

**ESTUDIO DE LAS VARIABLES DE SÍNTESIS DE POLIURETANOS A PARTIR
DE ACEITE DE RICINO Y GLICEROL CRUDO**

ÓSCAR JAVIER MARTÍNEZ SANTANA

YASMÍN ANDREA ZORRO GUTIÉRREZ

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

2014

**ESTUDIO DE LAS VARIABLES DE SÍNTESIS DE POLIURETANOS A PARTIR
DE ACEITE DE RICINO Y GLICEROL CRUDO**

**ÓSCAR JAVIER MARTÍNEZ SANTANA
YASMÍN ANDREA ZORRO GUTIÉRREZ**

**Trabajo de grado para optar al título de
Ingeniero Químico**

Director:

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

Codirector:

**CAROLINA ARDILA SUÁREZ
Ingeniera Química**

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

2014

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Industrial de Santander por permitirnos ser parte del alma mater.

Al Grupo de Investigación en Polímeros (GIP) por acogernos y permitirnos desarrollar nuestro trabajo de investigación.

Al Dr. Gustavo Emilio Ramírez Caballero por su acompañamiento durante la realización de este proyecto.

A la Ing. Carolina Ardila Suarez por su paciencia, por su dedicación, por sus consejos y su disposición para poder llevar a cabo este proyecto.

A la Ing. Jenny Carolina Osma Afanador y a la Química Natalia Bedoya por la ayuda brindada.

DEDICADO

A mis dos grandes mujeres: mi madre, Sonia Martínez, y mi tía, Martha Martínez;
motor principal de mi día a día.

A mí familia, quienes ayudaron a forjar quién soy hoy en día.

A Doña Alba y Doña Miriam por acogerme como a un hijo.

A Ismael, Angie, Tatiana, Nancy, mis amigos más cercanos, por acompañarme
desde antes de iniciar este proyecto llamado universidad.

A Andrea, Maritza, Sandra por comenzar juntos y terminar juntos.

A Nelcy, por convertirse en alguien muy especial.

Óscar

DEDICADO

A Dios por permitirme alcanzar una meta más en mi vida.

A mis padres, Pacífico Zorro y Bernarda Gutiérrez, por creer en mí y apoyarme en todo momento.

A mis hermanos y hermanita, Sofía Zorro, que son mi mayor orgullo.

A Nelcy, que es como una hermana, y a mi tía Ana Rosa, por ser una segunda madre.

A mis amigos y amigas, que siempre has estado ahí cuando más los necesito.

A Óscar por haber empezado y terminado conmigo esta etapa de la vida.

A doña Alba y su familia por recibirnos en su hogar por tanto tiempo.

Andrea

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	17
1. METODOLOGÍA	22
1.1 PROCEDIMIENTO	25
1.2 CARACTERIZACIÓN	26
1.2.1 Ataque químico:	26
1.2.2 Absorción de agua:	27
1.2.3 Dureza:	27
1.2.4 Calorimetría Diferencial de Barrido (DCS):	27
1.2.5 Análisis Termogravimétrico (TGA):	27
1.2.6 Análisis Dinámico-Mecánico (DMA):	27
2. ANÁLISIS DE RESULTADOS	28
2.1 ANÁLISIS FÍSICO-QUÍMICO	28
2.1.1 Ataque químico y prueba de hinchamiento:	28
2.1.2 Absorción de agua:	30
2.2 ANÁLISIS FÍSICO-MECÁNICO	31
2.2.1 Dureza Shore A:	31
2.2.2 Análisis Dinámico-Mecánico (DMA):	34
2.3 ANÁLISIS TÉRMICO	36
2.3.1 Calorimetría Diferencial de Barrido (DCS):	36
2.3.2 Análisis Termogravimétrico (TGA):	37
3. CONCLUSIONES	39
4. RECOMENDACIONES	40
BIBLIOGRAFIA	41
ANEXOS	45

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Nomenclatura utilizada para nombrar los 16 materiales obtenidos en la etapa de síntesis.	23
Tabla 2. Condiciones de pretratamiento de reactivos	47
Tabla 3. Observaciones de la etapa 1	47
Tabla 4. Observaciones etapa 2	48
Tabla 5. Observaciones de la etapa 3	48

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Representación de los segmentos rígido, flexible y del extensor de cadena del poliuretano [5]	17
Figura 2. Reacción entre el polioliol y el diisocianato para la obtención de poliuretanos	19
Figura 3. Triglicérido de aceite de ricino [15]	20
Figura 4. Metodología para la síntesis y caracterización de poliuretanos a partir de glicerol crudo y aceite de higuera.	22
Figura 5. Montaje utilizado para la obtención de los poliuretanos. [Autores]	25
Figura 6. Prueba de hinchamiento y ataque químico.	28
Figura 7. Diagrama de Pareto para Gasolina. Autores	29
Figura 8. Diagrama de Pareto para Varsol.	30
Figura 9. Diagrama de Pareto para agua destilada. [Autores]	31
Figura 10. Porcentaje de Dureza Shore A. [Autores]	31
Figura 10. Porcentaje de Dureza Shore A.	32
Figura 11. Diagrama de Pareto para Dureza Shore A. [Autores]	32
Figura 11. Diagrama de Pareto para Dureza Shore A.	33
Figura 12. Análisis Dinámico-Mecánico (DMA) realizado a 4 de los 16 poliuretanos obtenidos en la etapa de síntesis.	35
Figura 13. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) realizado a 4 de los 16 poliuretanos obtenidos en la etapa de síntesis. Autores	37
Figura 14. Análisis Termogravimétrico (TGA) realizado a 4 de los 16 poliuretanos obtenidos en la etapa de síntesis. Autores	38

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A. Propiedades físico-químicas de reactivos	46
Anexo B. Pruebas preliminares	47
Anexo C. Cálculo de la estequiometría de NCO/OH	49
Anexo D. Cálculo del porcentaje de hinchamiento	50
Anexo E. Diagramas de Pareto para solventes utilizados en prueba de ataque químico	51

RESUMEN

TÍTULO: ESTUDIO DE LAS VARIABLES DE SÍNTESIS DE POLIURETANO A PARTIR DE ACEITE DE RICINO Y GLICEROL CRUDO¹

AUTORES:

ÓSCAR JAVIER MARTÍNEZ SANTANA²

YASMÍN ANDREA ZORRO GUTIERREZ

PALABRAS CLAVE: poliuretano, glicerol crudo, extensor de cadena, aceite de ricino, entrecruzamiento

DESCRIPCIÓN:

En el presente trabajo de investigación se estudió el efecto de la variación de condiciones de síntesis sobre las propiedades finales de los poliuretanos obtenidos a partir de aceite de ricino y glicerol crudo. Para este fin se analizaron cuatro factores los cuales son: roto-evaporación de diisocianato, temperatura de curado, presencia de glicerol crudo como polioliol secundario y presencia de glicerol crudo como extensor de cadena. Los materiales obtenidos fueron sometidos a caracterización para poder determinar sus propiedades físico-químicas, físico-mecánicas y térmicas; tomando como punto de partida un poliuretano base obtenido a partir de aceite de ricino como único polioliol. Se realizaron pruebas de hinchamiento y absorción en diferentes medios para determinar su aplicabilidad en varios entornos específicos de acuerdo a sus características y su comportamiento ante agentes externos. Se realizaron además pruebas de dureza y Análisis Dinámico Mecánico, así como Análisis Termogravimétrico y Calorimetría Diferencial de Barrido. Los materiales obtenidos mostraron un aumento en sus propiedades ante la presencia de glicerol crudo como polioliol secundario y la presencia de glicerol crudo como extensor de cadena, así como en el aumento de la temperatura de curado con respecto a las propiedades del poliuretano base, aquel obtenido a partir de aceite de ricino como único polioliol.

¹Proyecto de grado. Modalidad investigación.

²Facultad de ingenierías físico-químicas. Escuela de ingeniería química. Director Gustavo Ramírez Caballero. Codirector Carolina ArdilaSuárez.

ABSTRACT

TITLE: STUDY OF SYNTHESIS VARIABLES OF POLYURETHANE BASED ON CASTOR OIL AND CRUDE GLYCEROL³

AUTHORS:

ÓSCAR JAVIER MARTÍNEZ SANTANA⁴

YASMÍN ANDREA ZORRO GUTIERREZ

KEYWORDS: polyurethane, crude glycerol, crosslinking, castor oil, chain extender

DESCRIPTION:

In this work was studied the effect of varying synthesis conditions on the final properties of polyurethanes obtained from castor oil and crude glycerol. For this purpose were analyzed four different factors: diisocyanate rotary evaporation, curing temperature, crude glycerol presence as secondary raw polyol and crude glycerol presence as chain extender. The obtained materials were characterized in order to determine physical chemical, physical mechanical and thermal properties; taking as a reference the castor oil based polyurethane properties. Absorption and swelling tests were performed in different media (Diesel, ACPM, Varsol, acid solution, basic solution, salt solution, water) to determine polyurethane reactions and behavior to external agents, in order to identify and match possible application areas or sectors for these materials according their characteristics. Dynamic Mechanical Analysis, Differential Scanning Calorimetry and Thermogravimetric Analysis tests were performed as well to aim this purpose. The final materials showed an increase in their properties and characteristics due to crude glycerol presence, whether as secondary raw polyol or as chain extender, and the increasing curing temperature also contributes, in relation to castor oil based polyurethane properties and characteristics. These changes could be attributed to the mayor crosslinking, generated for the crude glycerol presence.

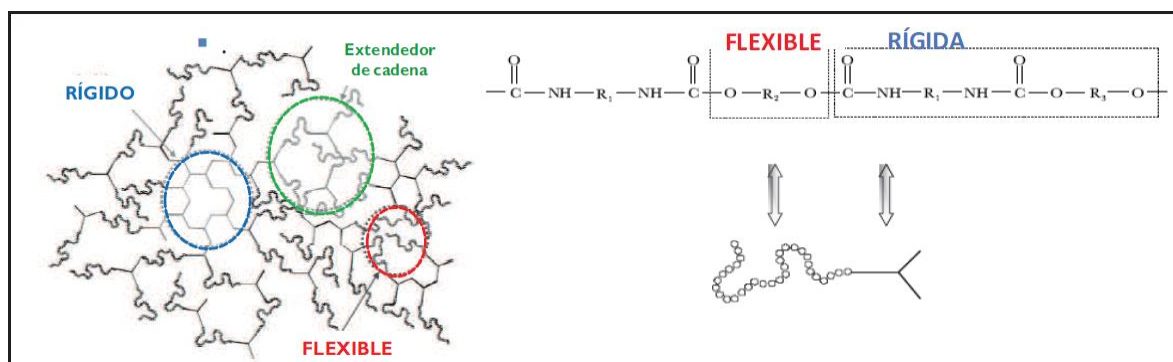
³Degree Project. Research Mode.

⁴Faculty of Physical-Chemical Engineering. School of Chemical Engineering. Thesis Director Gustavo Ramírez Caballero. Thesis co-director Carolina Ardila Suárez

INTRODUCCIÓN

Los polímeros sintéticos, desarrollados desde el siglo XIX, son materiales muy versátiles debido a su amplia gama de aplicaciones en la industria [1-3]. Estos materiales lograron su popularidad gracias a sus características físicas, químicas y mecánicas; así como a su bajo costo de producción.

Figura 1. Representación de los segmentos rígido, flexible y del extensor de cadena del poliuretano



Los poliuretanos (PU) son polímeros sintéticos que incluyen en su cadena grupos uretano, que derivan de la reacción de un grupo isocianato (N=C=O) con compuestos que contengan grupos hidroxilo (OH-R). Los PU se constituyen, por lo general, de tres reactivos principales: polirol de cadena relativamente larga y flexible, poliisocianato, y polirol de cadena corta, conocido como agente extendedor o agente entrecruzante. El polirol de cadena larga constituye en el producto final los llamados segmentos blandos, mientras que la reacción del poliisocianato con el polirol de cadena corta da lugar a los segmentos duros [4]. En la figura 1 se puede observar el posible comportamiento de la estructura de los poliuretanos, identificando sus segmentos rígido, flexible y extensor de cadena.

