

**OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE ELASTÓMEROS DE
POLIURETANO A PARTIR DE ACEITE DE HIGUERILLA MODIFICADO**

DIANA MARCELA DUARTE LEÓN

MARÍA LUCÍA VALDIVIESO GELVES

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

2004

**OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE ELASTÓMEROS DE
POLIURETANO A PARTIR DE ACEITE DE HIGUERILLA MODIFICADO**

**DIANA MARCELA DUARTE LEÓN
MARÍA LUCÍA VALDIVIESO GELVES**

Trabajo presentado como requisito para
optar al título de Ingeniero Químico

Director

JORGE ENRIQUE PULIDO
Ingeniero Químico M.Sc.

Codirector

ÁLVARO RAMÍREZ GARCÍA
Ingeniero Químico PhD

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

2004

A quienes estuvieron involucrados en este proceso de convertir un sueño en una meta hecha realidad...a Dios, a mis padres, a mi hermano y a mis amigos... gracias.

DianaDu.

A Dios, esa fuerza interior que me mantiene firme.

A mi mamá, por sus sabios consejos y su compañía sin límite de tiempo o espacio.

A mi amigo... a mi amiga, porque me han brindado su afecto y he sentido su presencia.

Porque me has enseñado que lo más valioso es lo que mas nos cuesta... a ti, vida.

María Lucía

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Obtener y caracterizar fisicoquímica y fisicomecánicamente elastómeros de poliuretano a partir de aceite de higuera modificado mediante la reacción de transesterificación con pentaeritritol.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Modificar el aceite de higuera para aumentar la funcionalidad de hidroxilos mediante el proceso de transesterificación con pentaeritritol, con y sin Óxido de plomo como catalizador.
- Caracterizar fisicoquímicamente los polioles obtenidos a partir de la modificación del aceite de higuera con pentaeritritol y glicerina.
- Obtener elastómeros de poliuretano a partir de aceite de higuera y polioles producto de la modificación con pentaeritritol y glicerina mediante la reacción de condensación con metileno difenil di-isocianato (MDI).
- Caracterizar fisicoquímica y fisicomecánicamente los elastómeros de poliuretano obtenidos.

CONTENIDO

		Pág.
	INTRODUCCIÓN	1
1	MARCO TEÓRICO	2
1.1	POLIOLES	2
1.2	ACEITE DE HIGUERILLA	5
1.2.1	Origen y obtención	5
1.2.3	Composición y propiedades	7
1.2.4	Usos	8
1.3	REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN	9
1.3.1	Catalizadores en la transesterificación	11
1.3.2	Aplicaciones de la transesterificación	12
1.4	ISOCIANATOS	13
1.5	POLIURETANOS	15
1.5.1	Generalidades	15

1.5.2	Relación estructura-propiedades de los poliuretanos	16
1.5.3	Elastómeros de poliuretano	18
1.5.4	Análisis y ensayos de polímeros	19
2	DESCRIPCIÓN DEL PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	23
2.1	REACTIVOS Y EQUIPOS	23
2.1.1	Reactivos	23
2.1.2	Equipos	24
2.2	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	25
2.3	DESCRIPCIÓN DE LA METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	26
2.3.1	Pruebas preliminares para la reacción de transesterificación	26
2.3.2	Reacción de transesterificación	27
2.3.3	Medición de propiedades físicas y químicas de polioles	31
2.3.4	Obtención de prepolímeros	32
2.3.5	Obtención de elastómeros de poliuretano	33
2.3.6	Medición de propiedades físicas y químicas a elastómeros	36

3	DISCUSIÓN DE RESULTADOS	37
3.1	CARACTERIZACIÓN DEL ACEITE DE HIGUERILLA	37
3.2	RESULTADOS PRUEBAS PRELIMINARES DE LA REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN	38
3.3	RESULTADOS REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN	39
3.3.1	Transesterificación sin catalizador, con modificación del tiempo y de la temperatura	39
3.3.2	Variedad de polioles producto de la reacción de transesterificación	42
3.3.2.1	Gravedad específica	43
3.3.2.2	pH y valor ácido	45
3.3.2.3	Índice de hidroxilo	46
3.3.2.4	Análisis de infrarrojo	47
3.4	RESULTADOS PREPARACIÓN DE PREPOLÍMEROS	48
3.5	PREPARACIÓN DE POLIURETANOS	50
3.5.1	Temperatura de curado	50
3.5.2	Tiempo de curado	51

