

Síntesis y caracterización de Nylon 6,10 a partir de Aceite de Higuera

Jesús Alberto Flórez Alarcón

Universidad Industrial de Santander
Facultad de Ingenierías Físicoquímicas
Escuela de Ingeniería Química
Bucaramanga

2018

NYLON 6,10 A PARTIR DE ACEITE DE HIGUERILLA

Síntesis y caracterización de Nylon 6,10 a partir de Aceite de Higuierilla

Jesús Alberto Flórez Alarcón

Trabajo de grado para Optar el título de Ingeniero Químico

Director

Gustavo Emilio Ramírez Caballero

Ingeniero químico, PhD Ciencia e Ingeniería de Materiales

Codirectora

Belkys Johana Polo Cambronell

Ingeniera química, MsC Ingeniería Química

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Físicoquímicas

Escuela de Ingeniería Química

Bucaramanga

2018

Agradecimientos

A la Universidad Industrial de Santander, por la gran instrucción brindada durante estos años de estudio.

Al doctor Gustavo Emilio Ramírez Caballero, por su dirección y apoyo durante mi etapa formativa y en especial durante la realización de este proyecto.

Al Grupo de Investigación en Polímeros y todos sus integrantes: Carolina, Laura, Karen, Belkys y demás por poner a disposición los equipos y materiales de laboratorio, al igual que sus consejos y sugerencias.

Al Centro de Investigación en Catálisis, por la disposición facilitar el uso del reactor Parr y el espectrómetro IR.

Dedicatoria

A Dios que me da la oportunidad cada día de vivir para exaltarle y me permite
crecer en conocimiento.

A mis padres Alberto y Ana, y a toda mi familia que me han dado su
incondicional apoyo, confianza, además de su esfuerzo y paciencia durante todos
mis estudios en esta ciudad.

A Jany quien ha estado junto a mí estos años y me motiva cada día a seguir
adelante a pesar de las adversidades.

A Ester y José Pedro quienes me recibieron en su hogar y están pendientes de mi
desarrollo profesional.

Tabla de contenido

	Pag.
Introducción	14
1. Objetivos	17
2. Metodología	17
2.1. Revisión bibliográfica	18
2.2. Síntesis de ácido sebásico	18
2.2.1. Materiales y reactivos	18
2.2.2. Procedimiento de síntesis.....	19
2.2.3. Diseño experimental	21
2.2.4. Caracterización del ácido sebásico	23
2.3. Síntesis de sal de Nylon	24
2.3.1. Materiales y reactivos	24
2.3.2. Procedimiento de síntesis.....	24
2.3.3. Diseño experimental	24
2.4. Síntesis del Nylon 6,10	25
2.4.1. Diseño experimental	25
2.4.2. Caracterización del nylon 6,10	25
3. Resultados	26
3.1. Síntesis de ácido sebásico	26

3.2. Síntesis de sal de Nylon 6,10	32
3.3. Síntesis de Poliamida 6,10	34
4. Conclusiones.....	45
5. Recomendaciones	46
Bibliografía	47
Apéndices.....	51

Lista de Tablas

	Pag.
Tabla 1. Primer diseño experimental para el ácido sebásico.	22
Tabla 2. Segundo diseño experimental para la síntesis de ácido sebásico.....	22
Tabla 3. Diseño experimental para la policondensación del nylon 6,10.	25
Tabla 4. Rendimiento de la producción de ácido sebásico modificando el tipo de álcali y la rata álcali/aceite. (Promedio de dos reacciones)	26
Tabla 5. Pureza del ácido sebásico obtenido realizando lavados con agua precalentada a 65°C y a temperatura ambiente.....	29
Tabla 6. Rendimiento de la producción de sal de nylon empleando agua o metanol como solventes, sin exceso de hexano-1,6-diamina. (Promedio de dos reacciones).....	33
Tabla 7. Rendimiento de la producción de sal de nylon empleando metanol como solvente, variando la cantidad de ácido sebásico que reacciona y el exceso de hexano-1,6-diamina. (Promedio de dos reacciones).....	34
Tabla 8. Rendimiento promedio de los diferentes tiempos de polimerización de la poliamida a diferentes temperaturas.	35
Tabla 9. Temperatura de transición vítrea (Tg), temperatura de fusión (Tf), Flujo de calor de fusión (Q) y Entalpía de fusión (Hu) para la poliamida 6,10 obtenida a diferentes condiciones de polimerización.....	40
Tabla 10. Grado de polimerización calculado de la poliamida 6,10 obtenida a diferentes condiciones de polimerización. Cálculo presente en el anexo B.	42
Tabla 11. Área de banda, densidad y porcentaje de cristalinidad de las diferentes muestras de poliamida 6,10 obtenidas.	45

Lista de Figuras

	Pag.
Figura 1. Metodología empleada en el trabajo de investigación.	18
Figura 2. Rampas de calentamiento empleadas para la reacción de saponificación y pirólisis del aceite de higuera en el reactor Parr 4842.....	19
Figura 3. Proceso de producción del ácido sebásico a partir del aceite de higuera.	20
Figura 4. Reacciones que se llevan a cabo durante la saponificación y pirólisis del aceite de higuera.....	21
Figura 5. Rendimiento de la producción de ácido sebásico modificando la temperatura y tiempo de estadía en el reactor. (Promedio de dos reacciones)	27
Figura 6. FTIR de ácido sebásico obtenido variando la relación NaOH/Aceite, manteniendo constantes la temperatura (274°C) y tiempo de reacción (1,5 horas)	30
Figura 7. Calorimetría diferencial de barrido del Ácido sebásico obtenido. A) Relación NaOH/Aceite 14:15, Temperatura 274°C, tiempo de reacción 3 horas. B) Relación NaOH/Aceite 14:15, Temperatura 274°C, tiempo de reacción 1,5 horas.	31
Figura 8. Rendimiento de la polimerización de la poliamida a diferentes temperaturas y tiempos de reacción. (Promedio de dos reacciones).....	36
Figura 9. Calorimetría diferencial de barrido (DSC) de la Poliamida 6,10 obtenida empleando una temperatura de polimerización de 210°C, a diferentes tiempos de reacción. A) 100 minutos de polimerización. B) 50 minutos de polimerización. C) 2 minutos de polimerización.	38
Figura 10. FTIR de la poliamida 6,10 obtenida mediante polimerización a 210°C durante 50 minutos.....	43

Lista de Apéndices

	Pag.
Apéndice A. Cálculo del porcentaje de pureza del Ácido Sebásico a partir de la titulación con Hidróxido de Sodio	51
Apéndice B. Cálculo del grado de polimerización del polímero a partir de la caracterización por Calorimetría Diferencia de Barrido	51
Apéndice C. Cálculo de la fracción cristalina de la poliamida mediante una aplicación de la ley de Beer-Lambert basada en los resultados de la Espectrometría Infrarroja con transformada de Fourier ATR.....	53

RESUMEN

TÍTULO: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NYLON 6,10 A PARTIR DE ACEITE DE HIGUERILLA*

AUTOR: JESÚS ALBERTO FLÓREZ ALARCÓN**

PALABRAS CLAVES: Nylon 6,10, poliamida, ácido sebásico, aceite de higuera, grado de polimerización, cristalinidad, pureza, rendimiento, saponificación, pirólisis, policondensación.

DESCRIPCIÓN: El nylon 6,10, al igual que otras poliamidas, ha sido ampliamente usado como aislante eléctrico, en piezas que se someten a altas temperaturas, hidrocarburos y distintas clases de disolventes. Recientemente se ha empleado para mejorar las propiedades eléctricas y mecánicas de nanotubos de carbono de pared simple (SWNTs). Su síntesis se realiza a partir del ácido sebásico que puede ser obtenido a través de la saponificación, pirólisis e hidrólisis del aceite de higuera. Ese aceite se produce en el país a un precio económico, y mediante un proceso que se considera amigable con el medio ambiente.

En este trabajo se realizó la síntesis de nylon 6,10 a partir del aceite de higuera evaluando las condiciones que permiten tener un mejor rendimiento en cada una de las diferentes etapas del proceso. Para la producción del ácido sebásico las variables evaluadas fueron la temperatura, tiempos de pirólisis, concentración y clase de álcali. Posteriormente, para la segunda etapa se evaluó el tipo de solvente empleado y el exceso de los reactivos. Finalmente, para la producción de poliamida se evaluaron la temperatura y tiempos de policondensación.

Los materiales sintetizados fueron caracterizados mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y Espectrometría Infrarroja por Transformada de Fourier (ATR). Se calculó el grado de polimerización (DP) y porcentaje de cristalinidad de las diferentes poliamidas obtenidas para obtener mayor información y determinar las mejores condiciones del proceso.

* Trabajo de grado

** Facultad de ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Gustavo Emilio Ramírez Caballero, Ingeniero Químico, PhD Ciencia e ingeniería de materiales.

ABSTRACT**TITLE:** SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NYLON 6,10 FROM CASTOR OIL***AUTHOR:** JESÚS ALBERTO FLÓREZ ALARCÓN****KEY WORDS:** Nylon 6,10, polyamide, sebacic acid, castor oil, degree of polymerization, crystallinity, purity, yield, saponification, pyrolysis, polycondensation.**DESCRIPTION:** Nylon 6,10, like other polyamides, has been widely used as an electrical insulator in parts subjected to high temperatures, hydrocarbons and different kinds of solvents. Recently it has also been used to tune the electrical and mechanical properties of singled walled carbon nanotubes (SWNTs). It is synthetized from sebacic acid that can be obtained from castor oil through a process of saponification, pyrolysis and hydrolysis. This oil, obtained from *Ricinus Communis*, is produced cheaply in the country and through a process considered environmentally friendly.

In this investigation project, nylon 6,10 was obtained from castor oil studying the conditions that improve the yields of the different stages of the synthesis process. In the sebacic acid production stage the influence of the temperature inside the reactor, pyrolysis time, concentration and type of alkali was studied. For the second stage, the variables studied were type of solvent and reactant excess. Finally, in the polyamide production stage, temperature and polycondensation time were evaluated.

The materials synthetized in the first and third stages were characterized by Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The degree of polymerization (DP) and crystallinity were calculated for the different polyamides obtained to get more information about the process and determine the best synthesis conditions in the final stage.

* Bachelor Thesis

** Facultad de ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Gustavo Emilio Ramírez Caballero, Ingeniero Químico, PhD Ciencia e ingeniería de materiales.