Los polioles son oligómeros, cuya principal característica química son los grupos hidroxilo (OH), que pueden llegar a pesar desde cientos hasta miles de Daltons[5].

Se pueden encontrar en estado sólido, o líquido viscoso, a temperatura ambiente, dependiente de su peso molecular. Los polioles son materiales blandos debido a que tienen una estructura alifática y una baja interacción molecular [5], por lo cual se conocen como el segmento suave de los poliuretanos [5]. De la gran variedad de polioles, son poliéteres y poliésteres (de unidad repetición $-R-O-R'$ y $-RCOO-R'$ respectivamente), los más usados en la producción de poliuretanos [5].

El diisocianato es un compuesto orgánico que contiene en su estructura molecular un grupo isocianato unido a un radical alifático o aromático, con una alta reactividad química, lo cual lo hace reaccionar con compuestos que contengan hidrógeno activado, tales como alcoholes y aminas (polioles, extensores de cadena, agua, entre otros) [3, 6,7]. Los diisocianatos aromáticos más utilizados son: el toluendiisocianato (TDI), comercializado como una mezcla de isómero 2,4 y 2,6; y el 4,4-metildifenilo (MDI), el cual es utilizado en la realización de este proyecto, dada su baja toxicidad y baja presión de vapor [7-9].

Algunas veces la reacción directa entre el diisocianato y polioliol produce materiales flexibles con bajas propiedades mecánicas, lo cual depende de la naturaleza del polioliol. Estas propiedades pueden mejorarse al adicionar un extensor de cadena. La función del extensor de cadena es producir secuencias “extendidas” en el copolímero, que consiste en una cadena formada de moléculas alternadas de diisocianatos y extensores de cadena. Estas secuencias extendidas de segmentos rígidos, actúan como partículas de relleno y como puntos de reticulación física que aumentan la resistencia mecánica del material. La síntesis de poliuretano se lleva a cabo por medio de una policondensación de los reactivos principales. En la figura 2, se muestra la reacción química por medio de la cual se produce el poliuretano, donde se denota la estructura química del PU resultante. En dicha estructura se pueden observar los radicales R_1 y R_2 , los cuales representan la cadena del polioliol (poliéter o poliéster) y un grupo aromático, o alicíclico, derivado de un monómero isocianato, respectivamente [5].

Figura 2. Reacción entre el polioliol y el diisocianato para la obtención de poliuretanos



Fuente: Autores

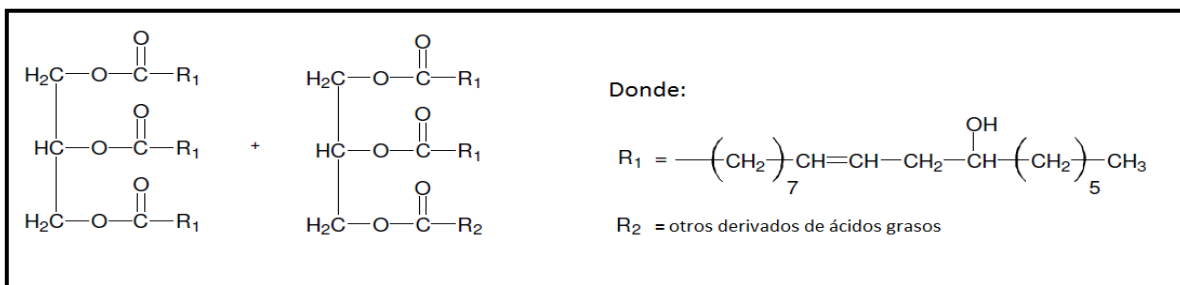
Tanto las propiedades, o características físicas, así como su aplicabilidad, depende del método de síntesis, así como de los reactivos usados durante su producción [10]. De esta manera los poliuretanos se encuentran categorizados en dos grandes ramas: termoestables y termoplásticos.

Hoy en día la industria de los PU se encuentra altamente influenciada por el sector petrolero, ya que sus dos principales componentes, isocianatos y polioles, son productos derivados del petróleo [5, 11-13]. Esto ha despertado el interés en sintetizar PU más amigables con el medio ambiente, mediante el uso de aceites vegetales como biopolioles [14, 15], además de la preocupación por la disminución en las reservas de petróleo existentes; por esta razón, se han realizado estudios en los cuales se producen polioles a partir de almidones [1], aceite de ricino modificado por esterificación y transesterificación [12], con la ayuda de diferentes catalizadores tales como el óxido de plomo [10].

El aceite de ricino (Figura 3) es un triglicérido compuesto, en su mayoría, por ácido ricinoléico, que contiene tres cadenas pendientes y en cada una de ellas se encuentra un grupo hidroxilo. Por esta razón el aceite de ricino puede ser usado como polioliol en la síntesis de PU. Sin embargo, el índice de hidroxilo del aceite de ricino es bajo en comparación con la complejidad de la molécula [10]. Los PU obtenidos con este polioliol, presentan propiedades como: bajo módulo de

almacenamiento, baja resistencia mecánica y baja resistencia a altas temperaturas [12]. Estas características son atribuidas a la baja velocidad de curado del aceite como resultado de la baja funcionalidad y reactividad de los grupos funcionales presentes, hidroxilos secundarios [12]. Debido a esto se han llevado a cabo investigaciones donde el aceite de ricino es modificado para aumentar su índice de hidroxilo [11, 12, 16]. En el Grupo de Investigación en Polímeros (GIP) se han realizado diferentes estudios, en los cuales modifican el aceite de ricino utilizando alcoholes polihidroxilados [16-18].

Figura 3. Triglicérido de aceite de ricino



El glicerol es un subproducto derivado de la industria del biocombustible, y tiene un amplio campo de aplicabilidad en la industria alimentaria, cosmética, farmacéutica, poliuretanos, entre otras [19]. En la industria de los PU, el glicerol es ampliamente utilizado como iniciador, con la ayuda de óxido de propileno y óxido de etileno, en la producción de PU rígidos. En estudios previos realizados por el GIP, se logró sintetizar y caracterizar poliuretano a partir de glicerol puro, o analítico, con aceite de ricino [7, 20]. En comparación con el glicerol puro, el glicerol crudo contiene varias impurezas tales como, metanol, agua, jabón y ácidos grasos. Por esta razón se llevan a cabo procesos de purificación del glicerol crudo, los cuales suelen ser muy costosos. Es por ello que se están desarrollando técnicas de aprovechamiento, en las cuales el glicerol crudo es la principal materia prima, dándole un valor agregado, como lo es en el caso de la producción de hidrógeno, ácido succínico, 1,3-propanediol y monoglicéridos [19]. Además de una disminución de costos en materias primas, estudios recientes de síntesis de

poliuretanos a partir de glicerol crudo [21], muestran que las impurezas encontradas en el glicerol mejoran las características mecánicas del material, proporcionando mejor resistencia a la compresión y un mayor entrecruzamiento en la red polimérica del material, en comparación con poliuretanos obtenidos a partir de glicerol puro [21]. Estos estudios se realizaron con varios porcentajes de impurezas presentes en el glicerol crudo, lo cual de acuerdo al rango establecido, proporcionaba características diferentes al material.

El presente trabajo de grado está enmarcado dentro de un proyecto del Grupo de Investigación en Polímeros de la Universidad Industrial de Santander enfocado en la utilización del glicerol crudo, sub-producto de la Industria del Biodiesel, como materia primera para la síntesis de polímeros, que tiene como objetivo principal sintetizar y caracterizar poliuretanos a partir de materias primas renovables, así como identificar los cambios generados en las características del material, de acuerdo a su ruta de síntesis. En dicha etapa se utilizó aceite de ricino como poliol primario, poliisocianato comercial MDI, y glicerol crudo como poliol secundario y extensor de cadena.

Para el desarrollo de este trabajo, se realiza un diseño de experimento en factor de las 4 variables a analizar, las cuales son: Temperatura de curado, pre-acondicionamiento de materias primas, presencia del glicerol crudo como poliol secundario, y presencia de glicerol crudo como extensor de cadena; manejando una relación poliol/diisocianato de 1:1.1.

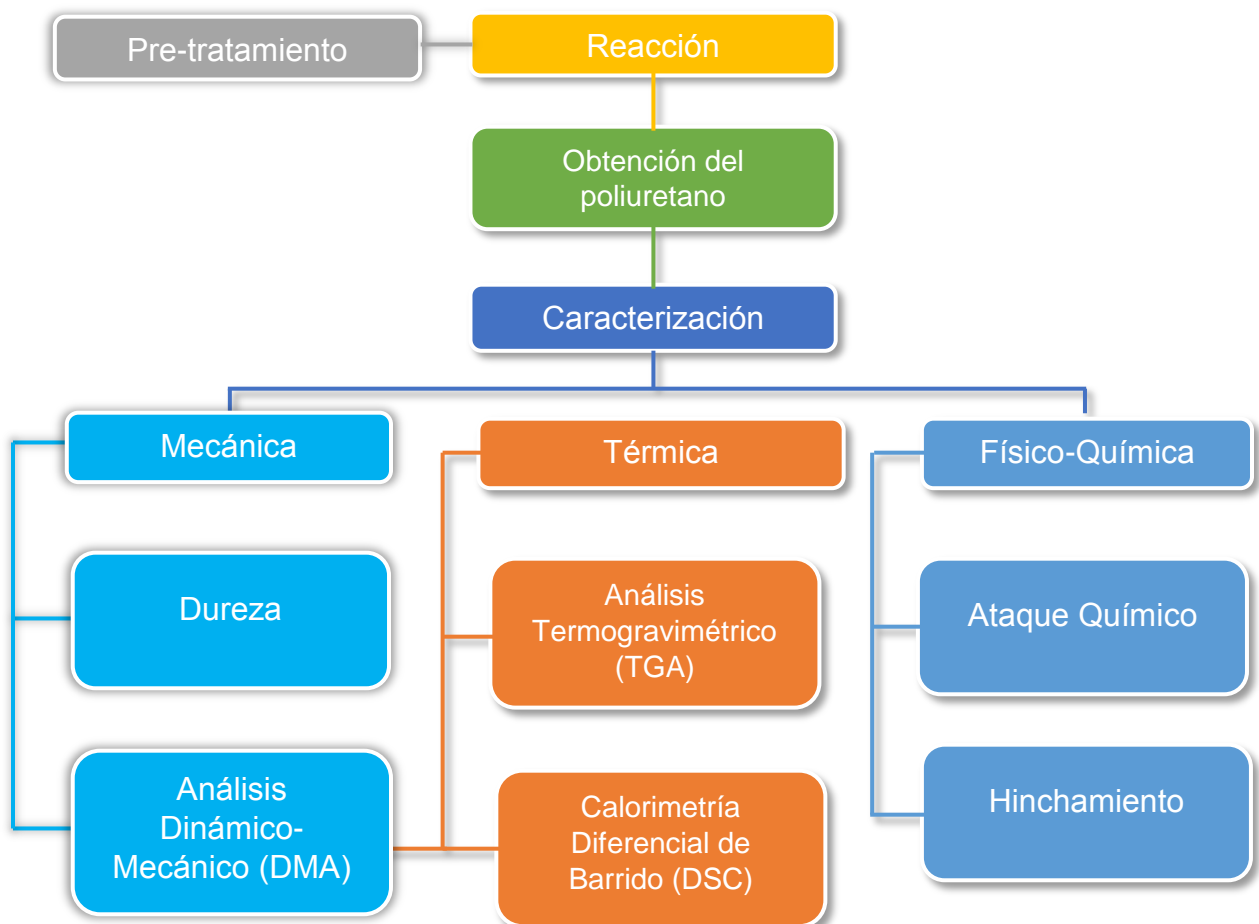
Posterior a la síntesis, se lleva a cabo la etapa de caracterización para determinar las propiedades físicas, químicas y mecánicas del material.