3.5.3	Variedad de elastómeros de poliuretano obtenidos	52
3.5.3.1	Resultados pruebas de resistencia a la tensión	52
3.5.3.2	Solubilidad y resistencia al ataque químico	56
3.5.3.3	Dureza Shore A	58
3.5.3.4	Gravedad específica	59
3.5.3.5	Análisis termogravimétrico	60
3.5.3.6	Característica de flamabilidad	61
3.6	REVISIÓN DE POSIBLES APLICACIONES INDUSTRIALES	61
3.6.1	Recubrimiento de rodillos	61
3.6.2	Moldes para piezas de cemento y plásticos	62
3.6.3	Empaquetamiento	63
4	CONCLUSIONES	65
5	RECOMENDACIONES	67
	BIBLIOGRAFÍA	69
	ANEXOS	73

LISTA DE TABLAS

		Pág.
Tabla 1.	Composición semilla de higuera	6
Tabla 2.	Composición de ácidos grasos del aceite de higuera	8
Tabla 3.	Catalizadores usados en la reacción de transesterificación	12
Tabla 4.	Rasgos característicos de las curvas de tensión-deformación en relación con las propiedades del polímero	21
Tabla 5.	Cantidades de reactivos y condiciones para pruebas iniciales de transesterificación	27
Tabla 6.	Condiciones y cantidad de reactivos en pruebas preliminares de transesterificación	29
Tabla 7.	Pesos reactivos reacción de transesterificación con Glicerina	30
Tabla 8.	Pesos reactivos reacción de transesterificación con pentaeritritol	31
Tabla 9.	Pesos reactivos preparación prepolímeros con Penta 0	34
Tabla 10.	Pesos reactivos preparación prepolímeros con aceite de higuera sin modificar	34
Tabla 11.	Pesos reactivos preparación prepolímeros con aceite modificado con glicerina	35

Tabla 12.	Pesos reactivos preparación prepolímeros con aceite modificado con pentaeritritol	35
Tabla 13.	Composición del aceite de higuera	37
Tabla 14.	Valores de pH y valor ácido para los polioles producto de la transesterificación con glicerina.	45
Tabla 15.	Valores de pH y valor ácido para los polioles producto de la transesterificación con pentaeritritol	45
Tabla 16.	Efecto de solventes en la solubilidad de los elastómeros de poliuretano	56

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Planta de higuera	5
Figura 2. Frutos de la planta de higuera	6
Figura 3. Molécula del triglicérido del ácido ricinoléico	7
Figura 4. Reacción general de transesterificación	10
Figura 5. Estructura de isocianatos más usados comercialmente	14
Figura 6. Fórmula general de los poliuretanos	16
Figura 7. Curva generalizada de tensión deformación para plásticos	20
Figura 8. Curvas de tensión-deformación para varios tipos de materiales poliméricos	21
Figura 9. Diagrama resumen de la metodología experimental	25
Figura 10. Montaje para la reacción de transesterificación	28
Figura 11. Montaje para la medición del índice de hidroxilo	32
Figura 12. Montaje para la preparación del prepolímero	33

Figura 13.	Polioles obtenidos sin catalizador	39
Figura 14.	Polioles obtenidos con la variación de la temperatura de reacción	40
Figura 15.	Variación del índice de hidroxilo con la temperatura de reacción	40
Figura 16.	Polioles obtenidos con la variación del tiempo de reacción	41
Figura 17.	Variación del índice de hidroxilo con el tiempo de reacción	41
Figura 18.	Polioles obtenidos con la variación de la cantidad de glicerina para modificar el aceite de higuera	42
Figura 19.	Polioles obtenidos con la variación de la cantidad de pentaeritritol para modificar el aceite de higuera	43
Figura 20.	Variación de la gravedad específica de los polioles producto de la modificación con glicerina y pentaeritritol	44
Figura 21.	Variación de la viscosidad de los polioles producto de la modificación con glicerina y pentaeritritol	44
Figura 22.	Variación del índice de hidroxilo de los polioles producto de la modificación con glicerina y pentaeritritol	46
Figura 23.	Polímero obtenido sin aplicar vacío al prepolímero	49
Figura 24.	Resultados pruebas de tensión para Penta 0 a diferentes temperaturas de curado	51
Figura 25.	Resultados pruebas de tensión para Penta 0 a diferentes Tiempos de curado.	51

