para finalizar, en la tercera zona se presenta la destrucción de los enlaces uretano. Se encontró un comportamiento similar

tanto para los PU's obtenidos con aceite sin modificar como con aceite modificado, así como también para los materiales sin refuerzo. Lo anterior valida el hecho de que la presencia de la biomasa vegetal en los porcentajes usados no modifica la estabilidad térmica del material obtenido sin refuerzo.

3.4 COMPARACIÓN ENTRE MATERIALES

Se compararon los sistemas PU's-almidón y PU's-Biomasa vegetal obtenidos a partir de aceite sin modificar cada uno con el 5% de material reforzante y sintetizados en las mismas condiciones ($NCO/OH = 1$). Éste análisis no se realizó a los materiales sintetizados con poliol1- biomasa vegetal debido a la presencia de burbujas en los poliuretanos puesto que éstas influyen en los resultados obtenidos.

3.4.1. Tensión- deformación. Al comparar los valores del esfuerzo último para los materiales a base de aceite sin modificar reforzados con almidón (AH-AL) y biomasa vegetal (AH-BV) se observa que son ligeramente mayores en el sistema AH-AL. Esto se debe a que las partículas de almidón son de menor tamaño ($5 -15 \mu m$) que las de biomasa vegetal. Lo cual incrementa el área interfacial entre la matriz y el refuerzo y favorece la mayor resistencia tensil (Figura 16-a). Respecto al porcentaje de elongación de ruptura se observa que el material reforzado con biomasa vegetal muestra un valor menor (Figura 16-b) debido a la irregularidad en tamaño, forma y orientación que pueden presentar las fibras naturales dentro de la red. La estructura simétrica del almidón (ANEXO F. Figura F2) permite una mejor adhesión con la matriz en comparación con lo observado al utilizar biomasa vegetal.

Figura 16. Comparación tensión- deformación.

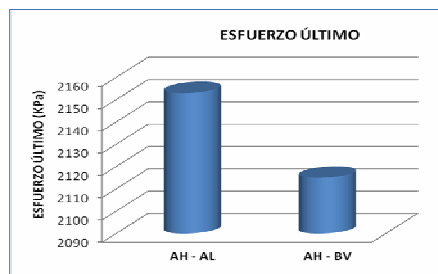


Figura 16-a. Esfuerzo último.

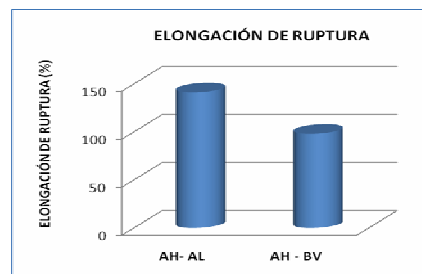
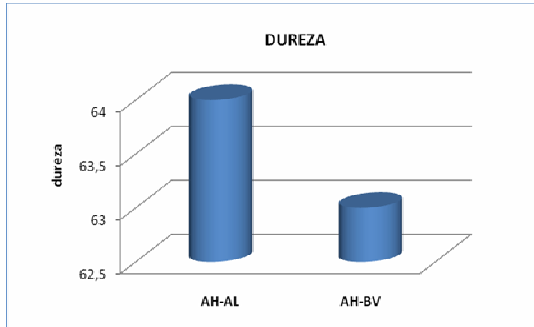


Figura 16-b. Elongación de ruptura.

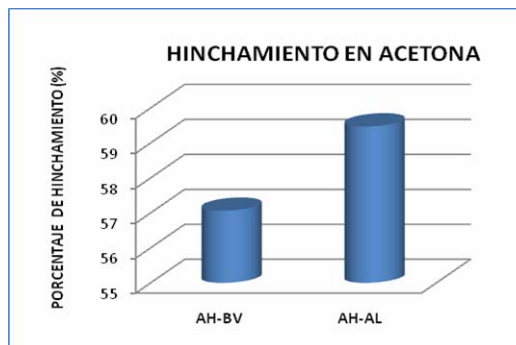
3.4.2. Dureza Shore A. Según la Figura 17, al utilizar la biomasa vegetal como agente reforzante en PU's a partir de aceite sin modificar (AH-BV), se obtiene una dureza similar respecto al valor alcanzado en PU's reforzados con el almidón (AH-AL).

Figura 17. Comparación de dureza.



3.4.3. Análisis de hinchamiento. Se observa en la Figura 18 el porcentaje de hinchamiento en acetona para los PU's reforzados con biomasa vegetal (AH-BV) en comparación con los PU's reforzados con almidón (AH-AL). No se encuentra una diferencia significativa en los resultados obtenidos.

Figura 18. Comparación del porcentaje de hinchamiento en acetona.



3.4.4 Análisis termogravimétrico. Al analizar los termogramas de los PU's obtenidos a partir de suspensiones con almidón [5, 12] y suspensiones con biomasa vegetal se presenta un comportamiento similar. Se identifican claramente las tres regiones características de los poliuretanos.

3.5 DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

Los sistemas PU- biomasa vegetal sintetizados a partir de aceite sin modificar poseen un mayor esfuerzo último y dureza Shore A, mientras que la elongación de ruptura disminuye respecto al material sin refuerzo. Éste comportamiento se debe a que la presencia del agente reforzante disminuye la movilidad de las cadenas moleculares de la matriz aumentando la rigidez [13]. Además la disminución en el porcentaje de hinchamiento en estos sistemas se debe a la adhesión interfacial entre la matriz y el refuerzo. La condición polar de las fibras naturales aumenta su compatibilidad con matrices poliméricas también de naturaleza polar como las conformadas por grupos uretano [17]. Ésta afinidad se relaciona con las interacciones que en éste caso son atracciones físicas y no enlaces químicos entre las cadenas de la red.