Finalmente este trabajo consta de 6 secciones, las cuales son: resumen, introducción, metodología, desarrollo experimental y resultados, análisis de resultados y conclusiones.

1. METODOLOGÍA

Para la realización de este proyecto de grado se utilizó diisocianato comercial MDI, aceite de ricino y glicerol crudo (Anexo A). Se realizó una revisión del estado del arte y se llevaron a cabo pruebas preliminares (Anexo B) donde se determinaron las condiciones de trabajo, tales como: temperatura, presión, agitación, y tiempo de reacción.

Figura 4. Metodología para la síntesis y caracterización de poliuretanos a partir de glicerol crudo y aceite de higuera.



Fuente: Autores

Para la parte experimental se realiza un diseño de experimentos de 2K. se estudiaron 4 factores (A, B, C, D) y 2 niveles (Alta y Bajo)por factor; consecuentemente el diseño quedo de la siguiente manera; A: roto-evaporación del diisocianato (nivel bajo: No, Nivel alto: Sí); B: temperatura de curado (Nivel bajo: 23°C, Nivel alto: 80°C); C: presencia inicial de glicerol (nivel bajo: No, Nivel alto: Sí); D: extensor de cadena (nivel bajo: No, nivel alto: Sí). En la tabla 1 se encuentra la nomenclatura utilizada para nombrar los diferentes materiales obtenidos en la etapa de síntesis.

Tabla 1. Nomenclatura utilizada para nombrar los 16 materiales obtenidos en la etapa de síntesis.

Poliuretano	Características
PU 85AC-RED-80C-7.5GC-7.5GCE	Poliuretano sintetizado con 85% de aceite de ricino como poliol principal, diisocianato roto-evaporado, curado horno (80°C), 7.5% glicerol crudo como poliol secundario y 7.5% glicerol crudo como extensor de cadena.
PU 85AC-RED-80C-15GC	Poliuretano sintetizado con 85% de aceite de ricino como poliol, diisocianato roto-evaporado, curado horno (80°C) y 15% glicerol crudo como extensor de cadena.
PU 100AC-RED-80C	Poliuretano sintetizado con 100% de aceite de ricino como poliol, diisocianato roto-evaporado y curado horno (80°C).
PU 100AC	Poliuretano sintetizado con 100% de aceite de ricino como poliol, diisocianato sin roto-evaporar y curado ambiente (23°C).
PU 100AC-RED	Poliuretano sintetizado con 100% de aceite de ricino como poliol, diisocianato roto-evaporado y curado ambiente (23°C).
PU 100AC-80C	Poliuretano sintetizado con 100% de aceite de ricino como poliol, diisocianato sin roto-evaporado y curado horno (80°C).
PU 85AC-80C-15GC	Poliuretano sintetizado con 85% de aceite de ricino como poliol principal, diisocianato sin

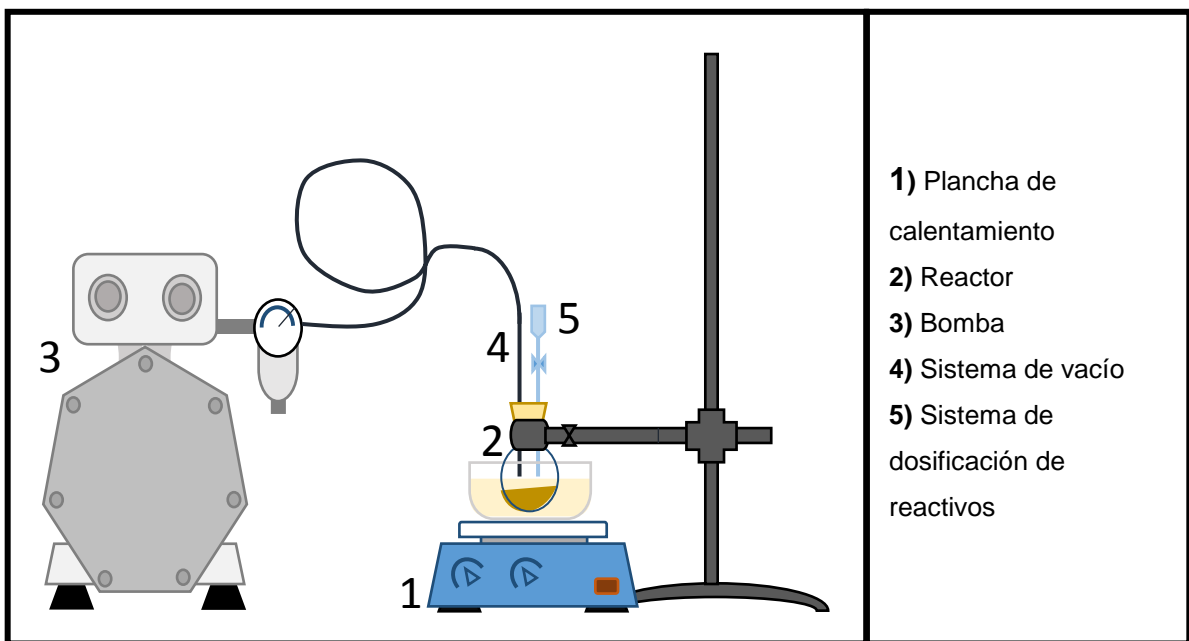
	roto-evaporado, curado horno (80°C) y 15% glicerol crudo como poliol secundario.
PU 85AC-80C-7.5GC-7.5GCE	Poliuretano sintetizado con 85% de aceite de ricino como poliol principal, diisocianato sin roto-evaporar, curado horno (80°C), 7.5% glicerol crudo como poliol secundario y 7.5% glicerol crudo como extensor de cadena.
PU 85AC-15GC	Poliuretano sintetizado con 85% de aceite de ricino como poliol principal, diisocianato sin roto-evaporar, curado ambiente (23°C) y 15% glicerol crudo como poliol secundario.
PU 85AC-7.5GC-7.5GCE	Poliuretano sintetizado con 85% de aceite de ricino como poliol principal, diisocianato sin roto-evaporar, curado ambiente (23°C), 7.5% glicerol crudo como poliol secundario y 7.5% glicerol crudo como extensor de cadena.
PU 85AC-RED-7.5GC-7.5GCE	Poliuretano sintetizado con 85% de aceite de ricino como poliol principal, diisocianato roto-evaporado, curado ambiente (23°C), 7.5% glicerol crudo como poliol secundario, y 7.5% glicerol crudo como extensor de cadena.
PU 85AC-15GCE	Poliuretano sintetizado con 85% de aceite de ricino como poliol, diisocianato sin roto-evaporar, curado ambiente (23°C) y 15% glicerol crudo como extensor de cadena.
PU 85AC-80C-15GCE	Poliuretano sintetizado con 85% de aceite de ricino como poliol, diisocianato sin roto-evaporar, curado horno (80°C) y 15% glicerol crudo como extensor de cadena.
PU 85AC-RED-15GC	Poliuretano sintetizado con 85% de aceite de ricino como poliol principal, diisocianato roto-evaporado, curado ambiente (23°C) y 15% glicerol crudo como poliol secundario.
PU 85AC-RED-15GCE	Poliuretano sintetizado con 85% de aceite de ricino como poliol, diisocianato roto-evaporado, curado ambiente (23°C) y 15% glicerol crudo como extensor de cadena.
PU 85AC-RED-80C-15GCE	Poliuretano sintetizado con 85% de aceite de ricino como poliol principal, diisocianato roto-evaporado, curado horno (80°C), 15% glicerol crudo como extensor de cadena.

1.1 PROCEDIMIENTO

Para la etapa de síntesis del material se llevó a cabo el siguiente protocolo, el cual se encuentra dividido en 9 pasos:

- 1) Pretratamiento de los reactivos (aceite de ricino para todas las reacciones y diisocianato para la mitad de la reacciones, ver Anexo B).
- 2) Realización del montaje (Figura 5)

Figura 5. Montaje utilizado para la obtención de los poliuretanos.



Fuente: Autores

3) Adición del polioliol según la reacción que se quiere llevar a cabo.

- Tipo 1: aceite de ricino como único polioliol.
- Tipo 2: aceite de ricino 85% y glicerol crudo 15% una mezcla de polioliol.
- Tipo 3: aceite de ricino y glicerol crudo como polioliol (7.5%) y glicerol crudo como extensor de cadena (7.5%).
- Tipo 4: aceite de ricino como polioliol y glicerol como extensor de cadena.

- 4) Adecuación de temperatura, agitación y presión.
- 5) Pre calentamiento de los reactivos para eliminar cualquier residuo de agua (26inmg, 80°C y 1000 rpm) por 5 minutos.
- 6) Reacción: pasados los 5 minutos de pre calentamiento de reactivos se adiciona el diisocianato, teniendo en cuenta el tipo de reacción escogido en el numeral 3, se lleva a cabo la reacción.
 - Tipo 1: tiempo de reacción 4 minutos.
 - Tipo 2: tiempo de reacción 4 minutos.
 - Tipo 3: tiempo de reacción 4 minutos: Primero 2 minutos solo los poliols, primario y secundario, y diisocianato; cumplido este tiempo se adiciona 7.5% OH de glicerol crudo como extensor de cadena y continúa la reacción por 2 minutos más.
 - Tipo 4: tiempo de reacción 4 minutos: Primero 2 minutos solo el poliols primario y diisocianato; cumplido este tiempo se adiciona 15% OH glicerol crudo como extensor de cadena, y continúa la reacción por 2 minutos más.
- 7) Pasados los 4 minutos de reacción se retira el vacío y se saca del baño de aceite.
- 8) Vaciado en molde (desmoldante previamente aplicado sobre la superficie del molde)
- 9) Curado
 - Molde a temperatura ambiente por 12 horas.
 - Molde en horno, previamente calentado, a 80°C por 4 horas.

1.2 CARACTERIZACIÓN

1.2.1 Ataque químico: en esta prueba se busca evaluar la resistencia del material obtenido a reactivos químicos, sumergiendo el material durante 7 días. Esta prueba se lleva a cabo de acuerdo a la norma ASTM D543-95 modificada [20].

1.2.2 Absorción de agua: en esta prueba se evalúa la capacidad relativa del material de absorber agua, sumergiendo el material durante 15 días. Esta prueba se lleva a cabo según la norma ASTM D570-98 modificada [20].

1.2.3 Dureza: Por medio de esta prueba se busca medir la resistencia del material a la penetración o el rayado. Para llevar a cabo esta prueba se utilizó un durómetro tipo Shore A, con el cual se tomaron datos en diferentes puntos de cada lamina (aproximadamente 5 puntos por lámina).

1.2.4 Calorimetría Diferencial de Barrido (DCS): la calorimetría diferencial de barrido es una técnica en la cual se estudian los cambios que suceden en los polímeros al ser calentados, en él se puede analizar las transiciones térmicas que suceden en los polímeros. Para la realización de estas pruebas se utiliza el equipo DSC DISCOVERY con una rampa de 10°C/min desde -70°C a 100°C

1.2.5 Análisis Termogravimétrico (TGA): el análisis Termogravimétrico se base en la variación de la masa de un material al ser sometido a un cambio de temperatura en una atmósfera controlada. Para realizar las pruebas se utiliza el equipo TGA DISCOVERY con una rampa de 2°C/minuto desde temperatura ambiente hasta 1000°C.

1.2.6 Análisis Dinámico-Mecánico (DMA): con este análisis se puede observar el comportamiento de los materiales al ser sometidos a cambios de temperatura y fuerzas oscilatorias, como también se puede observar el comportamiento del material al ser sometido a un porcentaje de elongación y una fuerza de tensión. El equipo utilizado para dicha prueba es DMA Q800, para la prueba oscilatoria las características fueron las siguientes: Método DMA multi-frequency Strain, Clamp Single-Cantilever; forma rectangular, Amplitud 20 mm y una frecuencia 1HZ, descripción rampa 3°C/min hasta 250°C desde temperatura ambiente.

