

**EPOXIDACIÓN DE ACEITE DE HIGUERILLA CON PERÓXIDO DE
HIDRÓGENO EN PRESENCIA DE γ -ALÚMINA, Y SU APLICACIÓN COMO
POLIOL EN LA SÍNTESIS DE POLIURETANO**

**JUAN SEBASTIÁN FAJARDO DULCEY
SAHIRA LIZETH SARMIENTO CADENA**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA
2015**

**EPOXIDACIÓN DE ACEITE DE HIGUERILLA CON PERÓXIDO DE
HIDRÓGENO EN PRESENCIA DE γ -ALÚMINA, Y SU APLICACIÓN
COMO POLIOL EN LA SÍNTESIS DE POLIURETANO**

**JUAN SEBASTIÁN FAJARDO DULCEY
SAHIRA LIZETH SARMIENTO CADENA**

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

Director

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

Codirector

**SONIA AZUCENA GIRALDO DUARTE
Ingeniero Químico, PhD**

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

2015

DEDICATORIA

A Dios, quien me concedió soñar y alimentó mi espíritu con ansias de vida.

A papá y mamá, quienes me enseñaron a luchar y ser paciente, hicieron suyos mis aciertos pero también mis fracasos.

A mis hermanos, partícipes en la construcción de mi anhelo.

A Deisy, Edinson, Sandra, Nohra, Cristian, Liliana y Sahira, por hacer de mi etapa universitaria el más sublime y nostálgico de los recuerdos.

Y a todos aquellos que osaron en alentar mi espíritu en aquellos momentos, quizás cuando más lo necesitaba.

Porque la verdadera felicidad está en la forma de subir la escarpada y no en vivir en la cima de la montaña.

Juan Sebastián Fajardo Dulcey

DEDICATORIA

A Dios, mi creador y guía.

A mis padres Jorge y Sara, incomparables ejemplos de vida y hacedores de sueños. A mi hermano Daniel Camilo quien es mi motivo y soporte hoy y siempre.

A mis abuelos Raquel, Daniel y Camilo; y a mis ángeles Socorro y Florinda.

Al maestro Gregorio Rodríguez, a quien admiro entrañablemente y quien con sus valiosas enseñanzas me ayudó a sortear múltiples hazañas.

A Catalina, Paula, Camila, Daniela y Daniel; mis amigos y compañeros de vida con quienes el camino a la meta se ha convertido en la mejor de las recompensas.

A Kelly, Laura Lucía, Sthefanie, Harvey, Alejandro y Juan Sebastián. Son el más valioso galardón adquirido en esta etapa y a quienes quiero atesorar siempre.

Y a todos aquellos que estando a mi vera han contribuido en cada paso surcado y cada meta alcanzada, mis logros son suyos.

Sahira Lizeth Sarmiento Cadena.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Industrial de Santander y en especial a la Escuela de Ingeniería Química, por habernos acogido y ofrecido una educación íntegra y de calidad durante nuestra estancia estudiantil.

Al grupo de investigación en polímeros UIS (GIP), por brindarnos los recursos, los medios y el ambiente propicio para el desarrollo de esta investigación. Agradecemos también al centro de investigación en catálisis (CICAT), por la colaboración conferida.

Al Doctor Gustavo Emilio Ramírez Caballero, por manifestarnos su confianza y concedernos la oportunidad de realizar nuestro proyecto de grado junto al GIP.

A la ingeniera Carolina Ardila Suárez por su compromiso, orientación, valiosa colaboración y apoyo continuo e incondicional a lo largo de la investigación.

A la ingeniera Belkys Polo y a la química Nathalia Bedoya, por su entera y eficaz contribución.

Al Laboratorio de Microscopía y Resonancia Magnética Nuclear del Parque Tecnológico Guatiguará, por su colaboración en cada uno de los estudios efectuados.

A los técnicos Adolfo de la escuela de química y Guillermo de la escuela de ingeniería química, por su amable disposición y servicio.

Agradecemos de igual forma a todas las personas que hicieron posible la realización y culminación de este proyecto de investigación.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN.....	17
1. DESCRIPCIÓN METODOLÓGICA.....	29
1.1 REACTIVOS.....	29
1.2 PRUEBAS PRELIMINARES.....	30
1.3 PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR.....	30
1.3.1 Trituración de la alúmina.....	30
1.3.2 Calcinación de la alúmina.....	30
1.4 PREPARACIÓN DEL AGENTE OXIDANTE.....	30
1.4.1 Anhidración del peróxido de hidrógeno.....	30
1.5 PROCESO DE EPOXIDACIÓN.....	31
1.5.1 Epoxidación del aceite de higuera.....	31
1.6 DISEÑO DE EXPERIMENTOS.....	32
1.6.1 Catalizador.....	32
1.6.2 Agente oxidante.....	32
1.6.3 Tiempo de reacción.....	33
1.7 POST-TRATAMIENTO DEL PRODUCTO.....	33
1.8 REUTILIZACIÓN DEL CATALIZADOR.....	34
1.9 POLIMERIZACIÓN.....	34
1.9.1 Proceso de hidrólisis.....	34
1.9.2 Síntesis de poliuretano.....	35
1.9.3 Técnicas de espectrometría y otras.....	36
2. RESULTADOS Y ANÁLISIS.....	39
2.1 ANÁLISIS ESTADÍSTICO.....	39

2.1.1 Efecto de la carga catalítica.	42
2.1.2 Efecto de la concentración de H ₂ O ₂	44
2.2 CARACTERIZACIÓN DE REACTIVOS Y PRODUCTOS.....	45
2.2.1 Identificación de determinados grupos funcionales	46
2.2.2 Análisis de propiedades texturales	49
2.2.3 Espectroscopia Infrarroja (FT-IR).....	49
2.3 POLIMERIZACIÓN	51
2.3.1 Apertura del anillo oxirano.	51
2.3.2 Síntesis de Poliuretano (PU).....	53
2.3.3 Caracterización del PU.	54
3. CONCLUSIONES	58
4. RECOMENDACIONES.....	59
BIBLIOGRAFÍA.....	60
ANEXOS.....	71

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Diagrama de etapas del proceso.	29
Figura 2. Montaje de epoxidación.	31
Figura 3. Diagrama de Pareto de efectos estandarizados para $\alpha = 0,05$	40
Figura 4. Efecto de la interacción entre cantidad de catalizador y concentración. .	41
Figura 5. Efecto principal del tiempo de reacción sobre la conversión.	41
Figura 6. Efecto de la cantidad de γ -Alúmina sobre %COO durante el transcurso de la reacción. Condiciones: Aceite de higuera, 20ml.; H ₂ O ₂ , 10,35ml. Temperatura: 80°C y velocidad de agitación: 500 r.p.m.	43
Figura 7. Efecto de la concentración de H ₂ O ₂ sobre %COO durante el transcurso de la reacción. Condiciones: Aceite de higuera, 20ml; γ -Alúmina, 1,6g. Temperatura: 80°C y velocidad de agitación: 500 r.p.m.	44
Figura 8. Epóxido de higuera tras rotoevaporación.	45
Figura 9. Espectros Infrarrojo. (a) Aceite de higuera. (b) Aceite de higuera epoxidado	46
Figura 10. Espectros ¹ H-NMR (a) Aceite de higuera (b) Aceite de higuera epoxidado.	48
Figura 11. Conversión tras reutilización catalítica.	50
Figura 12. Espectro de infrarrojo de la γ -alúmina en su ciclo de reutilización.	51
Figura 13. Estructura química de los polioles obtenidos.	53
Figura 14. Prueba de calorimetría diferencial de barrido de los PU sintetizados. ...	55
Figura 15. Prueba de análisis termogravimétrico de los PU sintetizados.	55
Figura 16. Comportamiento del módulo de almacenamiento de los PU.	57

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Dominio experimental.	33
Tabla 2. Propiedades texturales de la γ -Alúmina	49
Tabla 3. Propiedades de los polioles sintetizados con respecto al AH.	52

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO A. Ficha técnica del aceite de higuerilla.	71
ANEXO B. Rampa de calcinación para la γ -Alúmina	72
ANEXO C. Cálculos generales	73
ANEXO D. Determinación oxígeno oxirano	81
ANEXO E. Índice de hidroxilo	84
ANEXO F. Cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas.	87
ANEXO G. Diseño de experimentos y análisis estadístico	89
ANEXO H. Análisis de propiedades texturales	92
ANEXO I. Espectrometría de resonancia magnética nuclear	97
ANEXO J. Espectrometría infrarroja	99
ANEXO K. Caracterización del poliuretano.....	101
ANEXO L. Fotografías	104

ÍNDICE DE ABREVIATURAS

%COO:	Contenido porcentual de oxígeno oxirano.
A _{BET} :	Área superficial específica.
AGL:	Ácidos grasos libres.
AH:	Aceite de Higuera.
AV:	Aceites Vegetales.
Dp:	Diámetro de poro.
EtOAc:	Etilacetato.
GIP:	Grupo de Investigación en Polímeros.
MDI:	Metil Difenil Isocianato.
NA:	Número ácido.
PU:	Poliuretano.
Vp:	Volumen de poro.

RESUMEN

TÍTULO: EPOXIDACIÓN DE ACEITE DE HIGUERILLA CON PERÓXIDO DE HIDRÓGENO EN PRESENCIA DE γ -ALÚMINA, Y SU APLICACIÓN COMO POLIOL EN LA SÍNTESIS DE POLIURETANO.

AUTORES: Juan Sebastian Fajardo Dulcey **
Sahira Lizeth Sarmiento Cadena ²

PALABRAS CLAVES: Aceite de higuera, epóxido, peróxido de hidrógeno, γ -alúmina, poliuretano.

DESCRIPCIÓN:

En la presente investigación se sintetizó epóxido de aceite de higuera con un contenido en oxígeno oxirano (%COO) de 2,86% en peso mediante peróxido de hidrógeno anhidro y bajo la presencia de γ -alúmina como catalizador heterogéneo, especie que demostró ser altamente activa, reutilizable y eficiente durante la fase experimental. Los parámetros y condiciones de reacción tales como las proporciones molares H_2O_2 /Insaturación, catalizador/Insaturación y el tiempo de reacción se establecen a partir de un diseño factorial 2^k con el fin de lograr un producto con mayor rendimiento. La formación de grupos epóxido fue confirmada posteriormente mediante espectrometría infrarroja y resonancia magnética nuclear (1H -NMR). Adicionalmente, se logra un incremento en la funcionalidad del polirol tras hidrolizar los anillos epóxido mediante agentes nucleofílicos como el metanol. Los productos resultantes, tanto el aceite epoxidado como el polirol metoxilado se implementan posteriormente en la formulación de poliuretano, polímeros cuyas propiedades térmicas y mecánicas difieren considerablemente de las obtenidas a partir de resinas derivadas de aceite de higuera convencional, debido a que presentan un mayor grado de entrecruzamiento en su estructura. El presente trabajo abre la posibilidad para la síntesis y reinención de nuevos materiales poliméricos a partir de recursos alternativos y renovables como los aceites vegetales.

* Trabajo de grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Gustavo Emilio Ramírez Caballero, Ingeniero Químico, PhD. Codirector: Sonia Azucena Giraldo Duarte, Ingeniero Químico, PhD.

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Gustavo Emilio Ramírez Caballero, Ingeniero Químico, PhD. Codirector: Sonia Azucena Giraldo Duarte, Ingeniero Químico, PhD.

ABSTRACT

TITLE: NOVEL BIO-BASED POLYOLS FROM ALUMINA- CATALYZED CASTOR OIL EPOXIDATION WITH HYDROGEN PEROXIDE FOR POLYURETHANE SYNTHESIS.

AUTHORS: Juan Sebastian Fajardo Dulcey **
Sahira Lizeth Sarmiento Cadena

KEYWORDS: Castor oil, epoxide, hydrogen peroxide, γ -alumina, polyurethane.

DESCRIPTION:

Epoxidized castor oil using anhydrous hydrogen peroxide and in the presence of γ -alumina as heterogeneous catalyst was synthesized with a 2,86% of oxirane oxygen content (%OOC). The catalyst used showed high catalytic activity during the reaction and reusability. Reaction parameters and conditions such as hydrogen peroxide to ethylenic unsaturation mole ratio, γ -alumina to ethylenic unsaturation mole ratio and reaction time were settled by a 2^k factorial design and were studied in a separate set of experiments with the aim of achieving the highest epoxy relative yield. Epoxy group formation was confirmed by employing infrared spectroscopy (FT-IR) and nuclear magnetic resonance spectroscopy ($^1\text{H-NMR}$). Furthermore, the functionality of epoxidized oil was increased by hydroxylation process in which oxirane rings are converted to hydroxyl groups by using methanol as nucleophilic agent. The resulting products, the epoxidized castor oil as well as the methoxylated polyol were used for polyurethane synthesis afterwards. Thermal and mechanical properties of synthesized polymers exhibited differences compared to those obtained by conventional castor oil-based polyurethane because of a higher cross-linked structures. The present work opens up new possibilities for novel polymeric materials from renewable and alternative resources such as vegetable oils.

* Work degree

** Faculty of Engineering Physicochemical. School of Chemical Engineering. Director: Gustavo Emilio Ramírez Caballero, Chemical Engineer, PhD. Co: Sonia Azucena Giraldo Duarte, Chemical Engineer, PhD.

INTRODUCCIÓN

La industria de polímeros se encuentra primordialmente ligada a la implementación de productos petroquímicos; recursos que ejercen un impacto ambiental considerable y cuyas dinámicas del mercado resulta ser inestable¹. En favor de una química sostenible, es necesario replantear los actuales modelos de producción; invirtiendo y dirigiendo esfuerzos hacia nuevas fuentes alternativas y renovables de materias primas que eviten el uso pernicioso de hidrocarburos fósiles.

El poliuretano (PU) representa una extensa familia de compuestos poliméricos de uso amplio y diversificado, cuyas propiedades dependen y varían de acuerdo a sus constituyentes químicos y en la proporción en la que se encuentren estos mismos.² Este polímero se sintetiza a partir de la reacción entre un isocianato y un poliol que contenga en promedio dos o más grupos hidroxilos por molécula³, dando origen a grupos uretanos cuya adición estequiométrica genera largos entramados de naturaleza polimérica.

Las propiedades tanto térmicas como mecánicas en los polímeros, especialmente en los PU, dependen principalmente del grado de entrecruzamiento de sus moléculas⁴. Este último ha demostrado estar directamente relacionado con el contenido de radicales hidroxilos y la ubicación de los mismos a lo largo de la

¹ BAFFES, J. KOSE, A. OHNSORGE, F. STOCKER, M. Understanding the plunge in oil prices sources and implications. En: Global Economic Prospects. Washington DC. World Bank Group, 2015. Cap 4. p. 155-164

² HOWARD, Gary T. Biodegradation of polyurethane: A review. Hammond: Elsevier Science, 2002. Vol. 49. 244-245

³ CIRIMINNA, Rosaria. MARQUES, Ana C. BORDADO, Joao C. De SCHRIJVER, Aster. PAGLIARO, Mario. GreenCaps: Toward solid curing agents for sustainable polyurethane foams. Sustainable Chemical Processes, 2014. 2: 24

⁴ TILLET, Guillaume. BOUTERVIN, Bernard. AMEDURI, Bruno. Chemical reactions of polymer crosslinking and post-crosslinking at room and medium temperature. Montpellier: Elsevier Science, 2011. Vol. 36. 191-217

cadena del polialcohol⁵. Cerca del 90% de los polioles implementados para la producción de PU provienen de poliéteres derivados de la alcoxilación de etileno y óxido de propileno.⁶

Prescindir del empleo de insumos petroquímicos integra el mayor desafío para la industria del PU. Bajo este contexto, innumerables estudios se han enfocado en el desarrollo de polioles análogos de origen natural⁷, tras lo cual los aceites vegetales (AV) han despertado un notable y especial interés dada su disponibilidad, modicidad y su versátil naturaleza química.

Los AV, biocompuestos esencialmente conformados aproximadamente en un 95% por ésteres de glicol o triglicéridos, se alojan principalmente en el fruto y la semilla del organismo vegetal y por lo general son líquidos a temperatura ambiente⁸. Dichos componentes orgánicos gozan de inmediata disponibilidad a nivel comercial, además de una riqueza en sitios reactivos químicamente útil.

La presencia de insaturaciones en estos lípidos abre la posibilidad para la síntesis de una gran variedad de macromoléculas con diferentes estructuras y vastas funcionalidades entre las que se destacan: poliéteres, poliésteres, lubricantes, plastificantes, estabilizantes, glicoles, y por supuesto PU; todas ellas de crítico interés en la industria polimérica⁹.

⁵ ZLATANIC, Alisa. LAVA, Charlene. WEI, Zhang. PETROVIC, Zoran. Effect of structure on properties of polyols and polyurethanes based on different vegetables oils. 2004. Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics. Vol. 42: 809-819

⁶ VALERO, Manuel E. Adhesivos tipo poliuretano obtenidos a partir de aceite de ricino y almidón químicamente modificados. Bogotá: Quim. Nova. 2013. Vol. 36. No. 5, 657-662

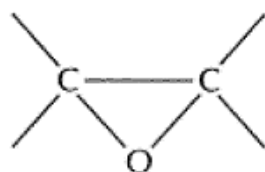
⁷ NOHRA, Bassam. CANDY, Laure. BLANCO, Jean. GUERIN, Celine. RAOUL, Yann. MOULOINGUI, Zephirin. From petrochemical polyurethanes to biobased polyhydroxyurethanes. Toulouse: Macromolecules. 2013. 46 (10). 3771-3792

⁸ BAILEY, Alton E. Aceites y grasas industriales. Barcelona: Editorial Reverté, 1984. 59 p. ISBN 84-291-7901-1

⁹ MIAO, Shida. WANG, Ping. SU, Zhiguo. ZHANG. Songping. Vegetable-oil-based polymers as future polymeric biomaterials. Beijing: Elsevier Science. 2014. Vol. 10. 1692-1704

Ciertos procedimientos químicos como la epoxidación y posterior apertura de anillo, permiten modificar el grupo alqueno para dar paso a grupos hidroxilo, aptos para la producción de PU y otros compuestos de carácter orgánico¹⁰. La modificación de dicho sitio reactivo resultaría en un cambio no solo de las propiedades físicas del triglicérido sino también en la diversificación de sus características y sus aplicaciones; e incluso en la posibilidad de adaptar el producto a innumerables procesos ulteriores de carácter más selectivo y específico.¹¹

Los epóxidos conforman una extensa gama de monómeros altamente reactivos que fácilmente pueden ser polimerizados mediante apertura de anillo catiónica¹². Los epóxidos son éteres cíclicos formados por un átomo de oxígeno que se incorpora a dos átomos de carbono que a su vez se unen covalentemente entre sí, formando un triángulo equilátero cuyos ángulos de enlace son de aproximadamente 60°¹³. Su alta reactividad radica en la tensión angular que presenta su anillo oxirano, lo que le permite reaccionar con gran facilidad y ser fuente de diversos compuestos bifuncionales, razón por la cual se consideran de gran valor e interés en síntesis orgánica¹⁴.



Fuente: Acuña, 2006

¹⁰ CLARK, Andrew J. HOONG, Seng Soi. Copolymers of tetrahydrofuran and epoxidized vegetable oils: application to elastomeric polyurethanes. *Polym. Chem.* 2014, 5, 3238-3244

¹¹ HOLSER, Ronald. Transesterification of epoxidized soybean oil to prepare epoxy methyl esters. Peoria: Elsevier Science. 2008. Vol. 27. 130-132

¹² NUYKEN, Oskar. PASK, Stephen D. Ring-opening polymerization. Dormagen: *Polymers Journal.* 2013. 5. 361-403. ISSN 2073-4360

¹³ ACUÑA, Flora. *Química orgánica*. San José: EUNED Editorial. 2006. 121 p. ISBN 9968-31-486-X

¹⁴ PRIMO, Eduardo. *Química orgánica básica y aplicada: De la molécula a la industria Tomo II*. Barcelona: Editorial Reverté. 1996. 356 p. ISBN 84-291-7955-0

La epoxidación de AV ha sido ampliamente estudiada en años recientes, reportando óptimos resultados para el aceite de soya, el cual se emplea esencialmente como agente plastificante y dispersante de policloruro de vinilo¹⁵, y cuya producción mundial se estima en 200 mil toneladas por año¹⁶. De igual manera se ha logrado epoxidar con éxito otros AV tales como el de Palma¹⁷, Semillas de Algodón¹⁸, Girasol¹⁹, Jojoba, Higuierilla²⁰, entre otros.

Entre dichos compuestos vegetales el aceite de ricino o higuierilla (AH) recibe especial atención. Este aceite se extrae principalmente a partir de semillas (con contenido de hasta un 50% en peso de aceite) de la planta homónima *Ricinus Communis* y su principal componente es el ácido 12-hidroxi-9-cis-octadecenoico, comúnmente denominado ácido ricinoléico, el cual constituye el 90% de su contenido de ácidos grasos²¹. Posee en promedio 3,04 enlaces dobles por molécula²² y teóricamente puede alcanzar un porcentaje de oxígeno oxirano (grado de epoxidación) del 5,06%²³.