Introducción

Los polímeros son macromoléculas conformadas por la unión de unidades químicas pequeñas, llamadas monómeros, que se repiten formando una cadena que puede ser completamente lineal o tener ramificaciones, en cuyo caso se forma un retículo tridimensional (Billmeyer, 1975).

Las poliamidas, como su nombre lo indica, son polímeros de cadena larga cuyos enlaces son del tipo amida (C=O)-NH. Según su origen se pueden clasificar en naturales y artificiales. Entre las naturales se pueden encontrar las vegetales, tales como el algodón y el lino; y las animales como la lana y la seda. Entre las poliamidas sintéticas se encuentran el nylon, los poliésteres, los acrílicos y el Kevlar.

En la búsqueda de un sustituto para la seda, que era producida principalmente en China y Japón después de la primera guerra mundial, Wallace Carothers y su equipo de química orgánica de la compañía DuPont sintetizaron poliamida por primera vez. Este material se obtiene mediante una reacción de policondensación, donde las cadenas pueden ser estructuradas a partir de uno solo o dos materiales de partida. En esta reacción de condensación intermolecular escalonada en etapas, la concentración de monómero decrece rápidamente, pero el crecimiento de la cadena del polímero ocurre de manera lenta, pues se producen primero diferentes oligómeros que después reaccionan entre sí para formar el polímero final (Billmeyer, 1975).

La nomenclatura más común de las poliamidas incluye, el término Poliamida (PA) o el nombre genérico Nylon acompañado de uno o dos números, dependiendo de si los materiales de partida

con los que se estructura la cadena son uno o dos, respectivamente. El valor de estos números es basado en el número de átomo de carbono en la unidad repetitiva, teniendo en cuenta que, para las poliamidas que tienen parte de un ácido dibásico y una diamina, el número que se da primero corresponde a la cantidad de átomos de carbono presentes en la diamina. Por ejemplo, el Nylon 6 indica que la unidad repetitiva cuenta con una cadena de 6 átomos de carbono, aparte de la unidad amida; mientras el Nylon 6,10 indica que la amina y el ácido dibásico de los que se obtuvo la unidad repetitiva del polímero cuentan con 6 y 10 carbonos en su cadena, respectivamente, aparte de la unidad amida.

El Nylon 6,10 se sintetiza a partir de la reacción de un ácido dibásico y una diamina. Mediante este método, el ácido dibásico (para este caso ácido decanodióico) y la diamina, tal como la Hexano-1,6-diamina (HMDA), forman la poliamida por una reacción de condensación (Buitrago y Pinzón, 1979). Este polímero también se puede sintetizar por reacción en interfase entre HMDA y cloruro de sebacoílo (Morgan y Kwolek, 1959), el cual es obtenido a partir del ácido sebásico (Erdmann y Uhrich, 2000).

El ácido sebásico se puede obtener a partir de fenoles y cresoles, sin embargo, se considera que la obtención a partir del aceite de higuera es más amigable con el medio ambiente y competitiva en costos, a pesar de sus bajos rendimientos (Chemceed, 2016). Este proceso de síntesis puede llevarse a cabo mediante saponificación, pirólisis e hidrólisis (Duran y Vargas, 1977) (Vasishtha, Trivedi, y Das, 1990); fusión de hidróxido de sodio por irradiación microondas (Azcan y Demirel, 2008) y por electrodiálisis de membrana bipolar de dos fases (Zhang, Huang, y Xu, 2009).

La higuera (*Ricinus Communis*), de la que se sintetizará el ácido sebásico, es una planta que se ha llegado a considerar como maleza en la región y en el país, dada su facilidad para crecer en suelos pobres en nutrientes y en los diferentes pisos térmicos del país, desde la llanura hasta los 2.500 msnm (Franco Altamar, 1999). Sin embargo, el aceite de higuera, su principal producto, ha sido ampliamente estudiado dada su alta pureza, 90% en triglicéridos del ácido ricinoleico, elevada solubilidad en alcoholes, densidad y viscosidad. Además, se ha empleado como materia prima alternativa para la obtención de poliuretanos (Tan et al., 2018), biodiesel (Benavides, Benjumea, y Pashova, 2007), productos cosméticos, aceites lubricantes y más de 700 aplicaciones diferentes (Rodríguez Arias y Duque Nieto, 2010). El cultivo de higuera en el país es escaso, pero está aumentando gradualmente en diferentes regiones dada su adaptabilidad, pocos requerimientos de mantenimiento, y grandes beneficios como la recuperación de suelos y rentabilidad (CONtexto ganadero, 2016). En cuanto a la rentabilidad, el estudio realizado por Rodríguez Arias y Duque Nieto (2010) concluye que una plantación de 30 hectáreas puede generar una utilidad promedio por hectárea mensual de 350 dólares (cerca de 1.000.000 de pesos colombianos). Esta versatilidad, rentabilidad del cultivo y aplicaciones del aceite, dan lugar a la higuera para ser uno de los motores que impulse el nuevo desarrollo agro-industrial de la región y el país.

1. Objetivos

El presente trabajo tiene como objetivo sintetizar y caracterizar Nylon 6,10 con alto grado de polimerización y rendimiento a partir del aceite de higuera.

Se evaluará la síntesis de ácido sebáico a partir del aceite mediante saponificación, pirólisis e hidrólisis para encontrar las condiciones que permiten tener el mejor rendimiento del proceso. Posteriormente se sintetizará el Nylon 6,10 mediante reacción del ácido sebáico obtenido con HMDA disolviendo en agua y metanol, controlando las condiciones a las que se realiza la policondensación y caracterizando la poliamida obtenida mediante análisis DSC para obtener sus características de comportamiento térmico y grado de polimerización alcanzado, y análisis FTIR ATR para comprobar la presencia de los grupos funcionales característicos del polímero y evaluar la cristalinidad del mismo.

2. Metodología

La metodología empleada para la realización de este trabajo de investigación incluye las etapas de revisión bibliográfica, síntesis y caracterización del ácido sebáico, y finalmente la síntesis y caracterización del Nylon 6,10.

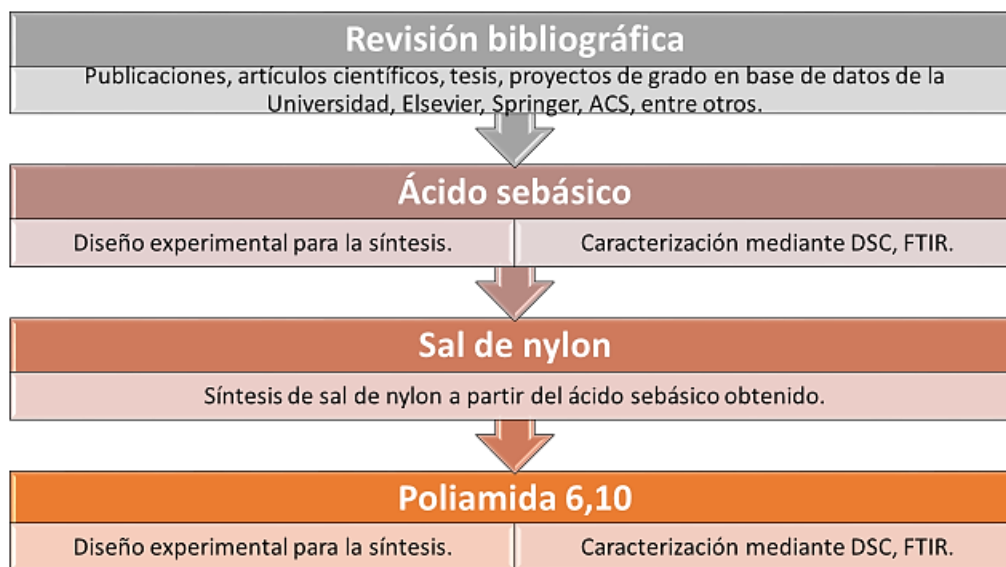


Figura 1. Metodología empleada en el trabajo de investigación.

2.1. Revisión bibliográfica

La búsqueda y revisión del material bibliográfico se llevó a cabo mediante las bases de datos de la Universidad, editoriales como Elsevier, Springer, ACS, entre otras. A través de estas se consultaron diferentes artículos científicos, tesis, proyectos de grado y publicaciones.

2.2. Síntesis de ácido sebásico

2.2.1. Materiales y reactivos. El ácido sebásico fue sintetizado a partir de los siguientes reactivos: Aceite de higuera (89% de contenido de ácido ricinoleico), hidróxido de sodio (NaOH, pellets de 99% de pureza), hidróxido de potasio (KOH, pellets de 99% de pureza), ácido sulfúrico (H₂SO₄, pureza 97%).

2.2.2. Procedimiento de síntesis. El aceite de higuera se mezcla con una solución alcalina al 44,7% y se lleva a un reactor cilíndrico tipo batch, de referencia Parr 4842, donde se calienta hasta la temperatura de reacción y se deja que transcurra el tiempo de residencia determinado en el diseño experimental, que comienza desde el momento en que se llega a la temperatura de pirólisis. Un ejemplo de las rampas de calentamiento empleadas en el reactor, para cada temperatura de pirólisis, se muestra a continuación.

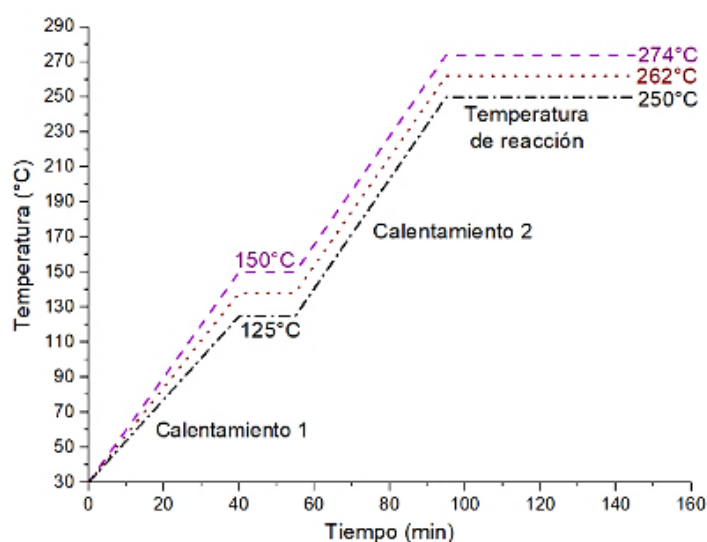


Figura 2. Rampas de calentamiento empleadas para la reacción de saponificación y pirólisis del aceite de higuera en el reactor Parr 4842.