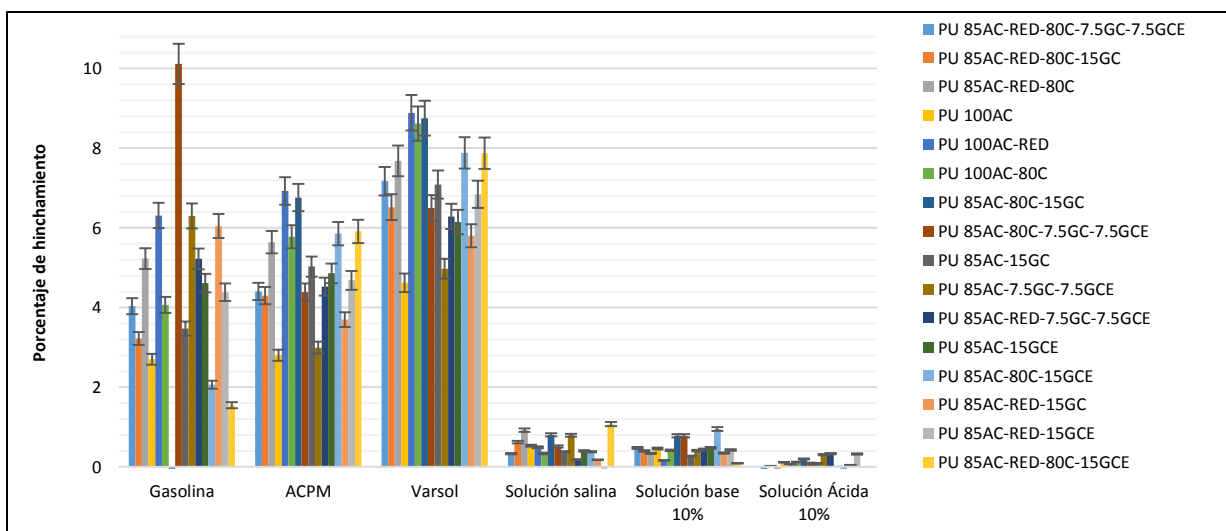
2. ANÁLISIS DE RESULTADOS

2.1 ANÁLISIS FÍSICO-QUÍMICO

2.1.1 Ataque químico y prueba de hinchamiento: las pruebas de hinchamiento y ataque químico se llevaron a cabo según la norma ASTM D543-95 modificada. Para la obtención de la probeta se utilizó un troquel de 1 cm de diámetro \pm 1mm. Después de 7 días de sumergidas las muestras en los diferentes solventes, se puede observar que los materiales no sufren cambios visibles, salvo por aquellas sumergidas en gasolina. Estas en particular mostraron agrietamiento en su estructura, así como cambios en su tonalidad.

Realizando los cálculos pertinentes (Anexo D) se puede determinar que el porcentaje de hinchamiento depende de la sustancia en que ha sido sumergido el material. Por ejemplo en medios salino, ácido y base el material experimenta un porcentaje de hinchamiento menor al 1%, mientras que los solventes orgánicos se tiene un promedio de un 6% aproximadamente de hinchamiento, lo que indica que el material en soluciones salinas, acidas, y básicas no experimenta mayor cambio comparado con los solventes orgánicos (figura 6).

Figura 6. Prueba de hinchamiento y ataque químico.

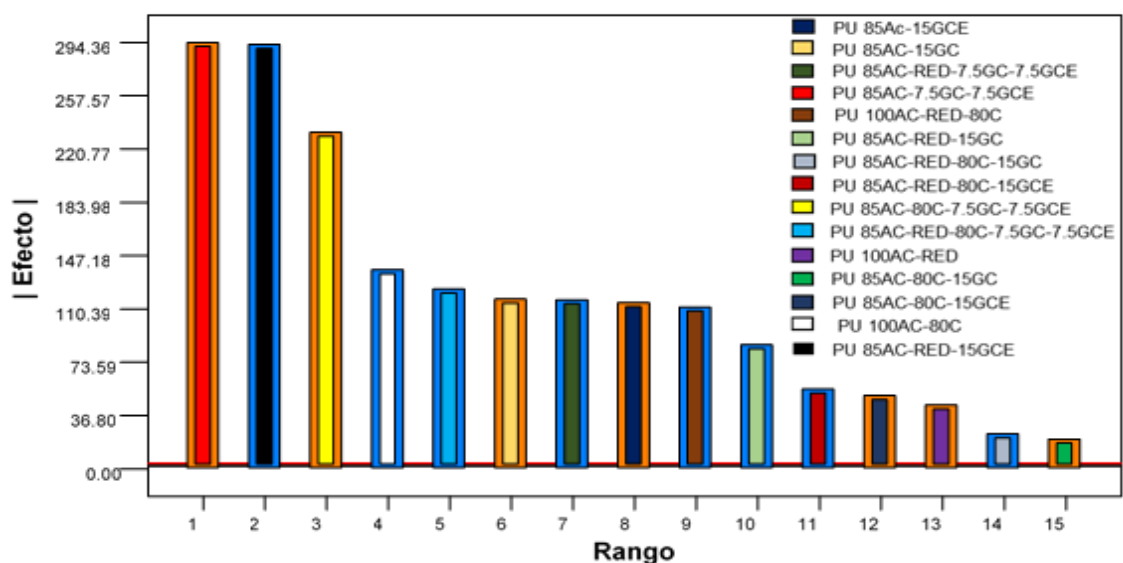


Fuente: Autor

En los solventes orgánicos utilizados en esta prueba, es el Varsol el que muestra mayor capacidad de hinchamiento respecto a la Gasolina y el ACPM. No obstante, a pesar de verse afectados por este tipo de solventes, su capacidad de hinchamiento es muy baja comparada con los resultados obtenidos en poliuretanos sintetizados con glicerol puro. Por ejemplo, las muestras sumergidas en Gasolina, a partir de glicerol crudo arrojan un porcentaje de hinchamiento promedio de 4%, mientras que las muestras a partir de glicerol puro presentan un porcentaje de hinchamiento promedio de 50% aproximadamente [7].

Se realizó un análisis estadístico para estudiar el efecto de los factores del diseño de experimentos sobre el porcentaje de hinchamiento de los poliuretanos sumergidos en Gasolina (figura 7). Se observa que la presencia de glicerol crudo como polioli secundario (PU 85AC-15GC), así como extensor de cadena (PU 85AC-15GCE) son significativas. Esto sugiere que el glicerol crudo al aumentar el entrecruzamiento del material, genera menos espacios donde las sustancias logren penetrar la red polimérica, deteriorando así en menor proporción el material.

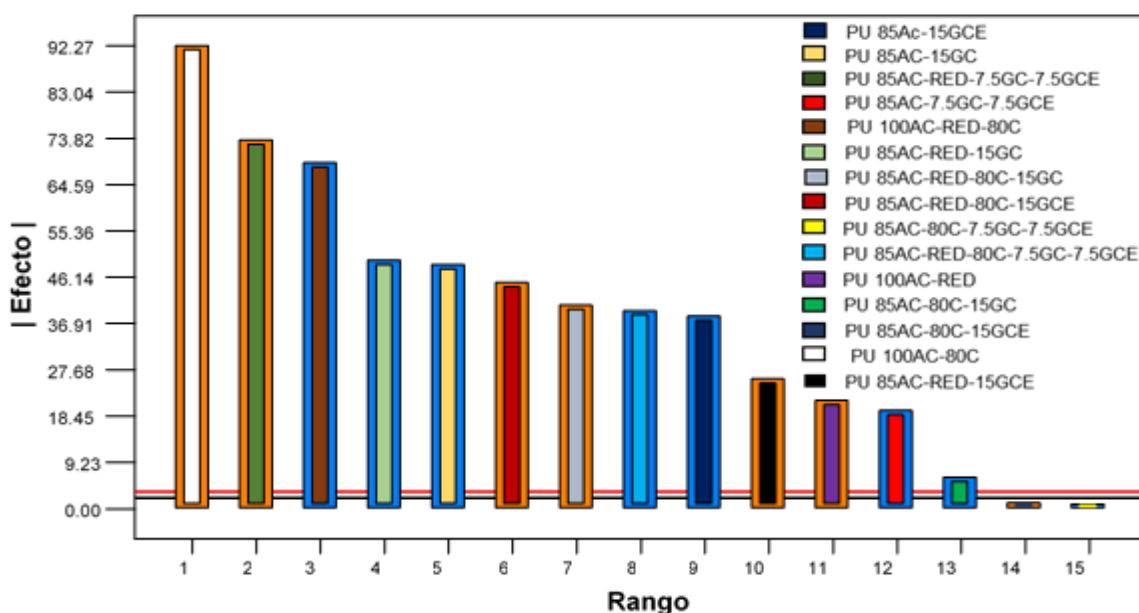
Figura 7. Diagrama de Pareto para Gasolina. Autores



Fuente: Autores

Otros de los factores significativos para los solventes orgánicos es el curado en horno 80°C del poliuretano (PU 100AC-80C), lo cual puede observarse en el análisis estadístico realizado para estudiar los efectos de los factores en el porcentaje de hinchamiento en las muestras sumergidas en Varsol (figura 8). La temperatura a la cual se realiza la etapa de curado es la misma a la cual se lleva a cabo la reacción de polimerización, lo cual sugiere que durante el proceso de curado en horno, se completa la reacción, generando como resultado un aumento en la densidad de entrecruzamiento del material.

Figura 8. Diagrama de Pareto para Varsol.



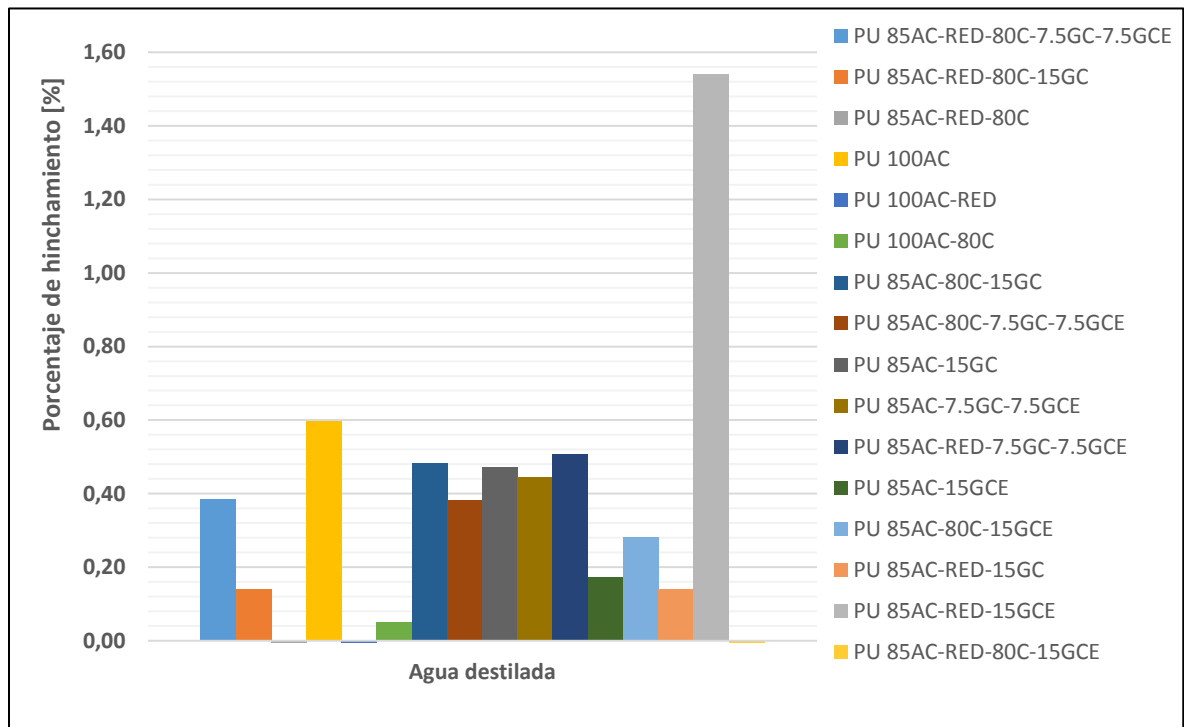
Fuente: Autores

De igual manera se realizó el análisis estadístico para los demás solventes, los cuales pueden ser observados en el Anexo E.