¹⁵ FANKHAUSER-NOTI, Anja. FISELIER, Katell. BIERDERMANN, Sandra. BIEDERMANN, Maurus. GROB, Koni. ARMELLINI, Franz. RIEGER, Karl. SKJEVRAK, Ingun. Epoxidized soy vean oil (ESBO) migrating from lids into foof packed in glass jars. *Eur Foof Res Technol.* 2005. 221: 416-422

¹⁶ SAREMI, Kouroosh. TABARSA, Taghi. SHAKERI, Alireza. BABANALBANDI, Ahmand. Gorgan: *Scholars Research Library.* 2012. 3 (9). 4254-4258

¹⁷ DERAWI, D. SALIMON, J. Optimization on epoxidation of palm olein by using performic acid. *Bangi: E-Journal of Chemistry.* 2010. 7(4), 1440-1448. ISSN: 0973-4945

¹⁸ DINDA, Srikanta. PATWARDHAN, Anand V. GOUD, Vaibhav. PRADHAN, Narayan. *Kharagpur: Elsevier Science.* 2007. Vol. 99. 3737-3744

¹⁹ TAGHIZADEH, M. NALBANDI, N. BAHADORI, A. Stabilizing effect of epoxidized sunflower oil as a secondary stabilizer for Ca/Hg stabilized PVC. *Tabriz: Express Polymer Letters.* 2008. Vol 2. No 1. 65-76

²⁰ EL-ADLY, R. SHOAIIB, A. ENAS, A. MODATHER, F. Optimum operating conditions for epoxidation reaction of jojoba and castor oil. *Cairo: Journal of Engineering Research and Application.* 2014. Vol. 4. 816-822. ISSN: 2248-9622

²¹ JACOB, Irene. JACOB, Walter. *The healing Past: Pharmaceutical in the Biblical and Rabbinic World.* Leiden: EJ Brill Ed, 1993. 33 p. ISBN 90 04 09643 4

²² GARRISON, Thomas F. *Synthesis and characterization of vegetable oil-based polyurethane dispersions.* Iowa City, 2013, 96 h. Disertación (Doctor of Philosophy in Chemistry). Universidad de Iowa. Departamento de química. Disponible en: < <http://lib.dr.iastate.edu/etd> >

²³ BORUGADDA, Venu. GOUD, Vaibhab. Epoxidation of castor oil fatty acid methyl esters (COFAME) as a lubricant base stock using heterogeneous ion-exchange resin (IR-120) as a catalyst. *Assam: Energy Procedia,* 2014. 54. 75 - 84

Entre los mayores productores de aceite de higuera a nivel mundial se encuentran economías emergentes tales como India, China y Brasil²⁴. Cabe destacar que Colombia al situarse privilegiadamente en el trópico, presenta las condiciones climáticas y ambientales adecuadas para el cultivo de esta euforbiácea,²⁵ ya que ésta se desarrolla adaptativa y excepcionalmente entre los 0 y 2700 msnm²⁶.

La riqueza química con que cuenta este versátil triglicérido reside en la insaturación y el grupo hidroxilo que presentan sus ácidos, lo que lo convierte prácticamente en un poliol de origen vegetal. Múltiples estudios se han llevado a cabo en torno al AH y su potencial en la industria de polímeros²⁷, sin embargo se ha comprobado que los PU obtenidos a partir de éste y otros aceites presentan bajo módulo de elasticidad, poca resistencia a la rotura y propiedades térmicas deficientes en términos generales²⁸. Por tanto, el Grupo de Investigación Polímeros UIS (GIP), en su larga trayectoria ha enfocado sus esfuerzos en la síntesis, modificación y caracterización de PU a partir de este monoinsaturado; no obstante, cabe destacar que en esta oportunidad la alteración a nivel químico del AH mediante la epoxidación permitiría modificar las propiedades y cualidades de este bio-poliol y sus derivados poliméricos.

²⁴ BALO, Figen. Castor Oil-based building materials reinforced with fly ash, clay, expanded perlite and pumice powder. *Elazig: Ceramics-Silikáty*, 2001, 55(3), 280 – 293

²⁵ CORPOICA. CENTRO DE INVESTIGACIÓN LA SELVA. Higuera: “Alternativa productiva, energética y agroindustrial para Colombia”. Rionegro, Libra, 2008, 34 h

²⁶ RAMÍREZ, Luis E. CÁRDENAS, Leandro. Evaluación del proceso de producción de la higuera como alternativa energética de bajo nivel de contaminación ambiental. Bogotá, 2005, 101 h. Monografía (Especialista en Ingeniería Ambiental). Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química

²⁷ XING, Rui. Polyurethane Foams Containing Renewable Castor Oil Replacement. Columbia, 2014, 96 h. Tesis de grado (Master of Science). Universidad de Missouri

²⁸ RAMÍREZ, Álvaro. VALERO, Manuel. PULIDO, Jorge. HIGUITA, Luz. ARIAS, Sandra. GONZÁLEZ, Carlos. RUIZ, Leonidas. Poliuretanos elastoméricos obtenidos a partir de aceite de ricino y almidón de yuca original y modificado con anhídrido propiónico: Síntesis, propiedades físicoquímicas y fisicomecánicas. *Bucaramanga: Quim. Nova*. 2010. Vol. 33 (4)

En la actualidad se emplean fundamentalmente cuatro tecnologías para lograr la epoxidación de moléculas olefínicas²⁹. La más usada es aquella propuesta inicialmente por el químico ruso Prilezhaev, la cual consiste en someter el alqueno a una reacción electrofílica con un peroxiácido (RCO_3H), el cual es formado *in situ* a partir de un ácido orgánico y un agente oxidante, generalmente un peróxido³⁰; no obstante, la formación del ácido peroxi suele presentar baja velocidad de reacción y por tanto requiere ser catalizada por un ácido mineral; donde generalmente se emplea ácido sulfúrico. Este procedimiento arroja normalmente altas conversiones³¹; sin embargo, la fuerte acidez del catalizador puede ocasionar la apertura del anillo oxirano dando paso a productos hidroxilados. El manejo de ácidos y la posible formación de mezclas inestables y detonantes, hacen de este procedimiento un mecanismo esencialmente contaminante e intrincado (Angarita *et al.*, 1983). Mediante este procedimiento, se han reportado conversiones del 53,24% para epoxidación de AH tras 7 horas de reacción a 65°C ³².

La epoxidación mediante halohidrininas consiste en el empleo de un ácido hipohaloso (HOX) y sus sales como reactivos, dando paso a subproductos halogenados que resultan ser fuertemente contaminantes³³.

A su vez, la epoxidación por medio de oxígeno molecular, un oxidante económico y verde, exige inexorablemente la presencia de un catalizador de plata soportado. Sin embargo, se ha determinado que sólo se obtienen altas conversiones en

²⁹ GOUD, Vaibhav V. PATWARDHAN, Anand V. PRADHAN, Narayan C. Strongly acidic cation exchange resin of sulphonated polystyrene type used as catalyst for epoxidation of castor oil with peracetic acid and performic acid. Kharagpur: Solid State Science and Technology, 2006, Vol 14. No 1. 62-68. ISSN 0128-7389.

³⁰ CAREY, Francis A. SUNDBERG, Richard J. Advanced Organic Chemistry: Part B: Reaction and Synthesis. 5 edición. Charlotteville: Springer Science & Business Media, 2008, 1091 p. e-ISBN-13: 978-0-387-44899-2

³¹ DINDA, Srikanta. PATWARDHAN, Ananda V. GOUD, Vaibhav. PRADHAN, Narayan. Epoxidation of cottonseed oil by aqueous hydrogen peroxide catalyzed by liquid inorganic acids. Kharagpur: Bioresource Technology, 2008. Vol. 99 (9), 3737 – 3744

³² EL-ADLY, R. SHOAI B, A. ENAS, A. MODATHER, F. Op. Cit.

³³ SALIMON, J. RAFIEE-MOGHADDAM, R. JELAS H, M. JAHANGIRIAN, H. SHAM ISMAIL, M. HOSSEINI, S. REZAYI, M. Lipase epoxidation optimizing of jatropha curcas oil using perlauric acid. Bangi: Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures, 2014, Vol.9, No. 3. 1159 – 1169.

compuestos hidrocarbonados de bajo peso molecular como etileno y butadieno, lo cual reduce su campo aplicativo. Igualmente la presencia de oxígeno (O₂) conduciría a la degradación de los aceites vegetales en compuestos volátiles³⁴, lo cual lo convierte en un método poco conveniente dadas las exigencias.

Por último, la epoxidación con alquilhidroperóxidos catalizada por metales de transición sugiere la implementación de agentes oxidantes como el terbutilhidroperóxido (tBuO₂H), sustancia cuya naturaleza y la de sus productos son de considerable impacto ambiental³⁵. Cabe aclarar que la implementación de catalizadores heterogéneos permite llevar a cabo una epoxidación más limpia y eficiente en términos de separación, regeneración de la fase catalítica y su aplicación en procesos continuos³⁶.

Bajo estos requerimientos, la epoxidación catalizada mediante enzimas ha demostrado ser altamente eficiente. No obstante, los catalizadores de naturaleza enzimática demuestran ser sumamente sensibles a cambios tanto físicos como químicos del medio³⁷.

Catalizadores de sílica meso-estructurada de tipo MCM-41 modificada con titanio así como arreglos amorfo de Ti/SiO₂ han demostrado ser aptos para la epoxidación de esteres metílicos de ácidos grasos³⁸. Se han logrado conversiones para metil éster de AH del 97% y del 76% tras 24h de reacción para Ti-MCM-41 y Ti-SiO₂ respectivamente³⁹.

³⁴ GOUD, Vaibhav V. PATWARDHAN, Anand V. PRADHAN, Narayan C. Op. Cit.

³⁵ Ibid

³⁶ BUFFON, Regina. SCHUCHARDT, Ulf. Heterogenization of alkene epoxidation catalyst. Campinas: Journal of the Brazilian Chemical Society, 2003, Vol. 14, No. 3. ISSN 0103-5053

³⁷ SWIEGERS, Gerhard. Mechanical Catalysis Methods of Enzymatic Homogeneous, and Heterogeneous Catalysis. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc. 2008. 111 p. ISBN 978-0470-26202-3

³⁸ GUIDOTTI, M. RAVASIO, N. PSARO, R. FERRARIS, G. MORETTI, G. Epoxidation on titanium-containing silicates: Do structural features really affect the catalytic performance? Roma: Journal of Catalysis, 2003, Vol. 214, 242 – 250

³⁹ CENTI, G. Van Santen, R. Catalysis for renewables: From feedstock to energy production. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co, 2007, 268 p. ISBN 978-3-527-31788-2

De igual manera se ha probado con éxito la epoxidación de AH usando peróxido de hidrógeno acuoso y ácido acético como transportador de oxígeno, alcanzando conversiones relativas del 98,5% bajo la presencia de resinas de intercambio iónico a 60°C al cabo de 10h⁴⁰, sin embargo, inconvenientes en cuanto a transferencia de masa, prolongados tiempos de reacción y carente uniformidad de sitios activos limitan la aplicación de dichas resinas a gran escala⁴¹.

Asimismo, se ha observado que la γ -Al₂O₃ exhibe propiedades catalíticas excepcionales durante la epoxidación de olefinas en presencia de H₂O₂⁴². El uso de este óxido cristalino ofrece diversas ventajas respecto a otros sistemas catalíticos ya que cuenta con una disponibilidad rápida y económica a nivel comercial, no resulta ser tóxica, no evidencia lixiviación de la fase activa hacia la mezcla reaccionante lo que supone su intrínseca heterogeneidad, conllevando a una factible separación y recuperación posterior de la fase catalítica⁴³. Con base en lo expuesto y considerando factores económicos y medio ambientales, el agente oxidante más adecuado resulta ser H₂O₂, aunando a ello que el producto generado por su descomposición es básicamente agua⁴⁴.

La alúmina ostenta una compleja actividad química en su superficie. La capa exterior de este material desarrolla sitios activos hidroxilo (Al-OH) debido a la quimisorción de humedad, y son éstos los responsables mayoritariamente de su

⁴⁰ BORUGADDA, Venu. GOUD, Vaibhab. Op. Cit.

⁴¹ CAI, Shuangfei. WANG, Lisheng. Epoxidation of unsaturated fatty acid methyl esters in the presence of SO₃H- functional Bronsted acidic ionic liquid as catalyst. Beijing: Chinese Journal of Chemical Engineering, 2001, Vol. 19 (1). 57 – 63

⁴² MANDELLI, D. VAN VLIET, M. SHELDON, R. SCHUCHARDT, U. Alumina-catalyzed alkene epoxidation with hydrogen peroxide. Campinas: Applied Catalysis A: General, 2001, Vol. 219. 209 – 213

⁴³ UGUINA, M. DELGADO, RODRÍGUEZ, A. CARRETERO, J. GÓMEZ-DÍAZ, D. Alumina as heterogeneous catalyst for the regioselective epoxidation of terpenic diolefins with hydrogen peroxide. Madrid: Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2006, Vol. 256. 208 - 215

⁴⁴ VAN VLIET, M. MANDELLI, D. ARENDS, I. SCHUCHARDT, U. Alumina: A cheap, active and selective catalyst for epoxidation with (aqueous) hydrogen peroxide. Campinas: Royal Society of Chemistry, 2001, Vol. 3. 243 – 246

actividad catalítica durante la epoxidación⁴⁵. Dichos radicales actúan como sitios ácidos débiles de Brønsted durante el proceso⁴⁶, los cuales son el resultado de la rehidratación de las vacancias o sitios ácidos de Lewis (O-Al³⁺-O) generados sobre la superficie durante la calcinación entre 400 y 600°C. Se cree que estos sitios ácidos de Brønsted intervienen en la descomposición del H₂O₂⁴⁷, tras lo cual formando un radical hidroperóxido (Al₂O₃-OOH), activan el enlace O-O que posibilita la transferencia de su oxígeno más distal hacia el enlace olefínico⁴⁸. Contradictoriamente, el mayor inconveniente radica en el agua, tanto la presente en los reactivos como aquella formada durante la epoxidación. Debido al carácter hidrófilo de la superficie de la alúmina, el agua presente en el medio fácilmente se adhiere y provoca cambios tanto a nivel textural como estructural en el catalizador⁴⁹.

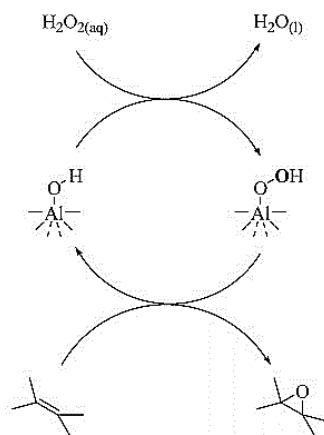
⁴⁵ SHELDON, R. A. ARENDS, I. HANEFELD, U. Green Chemistry and Catalysis. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co, 2007, 156 p. ISBN 978-3-527-30715-9

⁴⁶ RINALDI SOBRINHO, Roberto. Síntese de alumina sol-gel. Correlação das propriedades texturais, esructurais, morfológicas e químicas da alumina com a reatividade na epoxidação catalítica de olefinas. Campinas, 2006, 143 h. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas Instituto de Química. Departamento de Química Inorgânica. Disponible en: <<http://www.unicamp.br/unicamp/teses/buscar>>

⁴⁷ SCHUCHARDT, Ulf. RINALDI, Roberto. On the paradox of transition metal-free alumina-catalyzed epoxidation with aqueous hydrogen peroxide. Campinas: Journal of Catalysis, 2005, Vol. 236, 335 – 245

⁴⁸ SHELDON, R. A. ARENDS, I. HANEFELD, U. Op. Cit.

⁴⁹ RINALDI SOBRINHO, Roberto. Op. Cit.



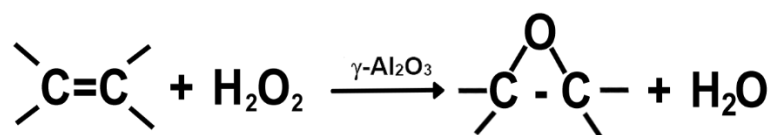
Fuente: Rinaldi, 2005

Una superficie altamente hidroxilada impide la transferencia de oxígeno hacia el enlace olefínico como consecuencia de la hidrofobicidad característica de los lípidos⁵⁰. Estructuralmente, el agua ocasiona la formación prolífica de poros en forma de tintero (*ink-bottle*) lo que puede propiciar la oxidación o hidrólisis de ciertos reactivos o productos que se alojen indiscriminadamente dentro de estas aberturas obstruidas. Adicionalmente, excesivos niveles de agua propician la formación de oxi-hidróxidos, los cuales presentan una escasa actividad catalítica⁵¹; no obstante, pequeñas cantidades de agua son necesarias para evitar una disociación precipitada de reactivos tales como el H_2O_2 . Con el fin de eliminar el agua contenida en la solución de H_2O_2 ,⁵² sugieren la implementación de un sistema o trampa Dean-Stark que en condiciones de reflujo permite la separación de la misma. Como elemento solvente tanto para la anhidración como para la epoxidación se emplea etilacetato (EtOAc), un disolvente aprótico de exiguo impacto ambiental.

⁵⁰ SCHUCHARDT, Ulf. RINALDI, Roberto. Op. Cit.

⁵¹ RINALDI, R. FUJIWARA, F. SCHUCHARDT, U. Op. Cit.

⁵² VAN VLIET, M. MANDELLI, D. ARENDS, I. SCHUCHARDT, U. Op. Cit.



3Reacción de epoxidación mediante H₂O₂ y γ -alúmina

Los epóxidos son altamente susceptibles al ataque nucleofílico y electrofílico de moléculas iónicas. Se ha logrado la inclusión de grupos funcionales polimerizables como los radicales OH en la estructura del aceite mediante procedimientos como halogenación, metoxilación por catálisis ácida, hidroxilación con agua catalizada por H₂SO₄ y por hidrogenación catalítica⁵³.

La epoxidación de AV se consolida como un procedimiento promisorio hacia la generación de nuevos materiales, permitiendo en conjunto la evolución y orientación de la industria del plástico hacia procesos más limpios y ambientalmente admisibles. Bajo este escenario, el objetivo de este estudio consiste en *Epoxidar aceite de higuera con peróxido de hidrógeno en presencia de γ -alúmina, y establecer su aplicación como poliol en la síntesis de poliuretano*, con el fin de obtener un aceite de mayor funcionalidad y con un valor agregado sumamente atractivo que abre la posibilidad hacia polímeros de características más favorables y completamente diferentes con respecto a los sintetizados a partir de AH ordinario. Además, este primer trabajo investigativo le permitirá al GIP incursionar en un campo escasamente explorado y en donde se hace necesario profundizar dadas las nuevas tendencias de la industria y el mundo científico.

La ejecución de esta investigación exigió el desarrollo de un diseño experimental 2³ donde se estudió la influencia de variables tales como el tiempo de reacción, concentración de agente oxidante y carga catalítica sobre el contenido porcentual

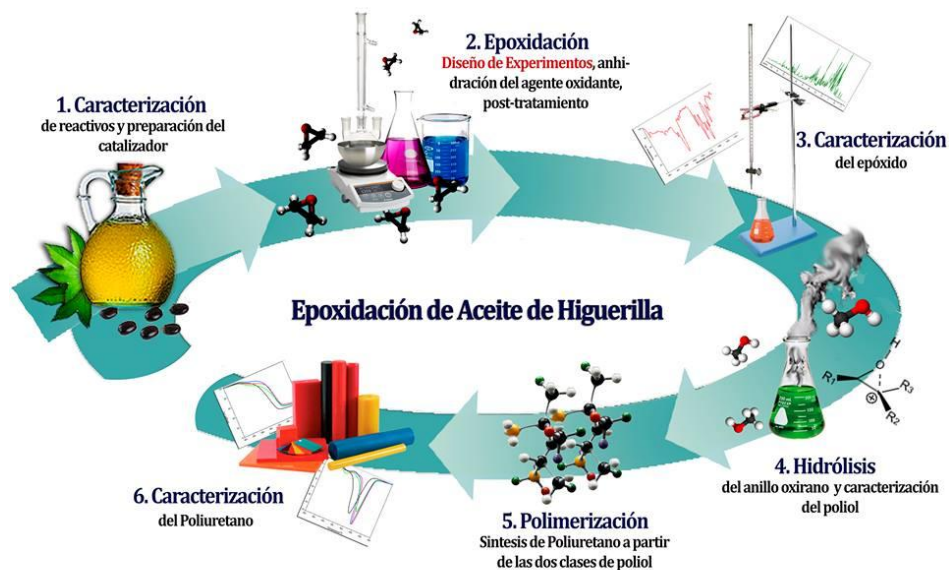
⁵³ LLIGADAS, GERARD. Biobased thermosets from vegetable oils. Synthesis, characterization, and properties. Tarragona, 2006, 148 h. Dissertation (Doctor in Chemistry). Universitat Rovira I Virgili. Departament de Química Analítica i Química Orgánica

de oxígeno oxirano (%COO) en el aceite. Adicionalmente se efectuaron pruebas de reutilización de catalizador, al igual que un estudio del cambio a nivel estructural en la alúmina previa y posterior a la reacción. El epóxido obtenido se caracteriza mediante espectroscopia infrarroja y espectroscopia de resonancia magnética nuclear.

Este estudio culmina con la síntesis de PU a partir del epóxido obtenido con el fin de evaluar las propiedades que le confiere a la resina polimérica la presencia del grupo funcional oxirano, al igual que un mayor número de radicales OH obtenidos tras la hidrólisis del anillo epóxido por medio de metoxilación. Dicho estudio se realiza mediante análisis termogravimétrico, calorimetría diferencial de barrido y análisis mecánico diferencial. Finalmente, este documento consta de los siguientes apartados: Resumen, introducción, descripción metodológica, resultados, conclusiones, recomendaciones y bibliografía.

1. DESCRIPCIÓN METODOLÓGICA.

Figura 1. Diagrama de etapas del proceso.



1.1 REACTIVOS.

Los reactivos empleados en el desarrollo del proceso son aceite de higuierilla (Laboratorios León S.A, 100%v/v) (Anexo A), peróxido de hidrógeno (H_2O_2 , Carlo Erba 30%p/v), acetato de etilo ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$, Honeywell, B&J 99%p/p), γ -alúmina (Procatalyse), ácido clorhídrico (HCl, Mallinckrodt Inc 37%), isopropanol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$, Mallinckrodt Inc 99,9%), hidróxido de sodio (NaOH, Merck 98%), fenoftaleína, hidróxido de Potasio (KOH, Merck 85%), anhídrido acético ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$, Carlo Erba 98%), metanol (CH_4O , Merck 99,9%), (piridina ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, Merck 99,8%), y Metil difenil Isocianato (MDI).