Después de descargar los productos del reactor se mezclan con agua precalentada a 90°C y se dejan reposar a temperatura ambiente, para proceder a hidrolizar con ácido sulfúrico al 99% empleando agitación magnética hasta obtener un pH entre 6 y 6,8 donde se logra la formación de dos fases bien definidas. Se separa la fase liviana, y se continúa hidrolizando la fase pesada, observando la formación de un precipitado blanco, hasta alcanzar un pH de 2,0. Se lleva el ácido hidrolizado a bajas temperaturas (uso del *freezer*) por aproximadamente 15 a 20 minutos para hacer

más efectiva la cristalización del ácido. Se filtra con bomba de vacío y para separar el resto de impurezas del ácido se llevan a cabo tres lavados con agua destilada. El ácido sebásico obtenido, con aspecto de una masa blanca esponjosa, se lleva al horno de secado a una temperatura de 65°C por 24 horas y, posteriormente, es pulverizado y almacenado. Un cuadro con el proceso que se lleva a cabo se muestra a continuación.

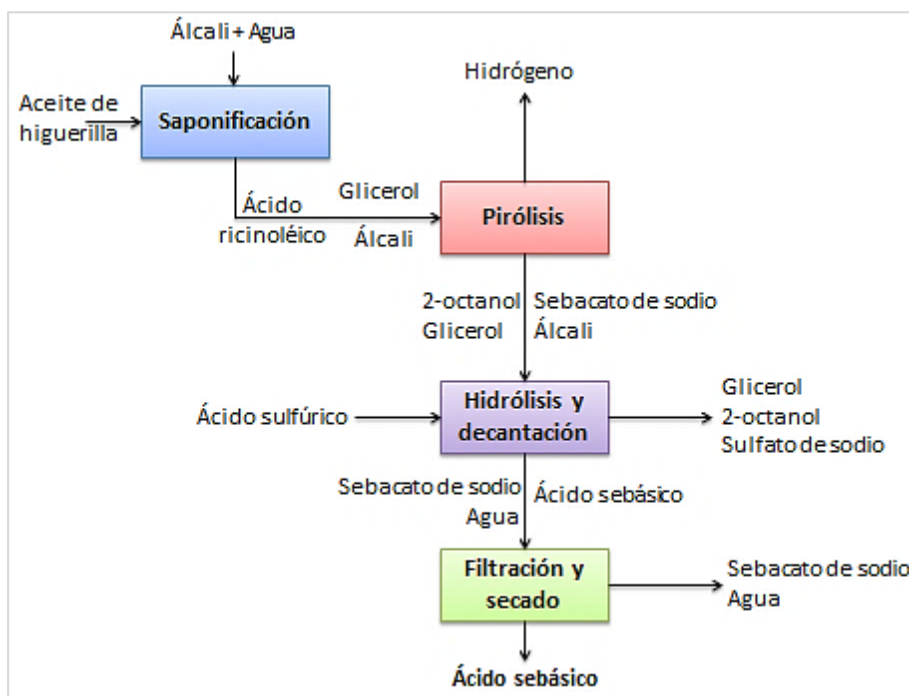


Figura 3. Proceso de producción del ácido sebásico a partir del aceite de higuera.

Las reacciones que ocurren durante el proceso de saponificación y pirólisis del aceite de higuera son: el rompimiento de los triglicéridos de ácido ricinoleico en tres cadenas de ricinoleato de sodio y una molécula de glicerol. En esta reacción se presenta la deshidrogenación del grupo alcohol del carbono 12 del ricinoleato, donde el hidrógeno liberado pasa a completar el grupo alcohol del glicerol.

Posteriormente, ocurre una isomerización dónde el doble enlace del ricinoleato pasa del carbono 9 al carbono 10. Con la llegada a la temperatura de pirólisis, este doble enlace entre el carbono 10 y 11 se rompe, dando lugar al 2-octanol y un ácido aldehído de 10 carbonos, el cual, si se cuenta con exceso de álcali en el reactor, forma sebacato de sodio, que durante la etapa de hidrólisis con ácido sulfúrico se convierte en ácido sebásico. Un esquema con las reacciones explicadas anteriormente se presenta en la figura 4.

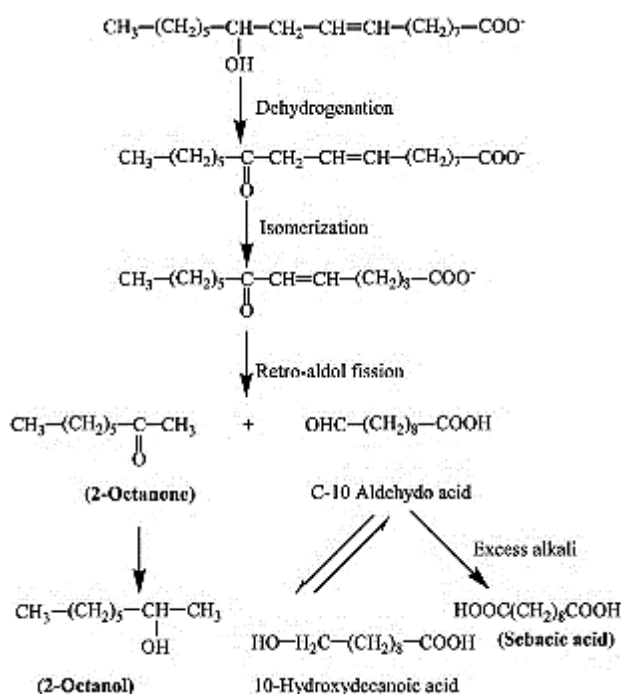


Figura 4. Reacciones que se llevan a cabo durante la saponificación y pirólisis del aceite de higuera. Nota: Adaptado de Azcan, N., y Demirel, E. (2008). Obtaining 2-Octanol, 2-Octanone, and Sebacic Acid from Castor Oil by Microwave-Induced Alkali Fusion.

2.2.3. Diseño experimental. Las variables que, de acuerdo a la literatura, tienen una alta probabilidad de influir en la producción de ácido sebásico son las relacionadas con la etapa de

saponificación y pirólisis del aceite de higuera. Estas variables son el tipo de álcali, la relación álcali/aceite, la temperatura de reacción y el tiempo de estadía en el reactor (Vasishtha et al., 1990).

El primer diseño experimental empleado es un diseño factorial 2^2 en el que las variables analizadas son el tipo de álcali y la relación álcali/aceite. Las variables temperatura y tiempo de residencia en el reactor se mantuvieron en 274°C y 1,5 horas, respectivamente. Los niveles escogidos para las variables analizadas se evidencian en la tabla 1.

Tabla 1. Primer diseño experimental para el ácido sebásico.

Variable	Unidades	Bajo	Alto
Tipo de álcali	N.A.	NaOH	KOH
Relación álcali/aceite	p/p	08:15	14:15

El segundo diseño experimental empleado es un diseño factorial 3×2 en el que las variables analizadas son la temperatura de reacción y el tiempo de residencia en el reactor. Para este diseño se emplearon los mejores niveles hallados mediante el primer diseño experimental. Los niveles escogidos para las variables analizadas se evidencian en la tabla 2.

Tabla 2. Segundo diseño experimental para la síntesis de ácido sebásico.

Variable	Unidades	Bajo	Medio	Alto
Temperatura de reacción	$^{\circ}\text{C}$	250	262	274
Tiempo de estadía	horas	1,5	N.A.	3

Otra variable que se seleccionó por su posible afectación a la pureza del ácido sebásico obtenido

es la temperatura del agua de lavado empleada durante la filtración con bomba de vacío, variando entre 25°C (temperatura ambiente) y 65°C. Para este paso, después de la fase de hidrólisis con ácido sulfúrico, el precipitado obtenido para cada reacción se separa en dos partes con el mismo peso y posteriormente se procede a realizar la filtración y secado de cada una.

2.2.4. Caracterización del ácido sebásico. El ácido sebásico obtenido fue sometido a pruebas de caracterización en un equipo de Espectrometría Infrarroja de Transformada de Fourier (FTIR) ATR modelo Nicolet™ iS50 fabricado por Thermo Fisher Scientific para determinar la presencia de los grupos funcionales característicos del material.

Las muestras obtenidas también se sometieron a caracterización mediante Calorimetría Diferencial de Barrido en el equipo Discovery DSC fabricado por TA Instruments, mediante la cual se estableció la temperatura de fusión del ácido sebásico, y se pudo comparar la pureza respecto a otras muestras sintetizadas del material. Las condiciones de operación empleadas son flujo de nitrógeno de 15 mL/min, temperatura inicial de 0°C y una rampa de calentamiento de 10°C/min hasta una temperatura final de 250°C.

Adicionalmente, cada muestra de ácido sebásico fue sometida a una titulación para determinar la pureza del material. Para realizar esta titulación se disolvieron 0,201 g de la muestra en 2,5 mL de etanol puro, al que previamente se le agregaron 0,050 g fenolftaleína que actúa como indicador. Esta solución es titulada con una solución de hidróxido de sodio de concentración 0,1 N. Se detiene la titulación cuando el indicador marque por más de 10 segundos la solución (Duran y Vargas, 1977). El cálculo del porcentaje de pureza se puede encontrar en el anexo A.

2.3.Síntesis de sal de Nylon

2.3.1. Materiales y reactivos. La sal de nylon fue sintetizada a partir de los siguientes reactivos. Hexano-1,6-diamina (HMDA, 98% pureza), ácido sebásico obtenido en la sección anterior y metanol (CH_3OH , 99% pureza).

2.3.2. Procedimiento de síntesis. La hexano-1,6-diamina (HMDA) y el ácido sebásico se mezclan equimolarmente, empleando una solución de agua (uno a uno en peso con el ácido sebásico) o metanol precalentado en exceso, agitando la mezcla con un agitador vortex durante 2 minutos para facilitar la reacción de los grupos carboxílicos del ácido sebásico con los grupos aminas de la HMDA. De esta manera se obtiene la sal de nylon 6,10 que, posteriormente, se filtra empleando bomba de vacío, realizando 2 lavados con metanol calentado a 60°C , se seca y se pulveriza resultando en un polvo cristalino blanco.