Figura 26.	Probetas de elastómero de poliuretano obtenidos	52
Figura 27.	Curva Esfuerzo-Deformación para elastómeros de poliuretano a partir de aceite de higuera	53
Figura 28.	Curva Esfuerzo-Deformación para elastómeros de poliuretano a partir de aceite de higuera modificado con glicerina	54
Figura 29.	Curva Esfuerzo-Deformación para elastómeros de poliuretano a partir de aceite de higuera modificado con pentaeritrol.	54
Figura 30.	Curva Esfuerzo-Deformación para elastómeros de poliuretano a partir de aceite de higuera modificado	55
Figura 31.	% Variación de peso para los elastómeros según el ataque químico del etanol, varsol, gasolina, hexano y acetona	57
Figura 32.	Variación de la dureza para los elastómeros de poliuretano obtenidos	58
Figura 33.	Variación de la gravedad específica para los elastómeros de poliuretano obtenidos	59
Figura 34.	Rodillos con capa de elastómero de poliuretano	62
Figura 35.	Moldes de elastómero de poliuretano	63
Figura 36.	Piezas de elastómero para empaquetamiento	63

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO A. COPIA ANÁLISIS DE ACIDOS GRASOS POR CROMATOGRAFÍA DE GASES DE ALTA RESOLUCIÓN DEL ACEITE DE HIGUERILLA	74
ANEXO B. ANÁLISIS DE INFRARROJO REALIZADOS AL ACEITE DE HIGUERILLA Y A LOS POLIOLES PRODUCTO DE LA TRANSESTERIFICACIÓN CON GLICERINA Y PENTAERITRITOL	81
ANEXO C. COPIA DE ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICOS REALIZADOS A LOS ELASTÓMEROS DE POLIURETANO	85
ANEXO D. RESULTADOS MEDICIÓN PROPIEDADES POLIOLES	95
ANEXO E. RESULTADOS PRUEBAS DE TENSIÓN A POLIURETANOS	96
ANEXO F. RESISTENCIA A QUÍMICOS DE LOS ELASTÓMEROS DE POLIURETANO	102
ANEXO G. DUREZA Y GRAVEDAD ESPECÍFICA DE ELASTÓMEROS DE POLIURETANO	104
ANEXO H. CALCULO DEL ÍNDICE DE HIDROXILO Y CALCULO DE MOLES DE HIDROXILO	105

RESUMEN

TITULO

OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE ELASTÓMEROS DE POLIURETANO A PARTIR DE ACEITE DE HIGUERILLA MODIFICADO.*

AUTORES

DIANA MARCELA DUARTE LEÓN

MARÍA LUCÍA VALDIVIESO GELVES**

PALABRAS CLAVES

aceite de higuera, transesterificación, pentaeritritol, elastómero.

CONTENIDO

En el presente trabajo se utilizó la reacción de transesterificación para modificar el aceite de higuera con glicerina y pentaeritritol con el propósito de aumentar la funcionalidad (índice de hidroxilo) de los polioles que fueron usados en la obtención de los poliuretanos.

Se encontró que las condiciones para llevar a cabo la modificación con pentaeritritol y glicerina son: temperatura 210 °C, tiempo 2 horas y óxido de plomo (0,05%) como catalizador. Los polioles fueron caracterizados mediante la medición de viscosidad, índice de hidroxilo, pH, valor ácido, gravedad específica y espectroscopia de infrarrojo (IR). Los polioles obtenidos a partir de la modificación con pentaeritritol presentaron mayor índice de hidroxilo que los producidos con glicerina.

Los elastómeros se obtuvieron mediante el método de pieza fundida líquida con una relación NCO/OH = 0,7 que permitió la preparación de los poliuretanos con los polioles escogidos y así comparar sus propiedades; el tiempo de curado fue de 4 horas a una temperatura de 100 °C.

Los poliuretanos obtenidos a partir de aceite de higuera modificado con pentaeritritol presentaron mayor resistencia a la tensión, dureza shore A y resistencia al ataque químico en comparación con los poliuretanos producto del aceite de higuera puro y el aceite modificado con glicerina, lo cual muestra la marcada influencia del pentaeritritol en la estructura del poliol, la cual permite un mayor entrecruzamiento en la red de poliuretano. También se hicieron análisis termogravimétricos (TGAs) a todos los elastómeros obtenidos con el fin de caracterizarlos térmicamente.