1.2 PRUEBAS PRELIMINARES

Inicialmente, se plantean y efectúan pruebas preliminares pretendiendo constatar con respecto a la literatura variables como la efectividad y tamaño de partícula óptimo del catalizador, la temperatura de anhidración, relaciones molares de reactivos, y los tiempos de reacción idóneos.

1.3 PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR.

1.3.1 Trituración de la alúmina. Utilizando un mortero de cerámica se trituran los pellets de γ -alúmina, para luego ser tamizados hasta obtener partículas del orden de 300 a 600 μm de diámetro.

1.3.2 Calcinación de la alúmina. La alúmina se somete a secado a 120°C por 2h y posteriormente se calcina a 500°C por 4h, empleando un flujo de aire seco de 100 ml/min; aumentando la temperatura a razón de 2°C/min y 5°C/min respectivamente (Anexo B).

1.4 PREPARACIÓN DEL AGENTE OXIDANTE.

1.4.1 Anhidración del peróxido de hidrógeno. Implementando un sistema Dean-Stark⁵⁴, se extrae el agua contenida en el peróxido de hidrógeno. Para esto se adiciona a un balón fondo redondo de 100 ml una solución al 24%p/p de peróxido

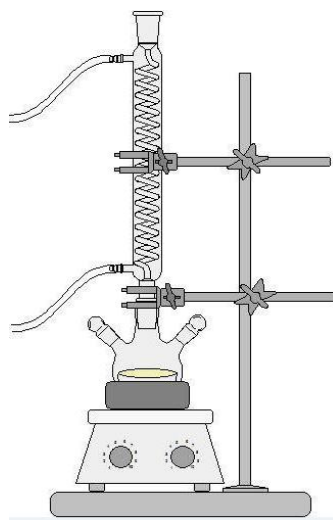
⁵⁴ VAN VLIET, M. MANDELLI, D. ARENDS, I. SCHUCHARDT, U.Op. Cit.

de hidrógeno en EtOAc, a una temperatura de 120°C; hasta evaporar el agua contenida en el agente oxidante.

1.5 PROCESO DE EPOXIDACIÓN

1.5.1 Epoxidación del aceite de higuera. La reacción se lleva a cabo en un balón de dos bocas de 100ml, acoplado a un condensador Graham. Éste a su vez, se sumerge en un baño de aceite mineral caliente. Tras el proceso de anhidración, se adiciona el AH al balón que contiene el peróxido anhidro. Durante 1 hora se somete a reflujo y agitación continua a 500 rpm y 70°C, homogeneizando así la mezcla; seguidamente se agrega la alúmina, momento en el cual inicia la epoxidación y se procede a aumentar la temperatura hasta 80°C, la cual se mantendrá constante hasta finalizar completamente la reacción.

Figura 2. Montaje de epoxidación.



1.6 DISEÑO DE EXPERIMENTOS.

Mediante un diseño factorial 2^3 y el software estadístico Minitab 16, se pretende determinar las condiciones de la reacción de epoxidación a las cuales se obtiene un aceite con mayor contenido oxígeno oxirano dentro del rango evaluado para cada factor; y a su vez establecer cuantitativamente la incidencia de las variables analizadas sobre la variable respuesta (%COO). Para tal fin se seleccionan como variables de estudio los siguientes factores:

1.6.1 Catalizador. La carga catalítica ejerce un gran efecto sobre la epoxidación de olefinas. Altas concentraciones de catalizador ofrecen una mayor superficie específica y por ende propicia una mayor conversión de dobles enlaces en grupos oxirano. En base a estudios previos sobre epoxidación catalítica, los cuales fueron verificados previamente, se determinaron las relaciones molares γ -Alúmina/Insaturación de 0,1 y 0,25.

1.6.2 Agente oxidante. Se ha comprobado que la rata de reacción se incrementa a medida que la concentración de peróxido de hidrógeno en el sistema aumenta⁵⁵. Para propósitos del diseño se tomaron relaciones molares H_2O_2 /Insaturación de 1,2 y 7.0 para los niveles bajo y alto respectivamente.

⁵⁵ GOUD, Vaibhav V. PATWARDHAN, Anand V. PRADHAN, Narayan C. Op. Cit.

1.6.3 Tiempo de reacción. El tiempo requerido para efectuar la síntesis se determinó con base en estudios realizados por Mandelli *et. al*⁵⁶ durante la epoxidación de α -olefinas, los cuales determinan que tras 5 horas de reacción la alúmina sufre una desactivación a causa de la absorción de agua generada como subproducto durante el proceso. Por tanto se han seleccionado 4 y 6 horas como los límites temporales para este diseño.

Con base en lo anterior se establece el dominio experimental, el cual expone en la siguiente tabla los valores de cada factor en las pruebas efectuadas.

Tabla 1. Dominio experimental.

Variable	Nivel	
	(-)	(+)
Catalizador / Insaturación ^a	0,1 ¹	0,25 ²
Peróxido / Insaturación ^a	1,2 ³	7,0 ⁴
Tiempo de reacción (h)	4 ²	6 ²

^a Relaciones molares

Fuente: ¹ Choudhary et al. (2001) ; ² Mandelli et al. (2001) ;

³ Bonon (2012) ; ⁴ Sepúlveda et al. (2006)

1.7 POST-TRATAMIENTO DEL PRODUCTO.

La mezcla reaccionante se dispone a temperatura ambiente. Posteriormente se trasvasa la muestra a un embudo de decantación, con el fin de separar y recuperar la fase catalítica. Seguidamente se adiciona a la mezcla 5%p/p de MnO₂, iniciando la descomposición del H₂O₂ remanente. El agua producto de la reacción y de la descomposición del peróxido se elimina agregando 10%p/p de

⁵⁶ MANDELLI, D. VAN VLIET, M. SHELDON, R. SCHUCHARDT, U. Op. Cit.

MgSO₄. Posteriormente se filtra la solución implementando un embudo Büchner, para luego destilar al vacío a 240 mbar y 45°C por 30 minutos, eliminando así el EtOAc.

1.8 REUTILIZACIÓN DEL CATALIZADOR.

El catalizador recuperado es lavado con EtOAc, y posteriormente secado a 100° C por 24h aproximadamente. Se procede a calcinar la alúmina bajo las mismas especificaciones consideradas para una calcinación inicial.

1.9 POLIMERIZACIÓN.

Para llevar a cabo la síntesis de poliuretano se selecciona el aceite con mayor contenido de oxígeno oxirano y el polioliol resultante tras someter éste al proceso de hidrólisis.

1.9.1 Proceso de hidrólisis. Con el fin de lograr la ruptura del anillo epóxido y consecuente aumento de radicales OH se lleva a cabo la reacción de metoxilación en un reactor de 100ml, equipado con un condensador de reflujo y un agitador magnético.

Una cantidad determinada de aceite epoxidado se hidrolizó usando una mezcla de alcohol (metanol e isopropanol) con radio molar epóxido/alcohol 4 a 1, agua en proporción 2 a 1; empleando ácido sulfúrico como catalizador. La reacción se lleva a cabo a una temperatura de 55°C por 126 minutos. El producto es tratado con el

fin de obtener un polioliol libre de reactivos. Posteriormente se caracteriza mediante las técnicas analíticas de porcentaje de oxígeno oxirano, índice de hidroxilo y ¹H-NMR.

1.9.2 Síntesis de poliuretano. Se plantea la síntesis de PU a partir de dos polioliol correspondientes a epóxido de AH y epóxido de AH metoxilado, con el fin de evaluar las propiedades otorgadas por cada uno de estos compuestos al polímero fabricado. Cabe mencionar que dicha polimerización está basada en el proceso planteado por el GIP^{57, 58}, y se efectúa bajo los mismos parámetros en cada caso.

Se dispone el polioliol en un reactor de vidrio de dos bocas, y se instala en un baño de aceite mineral a 80°C con agitación magnética constante de 700 rpm, sometiéndose a su vez al vacío por 15 minutos. Posteriormente se adiciona el isocianato (MDI) con base en la relación polioliol-isocianato 1:1 (Anexo C), dando inicio a la reacción de polimerización por 15 segundos, tras lo cual, la mezcla se vierte de manera inmediata sobre el molde precalentado para evitar choque térmico. Finalmente, la etapa de curado del material se efectúa a 100 °C por 10 minutos.

⁵⁷ DÍAZ A, Edgar F y MUÑOZ V, Oscar M. Estudio de las variables de síntesis de poliuretano a partir de aceite de ricino y glicerol. 2014. Bucaramanga. Ingeniero Químico. Universidad Industrial de Santander. P. 27-28

⁵⁸ MARTÍNEZ S, Oscar J y ZORRO G, Yasmín A. Estudio de las variables de síntesis de poliuretano a partir de aceite de ricino y glicerol crudo. 2014. Bucaramanga. Ingeniero Químico. Universidad Industrial de Santander. P. 25-26

CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN.

Técnicas analíticas.

- *Porcentaje de oxígeno oxirano teórico.*

La máxima cantidad de dobles enlaces que pueden ser transformados mediante la epoxidación se calcula con base en el índice de yodo del aceite tratado (Anexo C). A partir de los valores de concentración de oxígeno oxirano teórico y experimental es posible estimar el porcentaje de conversión relativa de dobles enlaces a epóxido, por medio de la siguiente ecuación:

$$\text{Conversión} = \frac{COO}{TOO} \quad \text{Ec. [1]}$$

- *Porcentaje de oxígeno oxirano.*

Atendiendo a la norma NTC 2366 (ICONTEC, 2000) se determina el contenido de oxígeno oxirano (%COO) mediante el proceso de epoxidación (Anexo D).

- *Índice de hidroxilo.*

Este índice cobra gran relevancia en la formulación de PU, puesto que determina el número de radicales OH disponibles para reaccionar presentes tanto en el compuesto olefínico como en el compuesto epóxico. Su valor se establece mediante la norma ASTM D4274-11 (Anexo E).

1.9.3 Técnicas de espectrometría y otras.

- *Composición en ácidos grasos del aceite de higuera.*

Mediante cromatografía de gases acoplado a masas, se determina la composición y naturaleza de los ácidos grasos presente en el aceite de higuera (Anexo F).

- *Identificación de determinados grupos funcionales.*

Empleando la técnica de espectroscopia infrarroja (FT-IR) se identifican los grupos funcionales contenidos en el AH y en su epóxido. Asimismo, por medio de espectroscopía de resonancia magnética nuclear $^1\text{H-NMR}$ se identifican los isótopos de hidrógeno ^1H asociados al doble enlace del aceite y al grupo epóxido; corroborando de esta manera la presunta existencia de anillo oxirano en la muestra. Adicionalmente, se estudian los cambios presentados en las propiedades de la γ -alúmina a través del ciclo de reutilización y la formación de grupos uretano en los polímeros. Para la prueba de FT-IR se emplea un espectrómetro Shimadzu 8400s.

- *Análisis de propiedades texturales del catalizador.*

Las propiedades texturales de la γ -alúmina se determinan mediante las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K. Con base en la teoría Brunauer, Emmett y Tellet (BET) se determina el área superficial específica (A_{BET}), y mediante el método Barret, Joynet y Halenda (BJH) se calcula el volumen de poro (V_p) y el diámetro promedio de poro (D_p). De manera previa, cada muestra de catalizador es desgasificada al vacío durante 12h.

Caracterización del Poliuretano

- *Propiedades mecánicas de los PU.*

El ensayo de flexión se realiza en un equipo analizador mecánico diferencial TA instruments Q800 V21.1, empleando un clamp single cantilever con el método multifrecuencia y dimensiones de las muestras de 16,50 x 12,66 x 3,52 mm (longitud x ancho x espesor); aplicando una rampa de calentamiento con temperatura inicial de 40°C, con paso de 5°C/min hasta una temperatura final de 200°C, en presencia de flujo de aire y con frecuencia de 1,0 Hz.

- *Comportamiento de descomposición de los PU.*

Mediante la Balanza Termogravimétrica *Discovery TGA 1-0207* se establecen las propiedades térmicas del material sintetizado, realizando un registro continuo de la pérdida de masa presentada a temperaturas determinadas. Para esto se estudian muestras de 10mg; empleando una rampa de calentamiento de 30°C de temperatura inicial, con paso de 10°C/minuto y temperatura final de 550°C; en atmósfera de nitrógeno a razón de 50ml/minuto con el fin de evitar degradación termo-oxidativa.

- *Determinación de la temperatura de transición vítrea (T_g)*

Para esta prueba termoanalítica se emplea un calorímetro diferencial de barrido *Discovery DSC 1-0237*. Muestras de 10mg del poliuretano sintetizado se someten a un proceso de Calentamiento-enfriamiento-calentamiento; donde se equilibra la muestra a -50°C, luego se calienta hasta 200°C; para después enfriar hasta -50°C y finalmente calentar hasta 350°C, con incrementos de 10°C/minuto en atmósfera de nitrógeno a razón de 50ml/minuto.

2. RESULTADOS Y ANÁLISIS

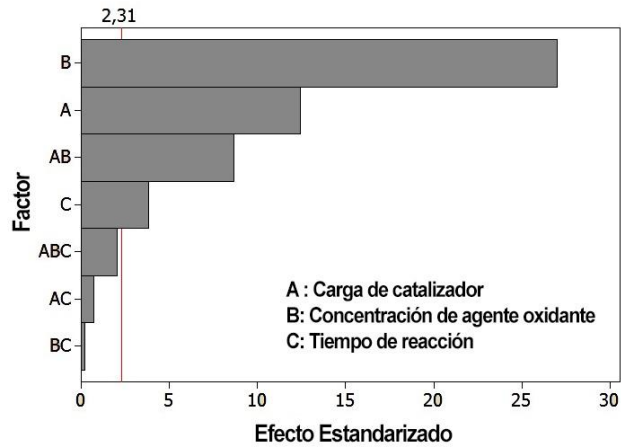
En esta sección se exponen y discuten los resultados obtenidos tras la fase experimental y posterior síntesis de PU. Del mismo modo se analiza el desempeño y el comportamiento del catalizador implementado a lo largo del proceso.

2.1 ANÁLISIS ESTADÍSTICO

Los tres factores y sus efectos sobre la variable respuesta fueron estimados y analizados a través de ocho tratamientos experimentales. Se realizaron dos réplicas para cada prueba combinatoria para un total de dieciséis experimentos, efectuados en orden aleatorio para evitar errores sistemáticos. Los resultados en términos de conversión relativa para cada tratamiento se condensan en el anexo G.

Se construye el diagrama de Pareto (figura 6) en la cual se muestran los efectos estandarizados de las principales variables y los de sus interacciones sobre la conversión de moles de insaturación en anillo oxirano. Se destaca la influencia de factores como la concentración de agente oxidante, la carga catalítica y la interacción de estos dos; en menor proporción aunque no menos relevante es la influencia de factores como el tiempo de reacción. Los factores mencionados reportan una probabilidad (p) menor a 0.05 que ratifica la significancia de los mismos en el estudio.

Figura 3. Diagrama de Pareto de efectos estandarizados para $\alpha = 0,05$.



Los efectos con un valor menor a 2,31 son discriminados de acuerdo al criterio de Lenth ya que no ejercen una alteración estadísticamente significativa sobre la variable de salida.

Con base en lo anterior, se decide analizar de forma detallada el efecto de variables como el tiempo de reacción y la interacción entre el agente oxidante y el catalizador con el fin de comprender la relación entre los mismos y determinar así, los parámetros de operación bajo los cuales se obtiene un aceite con mayor contenido de oxígeno oxirano. La figura 7 advierte el efecto positivo tanto del agente oxidante como de la cantidad de catalizador, sugiriendo operar con una proporción molar H_2O_2 / Insaturación de 7,0 y γ -Alúmina / Insaturación de 0,25. Por el contrario y de acuerdo a la figura 8, el tiempo adquiere un efecto negativo sobre la conversión, proponiendo así un período de reacción de 4h. El máximo valor de %COO alcanzado bajo estas condiciones fue en promedio 2,82% en peso (tratamiento N°2 del diseño), que en términos de conversión relativa corresponde al 56.64%, lo que indica en primera instancia una conversión parcial de los dobles enlaces en grupos epóxido.

Figura 4. Efecto de la interacción entre cantidad de catalizador y concentración.

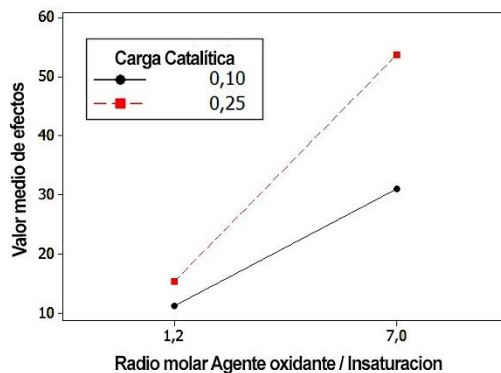
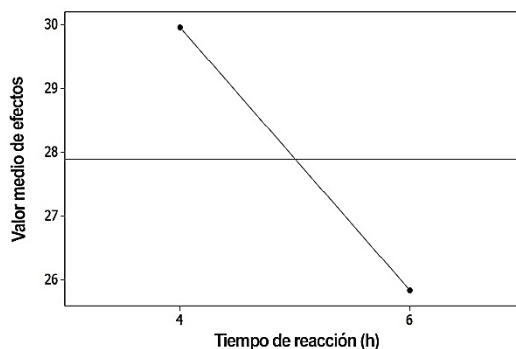


Figura 5. Efecto principal del tiempo de reacción sobre la conversión.



Este resultado es consistente con estudios previos referentes a epoxidación de AH. El-Adly *et al.* (2014) señalan una conversión máxima de 53,24% tras 8h de reacción e implementando un catalizador homogéneo (H_2SO_4); sin embargo, emplean una menor concentración de peróxido de hidrógeno (H_2O_2 /Insaturación: 1,32). Igualmente, el proceso resulta ser significativamente superior en comparación al 37% reportado para la epoxidación de metil ricinoleato mediante

catalizador sílica estructurado del tipo Nb/Dav-DI tras 4h de reacción⁵⁹. No obstante, resulta ser menos eficiente en relación al 78,32% y 96% alcanzado por Sinadinovic et al. (2012) y Borugadda et al. (2013) respectivamente, tras 8h y 10h de reacción bajo la presencia de ácido acético e implementando Amberlita IR-120 como especie catalítica en la formación del peroxiácido. A la fecha no se reportan estudios de epoxidación de AH catalizada mediante γ -alúmina.

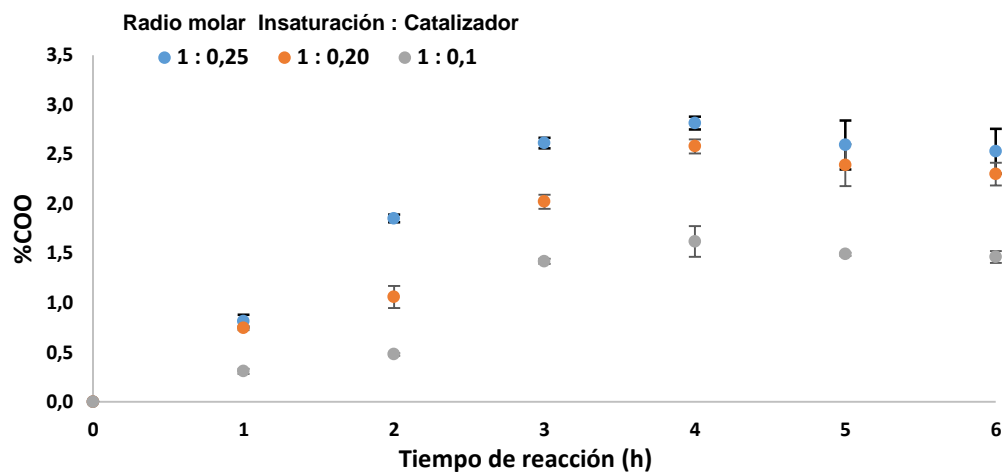
2.1.1 Efecto de la carga catalítica. La γ -alúmina interviene como catalizador en la formación de anillos oxirano; su incidencia sobre el grado de epoxidación se muestra en la figura 9. Se observa que al aumentar el radio molar catalizador/insaturación de 0,1 a 0,25, la formación de grupos epóxido aumenta aproximadamente en un 74% lo que constata un incremento en la velocidad de reacción. Sin embargo tras la cuarta hora de síntesis se aprecia una disminución progresiva del contenido de oxígeno oxirano lo que supone una reacción de hidrólisis del anillo. Estudios previos han demostrado que la alúmina provoca la apertura o degradación del anillo oxirano en presencia de nucleófilos de oxígeno; en el caso de la epoxidación, el agua producto de la descomposición del H_2O_2 actúa particularmente como agente nucleofílico débil. Lo anterior sugiere que una completa saturación de los dobles enlaces en el triglicérido no necesariamente equivaldría a la máxima concentración de oxígeno oxirano debido a reacciones colaterales en serie como la mencionada anteriormente.