Al utilizar la biomasa como agente reforzante en PU's sintetizados con poliol1 se generan burbujas distribuidas de forma homogénea en el polímero, en especial en la cara pegada al molde. Por ser las fibras naturales de tipo hidrofílico captan la humedad del ambiente [17]. Esta humedad no pudo ser retirada antes de que el material entre en la etapa de coalescencia y solidificación debido a que su polimerización se produce rápidamente. Por lo que al continuar la liberación de humedad por efecto del incremento de la temperatura en la etapa de curado, se forman burbujas. Ésta situación no se presentó en los materiales obtenidos a partir de aceite sin modificar porque la polimerización de éstos fue más lenta permitiendo la liberación de la humedad.

4. CONCLUSIÓN Y RECOMENDACIONES

- Se encontró que la biomasa vegetal de Stevia puede ser utilizada como agente de refuerzo en PU's a base de aceite de higuera (no había sido estudiada antes como agente reforzante de matrices poliméricas). Los resultados obtenidos demuestran que es posible introducir hasta un 9% del subproducto vegetal lográndose un incremento del 42% en el esfuerzo tensil de ruptura y del 50% en la dureza para poliuretanos preparados con aceite original no transesterificado. Además se reduce considerablemente el porcentaje de hinchamiento en solventes como etanol y acetona.
- Es evidente que la humedad de las fibras afecta las propiedades de los materiales sintetizados a partir de poliol1. Se recomienda realizar un tratamiento previo a la biomasa vegetal que permita su deshumidificación.
- Se recomienda utilizar moldeo bajo presión controlada en estudios posteriores. Debido a que la manera de procesar el material, afectará las propiedades finales del producto. Se requiere el diseño y elaboración de un molde con características mejoradas que el utilizado.

BIBLIOGRAFÍA

1. ARIAS, Luz H. RODRÍGUEZ, Sandra. Elastómeros de poliuretano a partir de aceite de higuera y almidón de yuca modificado químicamente: síntesis y propiedades fisicoquímicas, fisicomecánicas y térmicas.
2. C.G. Mothé, CR. De Araujo. Properties of poliurethane elastomers and composites by thermal analysis. Escola de Quimica, Universidad Federal do Rio de Janeiro, Brazil. 1999.
3. CABRERA, J. NAVAS K. Síntesis y caracterización de elastómeros de poliuretano y redes poliméricas enterpenetradas (IPNs) a partir de poliolsuspensiones de aceite de higuera y almidón de yuca, y estireno. Bucaramanga, 2005, Trabajo de Grado, Universidad Industrial de Santander. Escuela de Ingeniería Química.
4. ESCALANTE, S y SOCARRAS, J. Síntesis y caracterización de elastómeros de poliuretano a partir de metileno difenil diisocianato (MDI) y aceite de higuera modificado con almidón de yuca. Bucaramanga, 2005, Trabajo de Grado, Universidad Industrial de Santander. Escuela de Ingeniería química.
5. Instituto de Investigación de Recursos Biológicos Alexander Von Humboldt. Sondeo de mercado de stevia. 2004.
6. JAROLSLAV Pól, BARBORA Hohnová, TUULIA Hyotylainen. Characterisation of stevia Rebaudiana by comprehensive two-dimensional liquid chromatography time of flight mass spectrometry. Journal of chromatography. 2006.
7. KUMAR, Ashwani. Stevia rebaudiana leaves a low calorie source of sweeteners. Publication: Canadian Chemical News May 1999.

8. MANIS Tadhani, REMA Subas. Preliminary studies on stevia rebaudiana leaves: proximal composition, mineral análisis and phytochemical screening. J. med.sci. 6 (3): 321-326. may- june,2006.
9. MEJÍA, S. La Higuierilla (*Ricinus communis*), Universidad Nacional. Bogotá.
10. MONA I. Massoud. An approach for utilization agro-industrial wastes of sugar and sweeteners crops for natural antioxidant. Mansoura Univ. J. Agric. Sci. , 2659 - 2672. 2004.
11. QI Zhou, LINA Zhang, MING Zhang,. Miscibility, free volume behavior and properties of blend from cellulose and castor oil-based polyurethane. Department of Chemistry, Wuhan University. Republic of China. 2002
12. VALERO, M., PULIDO, J., RAMIREZ, A., CHENG, Z., Estudio de las propiedades mecánicas, térmicas, reológicas y morfológica de poliuretanos a partir de aceite de higuierilla modificado por transesterificación, Rev. Iberoamer. Polim., 9(2), 102-118. 2008.
13. VALLEJOS, M. Aprovechamiento integral del cannabis sativa como material de refuerzo/carga del polipropileno. Girona 2006. Trabajo de grado doctoral, Universidad de Girona. Departamento de ingeniería química.
14. VEGA J, SIBAJA B, HERNANDEZ M. Síntesis y caracterización de redes elastoméricas (EPU) utilizado en la elaboración de calzado. Estudio de la relación estructura-propiedad. Rev. Iberoamer. Polim., 7(2), 99-112 (2006).
15. VEGA J. Obtención de Espumas Rígidas de poliuretano a partir de cáscara de piña, Tesis de Licenciatura, San José, Costa Rica, Universidad de Costa Rica, 1994.
16. WILEY, J. Encyclopedia of polymer science and technology. Vol. 1,1964.
17. 4 YANO S, HIROSE S, HATAKEYAMA. Wood Processing and Utilization, 1ª edición. Ellis-Horwood, Nueva York, pag 263 (1989).