2.3.3. Diseño experimental. Para la producción de la sal de Nylon, las variables con mayor influencia son el tipo de solvente, y el exceso de HMDA. Para esto, primero se compara la influencia del tipo de solvente (metanol o agua) en la cantidad de sal producida. Después de esto se evalúa, aumentando la cantidad de reactivos, la influencia que ocasiona el exceso de HMDA (5 o 10%) en la reacción.

2.4.Síntesis del Nylon 6,10

La sal de Nylon 6,10 obtenida anteriormente se calienta en un reactor de vidrio sumergido en un baño de aceite a una temperatura establecida, empleando una plancha de calentamiento, y se deja reaccionar por un tiempo determinado según el diseño experimental, en una atmósfera inerte, conformada por un flujo de 200 mL/min de Nitrógeno, para obtener la poliamida finalmente.

2.4.1. Diseño experimental. Para la policondensación de la sal de Nylon 6,10 se emplea un diseño factorial 5^2 seleccionando como variables la temperatura y el tiempo de reacción. Los niveles escogidos para cada variable se muestran en la tabla 3.

Tabla 3. Diseño experimental para la policondensación del nylon 6,10.

Variable	Unidades	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3	Nivel 4	Nivel 5
Temperatura	°C	170	190	210	230	250
Tiempo	minutos	2	25	50	75	100

2.4.2. Caracterización del nylon 6,10. El Nylon 6,10 obtenido se sometió a pruebas de caracterización de Espectrometría Infrarroja de Transformada de Fourier (FTIR) ATR para determinar la presencia de los grupos funcionales característicos del polímero y obtener información acerca de la cristalinidad de las diferentes muestras.

Adicionalmente se realiza una caracterización mediante Calorimetría Diferencial de Barrido DSC, mediante la cual se establece el comportamiento térmico del material, involucrando la temperatura de transición vítrea (T_g), temperatura de cristalización (T_c) y temperatura de fusión

(Tf), que permite calcular el grado de polimerización DP de la poliamida. Las condiciones de operación empleadas son flujo de nitrógeno de 15 mL/min, temperatura inicial de 0°C y una rampa de calentamiento de 10°C/min hasta una temperatura final de 350°C.

3. Resultados

3.1. Síntesis de ácido sebásico

De la síntesis de ácido sebásico empleando los dos tipos de álcali y las diferentes relaciones álcali/aceite se obtuvieron resultados favorables con el uso de hidróxido de sodio como agente de la pirólisis; mientras que al emplear hidróxido de potasio no se llevó a cabo la reacción de manera completa. Esto se corrobora al observar los productos de reacción y realizar la hidrólisis con ácido sulfúrico. En el caso del KOH se obtuvo una espuma amarilla que no reaccionó con el ácido sulfúrico durante la hidrólisis para la formación de ácido sebásico, por lo que no se presenta la separación de fases característica del proceso de hidrólisis. Los rendimientos de cada uno de los experimentos llevados a cabo se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 4. Rendimiento de la producción de ácido sebásico modificando el tipo de álcali y la rata álcali/aceite. (Promedio de dos reacciones, $\sigma = 2,1479\%$)

Tipo de álcali	Rata álcali/aceite	Rendimiento
NaOH	08:15	15,76%
	14:15	21,99%
KOH	09:15	0,00%
	14:15	0,00%

Lo anterior permite suponer que el hidróxido de potasio, por sí solo, no logra reaccionar durante la pirólisis para romper el enlace del ricinoleato de sodio y formar el ácido sebásico y el 2-octanol.

En cuanto al hidróxido de sodio, es evidente la mejora en el rendimiento del proceso al agregar una mayor cantidad de álcali a la reacción de pirólisis, pues la mayor presencia de iones Na^+ en la solución facilita la reacción con las cadenas del ácido ricinoleico para formar ricinoleato de sodio que, al separarse en 2-octanol y ácido aldehído C-10, debido al exceso tiene una mayor tendencia a la formación del sebacato de sodio, precursor del ácido sebásico.

Al establecer el tipo de álcali y la relación álcali/aceite que produce mayor cantidad de ácido sebásico, se varían los parámetros de temperatura y tiempo de residencia en el reactor para los cuales se obtienen los resultados registrados en la figura 5.

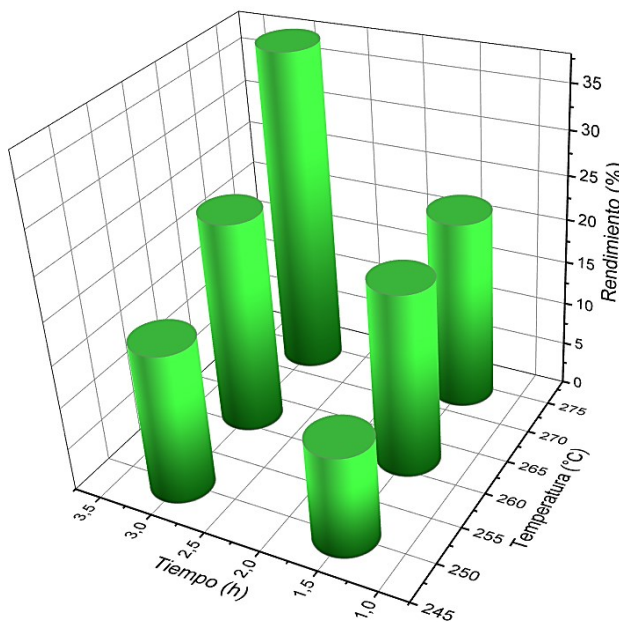


Figura 5. Rendimiento de la producción de ácido sebásico modificando la temperatura y tiempo de estadía en el reactor. (Promedio de dos reacciones, $\sigma = 2,4612\%$)

Cómo es evidente en la figura anterior, a mayor temperatura de pirólisis y tiempo de residencia la producción de ácido sebásico es mayor, pues la vibración de las moléculas inducida por la alta temperatura facilita el rompimiento del enlace entre los carbonos 10 y 11 del ricinoleato de sodio para formar 2-octanol y sebacato de sodio. También se observa que el tiempo de pirólisis tiene una gran influencia en la cantidad de ácido sebásico producido, llegando a aumentar el rendimiento de la reacción en casi un 15%, para la temperatura de 274°C. Esta mejora drástica en la producción de ácido sebásico se podría deber a la mejor distribución del calor en el reactor durante el tiempo de estadía, lo que permite un mayor número de rompimientos del enlace del ricinoleato de sodio, además de la mejoría en la probabilidad de encuentro de las moléculas de ácido ricinoleico con los iones Na⁺, al estar más tiempo presentes en el reactor con la agitación dada, aumentando la formación del sebacato de sodio.

La pureza del ácido sebásico obtenido se calcula, a partir de los resultados de la titulación como se explica en el anexo A, analizando la influencia de los lavados realizados durante la filtración con agua a temperatura ambiente y precalentada a 65°C. Los resultados que se presentan en la Tabla 5 dan muestra de la mayor efectividad de remoción de impurezas del ácido sebásico al emplear agua precalentada, aunque la diferencia no es significativa (entre 1 y 5 puntos porcentuales), y para aplicaciones industriales se podría obviar este requerimiento de precalentar el agua, pues podría incurrir en gastos mayores al beneficio que posiblemente se obtendría de un ácido más puro.

Tabla 5. Pureza del ácido sebásico obtenido realizando lavados con agua precalentada a 65°C y a temperatura ambiente.

NaOH/Aceite	Condiciones reacción		Pureza del ácido sebásico	
	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Agua T.amb.	Agua precal.
08:15	274	1,5	27,263%	28,087%
14:15	274	1,5	74,815%	77,617%
		3,0	94,688%	95,861%
	262	1,5	74,119%	81,037%
		3,0	71,224%	76,022%
	250	1,5	55,451%	56,386%
		3,0	81,608%	82,025%

La pureza del ácido sebásico obtenido con la relación álcali/aceite 8:15 es la menor de todas, lo que indica que el bajo rendimiento del proceso y la gran cantidad de subproductos que se generan componen la mayor parte de la muestra final. Mientras tanto, la mayor pureza se obtiene para la reacción que se lleva a cabo a 274°C por 3 horas con una relación álcali/aceite 14:15, la cual es cercana al 95%.

En la figura 6, se muestra el espectro infrarrojo con los enlaces característicos del ácido sebásico, los cuales son notables en las muestras obtenidas empleando las diferentes relaciones de NaOH/Aceite, como son un pico de intensidad fuerte que se presentan en la longitud de onda 1698 cm^{-1} correspondiente al estiramiento de los enlaces C=O; un pico amplio presente cerca a los 2800 cm^{-1} que corresponde con los enlaces O-H del grupo carboxílico, este pico está solapado con otros picos de intensidad media que corresponden al estiramiento de los enlaces C-H; Los picos presentes entre los 1460 y 1200 cm^{-1} corresponden con la flexión de los enlaces C-H; y, finalmente, el pico presente a los 931 cm^{-1} , corresponde también a la flexión del enlace O-H. La diferencia en

las intensidades, sobre todo del pico correspondiente al enlace C=O, confirma los resultados del análisis de pureza, que indica que el ácido sebásico obtenido con el mayor exceso tiene una pureza mucho mayor.

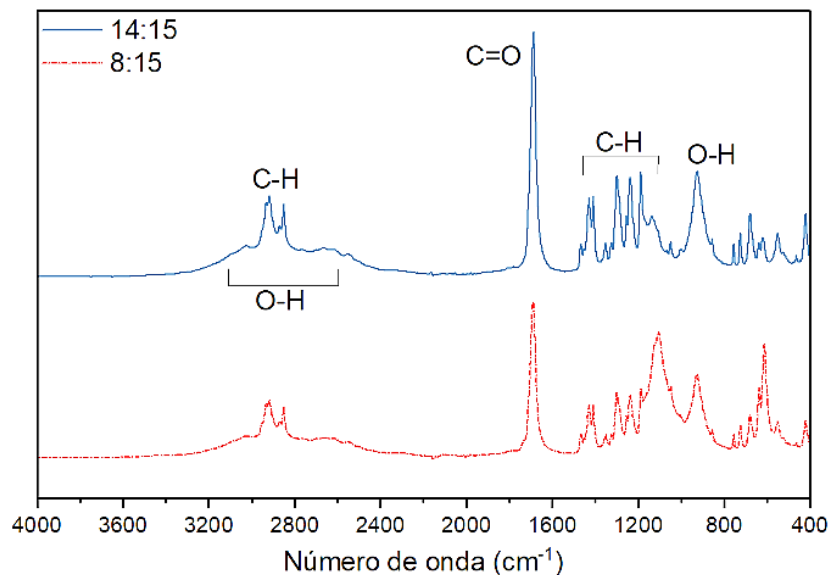


Figura 6. FTIR de ácido sebásico obtenido variando la relación NaOH/Aceite, manteniendo constantes la temperatura (274°C) y tiempo de reacción (1,5 horas)

Otro análisis que permite confirmar la obtención y pureza de ácido sebásico mediante el proceso empleado es la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC); en ella, se puede observar el punto de fusión del material, que para el caso del ácido sebásico obtenido empleando la relación 14:15 a una temperatura de 274°C con un tiempo de reacción de 3 horas fue de 130°C, similar al valor reportado en la literatura (International Labour Organization, 2017), lo que permite corroborar la información del análisis de pureza por titulación y el FTIR.