* Proyecto de grado

** Facultad de Ingenierías Físico-Químicas, Ingeniería Química, Ing. Químico M.Sc. Jorge E. Pulido F.

ABSTRACT

TITLE
PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF MODIFIED CASTOR OIL
POLYURETHANE ELASTOMERS*

AUTHORS
DIANA MARCELA DUARTE LEÓN
MARÍA LUCÍA VALDIVIESO GELVES**

KEY WORDS
Castor oil, transesterification, pentaerythritol, polyurethanes

CONTAINED

In the present work the transesterification reaction was used to modify the castor oil with glycerin and pentaerythritol with the purpose to grow up the functionality (hydroxyl value) of the polyols that were used to obtain the polyurethanes.

It was found that the conditions to carry out the modification with pentaerythritol and glycerin were: Temperature 210°C, time 2 h and litharge (0.05%) as catalyst; the polyols were characterized by the viscosity measurement, hydroxyl value, pH, acid value, specific gravity and infrared spectroscopy (IR). The obtained polyols from the modification with pentaerythritol had larger hydroxyl value than the polyols produced with glycerin.

The polyurethane elastomers were obtained by casting method with a relation of NCO/OH = 0.7 that allowed the preparation of the polyurethanes from the chosen polyols and compare their properties; the time of curing was 4 hours at 100 °C of temperature.

The obtained polyurethanes from the modified castor oil with pentaerythritol had larger tensile strength. Shore A hardness and chemical reagents resistance are also larger than the polyurethanes made from pure castor oil and also from modified castor oil with glycerin. This shows the notable influence of the pentaerythritol in the polyol structure, that allows a larger crosslinking in the polyurethane network. Thermogravimetrics analysis (TGA) were realized to all obtained elastomers in order to measure their thermal characterization

* Degree project

** Faculty of Physical-Chemistry Engineerings, Chemical Engineer. Jorge Enrique Pulido (Chemical Engineer, M.Sc.)

INTRODUCCIÓN

El campo de los poliuretanos ha tenido un gran crecimiento desde sus inicios debido a la amplia variedad de recursos disponibles para su obtención dando lugar a una gran diversidad de propiedades físicas que permiten innumerables aplicaciones como son las espumas flexibles, espumas rígidas, recubrimientos, adhesivos, sellantes y elastómeros.

En los últimos años ha surgido la necesidad de encontrar nuevas materias primas para la obtención de polímeros, razón por la cual nuestro interés se ha centrado en estudiar el aceite de higuera con modificación para la producción de elastómeros de poliuretano, especialmente por su pureza y estructura química. Al realizar modificaciones en la materia prima también se pueden encontrar variaciones en las propiedades como son: dureza, flexibilidad, resistencia mecánica y química.

El uso de la reacción de transesterificación con pentaeritritol en este proyecto para modificar el aceite de higuera dio origen a un nuevo polioli que fue aprovechado como materia prima para obtener elastómeros de poliuretano los cuales fueron caracterizados físicomecánica y fisicoquímicamente, mostrando una comparación entre las propiedades obtenidas en los elastómeros a partir de aceite de higuera y polioles producto de la modificación con glicerina y pentaeritritol. Los elastómeros de poliuretano serán aplicados específicamente en la obtención de IPN's (Redes Interpenetradas de polímeros) ya que este proyecto hace parte de la propuesta aprobada de investigación por Colciencias: "Preparación y evaluación de nuevos materiales poliméricos tipo IPN, a partir de aceite de higuera modificado, estireno y almidón de yuca" en la cual trabaja el grupo de investigación en polímeros de la escuela de Ingeniería Química.

1 MARCO TEÓRICO

1.1 Polioles ⁽¹⁾

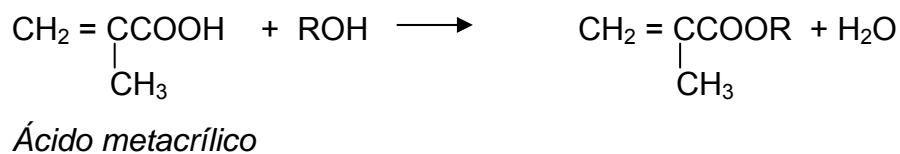
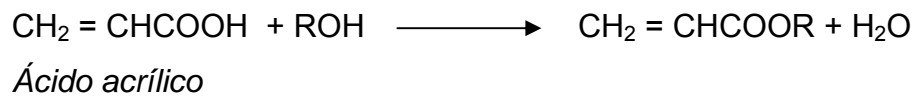
Los alcoholes son compuestos orgánicos que contienen la estructura general ROH, en la cual el OH es el grupo hidroxilo. Los compuestos que contienen el grupo hidroxilo se clasifican como compuestos monohidroxi (alcoholes monohídricos), compuestos dihidroxi o alcoholes dihídricos (glicoles o dioles) y compuestos polihidroxi o alcoholes polihídricos (trioles, tetroles y polioles). Estos compuestos físicamente varían en un rango desde líquidos cristalinos livianos como en el caso de los alcoholes monohídricos pasando por líquidos viscosos hasta sólidos incoloros como son los compuestos polihídricos cuando son puros con excepción del glicerol.