ANEXO A. EQUIPOS Y REACTIVOS

Tabla A1. Equipos y reactivos usados.

EQUIPOS	REACTIVOS DE ANÁLISIS	REACTIVOS DE SÍNTESIS
Agitador mecánico, marca IKA.	Anhídrido acético, marca Merck. Distribuido por Prolar Ltda., Bucaramanga	Aceite de higuera grado USP. Distribuido por laboratorios León, Bucaramanga.
Viscosímetro, marca Brookfield.	Piridina, marca Merck. Distribuido por Produquímica de Colombia S.A., Bogotá.	Biomasa de Stevia
Bomba de vacío, marca Büchi.	Alcohol n-butílico, marca Mallinckrodt. Distribuido por Prolar Ltda., Bucaramanga.20	Pentaeritritol, marca Fisher. Distribuido por Produquímica de Colombia S.A., Bogotá.
Horno, marca Memmert.	Agua destilada.	Nitrógeno inerte.
Placa de calentamiento, marca Thermolyne.	Etanol, marca Carlo Erba. Grado reactivo analítico. Distribuido por Prolar Ltda., Bucaramanga.	Oxido de plomo, marca Merck. Distribuido por Produquímica de Colombia S.A., Bogotá.
Balanza digital, marca OHAUS.	Hidróxido de potasio, marca Carlo Erba. Grado reactivo analítico. Distribuido por Prolar Ltda., Bucaramanga	MDI (Metileno difenil diisocianato), marca Aldrich. Distribuido por Arquilab Ltda., Bucaramanga.
Moldes de acero inoxidable.	Fenolftaleína.	
Rotoevaporador, marca Büchi.	Acetona, marca Merck. Grado reactivo analítico. Distribuido por Arquilab Ltda., Bucaramanga.	
	Hidróxido de sodio, marca Carlo Erba. Grado reactivo analítico. Distribuido por Prolar Ltda., Bucaramanga.	

ANEXO B. CÁLCULO DE REACTIVOS EMPLEADOS EN LA SÍNTESIS DE ELASTÓMEROS DE POLIURETANO

B1. Cálculo relación NCO/OH

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

B2. Cálculo moles de hidroxilo.

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

Donde el IH representa el número de grupos hidroxilo calculado según la norma ASTM D 1957-86, que indica la cantidad de estos grupos presente en la suspensión. Debido a que la biomasa vegetal actúa como agente reforzante de la red y no se presenta interacción química al realizar la suspensión se toma el valor para IH correspondiente al aceite de higuera puro (160 mg KOH/g muestra) y al polirol 1 (236,28 mg KOH/g muestra).

B3. Cálculo moles de isocianato. Para el cálculo del número de moles de isocianatos se tiene:

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

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

ANEXO C. ESPECTROS INFRARROJO REALIZADOS A LAS SUSPENSIONES

Figura C1. Aceite de Higuerrilla

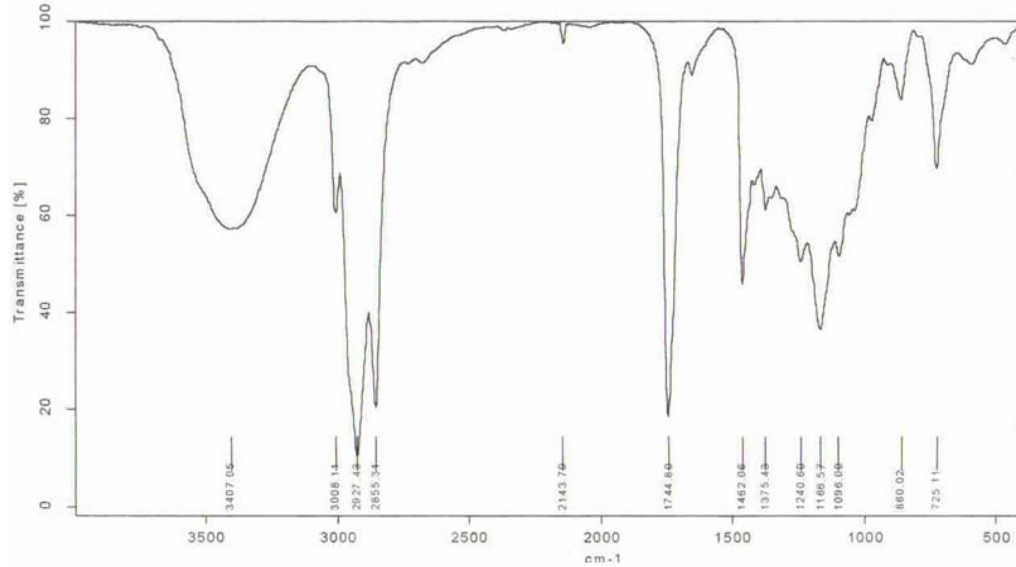


Figura C2. Suspensión Aceite-Biomasa Vegetal (9%).