Mediante la ruta de síntesis empleada se observó que el aceite epoxidado posee un número ácido (NA) promedio de 15,20 mg KOH/g, valor que resulta ser elevado con respecto al 1,08 mg KOH/g reportado comúnmente en la literatura

⁵⁹ TIOZZO, C. BISIO, C. CARNIATO, F. MARCHESE, L. GALLO, A. RAVASIO, N. PSARO, R. GUIDOTTI, M. Epoxidation with hydrogen peroxide of unsaturated fatty acid methyl esters over Nb (V) – Silica Catalyst. Milan: Eur, J. Lipid. Sci. Technol. 2003, Vol. 115, 86 – 93

para epóxido de AH⁶⁰. Altos valores de NA indican un contenido prominente de ácidos grasos libres (AGL) en la muestra. Se asume que la γ -Al₂O₃ pudo inducir la hidrólisis parcial del triglicérido de manera simultánea a la epoxidación. A la fecha no se han hallado estudios que corroboren dicha presunción, no obstante, se ha comprobado la hidrólisis de triésteres de glicerol mediante agua por acción de sitios ácidos de Brønsted⁶¹, los mismos sitios responsables de la actividad catalítica de la γ -alúmina. La hipotética presencia de di y triglicéridos incluyendo la de AGL epoxidados fue confirmada posteriormente a través de ¹H-NMR.

Figura 6. Efecto de la cantidad de γ -Alúmina sobre %COO durante el transcurso de la reacción. Condiciones: Aceite de higuera, 20ml.; H₂O₂, 10,35ml. Temperatura: 80°C y velocidad de agitación: 500 r.p.m.

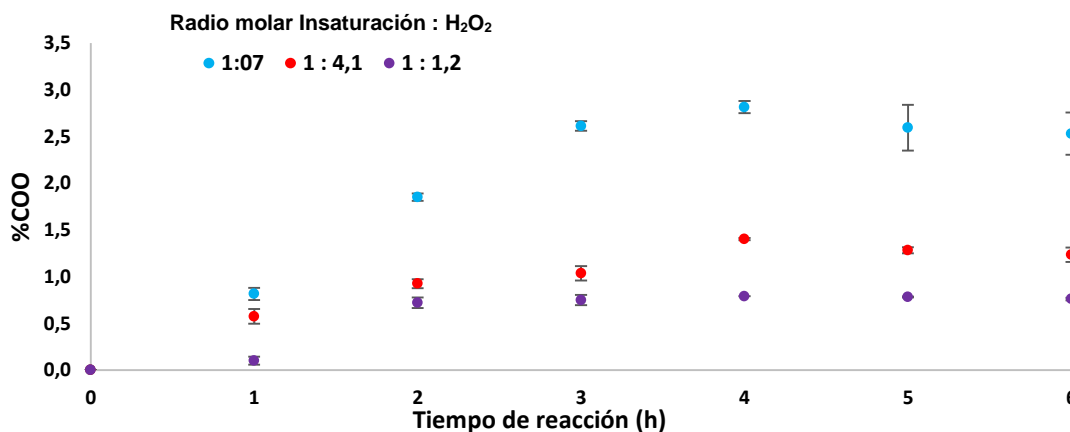


⁶⁰ BORUGADDA, Venu. GOUD, Vaibhab. Epoxidation of castor oil fatty acid methyl esters (COFAME) as a lubricant base stock using heterogeneous ion-exchange resin (IR-120) as a catalyst. Assam: Energy Procedia, 2014. 54. 75 - 84

⁶¹ NGAOSUWAN, K. LOTERO, E. SUWANNAKARN, K. GOODWIN, J. PRASERTHDAM, P. Hydrolysis of triglycerides using solid acid catalysts. Bangkok: Ind. Eng. Chem. Res. 2009, Vol. 48, 4757 – 4767

2.1.2 Efecto de la concentración de H₂O₂. Con el objetivo de determinar la influencia del peróxido de hidrógeno sobre el curso de la reacción de epoxidación, la síntesis se lleva a cabo en un rango experimental de 1,2 a 7,0 moles de H₂O₂ por mol de insaturación; los parámetros restantes se mantienen constantes en este caso. Resulta ostensible un incremento en la rata de reacción a medida que aumenta la concentración de H₂O₂ en el sistema (Figura 10). Como fue mencionado, el máximo contenido de epóxido (2,86%) se alcanza para un radio molar de 7,0; sin embargo, se aprecia una menor estabilidad del anillo oxirano bajo esta condición con el transcurso del tiempo, observación que coincide con estudios previos⁶². Dicho comportamiento en este caso se atribuye principalmente a una mayor concentración de agua como subproducto durante la reacción que unido al carácter ácido de la γ -alúmina propician la hidrólisis del anillo oxirano, generando así un aceite hidroxilado tras 6h de reacción.

Figura 7. Efecto de la concentración de H₂O₂ sobre %COO durante el transcurso de la reacción. Condiciones: Aceite de higuera, 20ml: γ -Alúmina, 1,6g. Temperatura: 80°C y velocidad de agitación: 500 r.p.m.

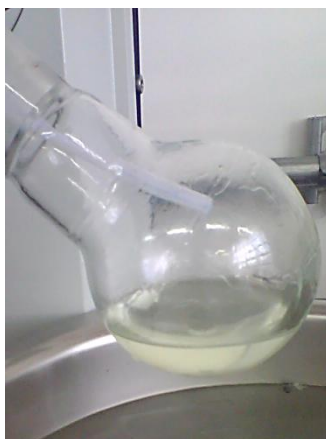


⁶² SALIMON, J. ABDULLAH, B. Epoxidation of vegetable oils and fatty acids: Catalysts, methods and advantages. Bangi: Journal of Applied Sciences, 2010, Vol. 10 (15), 1545 – 1553.

2.2 CARACTERIZACIÓN DE REACTIVOS Y PRODUCTOS

El aceite epoxidado presenta un estado de agregación líquido a temperatura ambiente, lo que discrepa de la estructura semisólida (grasa) esperada al poseer sus cadenas saturadas. Esta condición se fundamenta en que su punto de fusión es inversamente proporcional al grado de epoxidación ya que la presencia de anillos epóxido impide que las moléculas se empaqueten de manera estrecha⁶³. Cualitativamente, se obtuvo un producto translúcido altamente viscoso en comparación al aceite base; debido a la naturaleza polar del grupo oxirano, lo cual conlleva a una mayor interacción intermolecular⁶⁴.

Figura 8. Epóxido de higuera tras rotoevaporación.



⁶³ ESPINOZA P, J.D. HAAGENSON, D.M. PRYOR, S.W. ULVEN, C.A. WIESENBORN, D.P. Production and characterization of epoxidized canola oil. American Society of Agricultural and Biological Engineers, 2009, Vol. 52 (4), 1289 – 1297. ISSN 0001 – 2351

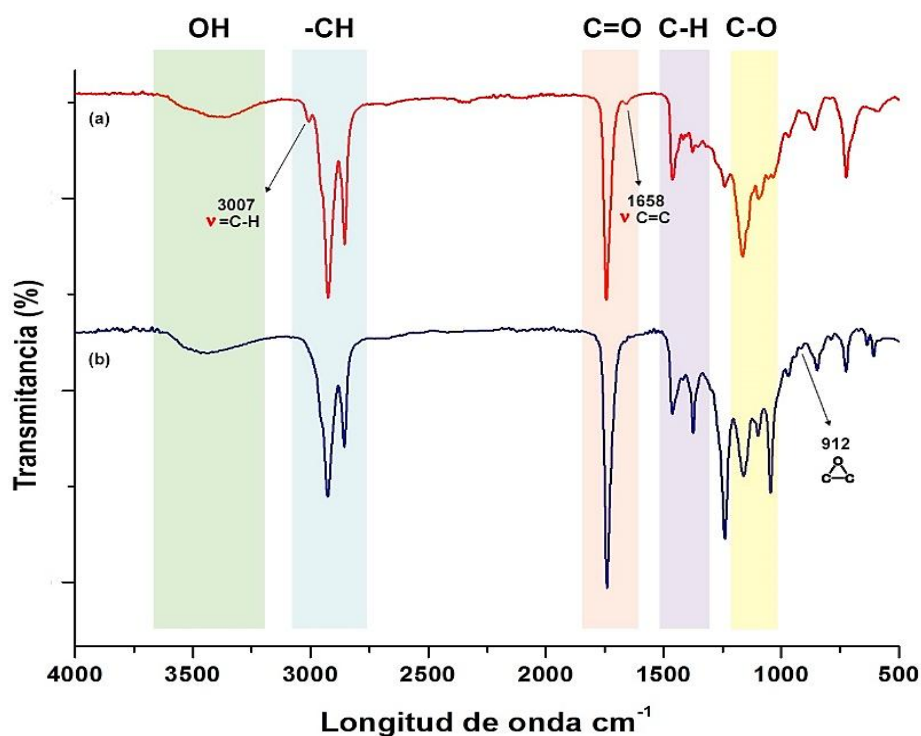
⁶⁴ WOOL, Richard. SUN, Xiuzhi Susan. Bio-based polymers and composites. San Diego. Elsevier Academic Press. 2005. 39 p. ISBN 0-12-763952-7

2.2.1 Identificación de determinados grupos funcionales

Espectroscopia Infrarroja (FT-IR)

El espectro del AH exhibe una banda de mediana intensidad en 3007 cm^{-1} , sugiriendo la presencia de insaturaciones =CH-; y a su vez, la existencia de una banda débil en 1658 cm^{-1} correspondiente al estiramiento C=C confirman la naturaleza olefínica del enlace. Por el contrario en el espectro del epóxido de AH se observa la ausencia de dichas bandas lo que sugiere que una reacción de epoxidación tuvo lugar.

Figura 9. Espectros Infrarrojo. (a) Aceite de higuera. (b) Aceite de higuera epoxidado



La formación de un pico aparente en 912 cm^{-1} ⁶⁵, señala la presencia de enlace oxirano. Sin embargo, dado que el aceite base presenta múltiples bandas en ese intervalo del espectro, la apreciación de la señal característica del grupo epóxido se dificulta considerablemente.

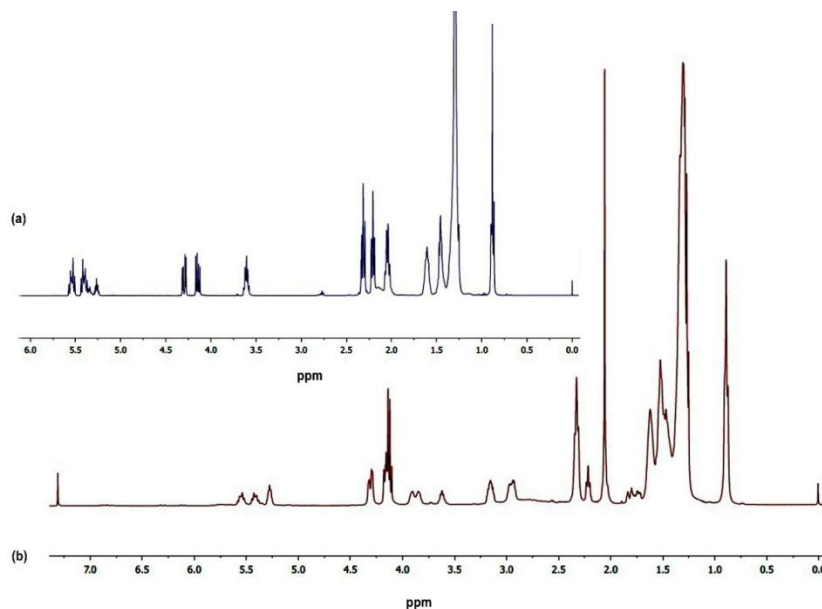
○ *Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (¹H-NMR).*

Los espectros de ¹H-NMR para el aceite de higuera y su epóxido se muestran en la figura 13 (Anexo I). La presunta formación de epóxido fue confirmada mediante la aparición de una señal entre $\delta\ 2,9 - 3,2\text{ ppm}$ que se atribuye específicamente a protones asociados al enlace oxirano. De igual modo se advierte una reducción considerable de las señales situadas entre $\delta\ 5,3 - 5,6\text{ ppm}$ que integran los protones

metilénicos correspondientes al doble enlace C=C. Dichos resultados coinciden con lo observado por Borugadda *et al.* (2013) durante su estudio en epoxidación de metilésteres de higuera.

⁶⁵ LUO, Z. SHI, Y. ZHAO, D. HE, M. Synthesis of epoxidated castor oil and its effect on the properties of waterborne polyurethane. Nanjing: Procedia Engineering, 2011, Vol. 18, 37 – 42

Figura 10. Espectros $^1\text{H-NMR}$ (a) Aceite de higuera (b) Aceite de higuera epoxidado.



La reducción parcial del área de los protones asociados al glicerol entre δ 4,1 – 4,3 ppm y posterior aparición de una señal en δ 3,9 ppm, perteneciente al mismo protón, sugieren la probable formación de diglicéridos tras el proceso de síntesis, lo que apoyaría la hipótesis de una hidrólisis parcial del triglicérido a causa de la alúmina y el agua presente en el sistema.

Características del catalizador

Tras la cuarta hora de síntesis la velocidad de formación de grupos epóxido es menor en proporción a la de su degradación, lo que evidencia una posible desactivación de los sitios catalíticos comprometidos en la reacción de epoxidación. No obstante, tras recuperar, regenerar y someter a condiciones típicas de reacción a la fase catalítica, se obtiene una conversión relativa del 56,58%, lo cual evidencia que no existen diferencias significativas tras un ciclo de reutilización; por tanto se alcanza un productividad total de 4,53 moles de epóxido por mol de catalizador.

2.2.2 Análisis de propiedades texturales. Las propiedades texturales de la γ -alúmina a través del ciclo de reutilización se describen en la tabla 2, sugiriendo que existen cambios evidentes en éstas tras la etapa reacción. Mediante el proceso de lavado y calcinación, dichas propiedades se regeneran haciendo viable la reutilización del catalizador, resultado que coincide con lo reportado por Uguina *et al.* (2006) (Anexo H). La reducción del volumen y diámetro de poro podría atribuirse a la formación de estructuras obstruidas en forma de tintero (*ink-bottle*) propiciadas por el agua presente en el sistema⁶⁶.

Tabla 2. Propiedades texturales de la γ -Alúmina

Catalizador	A_{BET} (m ² /g)	V_p (cm ³ /g)	D_p (Å)
γ -Al ₂ O ₃ -1	199,7	0,61	112
γ -Al ₂ O ₃ -2	141,9	0,43	103
γ -Al ₂ O ₃ -3	197	0,60	112
γ -Al ₂ O ₃ -4	169,5	0,51	101

A_{BET}: Área superficial específica.
V_p: Volumen de poro.
D_p: Diámetro de poro
 (1) Alúmina fresca, (2) usada en epoxidación, (3) regenerada, (4) reutilizada

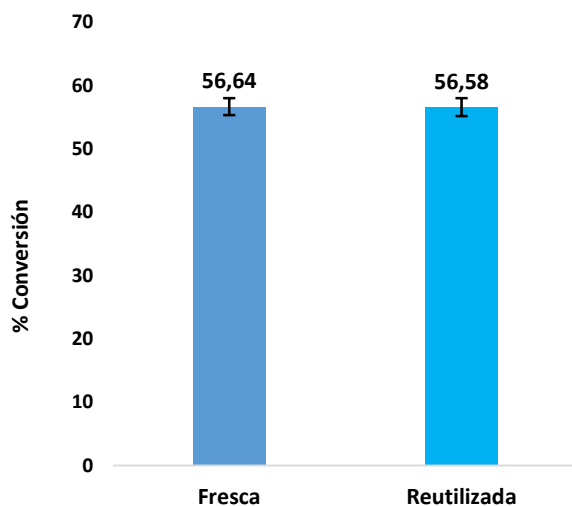
2.2.3 Espectroscopia Infrarroja (FT-IR). Durante el proceso catalítico la γ -alúmina sufre cambios a nivel químico y estructural, los cuales se atribuyen, en el caso de la epoxidación, a la presencia de agua en la mezcla de reacción.

El espectro de infrarrojo (Figura 15) revela un incremento en las bandas entre 1300 y 1600 cm⁻¹ tras la epoxidación, las cuales corresponden a carboxilatos que

⁶⁶ RINALDI, R. FUJIWARA, F. SCHUCHARDT, U. Chemical and physical changes related to deactivation of alumina used in catalytic epoxidation with hydrogen peroxide. Campinas: Journal of Catalysis, 2007, Vol. 245, 454 – 463

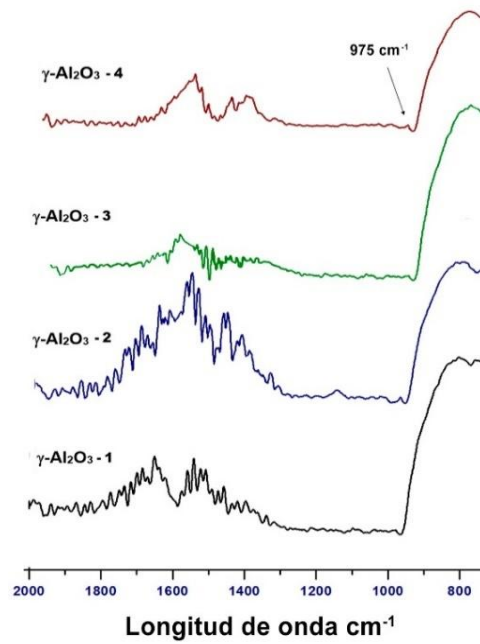
se adhieren a la superficie durante el proceso y generan un envenenamiento de los sitios activos, conllevando así a una probable desactivación del catalizador⁶⁷. Sin embargo el protocolo de lavado mediante EtOAc y secado previo a la calcinación parece surtir efecto sobre la superficie del catalizador ya que se observa una disminución considerable de dichas bandas. Adicionalmente, se observa una banda débil en 975 cm⁻¹ la cual se asocia a formaciones de oxihidróxidos, estructuras de menor actividad catalítica que la fase de γ -alúmina.

Figura 11. Conversión tras reutilización catalítica.



⁶⁷ RINALDI SOBRINHO, Roberto. Op. Cit.

Figura 12. Espectro de infrarrojo de la γ -alúmina en su ciclo de reutilización.



2.3 POLIMERIZACIÓN

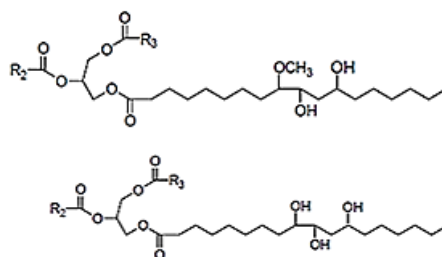
2.3.1 Apertura del anillo oxirano: Metoxilación. Durante el proceso de metoxilación, los anillos oxiranos se hidrolizan para dar paso a grupos hidroxilo, obteniendo así un poliol de mayor funcionalidad. Las propiedades del aceite base, de su epóxido y del epóxido hidrolizado, se reporta en la tabla 3.

Tabla 3. Propiedades de los polioles sintetizados con respecto al AH.

Propiedad	Aceite de Higuera		
	Base	Epoxidado	Metoxilado
Índice de Hidroxilo (mg KOH / g muestra)	162,82	178,17	261,29
Número Ácido (mg KOH / g muestra)	1,5	15,2	2,35
Oxígeno Oxirano Teórico (%)	4,97	-	-
Oxígeno Oxirano Experimental (%)	-	2,82	0,07

La hidrólisis de los grupos epóxido se corrobora mediante espectrometría $^1\text{H-NMR}$ (Anexo I). Se evidencia por tanto la desaparición total de las señales entre δ 2,9 – 3,2 ppm y la intensificación de la señal del protón adyacente al grupo hidroxilo en δ 3,5 ppm, lo que indica un mayor contenido de grupos OH. Adicionalmente, se destaca la aparición de un singlete en δ 3,65 – 3,7 ppm que se atribuye a la formación de esteres metílicos, lo cual sugiere que una esterificación de los ácidos grasos libres de forma paralela a la hidrólisis del anillo oxirano tuvo lugar. Lo anterior explicaría la reducción del número ácido (2,35 mg KOH/ g muestra) de la muestra hidrolizada. En δ 3,4 ppm se aprecia una señal que corresponde a un protón metóxilo, lo cual sugiere que la apertura de anillo oxirano se dio principalmente por acción del metanol.

Figura 13. Estructura química de los polioles obtenidos.



Para espumas rígidas de PU se emplean polioles preferiblemente con índices de hidroxilo entre 250 y 1.000 mg de KOH/g de muestra⁶⁸, por tanto el poliol metoxilado, de acuerdo a la tabla 3, cumple satisfactoriamente los requerimientos mínimos para tal fin.

2.3.2 Síntesis de Poliuretano (PU). Tras sintetizar los PU, se observó clara disparidad entre las muestras obtenidas. La resina semirígida procedente del aceite epoxidado evidenció la formación de burbujas a lo largo de los ensayos realizados. Por el contrario, la sintetizada a partir del epóxido hidrolizado presentó un aspecto más compacto, firme y rígido.

La diferencia radica en la cantidad de AGL presentes en el poliol; ya que se ha comprobado que grupos ácidos reaccionan con isocianato para formar enlaces amida mediante liberación de CO₂⁶⁹, lo que explicaría la formación de cavidades gaseosas en el interior del material. La formación de PU se comprobó mediante FT-IR (Anexo J) donde se observan las bandas características del material como el grupo carbonilo –C=O (1727 cm⁻¹), carbamato CN-H (1598 cm⁻¹) y C-O-C (1219 cm⁻¹). Ambos espectros evidencian ausencia de la banda a 2270 cm⁻¹

⁶⁸ BADRI, Khairiah. Biobased polyurethane from Palm Kernel Oil-based polyol. Ed Fahmina Zafar, 2012, ISBN: 978-953-51-0726-2. Disponible en: < <http://dx.doi.org/10.5772/47966>>

⁶⁹ MAZO, Paula. RIOS, Luis. Síntesis y caracterización de espumas flexibles de poliuretano obtenidas a partir de aceite de castor maleinizado. Medellín: Polímeros: Ciencia e Tecnología, 2009, Vol. 19, No. 2, 149 – 154

correspondiente al grupo isocianato, lo que indica que el MDI ha reaccionado esencialmente en cada caso para formar PU.