Cómo se observa en la figura 7 el flujo de calor de la fusión para el material A es cercano a -4,75 W/g, mientras que para el material B es aproximadamente de -3,38 W/g. De acuerdo a la

literatura, la pureza de una muestra de material en comparación a otra muestra del mismo material, es directamente proporcional al flujo de calor requerido para realizar la fusión del mismo (Cassel, 2001). Por lo tanto, se puede asegurar que la muestra A tiene una pureza significativamente mayor en comparación a la muestra B.

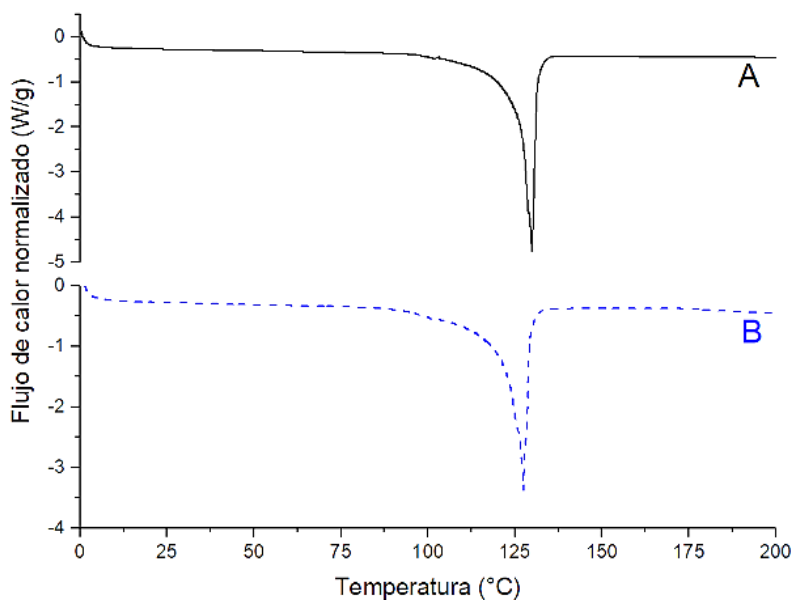


Figura 7. Calorimetría diferencial de barrido del Ácido sebásico obtenido.

A) Relación NaOH/Aceite 14:15, Temperatura 274°C, tiempo de reacción 3 horas.

B) Relación NaOH/Aceite 14:15, Temperatura 274°C, tiempo de reacción 1,5 horas.

En adición al flujo de calor, en la figura anterior, la temperatura de fusión del ácido más impuro (B) es casi 4°C menor al valor teórico, lo que permite deducir que las impurezas presentes en la muestra de material son mayores y ocasionan la disminución del punto de fusión. Lo anterior también es evidente al observar la definición del pico de fusión y las demás ondulaciones que se presentan a lo largo de la curva, las cuales indican presencia de más moléculas en la muestra que generan ruido al realizar la prueba y ocasionan que la curva no sea tan suave como debería serlo con un material cercano a la máxima pureza.

Para la síntesis de la sal de nylon se seleccionó, de acuerdo al rendimiento de la reacción y pureza del material, el ácido sebásico obtenido con una relación NaOH/aceite 14:15 (p/p) a las condiciones de reacción de 274°C y 3 horas de estadía en el reactor.

3.2. Síntesis de sal de Nylon 6,10

La obtención de la sal de nylon empleando como disolventes agua o metanol precalentado, arroja resultados favorables para el segundo solvente, donde el rendimiento del proceso es cerca de 15% mayor que para el primer solvente. Como se evidencia en la tabla 6, al emplear 1 gramo de ácido sebásico para la reacción, sin exceso de hexano-1,6-diamina, la cantidad de sal de nylon obtenida, después de realizar la respectiva filtración y secado, es 0,2186 gramos mayor para la reacción que se llevó a cabo en metanol precalentado. El principal causante de este mayor rendimiento es la mejor solubilidad del ácido sebásico en metanol precalentado, debido a la interacción de los dos grupos carboxílicos del ácido con el grupo alcohol del metanol mediante puentes de hidrógeno y a la menor polaridad, respecto al agua, que presentan los alcoholes, lo que hace más propicia la disolución de ácidos carboxílicos y dicarboxílicos de cadena larga en el alcohol (McMurry, 2012).

La cantidad de solvente empleado también es un factor importante, pues mientras se puede emplear cualquier cantidad de metanol para la disolución; el agua se debe emplear en proporción 1:1 (p/p) con el ácido para evitar la acumulación de impurezas debido a que la sal de nylon no cristaliza en este solvente y, por lo tanto, conserva todos los productos añadidos (Buitrago y Pinzón, 1979).

Tabla 6. Rendimiento de la producción de sal de nylon empleando agua o metanol como solventes, sin exceso de hexano-1,6-diamina. (Promedio de 2 reacciones, $\sigma = 3,5842\%$)

Solvente	Volumen solvente (mL)	Ácido sebásico (g)	HMDA (g)	Sal de Nylon (g)	Rendimiento
Agua	1,0	1,0015	0,5813	0,5093	34,233%
Metanol	30,0	1,0006	0,5749	0,7279	48,971%

Después de determinar el mejor solvente, se modificó la cantidad de hexano-1,6-diamina, agregando 5 o 10 por ciento de exceso en cada reacción; de igual manera se incrementó la cantidad de ácido sebásico de 1 a 5 y finalmente a 10 gramos, como se evidencia en la tabla 7. De lo anterior es posible determinar que el incremento de la cantidad de reactivos y el exceso mejoran el rendimiento del proceso hasta en un 30%.

Es necesario destacar que las reacciones con HMDA en exceso de 10% arrojaron rendimientos menores que las que se realizaron con exceso de 5%, lo cual se puede sustentar en que el mayor exceso de este reactivo afecta el equilibrio, provocando la terminación de la reacción de policondensación, pues se generan una mayor cantidad de cadenas de oligómeros con grupos terminales amina en vez de ácidos, y por lo tanto, al reaccionar todos los grupos ácidos con el exceso de aminas, quedan oligómeros con grupos amina que no pueden reaccionar entre ellos. Dado lo anterior, entre menor sea el exceso de uno de los reactivos, en este caso de hexano-1,6-diamina, el rendimiento de la producción de nylon va a ser mayor (Buitrago y Pinzón, 1979).

Tabla 7. Rendimiento de la producción de sal de nylon empleando metanol como solvente, variando la cantidad de ácido sebásico que reacciona y el exceso de hexano-1,6-diamina.

(Promedio de 2 reacciones, $\sigma = 1,7167\%$)

Ácido sebásico (g)	Metanol (mL)	Exceso de HMDA	Rendimiento
5,0	80,0	5%	59,8832%
		10%	52,7204%
10,0	160,0	5%	72,0597%

Para la síntesis de poliamida 6,10 se seleccionó, únicamente, la sal que se obtuvo con un mayor rendimiento. De acuerdo a la tabla 7, esta sal fue la producida con 10 gramos de ácido sebásico y un exceso de HMDA del 5%, que arroja un rendimiento de 72%.

3.3.Síntesis de Poliamida 6,10

El diseño experimental de la producción de nylon 6,10 permite determinar el rango de temperaturas y tiempos para la mayor obtención de un polímero de mejor calidad. Siendo así, a la temperatura de reacción de 230°C se obtuvo un mayor rendimiento promedio de la reacción a los diferentes tiempos, el cual fue cercano a 90%. Este valor es aproximadamente cuatro puntos porcentuales mayor que el rendimiento de las reacciones llevada a cabo a una temperatura de 210°C y 250°C, como se evidencia en la tabla 8. De esto se puede concluir que las temperaturas cercanas al punto de fusión del polímero, siempre y cuando no se controle el tiempo de reacción, no ocasionan cambios determinantes en el rendimiento de la producción del polímero.

Tabla 8. Rendimiento promedio de los diferentes tiempos de polimerización de la poliamida a diferentes temperaturas.

Temperatura de polimerización (°C)	Rendimiento promedio (%)
170	69,93
190	81,56
210	86,49
230	89,72
250	85,84

A diferencia de las temperaturas, los tiempos de reacción tienen una influencia mayor en la producción de la poliamida, de manera que, a una temperatura dada, es necesario un control estricto del tiempo de reacción para lograr de esta manera un mayor rendimiento en la producción del polímero. Como se puede observar en la figura 8, para la temperatura de 230°C, la cantidad de polímero producido es mayor para todos los tiempos de reacción en comparación con los mismos tiempos de las demás temperaturas. De igual manera, para las temperaturas de reacción mayores a 210°C, a medida que el tiempo aumenta, se observa una tendencia del rendimiento a disminuir, aunque esta variación es poco significativa después de los 25 minutos de polimerización, pues el error de la medición del rendimiento es cercano a la desviación estándar de los diferentes valores mayores a 25 minutos, de tal manera que se podría asumir que el rendimiento es, en esencia, el mismo para cualquier tiempo de polimerización mayor a 25 minutos a una temperatura determinada.