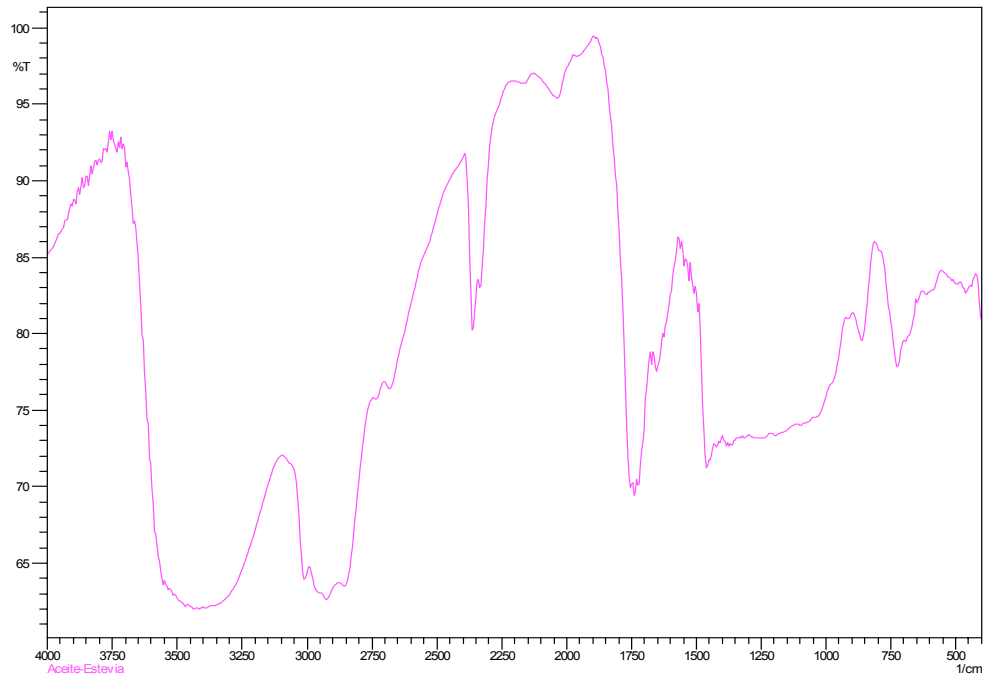


Figura C3. Polioli 1

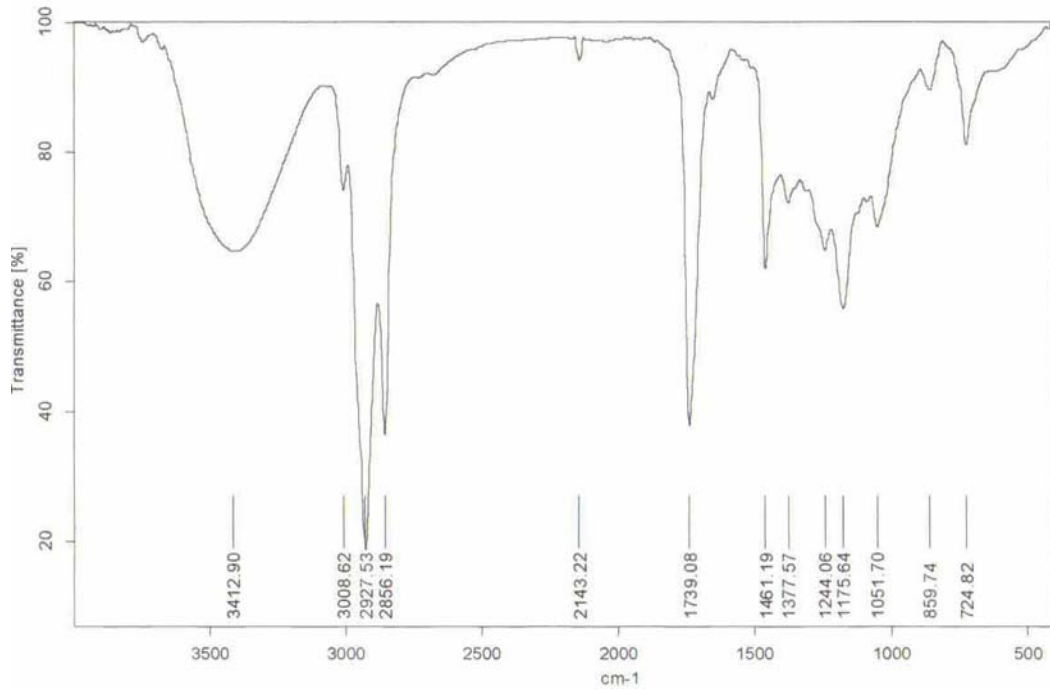
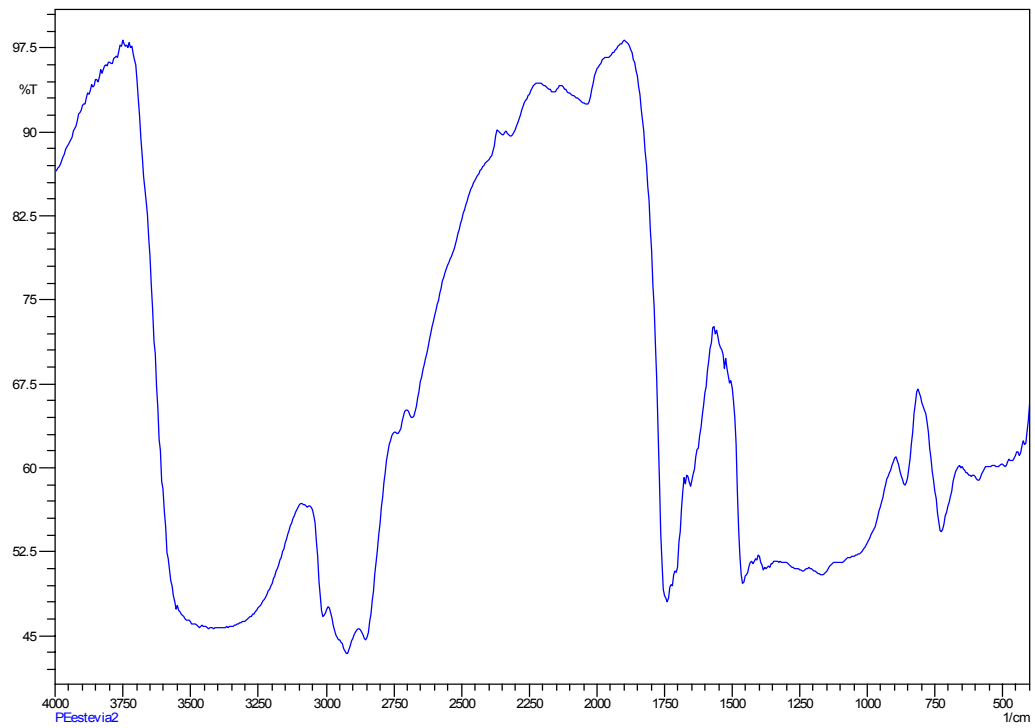