2.3.3 Caracterización del PU.

○ *Determinación de la temperatura de transición vítrea (T_g)*

En la figura 17 se exponen los termogramas correspondientes a los PU sintetizados. Mediante la técnica DSC se obtiene el valor de la temperatura de transición vítrea (T_g), condición particular a la cual el polímero empieza a comportarse de manera elástica y flexible. Como era previsto, el PU proveniente de la muestra metoxilada exhibió una mayor T_g (26,02 °C), producto de una mayor funcionalidad (número de OH por molécula) del polirol en cuestión; resultado que evidencia indirectamente un mayor grado de entrecruzamiento en dicho material⁷⁰. El PU derivado del AH epoxidado presenta una T_g de 12,4°C, magnitud que resulta ser superior respecto al reportado por el PU de AH base (-17,39 °C). La polaridad conferida por el anillo oxirano, conlleva a una mayor interacción intermolecular dentro del entramado polimérico⁷¹, permitiendo un mayor entrecruzamiento en el material.

○ *Comportamiento de descomposición de los PU*

La pérdida de peso de los PU obtenidos en función de la temperatura se expone en la figura 18. La muestra correspondiente al epóxido hidrolizado demostró una menor resistencia térmica ya que la temperatura a la cual presenta una pérdida inicial del 10% en peso ($T_{10\%}$) es alrededor de 302,5°C. Una mayor funcionalidad en el polirol permite la formación de más grupos uretano, cuya disociación alrededor de los 220°C, resulta ser la principal causa en la descomposición inicial

⁷⁰ LLIGADAS, G. RONDA, J.C. GALIÁ, M. CÁDIZ, V. Renewable polymeric materials from vegetable oils: a perspective. Terragona: Materials Today, 2013, Vol. 16. No. 9, 338 – 343

⁷¹ ABDUL H, Z. GAN, S. Partial conversion of epoxide groups to diols in epoxidized natural rubber. Kuala Lumpur: Polymer, 1997, Vol. 38, No. 8, 1953 – 1956

de cualquier PU⁷². No obstante, dicha muestra presenta una menor velocidad de descomposición que el PU de aceite base a medida que incrementa la temperatura.

Figura 14. Prueba de calorimetría diferencial de barrido de los PU sintetizados.

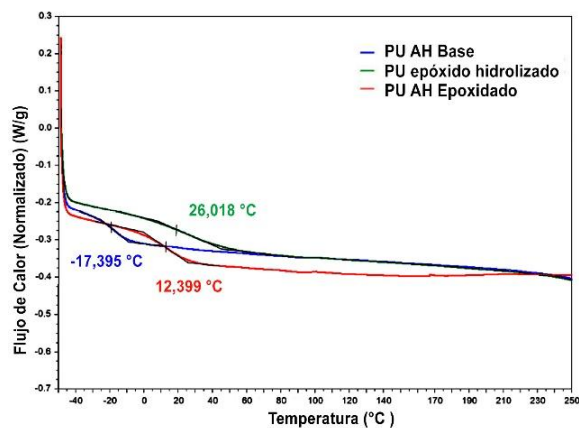
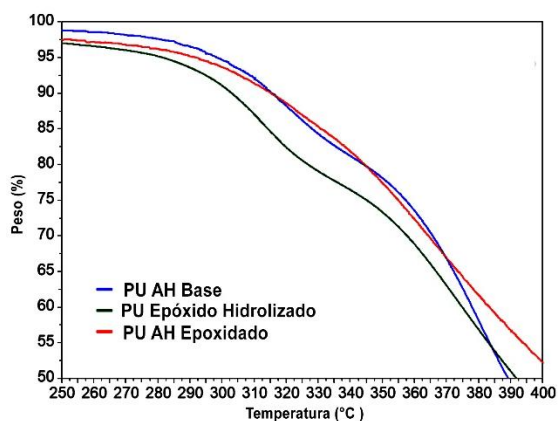


Figura 15. Prueba de análisis termogravimétrico de los PU sintetizados.



⁷² MONTEAVARO, Luciane L. RIEGEL, Izabel C. SAMIOS, Petzhold D. Therma Stability of soy-based polyurethanes. *Polímeros: Ciencia e Tecnologia*, 2005, Vol. 15, No. 2, 151 – 155

La muestra de mayor estabilidad térmica proviene del AH epoxidado, cuya $T_{10\%}$ es 315°C , lo que coincide con resultados previos de Lligadas et al. (2005) en su estudio sobre PU a partir de AV epoxidado. Se ha afirmado que la sustitución de dobles enlaces por anillos oxirano en la molécula otorga cierta termo y fotoestabilidad al compuesto polimérico⁷³, lo que explicaría una menor descomposición de su estructura a medida que aumenta la temperatura. Tras alcanzar los 550°C , las muestras derivadas del aceite epoxidado y del metoxilado exhiben un porcentaje en residuos del 14,21% y 12,48% respectivamente en comparación al 2,27% del PU base (Anexo K). En general, los PU exhiben perfiles de descomposición muy similares con tres etapas cada uno, la primera de ellas asociada a la disociación de grupos uretano ($270\text{-}310^{\circ}\text{C}$), la siguiente a la descomposición de cadenas carbonadas ($300\text{--}450^{\circ}\text{C}$); y, por encima de los 450°C a la degradación de otros segmentos de la estructura remanente⁷⁴.

○ *Propiedades mecánicas de los PUs.*

El comportamiento elástico de los PU en función de la temperatura se visualiza en la figura 19. La resina derivada del poliol metoxilado contundentemente evidencia una mayor densidad de entrecruzamiento al ostentar un módulo de elasticidad superior⁷⁵ en comparación a las muestras provenientes del poliol epoxidado y del aceite base a lo largo del ensayo. Los PU resultantes del poliol epoxidado y del metoxilado experimentan una transición al estado elástico cerca de los 120°C y 160°C respectivamente, momento en el cual el módulo de almacenamiento supera el módulo de pérdidas, este último asociado al componente viscoso del material.

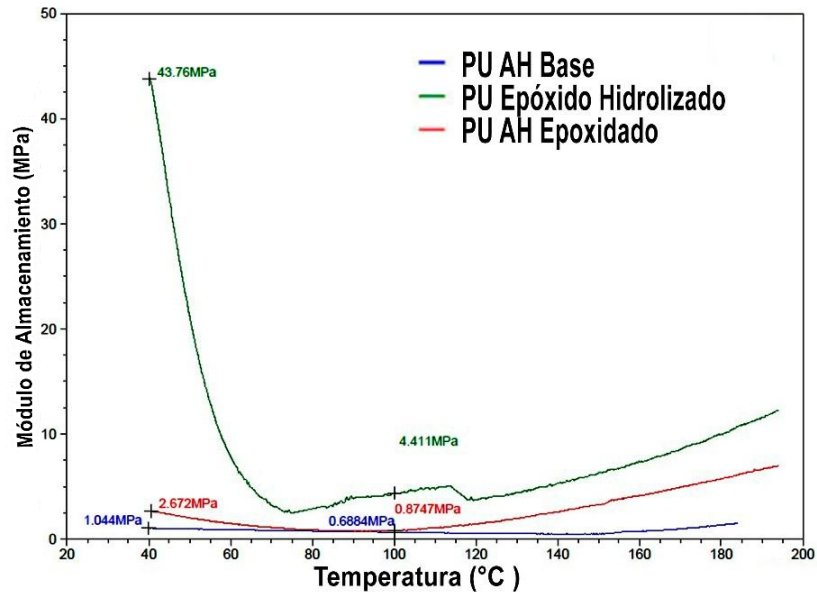
⁷³ CAMPANELLA, A. BALTANÁS, M.A. Degradation of the oxirane ring of epoxidized vegetable oils in liquid-liquid systems: II. Reactivity with solvated acetic and peracetic acids. Santa Fe: Latin American Applied Research, 2005, Vol. 35, 211 – 216

⁷⁴ CHEN, Ruqi. Bio-based polymeric materials from vegetable oils. Iowa City, 2014, 121 h. Dissertation (Doctor of philosophy in Chemistry). Universidad de Iowa. Departamento de química. Disponible en: < <http://lib.dr.iastate.edu/etd> >

⁷⁵ GULTEKIN, G. ATALAY-ORAL, C. ERKAL, S. SAHIN, F. KARASTOVA, D. TANTEKIN, S. SENIHA, F. Fatty acid-based polyurethane films for wounds dressing applications. J Mater Sci: Mater Med, 2009, Vol. 20. 421 – 431

En contraste, el PU base sufre dicha transición aproximadamente a los 165 °C (Anexo K).

Figura 16. Comportamiento del módulo de almacenamiento de los PU.



Tras los resultados obtenidos en esta sección, resulta notable señalar que las resinas poliméricas sintetizadas presentan, en términos generales, una mejora en sus propiedades termo mecánicas en comparación a las exhibidas por un poliuretano producto de un AH sin modificar, gracias a una mayor funcionalidad lograda en los polioles tras la epoxidación y posterior apertura de anillo.

3. CONCLUSIONES

- Bajo los parámetros de reacción establecidos durante el estudio, se logró de manera satisfactoria la epoxidación in situ de aceite de higuera, cuyas propiedades son semejantes y relevantes con respecto a los valores alcanzados por rutas de síntesis convencionales; generando de esta manera un poliol de mayor valor agregado, el cual constituye una alternativa tecnológicamente más limpia, sostenible y donde se involucra la utilización de recursos renovables.
- La γ -alúmina demostró ser un catalizador heterogéneo, eficazmente activo y eficiente durante la epoxidación de aceite de higuera con peróxido de hidrógeno como agente oxidante. Adicionalmente demostró la regeneración de sus propiedades catalíticas tras su implementación, lo que hace viable su reutilización en una posterior epoxidación, constituyéndolo así, como una alternativa promisorio en la epoxidación de aceites vegetales.
- La epoxidación y posterior apertura de anillo han demostrado ser procedimientos potencialmente aplicables en la síntesis de poliuretano. Los derivados poliméricos formulados a partir de los polioles sintetizados ostentan cambios significativos en sus propiedades tanto térmicas como mecánicas con respecto a las resinas poliméricas termoestables provenientes de aceite de higuera base; tales propiedades deben ser tomados con debida consideración en estudios posteriores, dada la multiplicidad que han demostrado dichos polioles como fuentes alternativas en el diseño y reinvención de nuevos materiales.

4. RECOMENDACIONES

- Considerando la elevada reactividad de los grupos hidroxilo primarios en contraste a los grupos alcohol secundario logrados tras la epoxidación y posterior apertura de anillo, se recomienda el estudio de procedimientos previos de funcionalización como la metátesis de ácidos grasos con el objetivo de sintetizar compuestos con enlaces olefínicos terminales y de menor peso molecular que tras la epoxidación y posterior hidrólisis, permitan la inclusión de dichos grupos OH de considerable reactividad química.
- Se requiere un estudio termodinámico de mayor profundidad acerca de la reacción de degradación de grupos epóxido por acción de la γ -alúmina con el objetivo de lograr un aceite con mayor contenido de oxígeno oxirano y de esta manera establecer las condiciones óptimas que favorezcan la epoxidación.
- Asimismo se aconseja realizar la cuantificación de oxígeno oxirano mediante métodos alternativos a la titulación como la cuantificación mediante $^1\text{H-NMR}$ con el fin de determinar con mayor exactitud el grado de epoxidación logrado en el aceite.

BIBLIOGRAFÍA

ABDUL H, Z. GAN, S. Partial conversion of epoxide groups to diols in epoxidized natural rubber. Kuala Lumpur: Polymer, 1997, Vol. 38, No. 8, 1953 – 1956.

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

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

ANGARITA, Ricardo. VELEZ, Edgar. Epoxidación de aceite de higuera acetilado y estudio de su acción plastificante. Bucaramanga, 1983, 72 h. Trabajo de grado (Ingeniero Químico). Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingeniería Fisicoquímicas, Escuela de Ingeniería Química.

BADRI, Khairiah. Biobased polyurethane from Palm Kernel Oil-based polyol. Ed Fahmina Zafar, 2012, ISBN: 978-953-51-0726-2. Disponible en: < <http://dx.doi.org/10.5772/47966> >

BAFFES, J. KOSE, A. OHNSORGE, F. STOCKER, M. Understanding the plunge in oil prices sources and implications. En: Global Economic Prospects. Washington DC. World Bank Group, 2015. Cap 4. p. 155-164.

BAILEY, Alton E. Aceites y grasas industriales. Barcelona: Editorial Reverté, 1984. 59 p. ISBN 84-291-7901-1.

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

BALO, Fingen. Castor Oil-based building materials reinforced with fly ash, clay, expanded perlite and pumice powder. Elazig: Ceramics-Silikáty, 2001, 55(3), 280 – 293.

BONON, Anderson de Jesus. Obtenção de monómeros naturais através da epoxidação de limoneno. Campinas, 2012, 232 h. Dissertação de mestrado (Mestre em Engenharia Química). Universidade Estadual de Campinas. Faculdade Engenharia Química.

BORUGADDA, Venu. GOUD, Vaibhab. Epoxidation of castor oil fatty acid methyl esters (COFAME) as a lubricant base stock using heterogeneous ion-exchange resin (IR-120) as a catalyst. Assam: Energy Procedia, 2014. 54. 75 - 84.

BUFFON, Regina. SCHUCHARDT, Ulf. Heterogenization of alkene epoxidation catalyst. Campinas: Journal of the Brazilian Chemical Society, 2003, Vol. 14, No. 3. ISSN 0103-5053.

CAI, Shuangfei. WANG, Lisheng. Epoxidation of unsaturated fatty acid methyl esters in the presence of SO₃H- functional Bronsted acidic ionic liquid as catalyst. Beijing: Chinese Journal of Chemical Engineering, 2001, Vol. 19 (1). 57 – 63.

CAMPANELLA, A. BALTANÁS, M.A. Degradation of the oxirane ring of epoxidized vegetable oils in liquid-liquid systems: II. Reactivity with solvated acetic and peracetic acids. Santa Fe: Latin American Applied Research, 2005, Vol. 35, 211 – 216.

CAREY, Francis A. SUNDBERG, Richard J. Advanced Organic Chemistry: Part B: Reaction and Synthesis. 5 edición. Charlotteville: Springer Science & Business Media, 2008, 1091 p. e-ISBN-13: 978-0-387-44899-2.

CENTI, G. Van Santen, R. Catalysis for renewables: From feedstock to energy production. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co, 2007, 268 p. ISBN 978-3-527-31788-2.

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

CHOUDHARY, Vasant. JHA, Rani. JANA, Prabhas. Selective epoxidation of styrene to styrene oxide by TBHP using simple transition metal oxides (NiO, CoO or MoO₃) as a highly active environmentally-friendly catalyst. Pune: Catalysis Communications. 2008, Vol. 10, 205 – 207.

CIRIMINNA, Rosaria. MARQUES, Ana C. BORDADO, Joao C. De SCHRIJVER, Aster. PAGLIARO, Mario. GreenCaps: Toward solid curing agents for sustainable polyurethane foams. Sustainable Chemical Processes, 2014. 2: 24.

CLARK, Andrew J. HOONG, Seng Soi. Copolymers of tetrahydrofuran and epoxidized vegetable oils: application to elastomeric polyurethanes. Polym. Chem. 2014, 5, 3238-3244.

CORPOICA. CENTRO DE INVESTIGACIÓN LA SELVA. Higerilla: “Alternativa productiva, energética y agroindustrial para Colombia”. Rionegro, Libra, 2008, 34 h.

De SANTIAGO, C. la fisisorción de nitrógeno. fundamentos físicos, normativa, descripción del equipo y procedimiento experimental. 2012. 79.

DERAWI, D. SALIMON, J. Optimization on epoxidation of palm olein by using performic acid. Bangi: E-Journal of Chemistry. 2010. 7(4), 1440-1448. ISSN: 0973-4945.

DÍAZ A, Edgar F y MUÑOZ V, Oscar M. Estudio de las variables de síntesis de poliuretano a partir de aceite de ricino y glicerol. 2014. Bucaramanga. Ingeniero Químico. Universidad Industrial de Santander. P. 27-28.

DINDA, Srikanta. PATWARDHAN, Anand V. GOUD, Vaibhav. PRADHAN, Narayan. Kharagpur: Elsevier Science. 2007. Vol. 99. 3737-3744.

DINDA, Srikanta. PATWARDHAN, Ananda V. GOUD, Vaibhav. PRADHAN, Narayan. Epoxidation of cottonseed oil by aqueous hydrogen peroxide catalyzed by liquid inorganic acids. Kharagpur: Bioresource Technology, 2008. Vol. 99 (9), 3737 – 3744.

EL-ADLY, R. SHOAIB, A. ENAS, A. MODATHER, F. Optimum operating conditions for epoxidation reaction of jojoba and castor oil. Cairo: Journal of Engineering Research and Application. 2014. Vol. 4. 816-822. ISSN: 2248-9622.

ESPINOZA P, J.D. HAAGENSON, D.M. PRYOR, S.W. ULVEN, C.A. WIESENBORN, D.P. Production and characterization of epoxidized canola oil. American Society of Agricultural and Biological Engineers, 2009, Vol. 52 (4), 1289 – 1297. ISSN 0001 – 2351.

FANKHAUSER-NOTI, Anja. FISELIER, Katell. BIERDERMANN, Sandra. BIEDERMANN, Maurus. GROB, Koni. ARMELLINI, Franz. RIEGER, Karl. SKJEVRAK, Ingun. Epoxidized soy vean oil (ESBO) migrating from lids into foof packed in glass jars. Eur Foof Res Technol. 2005. 221: 416-422.

GARRISON, Thomas F. Synthesis and characterization of vegetable oil-based polyurethane dispersions. Iowa City, 2013, 96 h. Disertación (Doctor of Philosophy in Chemistry). Universidad de Iowa. Departamento de química. Disponible en: < <http://lib.dr.iastate.edu/etd> >

GOUD, Vaibhav V. PATWARDHAN, Anand V. PRADHAN, Narayan C. Strongly acidic cation exchange resin of sulphonated polystyrene type used as catalyst for epoxidation of castor oil with peracetic acid and performic acid. Kharagpur: Solid State Science and Technology, 2006, Vol 14. No 1. 62-68. ISSN 0128-7389.

GOUD, Vaibhav. PRADHAN, Narayan. PATWARDHAN, Anand. Epoxidation of Karanja (Pongamia Glabra) Oil by H₂O₂. Kharagpur: European Journal of Lipid Science and Technology, 2007, Vol. 109. No 6. 575 – 584.

GUIDOTTI, M. RAVASIO, N. PSARO, R. FERRARIS, G. MORETTI, G. Epoxidation on titanium-containing silicares: Do strcutural features really affect the catalytic performance? Roma: Journal of Catalysis, 2003, Vol. 214, 242 – 250.

GULTEKIN, G. ATALAY-ORAL, C. ERKAL, S. SAHIN, F. KARASTOVA, D. TANTEKIN, S. SENIHA, F. Fatty acid-based polyurethane films for wounds dressing applications. J Mater Sci: Mater Med, 2009, Vol. 20. 421 – 431.

HOLSER, Ronald. Transesterification of epoxidized soybean oil to prepare epoxy methyl esters. Peoria: Elsevier Science. 2008. Vol. 27. 130-132.

HOWARD, Gary T. Biodegradation of polyurethane: A review. Hammond: Elsevier Science, 2002. Vol. 49. 244-245.

INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN. Plásticos: aceites vegetales epoxidados de soya y linaza. Bogotá: ICONTEC, 2000. 6h: il (NTC 2366).

INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN. Plásticos: muestreo y evaluación de los plastificantes utilizados en plásticos. Bogotá: ICONTEC, 1997. 3h: il (NTC 3305).

JACOB, Irene. JACOB, Walter. The healing Past: Pharmaceutical in the Biblical and Rabbinic World. Leiden: EJ Brill Ed, 1993. 33 p. ISBN 90 04 09643 4.

Leofanti, G., Padovan, M., Tozzola, G., Venturelli, B. Surface area and pore texture of catalysts: catalysis today. 1998. 41, 207–219.

LLIGADAS, G. RONDA, J. GALIÁ, M. BIERMANN, U. METZGER, J.O. Synthesis and characterization of polyurethanes from epoxidized methyl oleate based polyether polyols as renewable resources. Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 2005, Vol. 44, 634 – 645.

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

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

LUO, Z. SHI, Y. ZHAO, D. HE, M. Synthesis of epoxidated castor oil and its effect on the properties of waterborne polyurethane. Nanjing: Procedia Engineering, 2011, Vol. 18, 37 – 42.

MANDELLI, D. VAN VLIET, M. SHELDON, R. SCHUCHARDT, U. Alumina-catalyzed alkene epoxidation with hydrogen peroxide. Campinas: Applied Catalysis A: General, 2001, Vol. 219. 209 – 213.

MARTÍNEZ S, Oscar J y ZORRO G, Yasmín A. Estudio de las variables de síntesis de poliuretano a partir de aceite de ricino y glicerol crudo. 2014. Bucaramanga. Ingeniero Químico. Universidad Industrial de Santander. P. 25-26.

MAZO, Paula. RIOS, Luis. Síntesis y caracterización de espumas flexibles de poliuretano obtenidas a partir de aceite de castor maleinizado. Medellín: Polímeros: Ciencia e Tecnología, 2009, Vol. 19, No. 2, 149 – 154.

MIAO, Shida. WANG, Ping. SU, Zhiguo. ZHANG. Songping. Vegetable-oil-based polymers as future polymeric biomaterials. Beijing: Elsevier Science. 2014. Vol. 10. 1692-1704.

MONTEAVARO, Luciane L. RIEGEL, Izabel C. SAMIOS, Petzhold D. Thermal Stability of soy-based polyurethanes. Polímeros: Ciencia e Tecnología, 2005, Vol. 15, No. 2, 151 – 155.

NGAOSUWAN, K. LOTERO, E. SUWANNAKARN, K. GOODWIN, J. PRASERTHDAM, P. Hydrolysis of triglycerides using solid acid catalysts. Bangkok: Ind. Eng. Chem. Res. 2009, Vol. 48, 4757 – 4767.