2.1.2 Absorción de agua: la variación del peso de las muestras de polímeros sumergidos, por 15 días, no fue significativa, y sí mostró un comportamiento

similar al de la solución salina, solución base y solución ácida (figura 9); por lo cual podrían ser usados en medios húmedos [7, 12, 16].

Figura 9. Diagrama de Pareto para agua destilada.

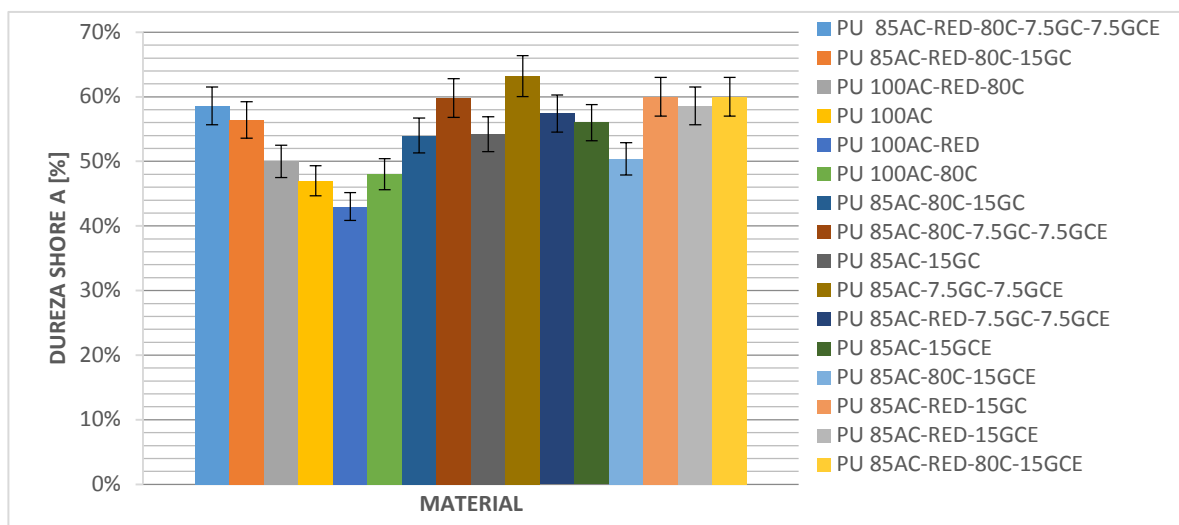


Fuente: Autor

2.2 ANÁLISIS FÍSICO-MECÁNICO

2.2.1 Dureza Shore A: La adición de glicerol crudo al poliuretano base – sintetizado únicamente con aceite de ricino como poliol-, ya sea como poliol secundario o como extensor de cadena, le confiere un aumento en la dureza de la materia, ver figura 10.

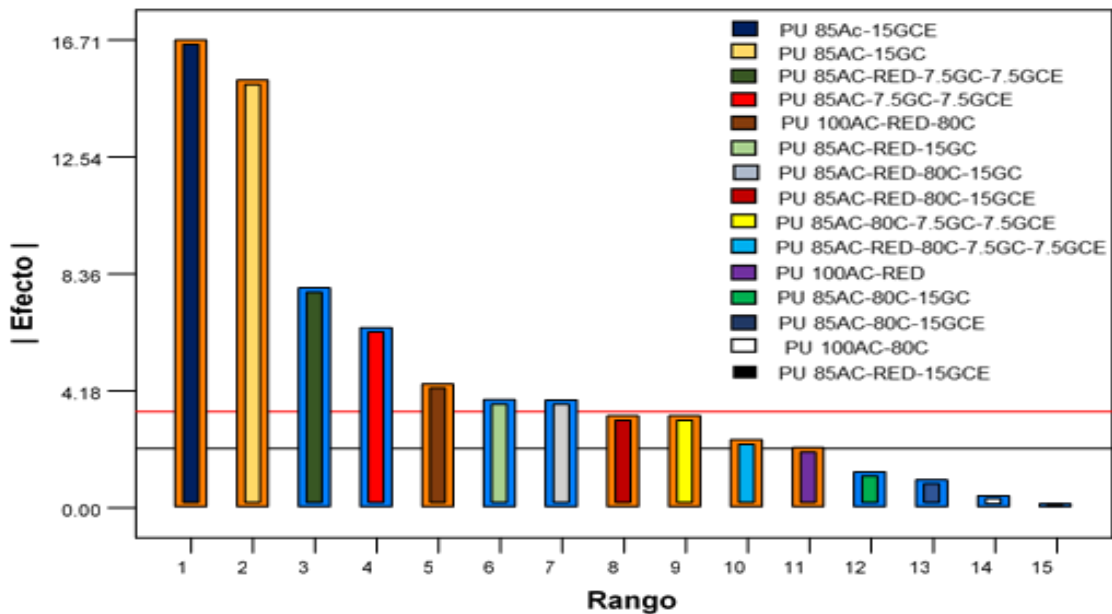
Figura 11. Porcentaje de Dureza Shore A.



Fuente: Autor

El análisis estadístico realizado con el software DesignExpert 9.0.3. (figura 11), muestra el efecto de los factores y sus interacciones sobre la variable de respuesta, la Dureza Shore A. Éste indica que las variables que son más significativas para el diseño de experimentos son la adicción de Glicerol crudo como polirol secundario, (PU 85AC-GC), glicerol crudo como extensor de cadena (PU 85AC-GCE), la interacción entre glicerol crudo como polirol secundario y glicerol crudo como extensor de cadena (PU 85AC-7.5GC-7.5GCE) y la interacción entre la roto-evaporación del diisocianato, glicerol crudo como polirol secundario y glicerol crudo como extensor de cadena (PU 85AC-RED-7.5GC-7.5GCE), lo cuales presentan Valor P < 0.0001. Es también significativa la interacción entre el diisocianato roto-evaporado y curado en horno (80°C) (PU 100AC-RED-80C) con un Valor P de 0.0004. Igualmente las interacciones entre diisocianato roto-evaporado y glicerol crudo como polirol secundario (PU 85AC-RED-15GC), diisocianato roto-evaporado, curado en horno (80°C) y glicerol crudo como polirol secundario (PU 85AC-RED-15GC), diisocianato roto-evaporado, curado horno (80°C) y glicerol crudo como extensor de cadena (PU 85AC-RED-80C-15GCE), son significativas con Valor P de 0.0014, 0.0014 y 0.0047, respectivamente.

Figura 13.Diagrama de Pareto para Dureza Shore A.



Fuente: Autores

Por último, la interacción entre diisocianato roto-evaporado, curado en horno (80°C), glicerol crudo como polioli secundario y glicerol crudo como extensor de cadena (PU 85AC-RED-80C-7.5GC-7.5GCE), también son significativas con Valor P de 0.0273.

Se observa que, la utilización de glicerol crudo como polioli secundario y como extensor de cadena, son los factores más significativos en esta propiedad del material en particular. Esto puede deberse a que la presencia del glicerol crudo aumenta el entrecruzamiento de la lámina de poliuretano, afianzando la matriz polimérica y mejorando su resistencia a deformaciones permanentes causada por penetración de objetos externos. Sin embargo, de los dos factores, presencia de glicerol crudo como polioli secundario y extensor de cadena, es el segundo – extensor de cadena - con el que presenta un mayor porcentaje de dureza, esto se debe a una mayor ramificación en la estructura del material gracias a las cadenas alternadas formadas por el diisocianato y el glicerol rudo. Otro factor que es

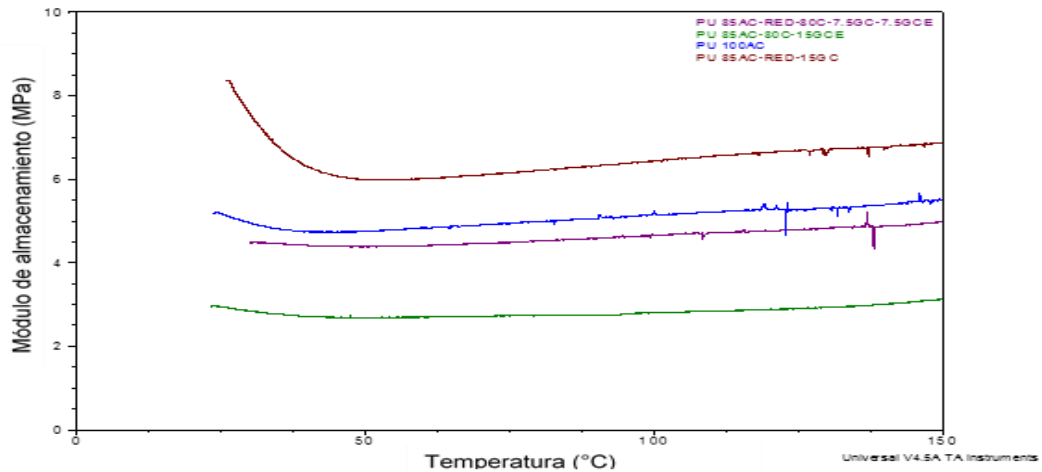
significativo es la interacción del curado horno (80°C) con los demás factores, lo cual puede ser atribuido en que en esta etapa se continúa con el proceso de reacción de los grupos isocianato, aumentando así la dureza del material.

Al comparar los resultados obtenidos en este trabajo con estudios realizados por el Grupo de Investigación en Polímeros donde fue utilizado glicerol puro como polioli secundario y extensor de cadena [7], muestra que los resultados obtenidos con glicerol crudo son superiores en comparación al glicerol puro. Por ejemplo, al comparar el material sintetizado con glicerol crudo como polioli secundario y glicerol crudo como extensor de cadena (PU 85AC-7.5GC-7.5GCE), con el material sintetizado con glicerol puro como polioli secundario y glicerol puro como extensor de cadena (PU CD), el valor obtenido para (PU 85AC-7.5GC-7.5GCE) es de 63% mientras que el valor obtenido para (PU CD) es de 53% [17]. El anterior resultado puede estar relacionado con la presencia de impurezas tales como sales, metales pesados, jabones y ácidos grasos [22]. Estas impurezas disminuyen el contenido de glicerol por unidad de peso [21] y como consecuencia, disminuyen así el número de hidroxilos en el glicerol crudo; lo cual indica que la presencia de impurezas aumenta las propiedades mecánicas de los poliuretanos [21].

2.2.2. Análisis Dinámico-Mecánico (DMA): los poliuretanos obtenidos presentan un comportamiento elástico. En la figura 12, se comparan cuatro de los dieciséis poliuretanos sintetizados: el poliuretano base, aquel con todos los factores en su nivel más bajo, sintetizado solo con aceite de ricino como polioli (PU 100AC), el poliuretano con curado horno (80 °C) con glicerol crudo como extensor de cadena (PU 85AC-80C-15GCE), el poliuretano con diisocianato roto-evaporado y glicerol crudo como polioli secundario (PU 85AC-RED-15GC), y el poliuretano con diisocianato roto-evaporado curado horno (80 °C) con presencia de glicerol crudo como polioli secundario y extensor de cadena (PU 85AC-RED-80C-7.5GC-7.5GCE). En ella se observa la evolución del módulo de almacenamiento, que

representa el comportamiento elástico del material, con respecto a la temperatura. Estos cuatro materiales fueron escogidos por presentar las mejores, intermedias y peores características en las pruebas de Dureza Shore A y ataque químico.