Figura C4. Suspensión Polioli1-Biomasa Vegetal (9%).



ANEXO D. FOTOGRAFIAS DE ELASTOMEROS DE POLIURETANO

Figura D1. Elastomeros de poliuretano a partir de aceite sin modificar.

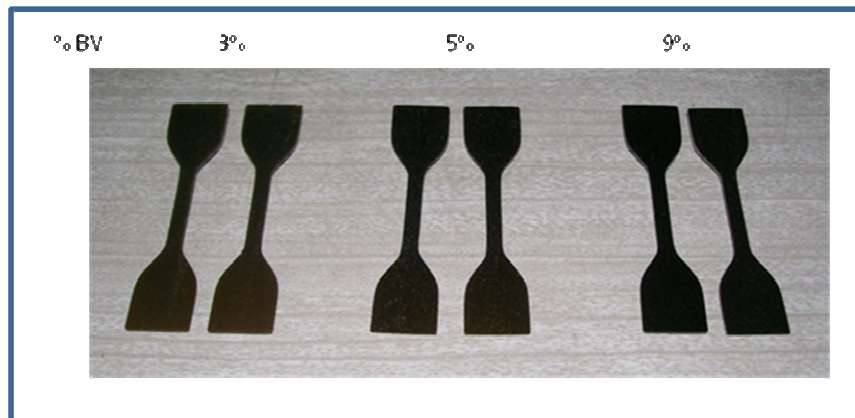
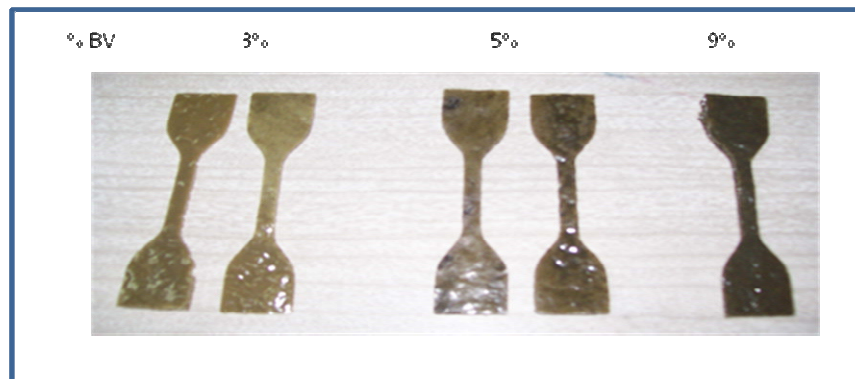


Figura D2. Elastomeros de poliuretano a partir de polioli1.



ANEXO E. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO DE LOS ELASTÓMEROS DE POLIURETANO.

Tabla E1. Temperaturas de descomposición de los PU's.

MUESTRA		TEMPERATURA	PORCENTAJE DE PÉRDIDA DE PESO (%)
Nombre	% refuerzo		
3%(PU.A-BV)	3	322	17
		387	45
		465,6	82
		650	99
9%(PU.A-BV)	9	328	18
		390	52
		452,5	81
		650	93
0%(PU.P1-BV)	0	321	13
		356	33
		469	73
		650	93
3%(PU.P1-BV)	3	317	14
		366	33
		467	79
		650	96
9%(PU.P1-BV)	9	321	18
		368	38
		469	78
		650	99

Figura E1. Termograma del elastómero de poliuretano a partir de aceite sin modificar reforzado con 3% de biomasa vegetal.