NOHRA, Bassam. CANDY, Laure. BLANCO, Jean. GUERIN, Celine. RAOUL, Yann. MOULOINGUI, Zephirin. From petrochemical polyurethanes to biobased polyhydroxyurethanes. Toulouse: Macromolecules. 2013. 46 (10). 3771-3792.

Norma ASTM D4274 – 11, Materias primas de poliuretano: Determinación de números de hidroxilo de polioles, ASTM Internacional, West Conshohocken, PA, 2011, DOI: 10.1520/D4274-11, www.astm.org.

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

PIAZZA, G. NUÑEZ, A. FOGLIA, T. Hydrolysis of mono- and diepoxyoctadecanoates by alumina. Pennsylvania: Journal of the American Oil Chemists' Society. 2003, Vol. 80, No. 9.

PRIMO, Eduardo. Química orgánica básica y aplicada: De la molécula a la industria Tomo II. Barcelona: Editorial Reverté. 1996. 356 p. ISBN 84-291-7955-0.

RAMÍREZ, Álvaro. VALERO, Manuel. PULIDO, Jorge. HIGUITA, Luz. ARIAS, Sandra. GONZÁLEZ, Carlos. RUIZ, Leonidas. Poliuretanos elastoméricos obtenidos a partir de aceite de ricino y almidón de yuca original y modificado con anhídrido propiónico: Síntesis, propiedades fisicoquímicas y fisicomecánicas. Bucaramanga: Quim. Nova. 2010. Vol. 33 (4).

RAMÍREZ, Luis E. CÁRDENAS, Leandro. Evaluación del proceso de producción de la higuera como alternativa energética de bajo nivel de contaminación ambiental. Bogotá, 2005, 101 h. Monografía (Especialista en Ingeniería Ambiental). Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química.

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

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

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

SALIMON, J. FONG F. M. Epoxidation of palm kernel oil. Bangi: Journal of Science and Technology. 2012, Vol. 4, No. 2. 87 – 97.

SALIMON, J. RAFIEE-MOGHADDAM, R. JELAS H, M. JAHANGIRIAN, H. SHAM ISMAIL, M. HOSSEINI, S. REZAYI, M. Lipase epoxidation optimizing of jatropha curcas oil using perlauric acid. Bangi: Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures, 2014, Vol.9, No. 3. 1159 – 1169.

SAREMI, Kouroosh. TABARSA, Taghi. SHAKERI, Alireza. BABANALBANDI, Ahmand. Gorgan: Scholars Research Library. 2012. 3 (9). 4254-4258.

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

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

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

SINADINOVIĆ. S. JANKOVIĆ, M. BOROTA, O. Epoxidation of castor oil with peracetic acid formed in situ in the presence of an ion exchange resin. Novi Sad: Chemical Engineering and Processing: Process Intensification. 2012, Vol. 62, 106 – 133.

SWIEGERS, Gerhard. Mechanical Catalysis Methods of Enzymatic Homogeneous, and Heterogeneous Catalysis. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc. 2008. 111 p. ISBN 978-0470-26202-3.

TAGHIZADEH, M. NALBANDI, N. BAHADORI, A. Stabilizing effect of epoxidized sunflower oil as a secondary stabilizer for Ca/Hg stabilized PVC. Tabriz: Express Polymer Letters. 2008. Vol 2. No 1. 65-76.

TILLET, Guillaume. BOUTERVIN, Bernard. AMEDURI, Bruno. Chemical reactions of polymer crosslinking and post-crosslinking at room and médium temperatura. Montpellier: Elsevier Science, 2011. Vol. 36. 191-217

TIOZZO, C. BISIO, C. CARNIATO, F. MARCHESE, L. GALLO, A. RAVASIO, N. PSARO, R. GUIDOTTI, M. Epoxidation with hydrogen peroxide of unsaturated fatty acid methyl esters over Nb (V) – Silica Catalyst. Milan: Eur, J. Lipid. Sci. Technol. 2003, Vol. 115, 86 – 93.

UGUINA, M. DELGADO, RODRÍGUEZ, A. CARRETERO, J. GÓMEZ-DÍAZ, D. Alumina as heterogeneous catalyst for the regioselective epoxidation of terpenic diolefins with hydrogen peroxide. Madrid: Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2006, Vol. 256. 208 - 215.

VALERO, Manuel E. Adhesivos tipo poliuretano obtenidos a partir de aceite de ricino y almidón químicamente modificados. Bogotá: Quim. Nova. 2013. Vol. 36. No. 5, 657-662.

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

WOOL, Richard. SUN, Xiuzhi Susan. Bio-based polymers and composites. San Diego. Elsevier Academic Press. 2005. 39 p. ISBN 0-12-763952-7.

XING, Rui. Polyurethane Foams Containing Renewable Castor Oil Replacement. Columbia, 2014, 96 h. Tesis de grado (Master of Science). Universidad de Missouri.

ZLATANIC, Alisa. LAVA, Charlene. WEI, Zhang. PETROVIC, Zoran. Effect of structure on properties of polyols and polyurethanes based on different vegetable oils. 2004. Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics. Vol. 42: 809-819.

ANEXOS.

ANEXO A. Ficha técnica del aceite de higuera.



Laboratorios León S.A.

FICHA TECNICA ACEITE DE RICINO

1. DESCRIPCION:

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

2. ESPECIFICACIONES:

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

3. USOS:

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

4. PRESENTACION COMERCIAL

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

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

ANEXO B. Rampa de calcinación para la γ -Alúmina

El siguiente procedimiento es suministrado por el centro de investigación en catálisis (CICAT):

Se llena el reactor con alúmina molida hasta alcanzar 10 cm de altura aproximadamente. Se ubica el reactor en el horno de calcinación y se ajusta un flujo de aire de 100 ml/min. El controlador se programa con la siguiente rampa:

Una vez finalizada la calcinación y luego del enfriamiento del reactor, la alúmina se guarda en un recipiente.

Fig. B-1. Rampa de calcinación para la γ -alúmina

ANEXO C. Cálculos generales

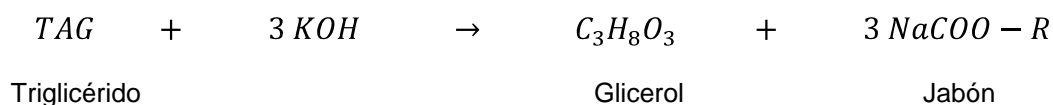
El siguiente apartado comprende los cálculos correspondientes al proceso de epoxidación, la posterior hidrólisis del anillo oxirano y por último, la formulación del poliuretano.

1. Preliminares

- *Peso molecular del aceite de higuera*

Con base en el índice de saponificación o equivalente de neutralización (180 mg de KOH/g de aceite) suministrado por el proveedor se calcula la masa molecular promedio del aceite de higuera a implementar (Bailey *et al.*, 1998)

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



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

$$\frac{0,18}{56,1} * \frac{1 \text{ mol TAG}}{3 \text{ mol KOH}} \approx 1,0694 * 10^{-3} \text{ mol TAG}$$
$$M \approx \frac{1 \text{ gramo}}{1,0694 * 10^{-3} \text{ mol}} \approx 935,09 \text{ g/mol}$$

El resultado anterior es consistente con lo reportado por la literatura (De Lima *et al.*, 2012)

- *Oxígeno Oxirano Teórico Máximo*

El contenido máximo de grupos epóxido que pueden lograr los ácidos grasos del aceite de higuera implementado se determina mediante el índice de yodo (83 g I₂ / 100 g muestra) de la siguiente manera y de acuerdo a Salimon *et al.* (2011):

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

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

- *Moles de insaturación*

Mediante el índice de yodo del aceite y la masa molecular del yodo (126,9 g/mol), se determina cuantitativamente el grado de insaturación del compuesto orgánico (Allinger, 1983):

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

Densidad (ρ): 0,96 g/ml

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

$$\frac{83 \text{ cg } I_2}{\text{g TAG}} * \frac{1 \text{ g}}{100 \text{ cg}} * \frac{\text{mol } I_2}{253,8 \text{ g}} \approx 3,2701 * 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{g TAG}} * 48 \text{ g TAG} \approx 0,1569 \text{ mol } C = C$$

2. Epoxidación

Las cantidades de reactivo determinados a continuación se calculan con base a 50 ml de aceite de higuera y para los niveles superiores del diseño experimental:

○ *Peróxido de Hidrógeno*

Radio molar H_2O_2 : Insaturación = 7,0

Peróxido de hidrógeno

Concentración: 30% p/v

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

Densidad solución $\rho \approx 1,10$ g/ml

Moles de H_2O_2 : $(7,0) * (0,157) = 1,098$ mol

Masa de H_2O_2 : $(1,098) * (34,01) = 37,35$ g

Masa requerida H_2O_2 en solución : $(37,35) / (0,3) = 124,5$ g

Volumen de $H_2O_{2(ac)}$: $(124,5) / (1,1) = 113,18$ ml

○ *γ -Alúmina*

Radio molar $\gamma-Al_2O_3$: Insaturación = 0,25

Alúmina

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

Moles de $\gamma-Al_2O_3$: $(0,25) * (0,157) = 0,0392$ mol

Masa de $\gamma-Al_2O_3$: $(0,0392) * (101,96) = 4$ g

En la siguiente tabla se muestran las cantidades correspondientes para cada nivel del diseño con base en 50 ml de aceite de higuera

Tabla C-1. Cantidades de H_2O_2 y γ -alúmina implementadas

Variable	Nivel	
	(-)	(+)
Alúmina (g)	1,6	4
Peróxido de hidrógeno (ml)	19,40	113,18

- *Etilacetato*

En el proceso de anhidración del peróxido de hidrógeno, se emplea EtOAc como solvente hasta lograr una solución al 24% en peso de oxidante (Mandelli *et al.*, 2001).

Etilacetato:

Pureza: 99%

Densidad (ρ) \approx 0,897 g/ml

Masa EtOAc: $(124,5) * (0,76) / (0,24) = 394,24$ g

Masa EtOAc requerida: $(394,24) / (0,99) = 398,22$ g

Volumen EtOAc: $(398,22) / (0,897) = 443,94$ ml

- *Agua teórica a retirar durante la anhidración*

Agua

Densidad (ρ) = 1 g/ml

Masa de H₂O: $(124,5) - (37,35) = 87,15$ g

Volumen de H₂O: $(87,15) / (1) = 87,15$ ml

Asimismo, resulta vital determinar la cantidad de EtOAc como solvente necesario para llevar a cabo la epoxidación. Estudios previos realizados por Sepúlveda *et al.* (2006) sugieren implementar 0,685 ml de solvente por cada mmol de dobles enlaces, por tanto la cantidad de acetato de etilo exigida resulta ser la siguiente:

Volumen de EtOAc: $(0,157) * (1000) * (0,685) = 107,53$ ml

Masa de EtOAc: $(107,53) * (0,897) = 96,45$ g

Masa requerida de EtOAc: $(96,45) / (0,99) = 97,43$ g

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

3. Hidrólisis del anillo oxirano

A continuación se resumen los cálculos de reactivos requeridos para la reacción de hidrólisis del anillo epóxido, en la cual se emplea una mezcla de metanol,

isopropanol y agua (Purwanto, 2010) para la introducción de nuevos grupos hidroxilo en la estructura del aceite de higuera.

Los valores se determinan con base en 20 ml de aceite epoxidado con un contenido oxirano de 2,86% en peso, lo que equivale a 0,178 mol de oxígeno oxirano/100g de aceite.

Masa del aceite de higuera: $(20) * (0,96) = 19,2$ g

Moles de epóxido en 20ml de aceite: $(0,178) * (19,2) / (100) = 0,034$ mol

○ *Metanol*

Pureza: 99%

Peso molecular $M \approx 32,04$ g/mol

Densidad $\rho \approx 0,79$ g/ml

Radio molar epóxido : $\text{CH}_3\text{OH} = 1 : 4$

Moles de CH_3OH : $(4) * (0,034) = 0,136$ mol

Masa de CH_3OH : $(0,136) * (32,04) = 4,35$ g

Masa requerida de CH_3OH : $(4,35) / (0,99) = 4,39$ g

Volumen requerido de CH_3OH : $(4,39) / (0,79) = 5,56$ ml

○ *Isopropanol*

Pureza: 99,5 %

Peso molecular $M \approx 60,1$ g/mol

Densidad $\rho \approx 0,78$ g/ml

Radio molar epóxido : $\text{C}_3\text{H}_8\text{O} = 1 : 4$

Moles de $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$: $(4) * (0,034) = 0,136$ mol

Masa de $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$: $(0,136) * (60,1) = 8,17$ g

Masa requerida de $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$: $(8,17) / (0,995) = 8,21$ g

Volumen requerido de $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$: $(8,21) / (0,78) = 10,52$ ml

○ *Agua*

Pureza: Destilada y Desionizada

Peso molecular $M \approx 18,02$ g/mol

Densidad $\rho \approx 1$ g/ml

Radio molar epóxido : $H_2O = 1 : 2$

Moles de H_2O : $(2) * (0,034) = 0,068$ mol

Masa de H_2O : $(0,068) * (18,02) = 1,22$ g

Volumen H_2O : $(1,22) / (1) = 1,22$ ml

○ *Ácido Sulfúrico*

Pureza: 98%

Peso molecular $M \approx 98,08$ g/mol

Densidad $\rho \approx 1,84$ g/ml

Proporción de H_2SO_4 : 1% masa total de metanol, isopropanol y agua

Masa de H_2SO_4 : $(13,74) * 1\% = 0,137$ g

Masa requerida de H_2SO_4 : $(0,137) / (0,98) = 0,14$ g

Volumen requerido de H_2SO_4 : $(0,14) / (1,84) = 0,076$ ml $\approx 0,1$ ml

4. Formulación de poliuretano

Para la síntesis de la resina polimérica se consideró una relación molar de isocianato (NCO) a polioliol (OH) de 1 : 1. De acuerdo a las siguientes ecuaciones se determinaron las cantidades necesarias de reactivo para cada PU empleando una base de cálculo de 5 g de polioliol en cada caso.

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

$$\# \text{ Moles de } OH = \frac{g \text{ polioliol} * IH}{1000 * 56,1}$$

Donde IH= Índice de hidroxilo (mg KOH/ g poliol)

$$\#Moles\ de\ NCO = \frac{g\ isocianato * funcionalidad}{peso\ molecular\ isocianato}$$

- *Poliuretano derivado de aceite epoxidado*

Poliol: Aceite de higuera epoxidado

Índice de hidroxilo: 178,17 mg KOH / g poliol

Densidad $\rho \approx 0,96$ g/ml (se asume la misma del aceite base aprox.)

Isocianato : Metil Difenil Isocianato (MDI)

Funcionalidad : 2,7

Peso molecular $M \approx 250,2$ g/mol

Masa de poliol : 5 g

Volumen de poliol : $(5) / (0,96) = 5,2$ ml

Moles de OH : $(5) * (178,17) / (1000) * (56,1) = 0,0158$ mol

Moles de NCO: $(1) * (0,0158) = 0,0158$ mol

Masa isocianato MDI: $(0,0158) * (250,2) / (2,7) = 1,46$ g

- *Poliuretano derivado de aceite metoxilado*

Poliol: Aceite de higuera metoxilado

Índice de hidroxilo: 261,29 mg KOH / g poliol

Densidad $\rho \approx 0,96$ g/ml (se asume la misma del aceite base aprox.)

Isocianato : Metil difenil isocianato (MDI)

Funcionalidad : 2,7

Peso molecular $M \approx 250,2$ g/mol

Masa de poliol : 5 g

Volumen de poliol : $(5) / (0,96) = 5,2$ ml

Moles de OH : $(5) * (261,29) / (1000) * (56,1) = 0,0232$ mol

Moles de NCO: $(1) * (0,0232) = 0,0232$ mol

Masa isocianato MDI: $(0,0232) * (250,2) / (2,7) = 2,15$ g.

ANEXO D. Determinación oxígeno oxirano

Contenido alcanzado mediante el proceso de epoxidación:

Equipos

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

Reactivos

- Solución 0,1 N de Hidróxido de Sodio grado reactivo
- Solución de Ácido Clorhídrico en isopropanol. Se disuelven 14 ml de ácido clorhídrico concentrado (37% min) en 1 litro de isopropanol. Se mide el ácido clorhídrico con una pipeta graduada de 25 ml y el isopropanol con una probeta de 1.000 ml.
- Solución de fenoftaleína al 1% en metanol.

Procedimiento

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

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

2. Se pesa con exactitud, en la cantidad indicada por la ecuación, directamente en un Erlenmeyer de 100ml.

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

Cálculos

Contenido de oxígeno oxirano.

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

Donde:

C = Valor de oxígeno oxirano, expresado en %

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

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

N = Normalidad de la solución de hidróxido de sodio

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

G = Masa de la muestra en g

Valor ácido de la muestra (NTC 3305)

Reactivos

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

Procedimiento

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

Cálculos

Determinar el número ácido.

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

Donde:

A = Numero ácido en mg KOH/g.

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

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

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

C = Masa de la muestra usada en g.

ANEXO E. Índice de hidroxilo (Adaptación NORMA ASTM 4274-11)

Antes de llevar a cabo el siguiente protocolo, debe leerse la norma referida.

Método A para la medición del índice de hidroxilo: Se reduce tres veces los volúmenes y pesos que indican la norma

Materiales

- Balón aforado de 5 ml para preparación de solución de fenoftaleína (en Piridina)
- Balón aforado de 250 ml par preparación de solución de 0.5 N de NaOH
- Balón aforado de 50 ml para preparar solución acetilante
- Reactor de 100 ml con tapa esmerilada
- Bureta
- Plancha de calentamiento
- Soportes y pinzas

Reactivos

- Anhídrido acético
- Piridina
 - Agente de acetilación: Se requiere 6,7 ml de agente de acetilación para cada muestra a analizar (almacenar por máximo dos días).
Preparación: a 44 ml de piridina, adicionar 5,588 ml de anhídrido acético en el balón de 50 ml (cálculos de acuerdo a la norma)
- Solución de NaOH al 0.5 N (prepararla en el balón de 250 ml).
- Solución de fenolftaleína en piridina. Disolver 0,05 gramos de fenolftaleína en piridina y aforar a ml. (en el balón aforado de 5 ml).

Procedimiento

1. Adicionar de 0,1 – 0,4 gramos de muestra dentro del reactor (La cantidad de muestra se determina a prueba y error). Para que la medición de número de hidroxilo sea confiable, el volumen de titulación de la muestra debe ser al menos del 80% del volumen de titulación del blanco, de lo contrario, podría estar empleándose exceso de muestra.
2. Adicionar 6,7 ml de agente de acetilación al reactor.
3. Tapar el reactor y agitarlo hasta que la muestra se disuelva por completo.
4. Envolver el reactor en una bolsa de tela y disponerlos en un baño de agua a 98 ± 2 °C por dos (2) horas. El baño de agua debe cubrir el líquido.
5. Transcurridas las dos horas, remover el balón del baño y enfriarlo a temperatura ambiente. Desatar la bolsa de tela y liberar cualquier presión.
6. Enjuagar cuidadosamente cualquier líquido de la tapa y las paredes del balón con agua.
7. Añadir hielo (a partir de agua destilada) triturado y limpio al reactor hasta que ocupe aproximadamente la mitad del reactor.
8. Adicionar 0,3 ml de solución de fenolftaleína al reactor, agitar y titular inmediatamente con la solución 0.5 N de NaOH hasta que un color rosa pálido permanezca por 15 segundos, en los cuales el reactor debe estar agitándose manualmente.

El anterior procedimiento debe realizarse también, a partir del numeral 2, para determinar el volumen de solución de NaOH requerido para el blanco (medición sin muestra de poliol).

El número de hidroxilo se calcula de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\# IH = \frac{B - A N * 56,1}{W}$$

Donde:

A= volumen de NaOH requerido titulación de la muestra (ml)

B= volumen de NaOH requerido titulación del blanco (ml)

N= Normalidad de la solución de NaOH

W= muestra (g)

La medición del índice de hidroxilo debe realizarse por triplicado.

ANEXO F. Cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas.

Para identificar y cuantificar los componentes volátiles y semivolátiles presentes en el aceite de higuera implementado, se efectúa un análisis de cromatografía de gases acoplado a masas GC 7890A; del cual se obtienen los siguientes resultados.