Figura 14. Análisis Dinámico-Mecánico (DMA) realizado a 4 de los 16 poliuretanos obtenidos en la etapa de síntesis.



Fuente: Autores

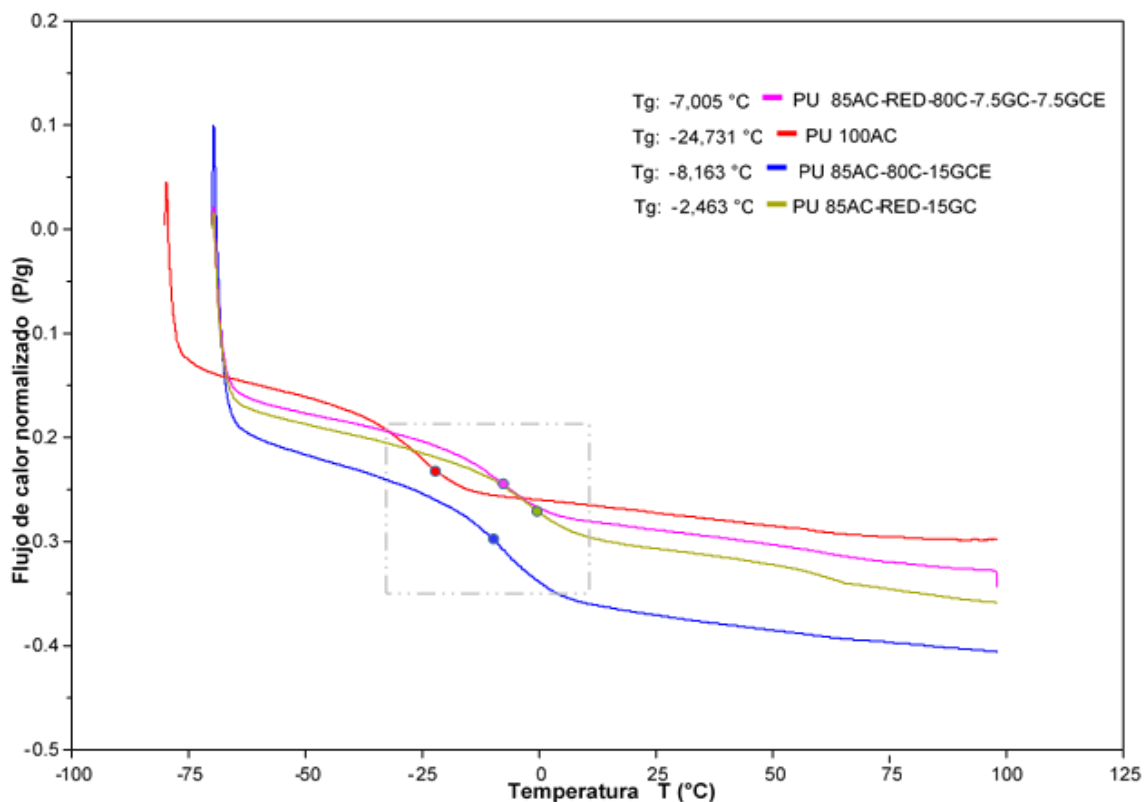
El módulo de almacenamiento aumenta con la incorporación de glicerol crudo en la síntesis del material, con respecto al poliuretano base (PU 100AC), presentando un valor al inicio de ensayo de 2.930 MPa para el material PU 100AC, 4.477 MPa para el material PU 85AC-RED-80C-7.55GC-7.5GCE, 5.201 MPa para el material PU 85AC-80C-15GCE y 8.333 Mpa para el material PU 85AC-RED-15GC. Esto sugiere que la presencia de glicerol crudo como polirol secundario o extensor de cadena, y su interacción con demás factores como roto-evaporación del diisocianato y curado horno (80 °C), genera un aumento del módulo de almacenamiento, debido a un mayor entrecruzamiento del material con respecto al poliuretano base.

2.3 ANÁLISIS TÉRMICO

2.3.1 Calorimetría Diferencial de Barrido (DCS): El objetivo principal de esta prueba es la determinación de la temperatura de transición vítrea, la cual es una temperatura característica de los polímeros, esta temperatura ofrece información acerca del punto donde el material tiene un cambio en sus propiedades físicas, ya que por debajo de este punto el material se comporta como un vidrio, rígido y quebradizo; y por encima de la misma se comporta como un material flexible y elástico.

Se observa que el material base (PU 100AC) tiene una temperatura vítrea de (-)24.731°C (figura 13), mientras que los demás (PU 85AC-RED-80C-7.5GC-7.5GCE, PU 85AC-80C-15GCE, PU 85AC-RED-15GC) tienen una temperatura entre (-)8.163 y (-)2.476°C, lo que indica que los materiales que contienen glicerol crudo tienen un mayor grado de entrecruzamiento lo que proporciona un aumento en la temperatura de transición vítrea [11]. También se puede observar que el material con presencia de glicerol crudo como polirol secundario (PU 85AC-RED-15GC) tiene $T_g = (-) 2,463 \text{ } ^\circ\text{C}$, la cual es mayor comparada con el material sintetizado con glicerol crudo como extensor de cadena (PU 85AC-80C-15GCE) con $T_g = (-) 8.163 \text{ } ^\circ\text{C}$. Esto sugiere que la presencia del glicerol crudo como polirolsecundario presenta un mayor entrecruzamiento en la red polimérica, con respecto a la presencia de glicerol crudo como extensor de cadena.

Figura 15. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) realizado a 4 de los 16 poliuretanos obtenidos en la etapa de síntesis. Autores



Fuente: Autores

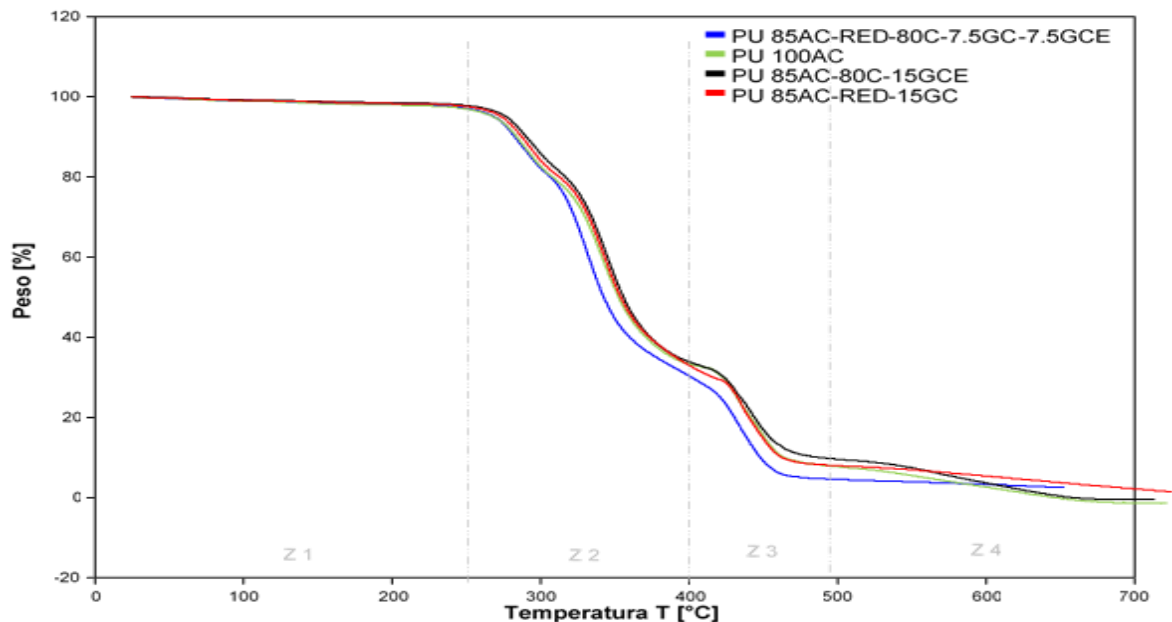
2.3.2 Análisis Termogravimétrico (TGA): En el análisis Termogravimétrico (figura 14) se observan los rangos de temperatura en los cuales el material pierde su peso, este rango está dividido en varias zonas, las cuales son descritas a continuación:

- Zona 1: la primera zona está comprendida entre 0° y 250°C aproximadamente, y es la zona donde el material tiene la menor pérdida de peso ya que solo se pierde el 10% del mismo. Según la literatura esto corresponde a la degradación de componentes minoritarios del aceite de ricino y a la descomposición de las unidades del glicerol crudo [11, 16, 23].
- Zona 2: está comprendida entre 250°C y 400°C, es donde el material pierde la mayoría de su peso ya que la pérdida del mismo es de

aproximadamente 75%. Según literatura esto obedece a la degradación de los enlaces uretanos de los segmentos duros unidos a la red principal [11, 16, 23].

- Zona 3: está comprendida entre 400°C y 490°C donde la pérdida de peso es aproximadamente **10%**, según literatura esto corresponde a la degradación de los segmentos suaves del poliuretano, **en esta zona la degradación es más lenta**[11, 16, 23].
- Zona 4: Comprende el rango entre 490°C y 680°C donde se pierde el 5% restante de peso de la muestra.

Figura 16. Análisis Termogravimétrico (TGA) realizado a 4 de los 16 poliuretanos obtenidos en la etapa de síntesis. Autores



Fuente: Autores

3. CONCLUSIONES

Se logró sintetizar poliuretanos a partir de glicerol crudo como materia prima. Las pruebas de absorción de agua muestran que el material podría trabajar en condiciones con altos índices de humedad sin hincharse. Las pruebas de absorción en solventes no polares, a pesar de presentar pequeños cambios visibles, arrojan que el porcentaje de hinchamiento atribuido a cada una de ellas es relativamente bajo. Además, los resultados obtenidos de las pruebas de TGA, DSC y DMA muestran que la adición del glicerol crudo aumenta la densidad de entrecruzamiento, lo cual conlleva a un mejoramiento de las propiedades mecánicas y térmicas respecto al material base sintetizado a partir de aceite de ricino como polioli. Por otro lado la utilización de glicerol crudo muestra un aumento en las propiedades físico-químicas, físico-mecánicas y térmicas del material, en comparación con los poliuretanos obtenidos con glicerol puro como materia prima.

4. RECOMENDACIONES

Realizar pruebas de caracterización (DMA, TGA, DCS) para determinar si los materiales, luego de las pruebas de hinchamiento y ataque químico, sufren cambios en sus propiedades.

Determinar posibles aplicaciones, según las características atribuidas, a los materiales obtenidos en este proyecto.

Sintetizar poliuretanos con un mayor porcentaje de glicerol crudo, y analizar si existen cambios significativos en sus propiedades, para luego ser comparados con los polímeros sintetizados en este estudio.

BIBLIOGRAFIA

- ASTM, international. Standard practices for evaluating the resistance of plastics to chemical reagents. D 543-95. United States of America. 2001.
- ASTM, international. Standard test method for water absorption of plastics. D 570-98. United States of America. 1999.
- ARAQUE FERREIRA Jenny Paola, BUITRAGO MARTÍNEZ Lina Dayany. Síntesis y caracterización básica de elastómeros de poliuretano obtenidos a partir de MDI polimérico y aceite de ricino modificado con glicerol para definir criterios de aplicabilidad como material industrial. Universidad Industrial de Santander. 2013.
- BUENO FERRERO Carmen, Bio-compuestos Termoplásticos Basados en Aceites Vegetales. Universidad de Alicante. Junio, 2012.
- CAKIC Suzana M., RISTIC Ivan S., RISTIC Olivera Z. Thermal analysis of polyurethane dispersions based on different polyols. ZAFAR Fahmina (Ed). 2012. p409-430.
- CASILLAS ROSANO Georgina. Síntesis y Caracterización de Materiales Híbridos a Base de Poliuretano Para Su Potencial Aplicación Como Sustituto de Tejido Óseo. Instituto Politecnico Nacional, Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas. 2011.
- DÍAS ARCE Édgar Fabián, MUÑOZ VEGA Óscar Mauricio. Estudio de las variables de síntesis de poliuretanos a partir de aceite de ricino y glicerol. Universidad Industrial de Santander. 2014.
- FUENTES Luis Enrique, PÉREZ Saúl, MARTÍNEZ Sergio Iván, RAMÍREZ GARCÍA Álvaro. Interpenetrating Polymer networks from Modified Castor Oil-Based Polyurethane and Polystyrene: Miscibility and Mechanical Properties as a Function of the Composition. Universidad Industrial de Santander. 2011. Rev. ION.