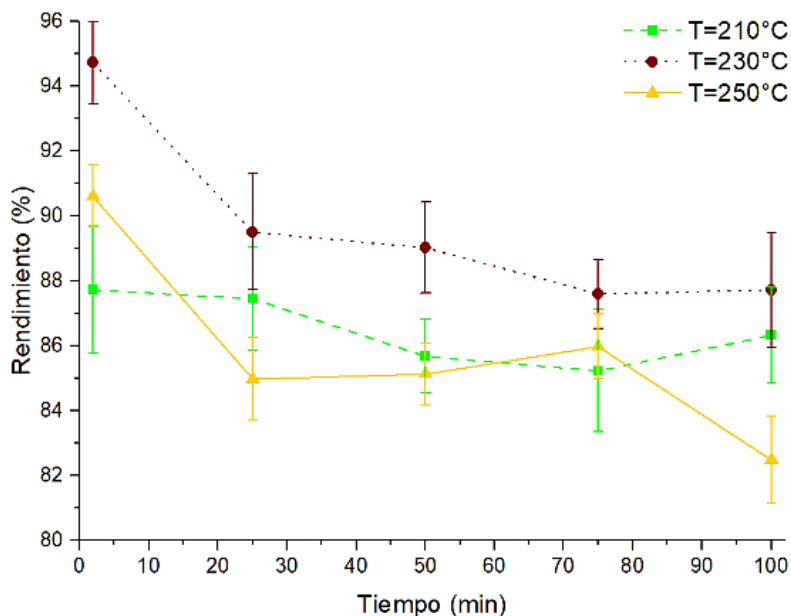


Figura 8. Rendimiento de la polimerización de la poliamida a diferentes temperaturas y tiempos de reacción. (Promedio de dos reacciones)

De la figura anterior se logra deducir que un largo tiempo de polimerización no es beneficioso para la producción de poliamida, pues esta va a depender en mayor medida de la temperatura si se deja reaccionar por más de 25 minutos. Para tiempos inferiores a 25 minutos de reacción, la producción de poliamida va a depender tanto de la temperatura a la que se realice la polimerización, como del tiempo que se deje reaccionar. Por lo tanto, es necesario controlar de manera precisa la temperatura a la que se calienta la sal de nylon para que se lleve a cabo la policondensación y se debe extraer el reactor del baño de aceite al transcurrir un tiempo entre 2 y 25 minutos para obtener una mayor cantidad de poliamida.

Dado que el rendimiento del nylon 6,10 en los diferentes tiempos para la temperatura de 210°C es más estable, se emplea esta condición para evaluar la influencia del ácido acético en la detención de la reacción de policondensación, tal y cómo lo expresa (Buitrago y Pinzón, 1979). Para lo

anterior se lleva la sal de nylon a una temperatura de 210°C y después de transcurridos 2 minutos se agrega ácido acético al reactor para detener la polimerización y se deja secar por aproximadamente 25 minutos. La cantidad de sal de nylon que se lleva al reactor tiene un peso 0,5410 gramos y, al agregar el ácido acético y dejarlo secar, la cantidad de nylon obtenida es de 0,4749 gramos. Esto indica un rendimiento de la reacción de polimerización del 87,8% aproximadamente, el cual es similar al rendimiento obtenido cuando no se detiene la reacción de polimerización empleando el ácido acético, de manera tal, que se podría inferir que el uso de ácido acético no afecta el rendimiento de la policondensación del nylon 6,10 para tiempos cortos de reacción.

Para caracterizar la poliamida obtenida a las diferentes condiciones de reacción se emplearon los análisis de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Los análisis realizados en el equipo DSC, permiten determinar el comportamiento térmico del material y, a su vez, permiten determinar el grado de polimerización (DP) alcanzado mediante cada reacción a las diferentes condiciones a las que fue sometido el material.

Cómo se observa en la figura 9, Para la temperatura de polimerización de 210°C, el cambio de fase de la poliamida se presenta a mayor temperatura a medida que se incrementa el tiempo de reacción hasta llegar a los 50 minutos, después de superados los 50 minutos de reacción, este cambio de fase tiende a presentarse a una menor temperatura. Si bien, para los tiempos de reacción de 25 a 100 minutos, la temperatura del punto de fusión del material no cambia de manera muy

significativa, llegando a ser de aproximadamente 1°C , lo cual indica un comportamiento termoplástico del material, para cualquier tiempo mayor de 25 minutos de reacción; al momento de calcular el grado de polimerización del polímero, esta diferencia marca un valor bastante significativo.

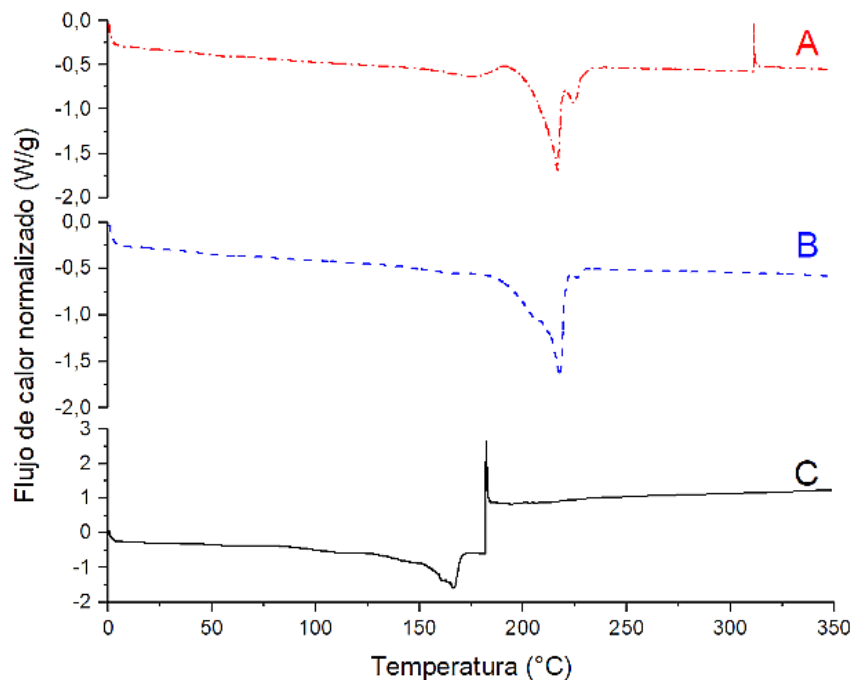


Figura 9. Calorimetría diferencial de barrido (DSC) de la Poliamida 6,10 obtenida empleando una temperatura de polimerización de 210°C , a diferentes tiempos de reacción. A) 100 minutos de polimerización. B) 50 minutos de polimerización. C) 2 minutos de polimerización.

Del análisis del comportamiento térmico de cada uno de los tipos de poliamida 6,10, presentes en la figura 9, se concluye que para un tiempo de 2 minutos de polimerización la formación de cadenas largas de polímero es muy baja, tanto así que la sal de nylon presente en el material alcanza su punto de fusión (cercano a los 171°C) y posteriormente se presenta un pico exotérmico que puede corresponder con una reacción de polimerización de la sal todavía presente en el material,

incrementando el peso molecular del polímero ya existente. Debido a lo anterior, es recomendable emplear tiempos mayores a 25 minutos en la polimerización de la sal de nylon para obtener un polímero con mejores características y que alcance un mayor grado de polimerización.

Para las reacciones que se llevan a cabo durante 50 o 100 minutos se observa claramente la fusión del polímero a los 217,68°C y 216,73°C, respectivamente, estos picos endotérmicos están precedidos por otro pico endotérmico pequeño, más evidente en la figura 9.A, presente entre los 173 y 175°C que correspondería con pequeños *clusters* de sal de nylon que no habían polimerizado y durante el análisis se fusionan y reaccionan entre sí. En la curva A se observa que este pico endotérmico está seguido por un pequeño pico exotérmico que se relaciona, de acuerdo a la literatura, con la temperatura a la cual parte de las moléculas del material se ordenan en forma cristalina (Buitrago y Pinzón, 1979).

Al realizar un análisis empleando el software TRIOS de TA Instruments, para los valores de temperatura de 0 a 100°C se obtiene un punto de transición vítrea del polímero con un punto medio de inflexión cercano a los 45°C. Esta transición vítrea no evidencia un gran cambio en el flujo de calor en las curvas obtenidas mediante la técnica de análisis por lo que no es fácil su identificación en la figura 9, pero los valores obtenidos concuerdan con los presentes en la literatura (Greco y Nicolais, 1976). Mediante el uso de este software, aplicando la función de análisis llamada integración de pico (Peak Integration) sobre la gráfica flujo de calor (Q) vs. temperatura (T) se calcula la entalpía del cambio de fase (entalpía de fusión) de la poliamida 6,10 obtenida bajo las diferentes condiciones de polimerización. Una tabla con los valores de temperatura de transición vítrea (T_g), Temperatura de cristalización (T_c), Temperatura de fusión (T_f), Calor de fusión (Q) y

Entalpía de fusión (Hu) para las diferentes muestras de poliamida 6,10 analizadas se presenta a continuación.

Tabla 9. Temperatura de transición vítrea (Tg), temperatura de fusión (Tf), Flujo de calor de fusión (Q) y Entalpía de fusión (Hu) para la poliamida 6,10 obtenida a diferentes condiciones de polimerización.

Condiciones de reacción		Tg (°C)	Tc (°C)	Tf(°C)	Q (W/g)	Hu (J/g)
Temperatura (°C)	Tiempo (min)					
170	50	45,980	N.A.	216,332	-1,6511	52,753
	100	44,686	N.A.	211,477	-1,2221	47,541
210	2	N.A.	N.A.	166,603	-1,5881	34,197
	50	44,893	N.A.	217,675	-1,6618	63,055
	100	44,487	191,440	216,727	-1,6900	44,058
250	2	42,303	N.A.	201,338	-0,9586	33,330
	50	45,790	187,441	215,032	-1,8419	68,972
	100	45,352	193,479	217,502	-1,7389	66,534

Cómo se observa en la tabla 9, la temperatura de transición vítrea de las diferentes muestras de poliamida se encuentra ubicada entre los 44 y 46°C, valor que coincide con el estudio realizado por Greco y Nicolais, 1976. La temperatura de transición vítrea para la poliamida obtenida con un tiempo de reacción de 50 minutos es ligeramente mayor que para los demás tiempos a una misma temperatura de reacción, pero esta diferencia no es determinante y no presenta gran variación con las diferentes condiciones de reacción, por lo cual es posible concluir que la poliamida 6,10 obtenida tiene una temperatura de transición vítrea de 45°C, independiente de las condiciones de polimerización empleadas.