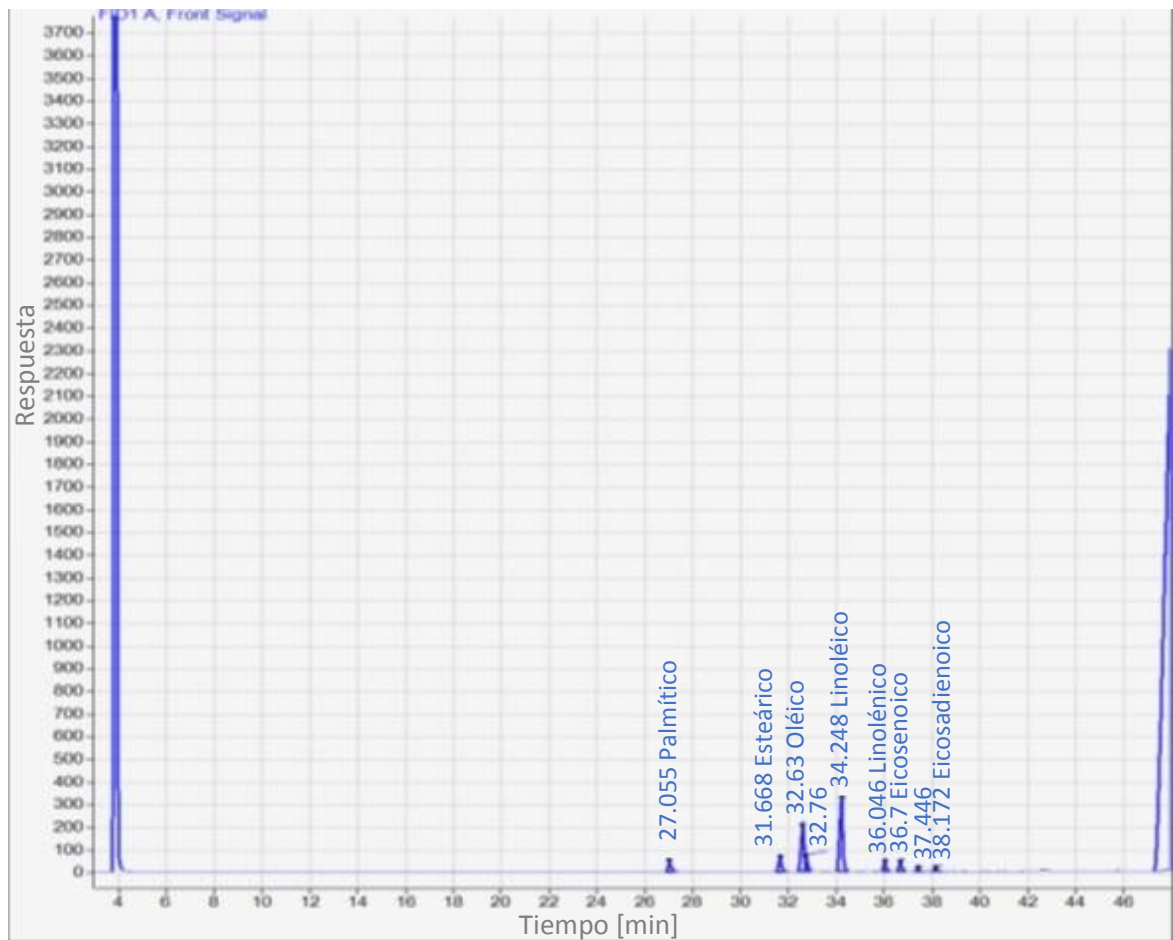


Fig. F-1. Cromatograma de aceite de higuera.

Tabla F-1. Magnitudes exportadas por el análisis de cromatografía.

Tiempo de retención [min]	Tipo	Ancho [min]	Área	Peso	Área %	Nombre
27,055	BB	0,1379	366,4379	36,2503000	0,3690	Palmitico (C16:0)
31,668	BB	0,1172	507,7469	53,2572000	0,5112	Estearico (C18:0)
32,630	BV	0,1195	1801,7810	190,2607000	1,8142	Oleico (C18:0)
32,760	VB	0,0775	344,0033	54,5918000	0,3464	
34,248	BB	0,1191	2738,8201	309,8947000	2,7577	Linoléico (C18:2n6c)
36,046	BB	0,1166	256,5797	30,0642000	0,2583	Linolénico (C18:3n3)
36,700	BB	0,1258	283,8544	31,5893000	0,2858	Eicosenoico (C20:1)
37,446	BB	0,1091	41,4932	5,1451000	0,0418	
38,172	BB	0,1426	65,0047	6,1834000	0,0655	Eicosadienoico (C20:2)
48,280	BV	0,3167	91696,8672	3421,5310000	92,3283	Ricínolico (C18:1)
48,680	VV	0,0861	71,9747	11,6455000	0,0725	
48,404	VV	0,1115	108,3157	13,0906000	0,1091	
49,093	VB	0,1253	267,2360	29,0599000	0,2691	
50,765	BB	0,1143	766,0259	95,7628000	0,7713	
SUM			99316,1407			

En la tabla A6-1 se recopila la información relativa a los compuestos volátiles detectados, sus tiempos de retención, y los nombres correspondientes a cada uno de ellos. Se observa que estos compuestos volátiles identificados son, principalmente, los ácidos linoléico (2,76%), oleico (1,81%), palmítico (0,37%), entre otros; ostentando al ácido ricínolico en un 92,33% como su principal componente.

ANEXO G. Diseño de experimentos y análisis estadístico

Mediante un diseño factorial 2^k se determinan las condiciones de la reacción de epoxidación bajo las cuales se obtiene un aceite con mayor contenido oxígeno oxirano. Las variables de temperatura (80°C) y velocidad de agitación (500 r.p.m.) se consideran constantes durante los ocho tratamientos experimentales. A continuación se especifica las condiciones de los experimentos realizados:

Tabla G-1. Matriz de experimentos

Factores			
N°	A ¹	B ²	C ³
1	0,25	7,0	6
2	0,25	7,0	4
3	0,25	1,2	6
4	0,25	1,2	4
5	0,1	7,0	6
6	0,1	7,0	4
7	0,1	1,2	6
8	0,1	1,2	4

¹ *Catalizador / Insaturación*

² *Agente oxidante /
Insaturación*

³ *Tiempo de reacción*

Los resultados en términos de concentración de oxígeno oxirano (%COO) tras realizar aleatoriamente las pruebas y sus duplicados se presentan a continuación:

Tabla G-2. Matriz de experimentos

%COO	Tratamiento							
	1	2	3	4	5	6	7	8
1	2,69	2,86	0,77	0,79	1,51	1,73	0,40	0,68
2	2,37	2,77	0,71	0,79	1,44	1,50	0,38	0,79
Promedio	2,53	2,82	0,74	0,79	1,47	1,62	0,39	0,73
Desviación	0,227	0,066	0,040	0,002	0,048	0,160	0,018	0,074
Error	0,160	0,047	0,029	0,002	0,034	0,113	0,013	0,053

Los resultados del diseño en términos de conversión relativa se condensan en la figura A6-1. La cual evidencia que el tratamiento N°2 exhibió un mayor contenido de oxígeno oxirano y por tanto una mayor conversión.

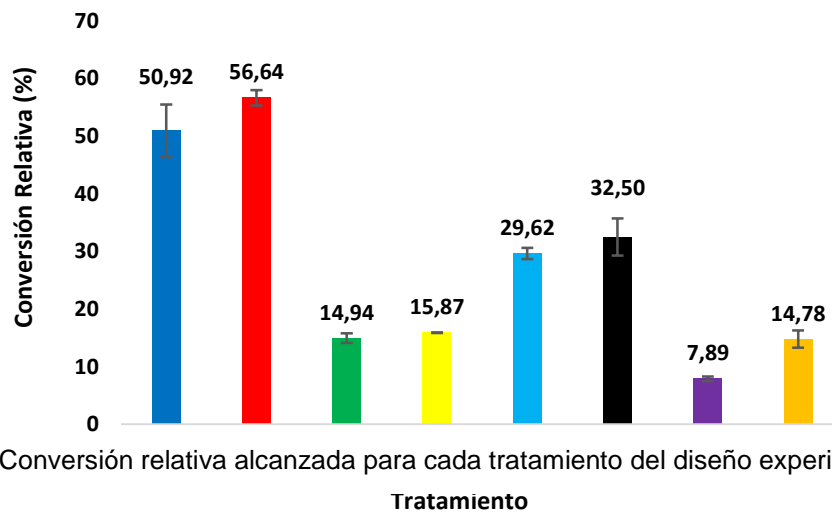


Fig. G-1. Conversión relativa alcanzada para cada tratamiento del diseño experimental.

El análisis de varianza, realizado mediante el software Minitab 16, a partir de los resultados de conversión relativa se resume en la tabla A6-3.

Tabla G-3. Análisis de varianza para la conversión relativa ($\alpha = 0,05$)

Fuente	GL ¹	SC Sec ²	CM		
			Ajust ³	F ⁴	P ⁵
Efecto Principal	3	4160,65	1386,88	300,28	0,000
A	1	717,3	717,3	155,31	0,000
B	1	3375,9	3375,9	730,93	0,000
C	1	67,45	67,45	14,6	0,005
Interacción	3	350,29	116,76	25,28	0,000
AB	1	347,73	347,73	75,29	0,000
AC	1	2,41	2,41	0,52	0,491
BC	1	0,15	0,15	0,03	0,861
ABC	1	19,38	19,38	4,2	0,075
Error residual	8	36,95	4,62		
Total	15	4567,27			

¹ Grados de Libertad ² Suma de cuadrados secuencial ³ Cuadrado medio

⁴ Factor estadístico de prueba ⁵ Probabilidad.

ANEXO H. Análisis de propiedades texturales

Por medio de la fisisorción de nitrógeno se determinan las propiedades texturales de cuatro muestras diferentes de alúmina que consisten en alúmina fresca, usada en epoxidación, regenerada y reutilizada, empleando un equipo NOVA 1200 de Quantachrome. La figura A8-1 exhibe las isothermas de adsorción resultantes para cada una de las muestras analizadas.

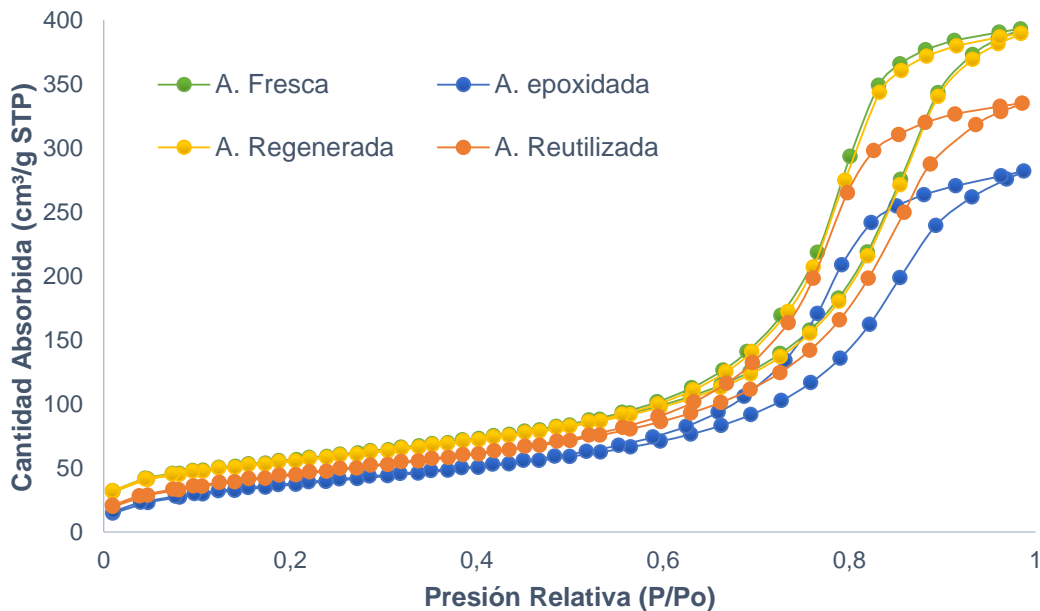


Fig. H-1. Isothermas de adsorción.

De manera general se concluye que el tipo de isothermas generadas catalogan a las muestras como materiales mesoporosos (DP de 20 a 500 Å). De igual forma, se infiere que las alúminas estudiadas contienen aglomerados de partículas que presentan poros con forma de rendija, en los cuales ocurre el fenómeno de condensación capilar responsable de las histéresis exhibidas en las cuatro isothermas (Leofanti *et al.* 1998).

Cabe aclarar que para el tipo de isothermas obtenido es apropiado determinar un valor real de área superficial mediante la teoría , obteniendo como magnitud C para cada una de las muestras los valores 127,1; 36,2; 126,26; 39,17; en su orden respectivo. Luego, los resultados para) de cada una de las muestra se exhibe en la siguiente gráfica.

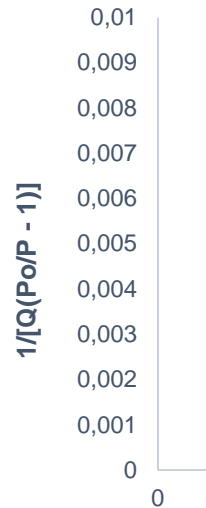


Fig. H-2. Área superficial BET (A_{BET}).

Empleando la Ec 1, y los valores reportados en la siguiente tabla (extraídos de la figura 2) se calcula el área superficial A_{BET} (de Santiago. 2012).

Tabla H-1. Magnitudes requeridas para el cálculo de A_{BET} .

MAGNITUD	A FRESCA	A EPOXIDADA	A REGENERADA	A REUTILIZADA.
S.	0.02162	0.02982	0.02192	0.02502
Yint.	0.00017	0.00085	0.00017	0.00066
Cc.	0.99995	0.99998	0.99996	0.99998

Sección moléculas $CSA= 0.1620 \text{ nm}^2$

S: pendiente ($\text{g}/\text{cm}^3\text{STP}$),
correlación.

Yint: Intercepto en Y ($\text{g}/\text{cm}^3 \text{STP}$),

Cc: Coeficiente de
Ec. [1]

$$S_{BET} = \frac{CSA * (6,023 * 10^{23})}{22414CM^3 * 10^{18} \frac{nm^2}{m^2} * S + Y_{int}}$$

A su vez, el el de las muestras de alúmina. Se muestran los resultados de dicho método en las siguientes gráficas.

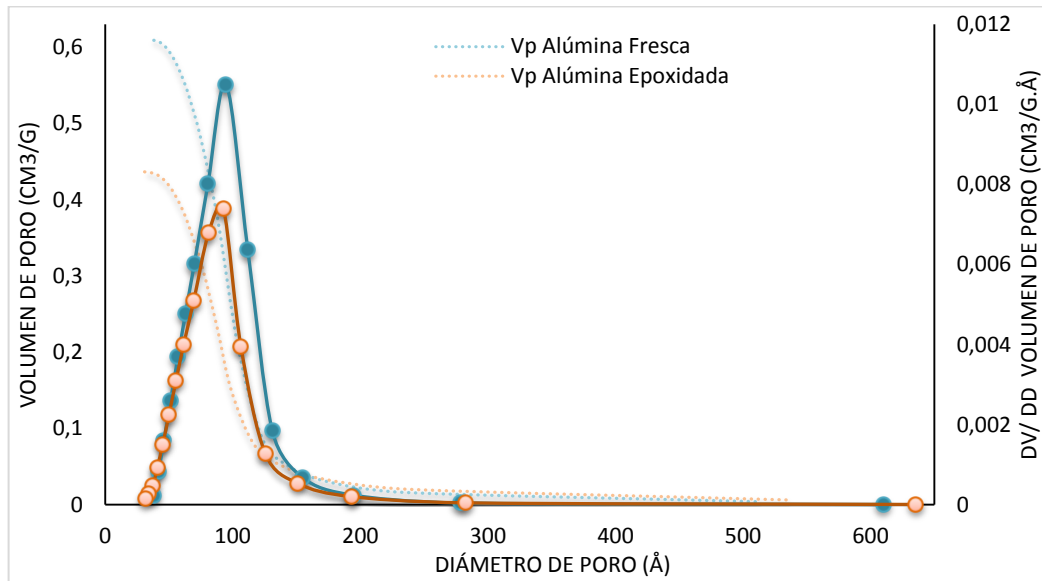


Figura H-3. Análisis BJH para alúmina fresca y alúmina usada en epoxidación.

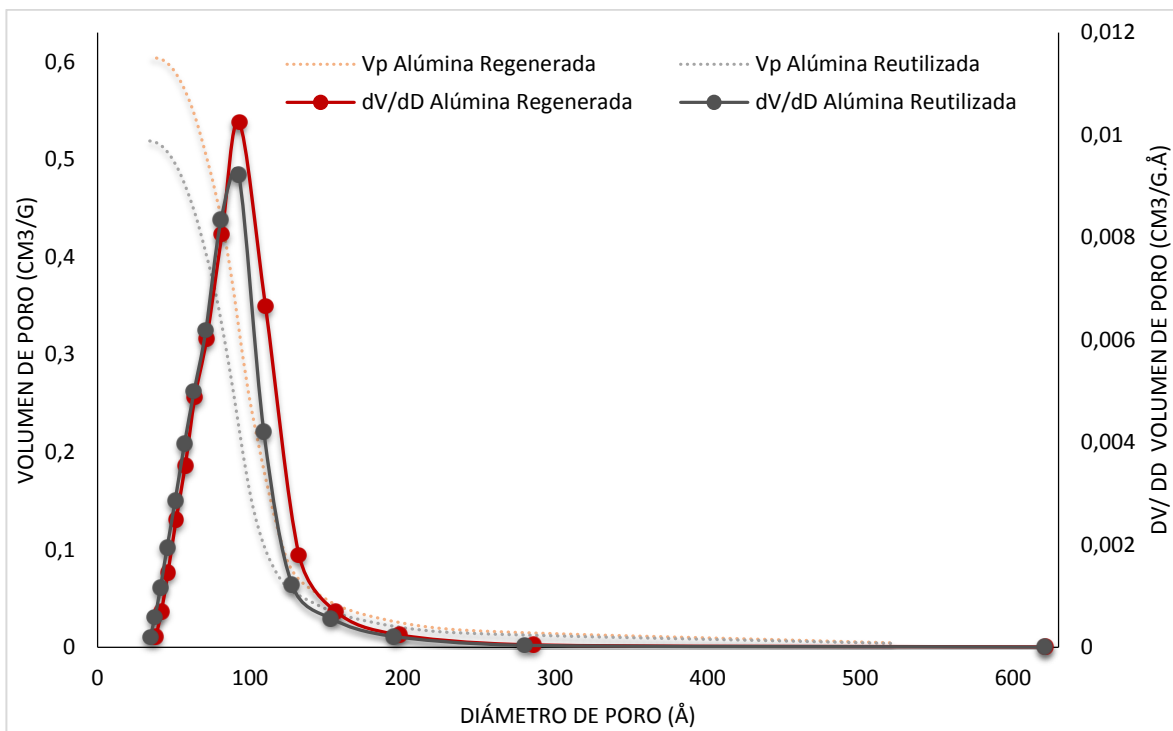


Figura H-4. Análisis BJH para alúmina regenerada y alúmina reutilizada.

Con base en las figuras 3 y 4 se puede afirmar que cada una de las muestras presenta una población generalizada de DP medio en torno a 100 Å.

Finalmente, de los análisis anteriores se obtienen las magnitudes expuestas en la siguiente tabla, correspondientes al A_{BET} , V_p y D_p presentados por la alúmina a través del ciclo de reutilización.

Tabla H-2. Propiedades texturales de la γ -Alúmina.

Catalizador	A_{BET} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	D_p (Å)
γ - Al_2O_3 -1	199,7	0,61	112
γ - Al_2O_3 -2	141,9	0,43	103
γ - Al_2O_3 -3	197	0,60	112

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-4}$	169,5	0,51	101
---	-------	------	-----

A_{BET} : Área superficial específica.

V_p : Volumen de poro.