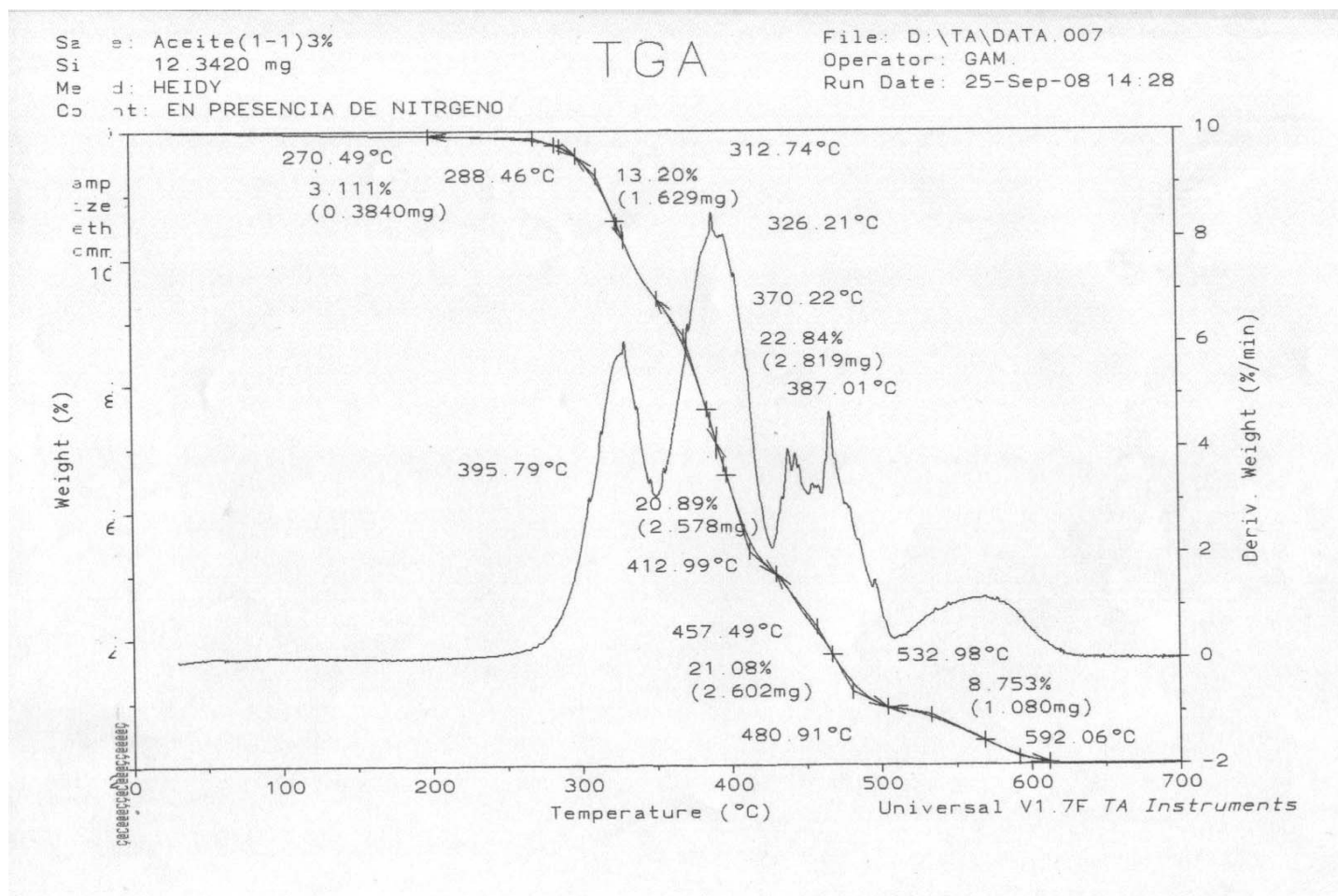


Figura E2. Termograma del elastómero de poliuretano a partir de aceite sin modificar reforzado con 9% de biomasa vegetal.