El pico de cristalización del polímero es registrado de manera muy suave, por el equipo, para la reacción que se lleva a cabo a 210°C durante 100 minutos. Mientras tanto, para las reacciones llevadas a cabo a 250°C por más de 50 minutos este pico es bastante marcado, lo cual indica que la temperatura y el tiempo de polimerización influyen de manera directa en la cantidad de material que puede alcanzar un arreglo cristalino. Esto será revisado más adelante al analizar las curvas obtenidas mediante la espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).

De acuerdo a la tabla 9, la temperatura de cristalización de la poliamida 6,10 obtenida oscila entre los 187 y 193°C para las muestras que presentan cristalización al ser pasadas por el DSC. La temperatura de fusión del material, para los tiempos mayores a 2 minutos de polimerización, oscila entre los 211 y 217°C, valor que concuerda con la literatura disponible que ubica la fusión del polímero puro aproximadamente a 215°C (Tanaka y Fujii, 2003). Las diferencias que se presentan entre los valores de la temperatura de fusión se deben, únicamente, al diferente grado de polimerización (DP) alcanzado por la poliamida dadas las diferencias en las condiciones de polimerización, pues la posible influencia del monómero en este resultado fue eliminada del diseño experimental al usar para todas las polimerizaciones la misma sal de nylon.

En la tabla 10 se presentan los resultados para el cálculo del grado de polimerización del polímero a partir del análisis por calorimetría diferencial de barrido que se explica en el anexo B. De acuerdo a estos resultados, las condiciones a las que se obtiene un polímero con mayor *DP* son las que permiten la polimerización por periodos de tiempo entre 50 y 100 minutos y cuentan con una temperatura mayor a los 210°C, es decir, una temperatura cercana o mayor a la temperatura de fusión del polímero, pues esto permite que a medida que reaccione el polímero y se mantenga

en estado líquido, las diferentes cadenas de unidades repetitivas que se han formado reaccionen entre sí y de esta manera aumenten la longitud de las cadenas de poliamida, lo cual mejora las propiedades del material, este cambio se evidencia en las pequeñas diferencias entre los puntos de fusión del material obtenido a las diferentes condiciones.

Tabla 10. Grado de polimerización calculado de la poliamida 6,10 obtenida a diferentes condiciones de polimerización. Cálculo presente en el anexo B.

Condiciones de reacción		Tf(K)	Hu (J/g)	Mn (g/mol)	DP
Temperatura (°C)	Tiempo (min)				
170	50	489,332	52,753	45405	161
	100	484,627	47,541	13060	46
210	2	439,753	34,197	2049	7
	50	490,825	63,055	363174	1286
	100	489,877	44,058	80840	286
250	2	474,488	33,330	7039	25
	50	488,182	68,972	20508	73
	100	490,652	66,534	173020	613

Del análisis de la espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier para las diferentes muestras de poliamida, empleando como ejemplo la polimerización a 210°C durante 50 minutos, se obtiene una curva de absorbancia, presentada en la figura 10, donde se destacan los grupos amida (N-H) presentes en el polímero, que presentan una absorbancia de 0,0974 en la longitud de onda 3300 cm⁻¹ correspondiente con un estiramiento del enlace. En las longitudes de onda cercanas a los 2800 cm⁻¹ se encuentran picos de intensidad media que corresponden con el estiramiento de los enlaces C-H del polímero. En la longitud de onda 1631 cm⁻¹ se observa un pico fuerte correspondiente con el estiramiento de cada uno de los enlaces C=O de la amida, que presenta una

absorbancia de 0,245. Entre 1460 cm^{-1} y 1370 cm^{-1} se encuentran picos que corresponden con la flexión de los diferentes enlaces C-H y, cercanos a estos, entre los 1360 y 1180 cm^{-1} se presentan picos de intensidad media que corresponden al estiramiento de los enlaces C-N de la poliamida. La presencia de estos picos, permite confirmar la formación de poliamida 6,10 a partir de la sal de nylon al emplear estas condiciones de polimerización.

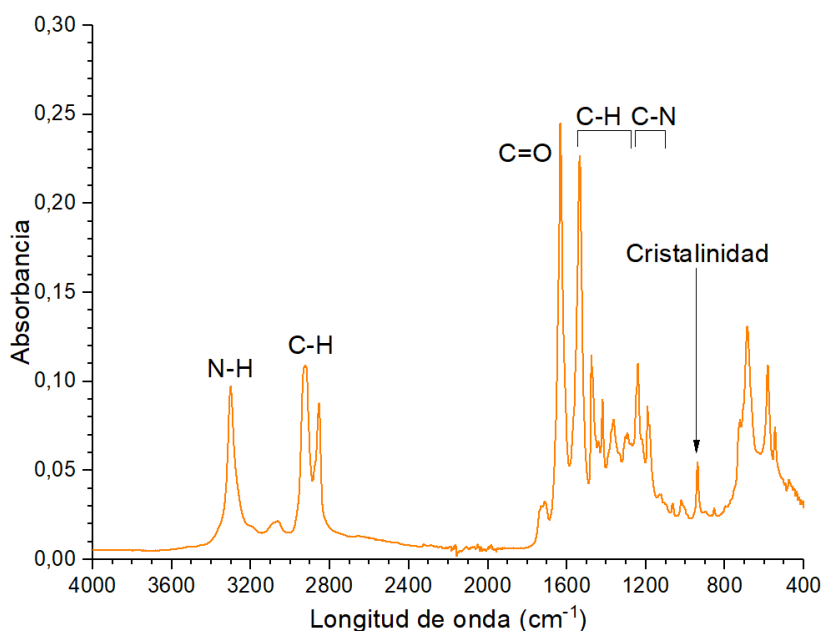


Figura 10. FTIR de la poliamida 6,10 obtenida mediante polimerización a 210°C durante 50 minutos.

La banda presente a los 940 cm^{-1} del FTIR se relaciona directamente con la cristalinidad del material (Sandeman y Keller, 1956). El cálculo de este porcentaje de cristalinidad para las muestras de poliamida obtenidas se detalla en el anexo C.

En la tabla 11 se muestran los valores encontrados para el área de banda (A), densidad, y

fracción de material cristalino presente en la muestra (X_i). En ella se observa que, para las temperaturas de polimerización mayores a 210°C, la fracción cristalina del polímero obtenido no supera el 20%, y en la mayoría de los casos es cercana al 10%. Para la temperatura de 250°C, la cristalinidad promedio es mayor que para cualquier otra temperatura de polimerización y a medida que transcurre el tiempo la fracción cristalina del material disminuye.

Lo anterior se debe a que esta temperatura (250°C) está muy por encima de la temperatura de cristalización del polímero, por lo que, al reaccionar la sal de nylon en un corto tiempo, las moléculas del polímero se ordenan de manera cristalina, pero al continuar el flujo de calor este ordenamiento cesa y las moléculas adquieren una estructura amorfa, propia del estado líquido en que se encuentra el material. Por lo tanto, al enfriarse la poliamida, después de las polimerizaciones que transcurren durante largos periodos de tiempo, el porcentaje de material cristalino es menor que para las polimerizaciones que se llevan a cabo en periodos de tiempo más cortos.

Tabla 11. Área de banda, densidad y porcentaje de cristalinidad de las diferentes muestras de poliamida 6,10 obtenidas.

Condiciones de reacción		Área de banda	Densidad (g/cm ³)	Fracción cristalina (%)
Temperatura (°C)	Tiempo (min)			
210	25	389,8874	1,0602	13,4511
	50	117,4662	1,0806	4,0526
	75	456,3417	1,0636	15,7438
	100	318,4720	1,0565	10,9873
230	2	498,0956	1,0658	17,1843
	25	232,1688	1,0520	8,0098
	50	128,1015	1,0466	4,4195
	75	359,7428	1,0586	12,4111
	100	215,5971	1,0512	7,4381
250	2	508,2638	1,0663	17,5351
	25	402,1368	1,0608	13,8737
	50	324,6606	1,0568	11,2008
	75	237,5145	1,0523	8,1943
	100	211,2246	1,0509	7,2872

4. Conclusiones

El hidróxido de sodio en exceso (relación álcali/aceite 14:15 p/p) se presenta como el mejor álcali para realizar la saponificación y pirólisis del aceite de higuera. Al llevar a cabo esta reacción a una temperatura 274°C y con 3 horas de estadía en el reactor el rendimiento es de 37,8% y la pureza del producto obtenido es de 95%.

El uso de agua precalentada a 65°C para los lavados del ácido sebásico en la fase de filtración inducen un aumento de hasta 5 puntos porcentuales en la pureza del ácido sebásico obtenido.

El mejor rendimiento en la producción de sal de nylon (72%) se obtiene al emplear metanol precalentado como solvente y un exceso del 5% de hexano-1,6-diamina.

Las condiciones de policondensación que permiten obtener una mejor poliamida 6,10 son 210°C de temperatura y 50 minutos de reacción. La reacción presenta un rendimiento de 86%, con un grado de polimerización (DP) de 1286.

La poliamida 6,10 con mayor porcentaje de cristalinidad se obtiene realizando policondensación de la sal de nylon a una temperatura de 250°C por 2 minutos. Para estas condiciones de reacción la muestra de poliamida obtenida tiene porcentaje cristalino de 17,5%.

5. Recomendaciones

Evaluar el uso de catalizadores para la reacción de saponificación y pirólisis de aceite de higuera empleando tanto hidróxido de sodio como hidróxido de potasio.

Caracterizar las propiedades mecánicas del Nylon 6,10 sintetizado con el mayor grado de polimerización.

Sintetizar Nylon 6,10 a partir de aceite de higuera empleando en cada una de las etapas calentamiento mediante irradiación de microondas.