D_p : Diámetro de poro

Alúmina fresca, (2) usada en epoxidación, (3)
regenerada, (4) reutilizada

ANEXO I. Espectrometría de resonancia magnética nuclear $^1\text{H-NMR}$

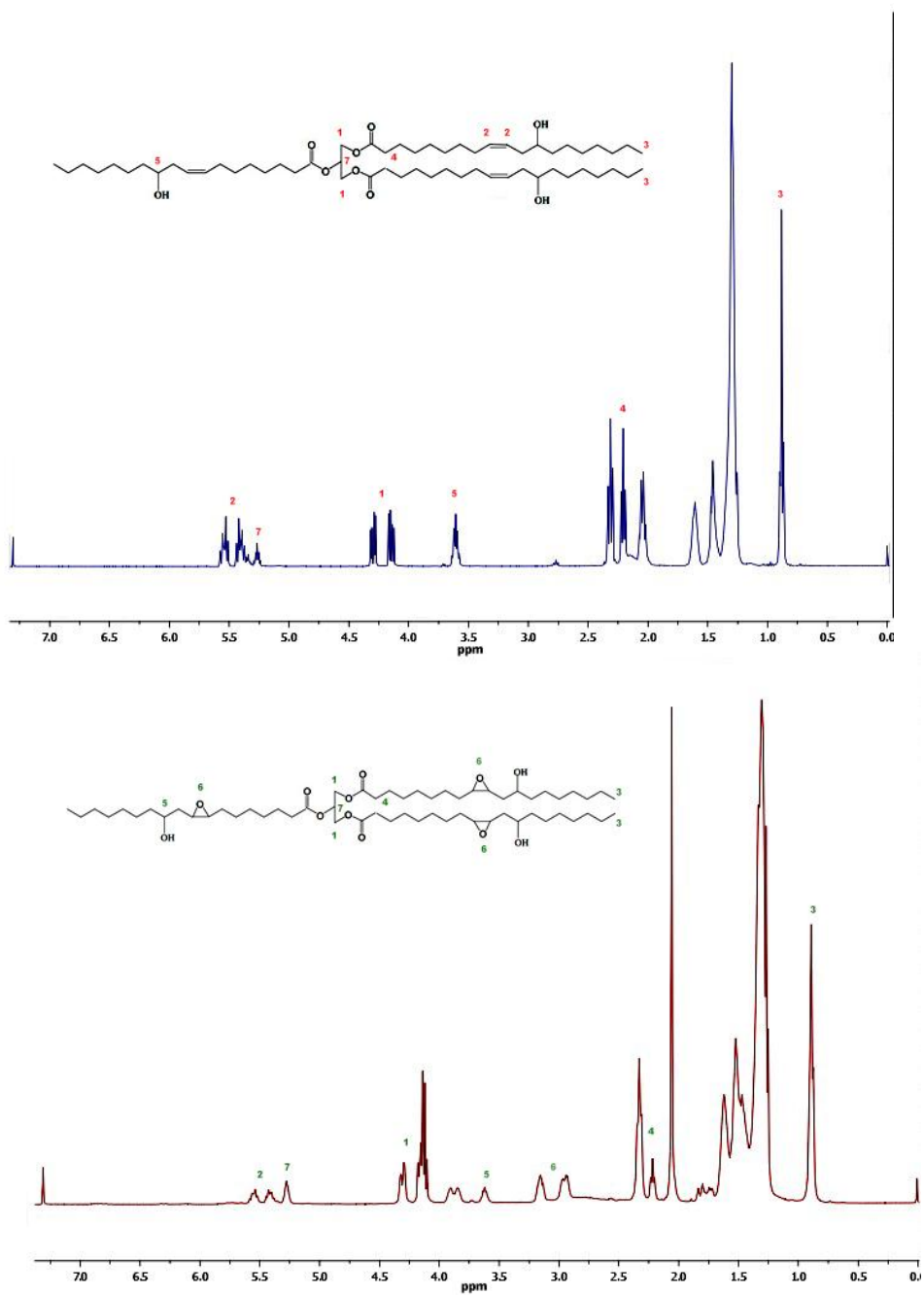


Fig. I-2. Espectro $^1\text{H-NMR}$ del Aceite de higuera epoxidado

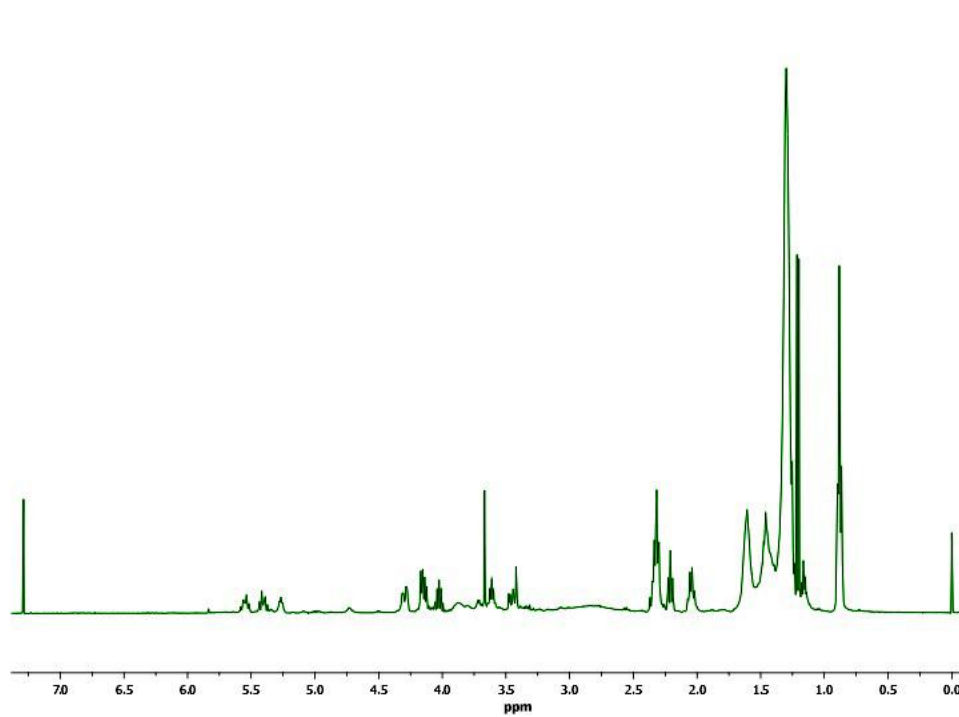


Fig. I-3. Espectro $^1\text{H-NMR}$ del Aceite de higuerrilla metoxilado

ANEXO J. Espectrometría infrarroja

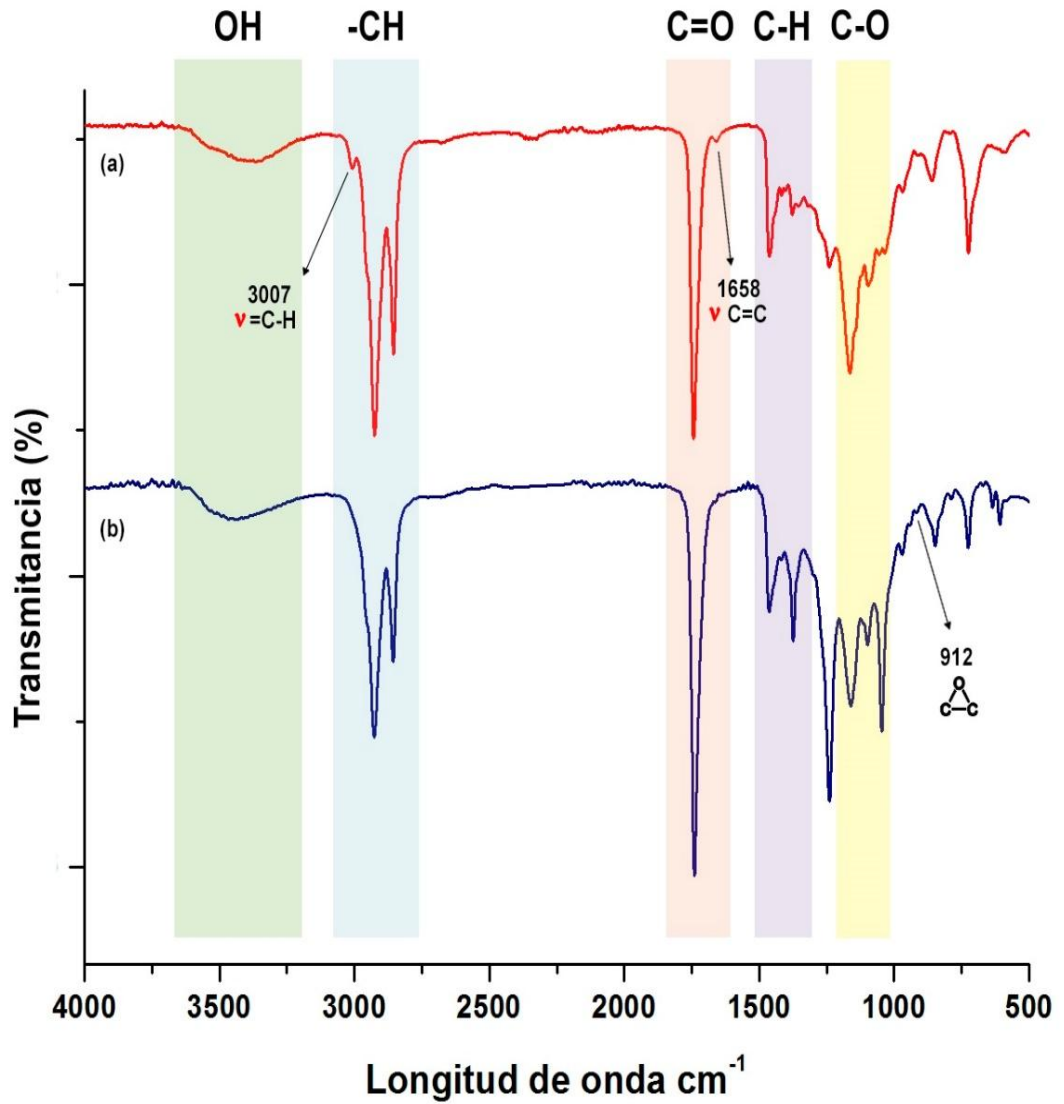


Fig. J-1. Espectro Infrarrojo. (a) Aceite de higuerrilla. (b) Aceite de higuerrilla epoxidado

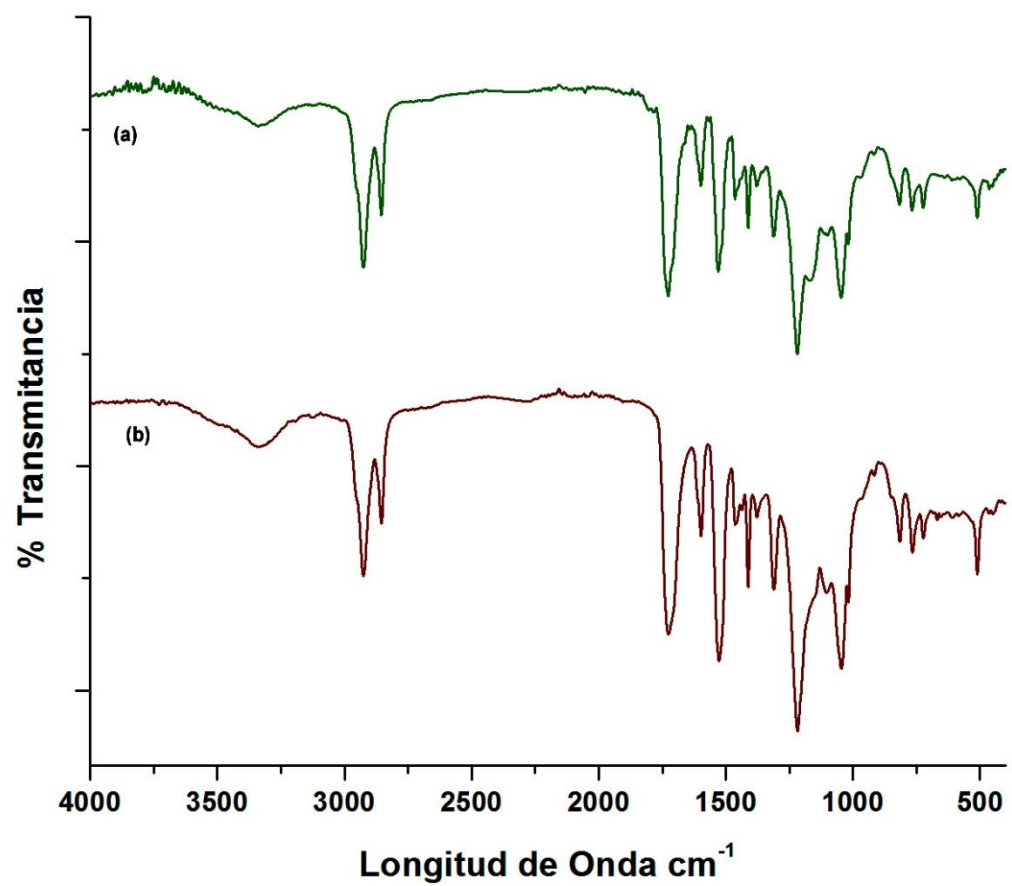


Fig. J-2. Espectro Infrarrojo. (a) PU polioli epoxidado. (b) PU polioli metoxilado

ANEXO K. Caracterización del poliuretano

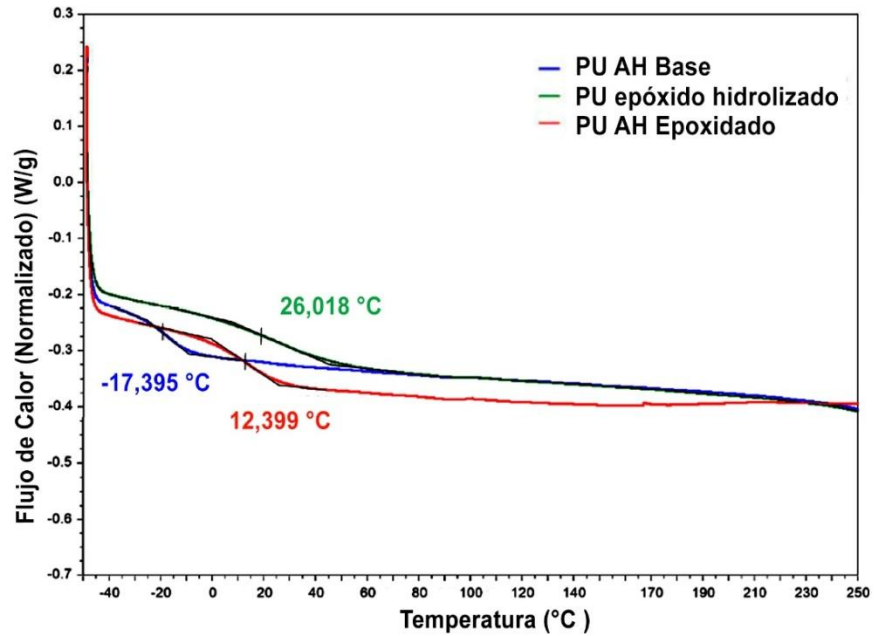


Fig. K-1. Prueba de calorimetría diferencial de barrido de los PU sintetizados

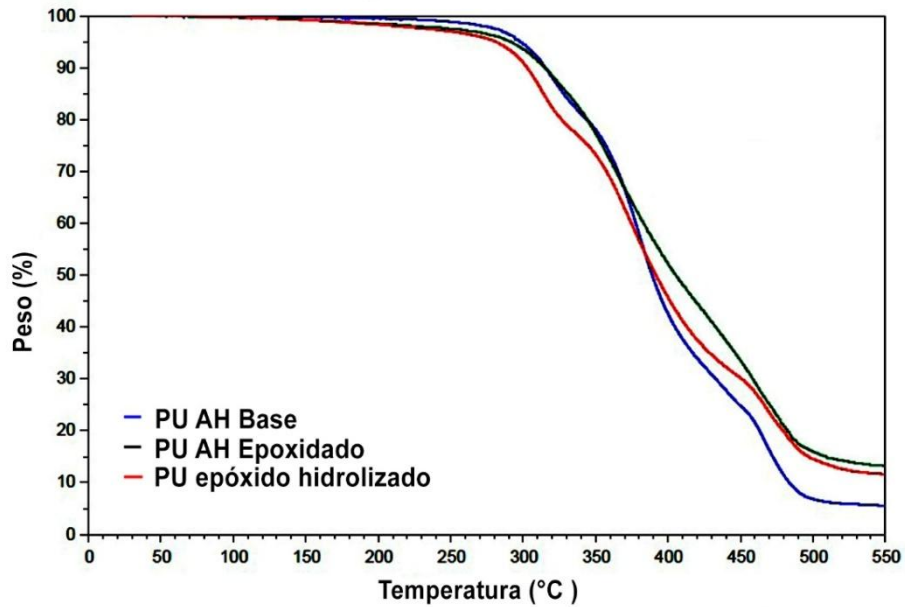


Fig. K-2. Prueba de análisis termogravimétrico de los PU sintetizados

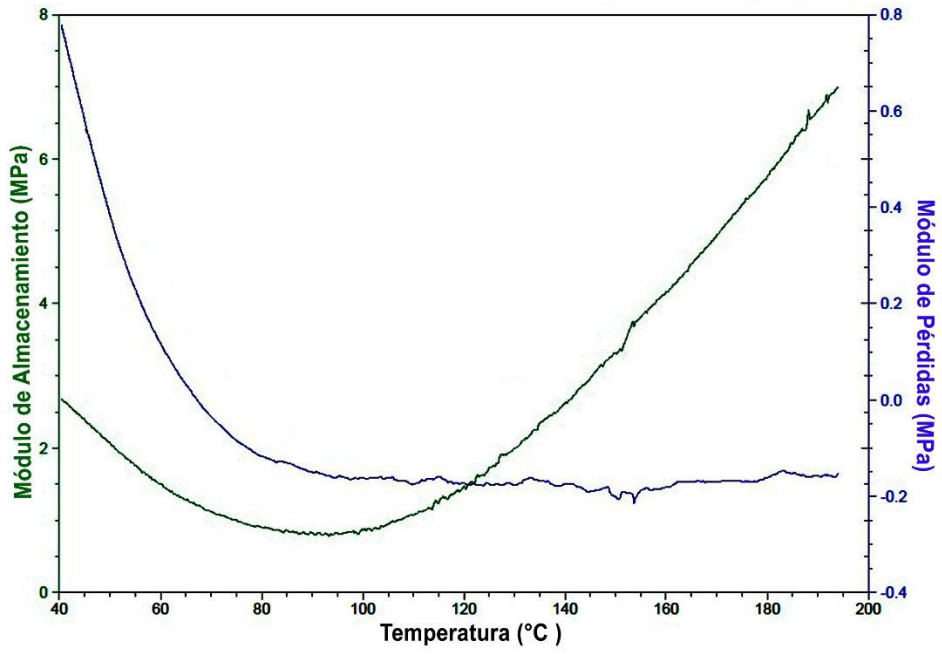


Fig. K -3. Análisis mecánico diferencial PU derivado del polioli epoxidado.

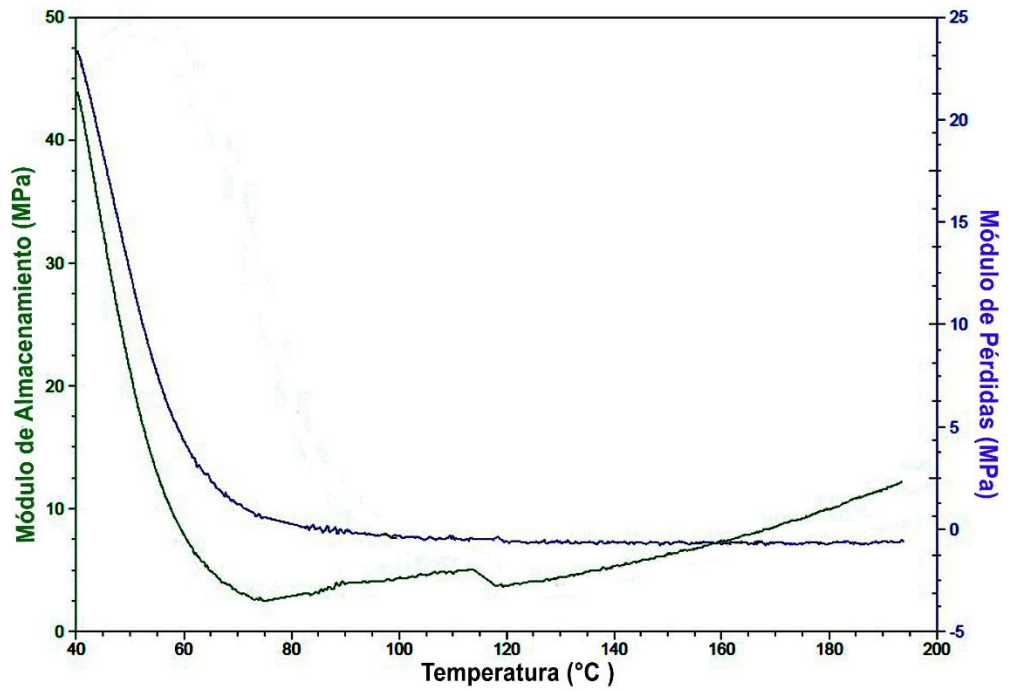


Fig. K-4. Análisis mecánico diferencial PU derivado del polioli metoxilado

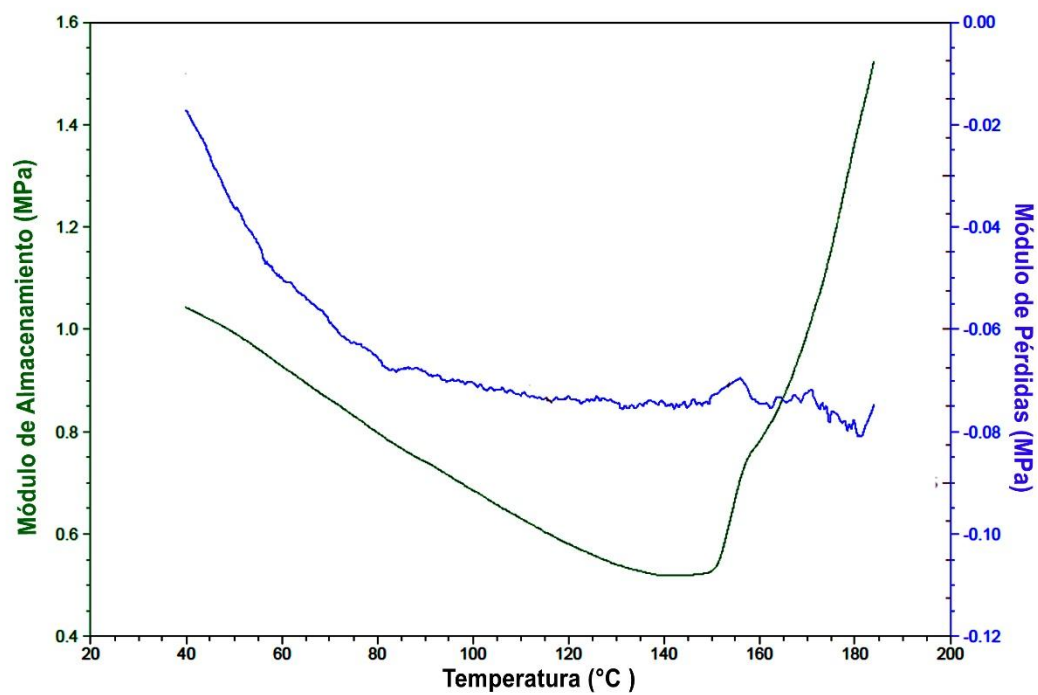


Fig. K-5. Análisis mecánico diferencial PU derivado del aceite base

ANEXO L. Fotografías



Fig. L-1. Montaje epoxidación

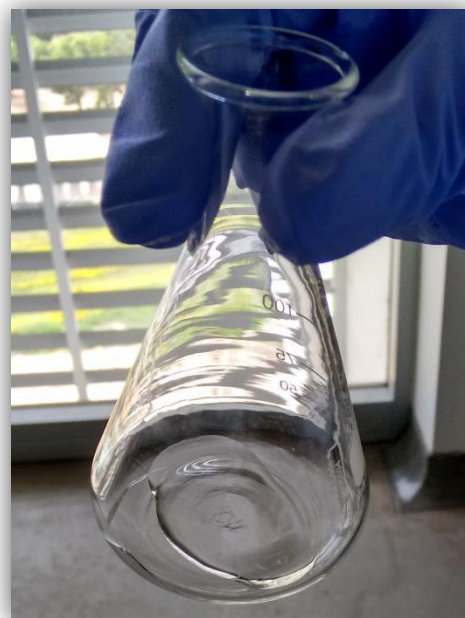


Fig. L-2. Muestra de epóxido



Fig. L-3. Horno de calcinación