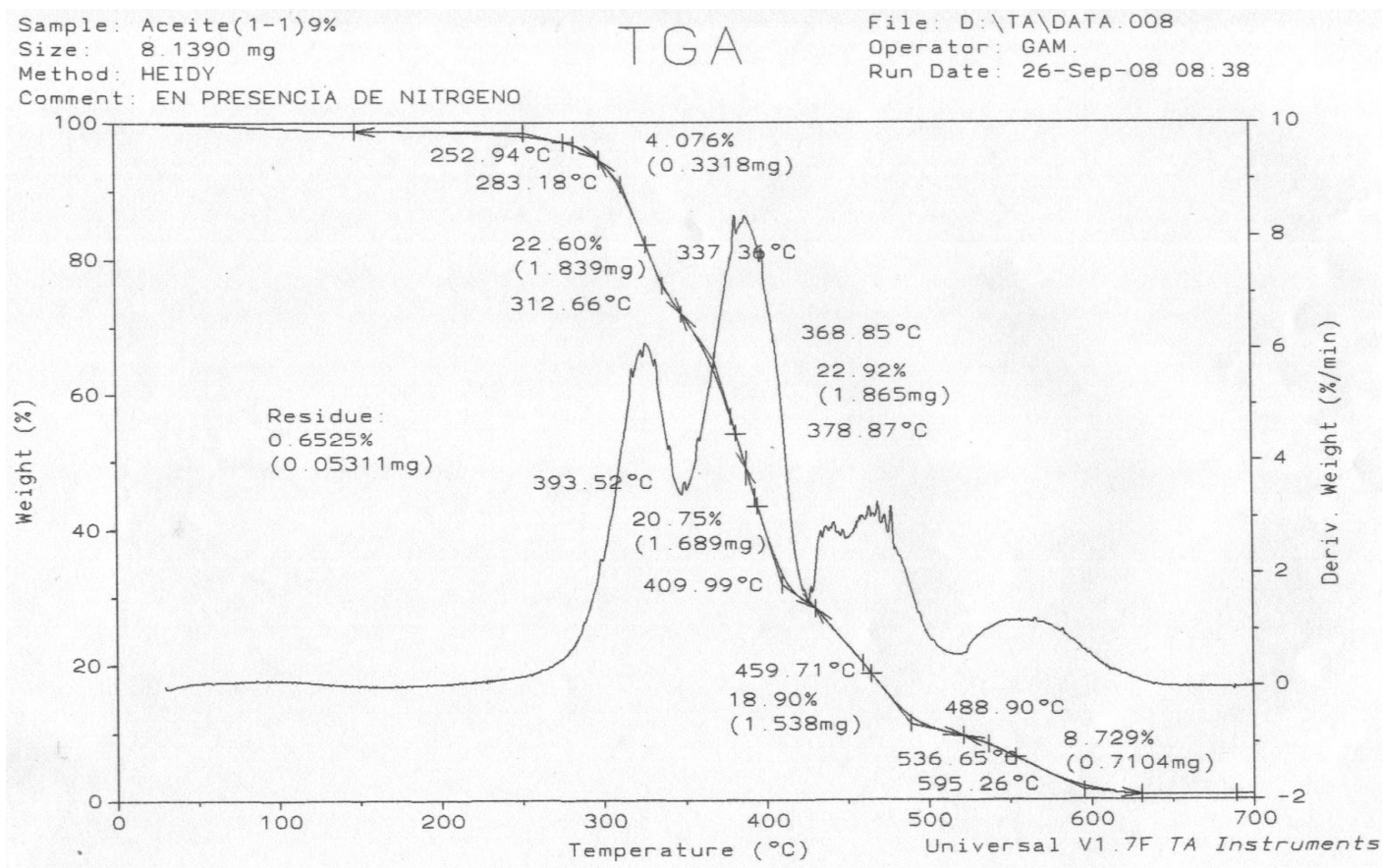


Figura E3. Termograma del elastómero de poliuretano a partir de polioli1 reforzado con 3% de biomasa vegetal.