Bibliografía

- Azcan, N., y Demirel, E. (2008). Obtaining 2-Octanol, 2-Octanone, and Sebacic Acid from Castor Oil by Microwave-Induced Alkali Fusion. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1774-1778.
- Benavides, A., Benjumea, P., y Pashova, V. (2007). El Biodiesel De Aceite De Higuierilla Como Combustible Alternativo Para Motores Diesel. *Dyna*, 74(153), 141-150.
- Billmeyer, F. W. (1975). *Ciencia de los polímeros*. Reverté.
- Buitrago, L., y Pinzón, O. (1979). *Obtención de nylon 6,10 a partir de aceite de higuierilla*. Bucaramanga, Santander, Colombia: Universidad Industrial de Santander.
- Canoira, L., García Galeán, J., Alcántara, R., Lapuerta, M., y García-Contreras, R. (2010). Fatty acid methyl esters (FAMES) from castor oil: Production process assessment and synergistic effects in its properties. *Renewable Energy*, 208-217.
- Cassel, R. B. (2001). *Purity Determination and DSC Tzero Technology*. New Castle, Delaware: TA Instruments.
- Chemceed. (12 de 10 de 2016). *Chemical Synthesis of Sebacic Acid*. Obtenido de Chemceed: <http://www.chemceed.com/product-news/chemical-synthesis-sebacic-acid/>
- Chen, W.-C., Wang, R., y Ziegler, K. (2009). Coating Individual Single-Walled Carbon Nanotubes with Nylon 6,10 through Emulsion Polymerization. *Applied Materials and Interfaces*, 1821-1826.
- CONtexto ganadero. (4 de Febrero de 2016). *Higuierilla, alternativa de rentabilidad para los productores del país*. Obtenido de CONtexto ganadero: <http://www.contextoganadero.com/regiones/higuierilla-alternativa-de-rentabilidad-para->

los-productores-del-pais

Duran, E., y Vargas, C. (1977). *Obtención del ácido sebácico a partir del aceite de higuera*.

Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander.

Erdmann, L., y Urich, K. E. (2000). Synthesis and degradation characteristics of salicylic acid-derived poly(anhydride-esters). *Biomaterials*, 1941-1946.

Franco Altamar, J. (13 de Mayo de 1999). Higuera: De Maleza A La Industria. *El Tiempo*.

Greco, R., y Nicolais, L. (1976). Glass transition temperature in nylons. *Polymer*, 17(12), 1049-1053.

International Labour Organization. (2017). *Sebacic Acid*. Ginebra: International Chemical Safety Cards.

Kolawole, O., Pillay, V., Choonara, Y., du Toit, L., y Ndesendo, V. (2010). The influence of polyamide 6,10 synthesis variables on the physicochemical characteristics and drug release kinetics from a monolithic tablet matrix. *Pharmaceutical Development and Technology*, 595-612.

McMurry, J. (2012). Química Orgánica. En J. McMurry, *Química Orgánica* (Octava edición ed., págs. 778-784). Boston, Massachusetts, Estados Unidos: Cengage Learning Editores.

Moniruzzaman, M., Chattopadhyay, J., Billups, W. E., y Winey, K. I. (2007). Tuning the Mechanical Properties of SWNT/Nylon 6,10 Composites with Flexible Spacers at the Interface. *Nano Letters*, 1178-1185.

Morgan, P. W., y Kwolek, S. L. (1959). The nylon rope trick: Demonstration of condensation polymerization. *Journal of Chemical Education*, 182.

Pais da Silva, M., Nery, M., y Téllez S, C. (2000). Castor oil catalytic hydrogenation reaction monitored by Raman spectroscopy. *Materials Letters*, 197-202.

- Ramírez, A., Pulido, J. E., Valero, M. F., Cabrera, J. M., Navas, K., Hernández, J. C., Posada, J. A., y Cheng, Z. (Diciembre de 2006). Preparación y caracterización de poliuretanos a partir de aceite de higuera modificado, almidón y estireno. *Revista Ion*, 19(1), 32-38.
- Rizzarelli, P., Cirica, M., Pastorelli, G., Puglisi, C., y Valenti, G. (2015). Aliphatic poly(ester amide)s from sebacic acid and aminoalcohols of different chain length: Synthesis, characterization and soil burial degradation. *Polymer Degradation and Stability*, 90-99.
- Rodríguez Arias, D. E., y Duque Nieto, J. S. (2010). Plan De Negocios Para El Cultivo De Higuera, Estudio De Caso Municipio De Balboa (Risaralda). En D. E. Rodríguez Arias, & J. S. Duque Nieto, *Plan De Negocios Para El Cultivo De Higuera, Estudio De Caso Municipio De Balboa (Risaralda)* (págs. 7-8). Pereira: Universidad Tecnológica de Pereira.
- Sandeman, I., y Keller, A. (1956). Crystallinity Studies of Polyamides by Infrared, Specific Volume and X-Ray Methods. *Journal of Polymer Science*, 401-435.
- Sharma, V., y Kundu, P. (2006). Addition polymers from natural oils—A review. *Progress in Polymer Science*, 983-1008.
- Starkweather, H. W., y Moynihan, R. E. (1956). Density, Infrared Absorption, and Crystallinity in 66 and 610 Nylons. *Journal of Polymer Science*, 363-368.
- Tan, A. C., Polo-Cambrenell, B. J., Provaggi, E., Ardila-Suárez, C., Ramirez-Caballero, G. E., Baldovino-Medrano, V. G., y Kalaskar, D. M. (2018). Design and development of low cost polyurethane biopolymer based on castor oil and glycerol for biomedical applications. *Biopolymers*, 109:e23078.
- Tanaka, N., y Fujii, H. (2003). Melting and Recrystallization of Nylon-6,10 Thin Films. *Journal Of Macromolecular Science*, 621-628.
- Vasishtha, A., Trivedi, R., y Das, G. (1990). Sebacic acid and 2-octanol from castor oil. *Journal*

of the American Oil Chemists' Society, 333-337.

Zhang, F., Huang, C., y Xu, T. (2009). Production of Sebacic Acid Using Two-Phase Bipolar Membrane Electrodialysis. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 7428-7488.

Apéndices

Apéndice A. Cálculo del porcentaje de pureza del Ácido Sebásico a partir de la titulación con Hidróxido de Sodio

La cantidad de hidróxido de sodio necesaria para titular la solución de ácido sebásico es proporcional a la pureza del mismo. Los datos obtenidos mediante las titulaciones se emplean en la siguiente ecuación:

$$\%Pureza = \frac{EN_R \cdot V_{NaOH} \cdot N_{NaOH}}{P_{AS} \cdot 10} \quad (A.1)$$

Dónde,

EN_R es el equivalente de neutralización real para el ácido 100% puro. El valor de equivalente de neutralización que se reporta en la literatura para el ácido sebásico es 101 (Buitrago y Pinzón, 1979).

P_{AS} es el peso de ácido sebásico agregado a la solución de etanol y fenolftaleína en gramos.

V_{NaOH} es el volumen de NaOH que se agrega a la solución en mililitros.

N_{NaOH} es la concentración Normal del NaOH empleado.

Apéndice B. Cálculo del grado de polimerización del polímero a partir de la caracterización por Calorimetría Diferencia de Barrido

El análisis de la temperatura y entalpía de fusión de la poliamida, obtenidas mediante Calorimetría

diferencial de barrido, permite calcular una aproximación útil del grado de polimerización del material al aplicar la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_{f_0}} = \frac{2R}{H_U \overline{M}_n} \quad (B.1)$$

Dónde:

Tf Punto de fusión del polímero con peso molecular promedio. [K]

Tfo Punto de fusión del polímero con peso molecular infinito. [K]

R Constante universal de los gases. [J/mol*K]

Mn Peso molecular promedio del polímero. [g/mol]

Hu Entalpía de fusión por gramo de polímero. [J/g]

Despejando la ecuación (B.1) se obtiene

$$\overline{M}_n = \frac{2R}{H_U \left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_{f_0}} \right)} \quad (B.2)$$

Para aplicar la anterior ecuación, es necesario identificar el punto de fusión del polímero con peso molecular infinito, el cual, puede ser asumido entre los 490 y 493 K (Buitrago y Pinzón, 1979). Por lo tanto, para efectos de este trabajo de grado se asumió este valor como 491 K, con lo cual se completan los requerimientos para aplicar la ecuación B.2. Al dividir el valor obtenido por el peso molecular promedio de la unidad polimérica, que para el caso de la poliamida 6,10 es de 282,43 g/mol, se obtiene una buena aproximación del grado de polimerización del material. Los

resultados obtenidos mediante este cálculo se listan en la tabla 10 en el capítulo de resultados.

Apéndice C. Cálculo de la fracción cristalina de la poliamida mediante una aplicación de la ley de Beer-Lambert basada en los resultados de la Espectrometría Infrarroja con transformada de Fourier ATR

La banda aislada que se encuentra presente en la longitud de onda 940 cm^{-1} de la poliamida 6,10 se debe a la cantidad de material netamente cristalino presente en la muestra, por lo que el porcentaje de cristalinidad del polímero se puede calcular de forma directa a partir de las características de esta banda mediante el uso de la ley de Beer-Lambert que establece que la absorbancia del material está directamente relacionada con sus propiedades (Sandeman y Keller, 1956). En base a esta afirmación, Sandeman y Keller (1959) definen que la fracción de material cristalino presente en la muestra, es directamente proporcional al coeficiente de extinción integrado del material, de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$X_i = k \cdot A \quad (C.1)$$

Dónde X_i es la fracción de material cristalino presente en la muestra, k es el inverso del coeficiente de extinción integrado para el material 100% cristalino, que para el caso de la poliamida 6,10 tiene un valor de 0,000345 y A es el área debajo de la banda para el material que se está analizando, a partir de la gráfica de longitud de onda vs absorbancia, dividida entre la densidad (ρ) y longitud atravesada por la luz (l), que para este caso es de 0,004 centímetros.

El área de la banda se calcula empleando el método de Simpson 3/8 compuesto, pues éste cuenta

con una mayor exactitud y funciona sin errores en funciones con forma similar a la campana de Gauss. Para esto, es necesario una cantidad de datos (n) múltiplo de 3, por lo que, en base a los resultados del FTIR-ATR, para cada cálculo de la integral se emplearon entre 69 y 120 conjuntos de datos, dependiendo del ancho de la banda obtenida en el espectrómetro.

La densidad de la poliamida para calcular X_i , se asume en $1,1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, dado que de acuerdo a los estudios realizados al polímero, la densidad del material 100% amorfo es de $1,04 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ y 100% cristalino es de $1,15 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (Starkweather y Moynihan, 1956). Posterior al cálculo de la fracción de material cristalino, se calcula la densidad real del material a partir de esta fracción y se compara con la densidad asumida, si la diferencia entre estas dos densidades es mayor a 1×10^{-8} , se asume la densidad hallada como la nueva densidad y se vuelve a realizar el cálculo hasta que la diferencia entre estas dos densidades sea menor al error propuesto.