- GOMEZ Eddie F., LUO Xiaolan, LI Cong, MICHAEL Frederick Jr., LI Yebo. Biodegradability of crude glycerol-based polyurethane foams during composting, anaerobic digestion and soil incubation. En: *Polymer Degradation and Stability*. 2014. p 195-203
- HU Shengjun, LI Yebo. Polyols and polyurethane foams from base-catalyzed liquefaction of lignocellulosic biomass by crude glycerol: Effects of crude glycerol impurities. En: *Industrial Crops and Products*. 2014. p 188-194.
- KAPPS Manfred. The production of rigid polyurethane foam. Insulation, technical information. Bayer Material science. 2004. p 1-46.
- LUO Xilaolan, HU Shengjun, ZHANG Xiang, LI Yebo. Thermochemical conversion of crude glycerol to biopolyols for the production of polyurethane foams. En: *Bioresource Technology*. 2013. p 323-329.
- MAZO Paula, YARCE Omar, RÍOS Luis. Synthesis of Rigid Polyurethane Foams Obtained from Castor Oil and Polyglycerol Using. Universidad de Antioquia. 2011. *Polímeros*, Vol. No. 1, p 59-66.
- MAZO Paula, RÍOS Luis, ESTENOZ Diana. Síntesis y Caracterización de Espumas Flexibles de Poliuretano Obtenidos a partir de Aceite de Castor Maleinizado. Universidad de Antioquia. 2009. *Ciencia e Tecnología*, Vol. 19 No. 1, P. 149-154.
- MILANESE AndressaCecília, HILARIO CIOFFI Maria Odila, CORNELIS VOORWALD Herman Jacobus. Mechanical behavior of castor oil-based polyurethane composites: reinforcement comparison. Universidad Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá. Sao Paulo, Brazil. 2011.
- MARTINEZ Maria A., RAMIREZ Helena P. Síntesis y caracterización de redes interpenetradas de polímero simultáneamente formadas (SIN) a partir de aceite de higuera modificado y estireno. Universidad Industrial de Santander. 2005.

- PORRAS CÁRDENAS María Eugenia, MUÑOZ VÁSQUEZ Claudia Patricia, GIL PILONIETA Angélica María, QUINTANA MARÍN Germán Camilo. Obtención de Espumas de Poliuretano con Materiales Lignocelulósicos. Universidad Pontificia Bolivariana. Diciembre 2012. Rev. Investigaciones Aplicadas. Vol. 6, No. 2.
- PORRAS CÁRDENAS María Eugenia. Evaluación de la incorporación de celulosa de bagazo de caña en la síntesis de espumas de poliuretano. Medellín. Ingeniero Químico. Universidad Pontificia Bolivariana. 2013. P. 1-93.
- PAGLIARO Mario, ROSSI Michele. The future of glycerol: new uses of a versatile raw material. Royal Society of Chemistry. Great Britain. 2008.
- SZYCHER Michael. Szycher's Handbook of polyurethane. CRC Press. Sterling Biomedical Inc. 2ndedn. Massachusetts. 1999.
- VALERO Manuel, PULIDO Jorge, RAMÍREZ Alvaro, CHENG Zhengdong. Determination of Crosslink Density of Polyurethanes Obtained from Castor Oil Modified by Transesterification. Universidad de la Sabana. 2009. Ciencia e Tecnología, vol. 19, No. 1.
- VALERO-VALDIVIESO Manuel F., ORTEGÓN Yamileth, USCATEGUI Yomaira. Biopolymers: Progress and prospects. Universidad de La Sabana. Junio, 2013.
- VALERO Manuel, PULIDO Jorge, RAMÍREZ Alvaro, CHENG Zhengdong. Polyurethanes Sintetized of Polyols Obtained from Castor Modified by Transesterification with Pentaerythritol. Universidad Industrial de Santander. 2008. quím. Nova, Vol. 31, No. 8. p 2076-2082
- VALERO-VALDIVIESO Manuel F. Adhesivos tipo poliuretano obtenidos a partir de aceite de ricino y almidón químicamente modificados. Universidad de La Sabana. 2013. Quím, Nova, Vol. 36, No. 5.
- VALERO Manuel, PULIDO Jorge, RAMÍREZ Alvaro, CHENG Zhengdong. Determination of Crosslink Density of Polyurethanes Obtained from Castor

Oil Modified by Transesterification. Universidad de la Sabana. 2009. Ciencia e Tecnología, vol. 19, No. 1.

- VALERO-VALDIVIESO Manuel F. Adhesivos tipo poliuretano obtenidos a partir de aceite de ricino y almidón químicamente modificados. Universidad de La Sabana. 2013. Quím, Nova, Vol. 36, No. 5.

ANEXOS

Anexo A. Propiedades físico-químicas de reactivos

Aceite de ricino: distribuidos por laboratorio León, Bucaramanga.

- ❖ Índice de hidroxilo: 160 mg KOH/g de aceite
- ❖ Índice de acidez: 2.33 mg KOH/g de aceite
- ❖ Densidad (23°C): 0.815 g/ cm³
- ❖ Grado USP

Rubinate® 5005 / suprasec® 5005: isocianato para sistema de poliuretano distribuido por laboratorio HUNSTMAN. Cartagena.

- ❖ Funcionalidad aproximada: 2.7
- ❖ Peso equivalente isocianato: 133
- ❖ Contenido NCO(%): 30.2-31.5
- ❖ Peso molecular promedio: 340 g/mol
- ❖ Acidez (ppm HCl): 50-250
- ❖ Viscosidad (25°C): 170-250 cps
- ❖ Gravedad específica (25°C): 1.23
- ❖ Punto de inflamación: 218 °C (medido en Copa ClevEland)
- ❖ Presión de vapor a 25 °C, mmHg máximo 1 x 10⁴

Glicerol crudo grado USP: BioSC S.A. (Biocombustibles Sostenibles del Caribe)

- ❖ Concentración: 75 ±1,414 %p
- ❖ Índice de hidroxilo: 636,85
- ❖ pH: 6,135 ±0,05
- ❖ Densidad: 1,275 ±0.001 g/cm³
- ❖ Humedad: 10,52 ±0,01%
- ❖ Jabón: 13,9 ±0,05%
- ❖ Sodio (Na): 22850 ±3860,800 mg/Kg
- ❖ Potasio (K): 46,705 ±3,542 mg/Kg
- ❖ Calcio (Ca): 17,09 ±1,782 mg/Kg
- ❖ Magnesio (Mg): 8,616 ±0,684 mg/Kg
- ❖ Cenizas: 3,489 ±0,424%
- ❖ Metanol: 0,01%p-0,5%p
- ❖ Ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME): 63,28%p

AnexoB. Pruebas preliminares

Lo primero que se realiza es el pretratamiento de los reactivos en un roto-evaporador según las siguientes condiciones:

Tabla 2. Condiciones de pretratamiento de reactivos

Sustancia	Temperatura [°C]	Vacío [mbar]	Tiempo [minutos]
Diisocianato	80	70	30
Aceite de ricino	80	70	30
Glicerol	80	70	120

Etapas de pruebas preliminares

Nota: la relación molar NCO/OH es de 1:1.1

Etapa 1: en la primera etapa se consideró una relación molar entre polioles (aceite de ricino/glicerol) de 9:1. Se llevaba a cabo la reacción con un sistema de vacío adaptado a un grifo (totalmente abierto) y sin control. Reacción a temperatura de 80 (°C) y agitación.

Tabla 3. Observaciones de la etapa 1

Concentradores de esfuerzos (burbujas)	de	Tiempo de reacción	de	Tiempo de curado	de	Aumento de dureza al tacto
Si		10 minutos		12 horas		Bajo

Etapa 2: se cambió el sistema de vacío por una bomba la cual se utilizaba a 25 mbar y se disminuye el tiempo de reacción de 10 minutos a 6 minutos.

Tabla 4.Observaciones etapa 2

Concentradores de esfuerzo (burbujas)	de	Tiempo de reacción	de	Tiempo de curado	de	Aumento de dureza al tacto
No		6 minutos		12 horas		Medio

Etapa 3: en esta etapa se cambia la relación de polioles aceite de ricino/ glicerol a 8.5:1.5 y se cambia el tiempo de reacción de 6 minutos a 4 minutos.

Tabla 5.Observaciones de la etapa 3

Concentradores de esfuerzo (burbujas)	Tiempo de reacción	Tiempo de curado	Aumento de dureza al tacto
No	4 minutos	12 horas	Medio

Anexo C. Cálculo de la estequiometría de NCO/OH

Relación molar NCO/OH:

$$\text{relación} \frac{NCO}{OH} = \frac{\text{moles de NCO}}{\text{moles de OH}}$$

- Cálculo de moles de OH (moles de hidroxilo):

$$\text{moles de OH} = \frac{\text{g de poliol} * IH \left(\text{mg de } \frac{KOH}{g} \text{ de poliol} \right)}{1000 * 56.1 \text{ g de } \frac{KOH}{mol}}$$

; IH es el índice de hidroxilo del poliol

- Cálculo de moles de NCO:

$$\text{moles de NCO} = \frac{\text{g de isocianato} * \text{funcionalidad}}{\text{peso molecular de isocianato} \left(\frac{g}{mol} \right)}$$

Anexo D. Cálculo del porcentaje de hinchamiento

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

Anexo E. Diagramas de Pareto para solventes utilizados en prueba de ataque químico

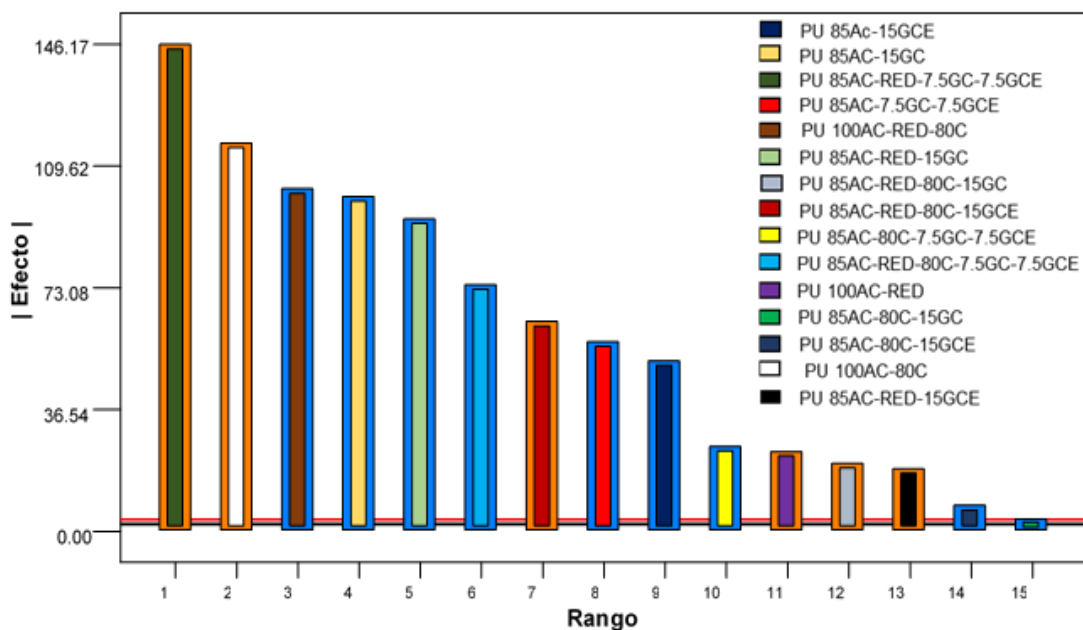


Figura 15. Diagrama de Pareto para ACPM. [Autores]