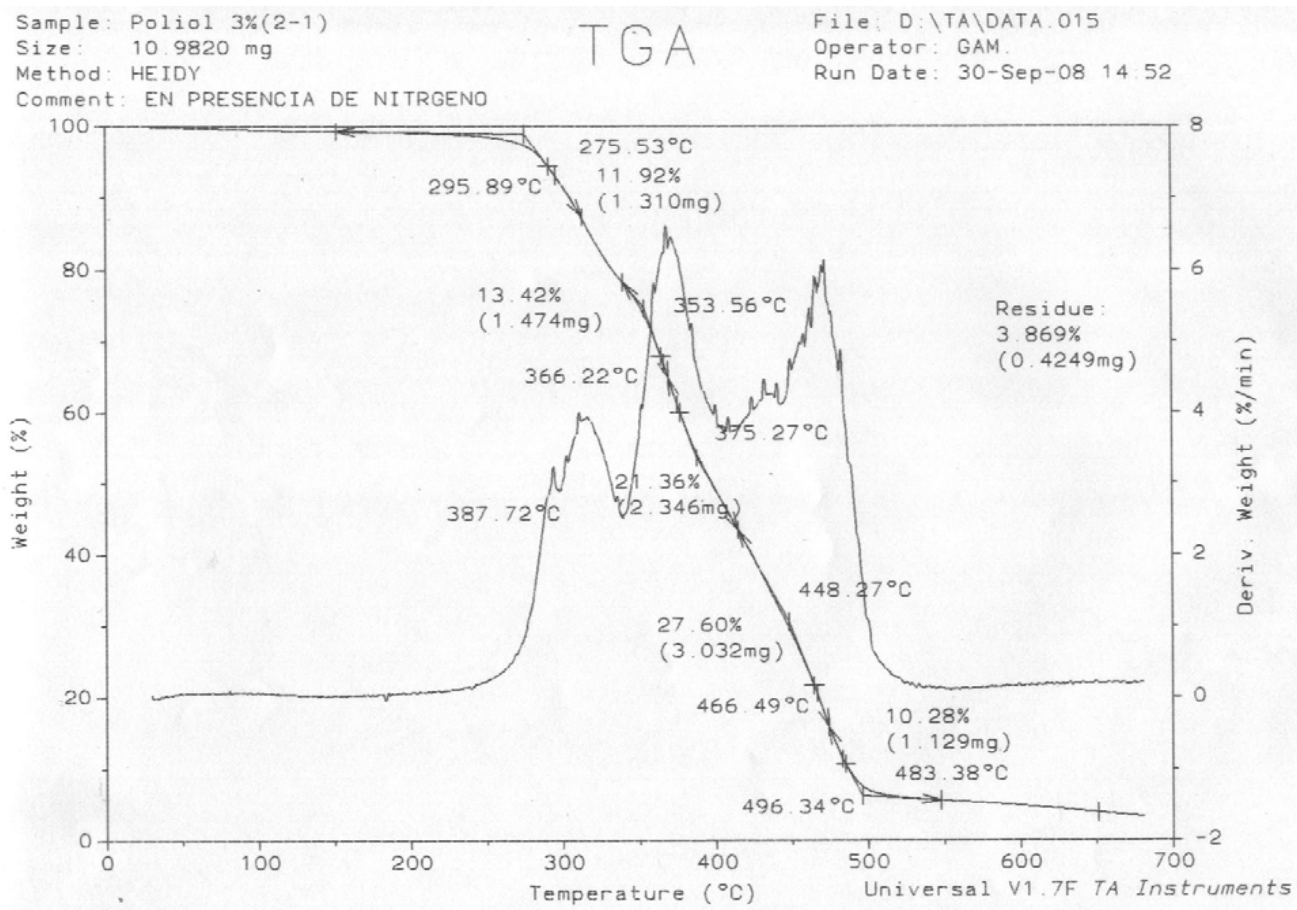
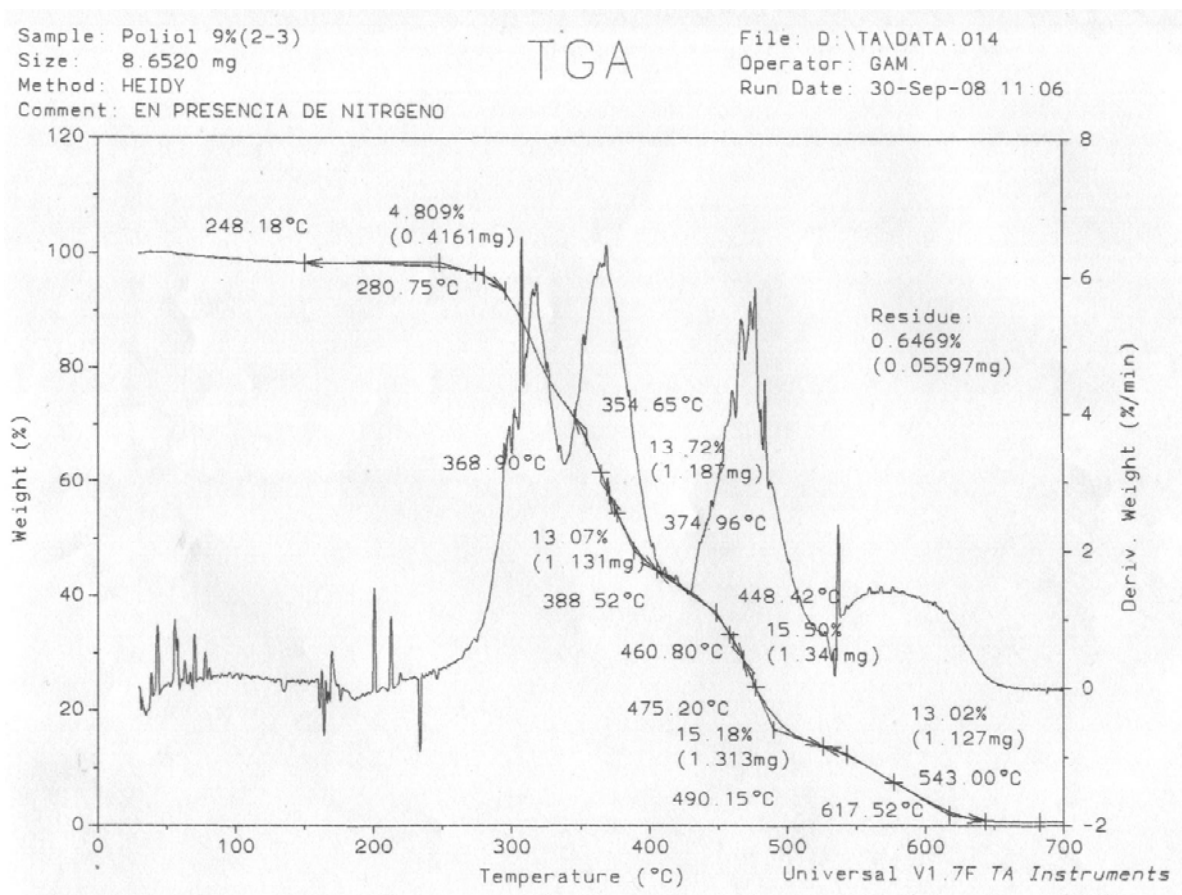


Figura E4. Termograma del elastómero de poliuretano a partir de polioli1 reforzado con 9% de biomasa vegetal.



ANEXO F. ESTRUCTURA FÍSICA DE MATERIALES DE REFUERZO

Figuras F1. Microscopia SEM de fibras naturales

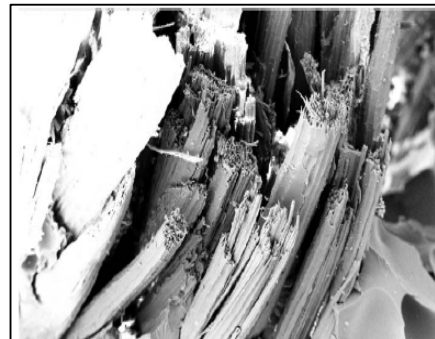
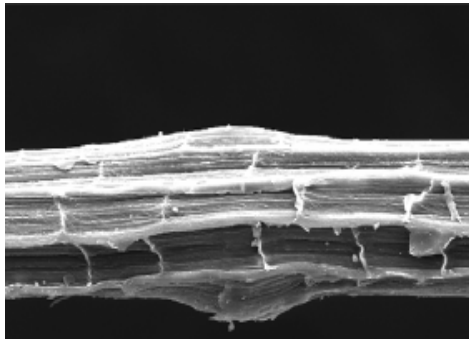


Figura F2. Microscopia SEM de almidón de yuca