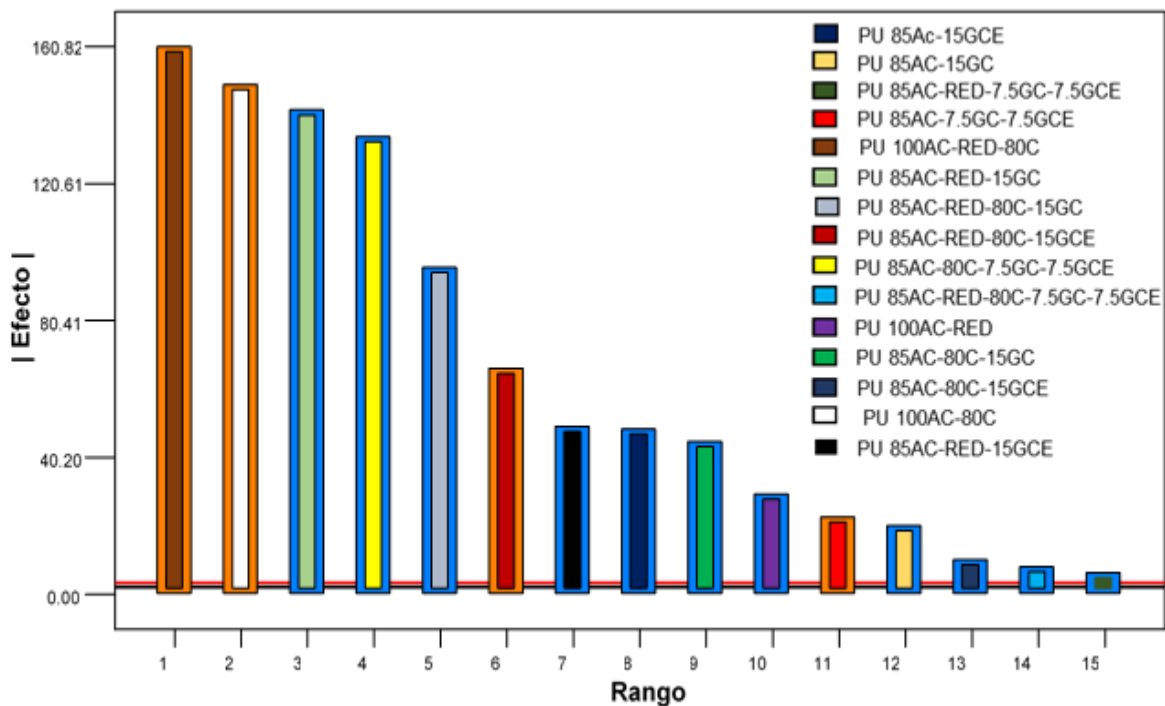


Figura 16. Diagrama de Pareto para solución salina 35% NaCl. [Autores]

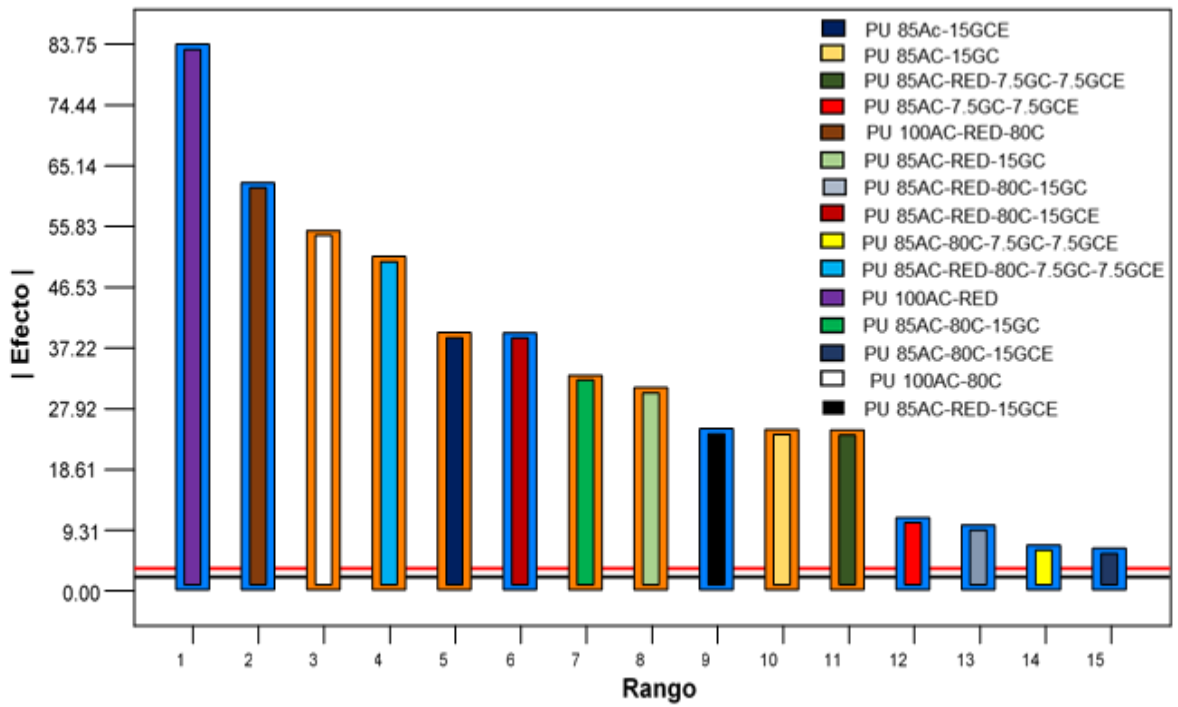


Figura 17. Diagrama de Pareto para solución básica 10% NaOH. [Autores]

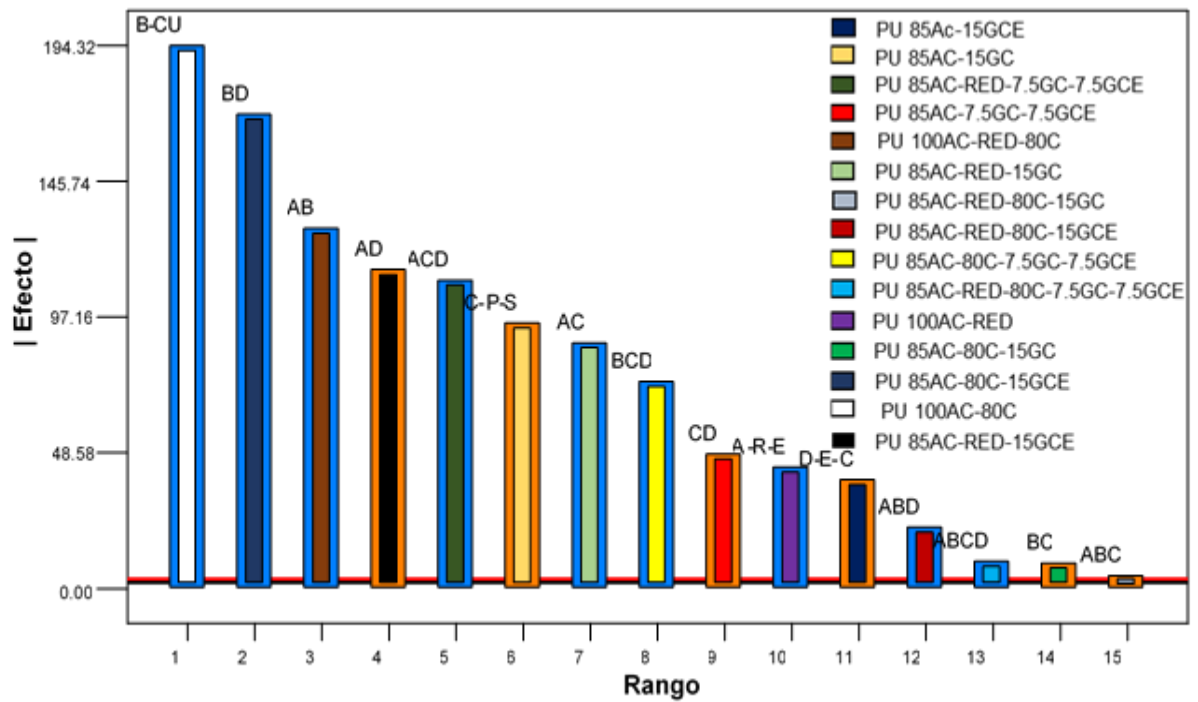


Figura 18. Diagrama de Pareto para solución ácida 10% HCl. [Autores]

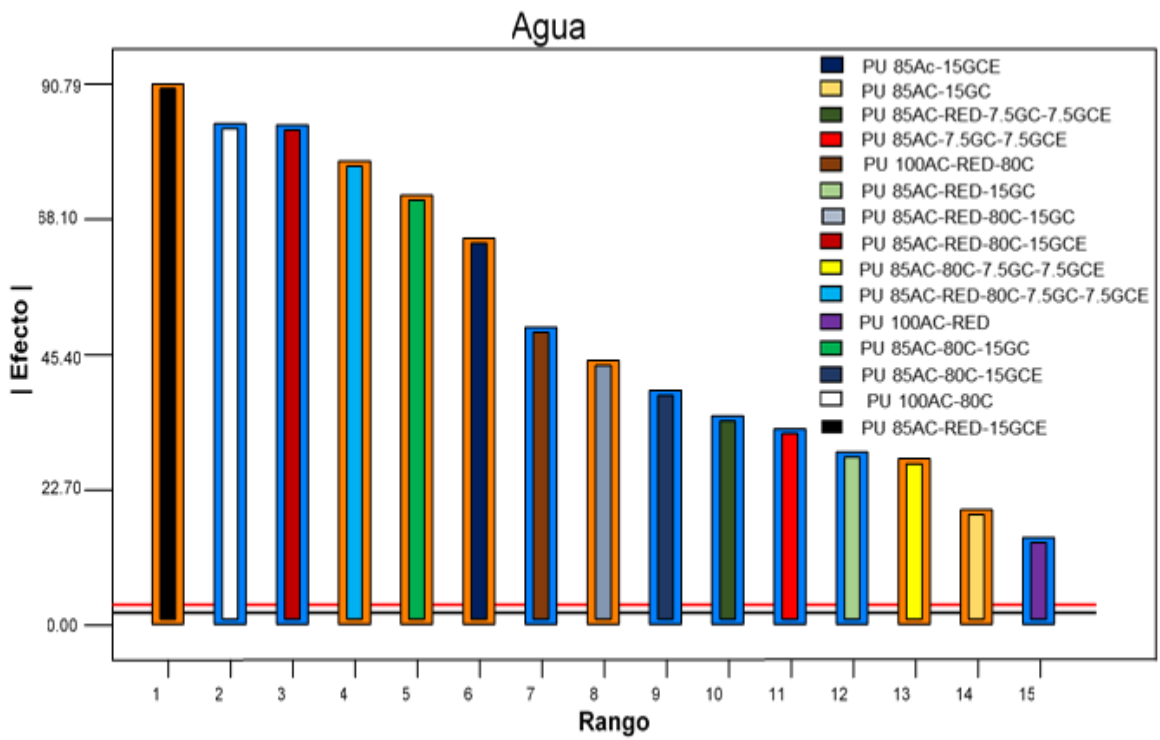


Figura 19. Diagrama de Pareto para agua destilada. [Autores]