En estos compuestos el grupo hidroxilo tiene la mayor influencia sobre sus propiedades las cuales son modificadas por el número de hidroxilos presentes y por otros grupos activos que pueden estar en la molécula. Por su habilidad para formar enlaces de hidrógeno, los alcoholes poseen mayores puntos de ebullición y son mejores solventes para muchas sustancias de lo que lo son sus hidrocarburos equivalentes. Llevan a cabo reacciones que son características del grupo hidroxilo por ejemplo, esterificación, oxidación, deshidratación, desplazamiento y adición. Las dos reacciones más importantes para el campo de los polímeros son la esterificación, la esterificación-oxidación que son usadas para obtener resinas y la oxidación mediante la cual se obtiene formaldehído a partir de metanol.

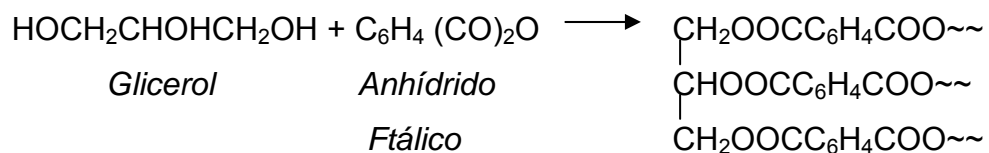
Los alcoholes son materia prima importante para muchas clases de polímeros incluyendo los ésteres acrílicos, resinas alquídicas, resinas epóxicas, amino resinas, poliésteres, poliuretanos y polímeros de vinil éter. Las reacciones importantes en el uso de compuestos hidroxilo en el campo de los polímeros son:

- a. La síntesis de ésteres acrílicos y metacrílicos. Este es un ejemplo de la esterificación de compuestos hidroxilo con ácidos.

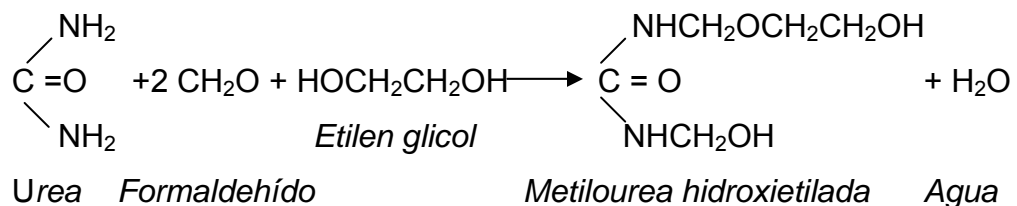
R = Desde grupo metil hasta lauril (C₁₂) para la síntesis de ésteres acrílicos y metil hasta estearil (C₁₇) para la síntesis de ésteres metacrílicos.



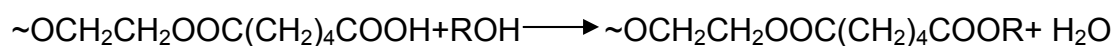
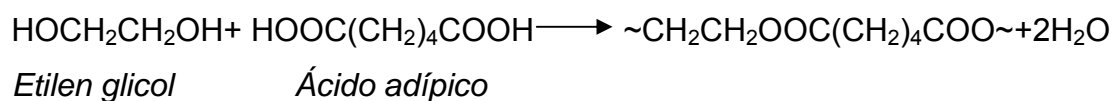
- b. La producción de resinas alquídicas. Este método es también basado en la reacción de esterificación.



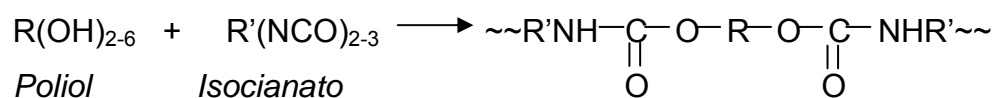
- c. La reacción de resinas de melamina y urea con compuestos hidroxilo.



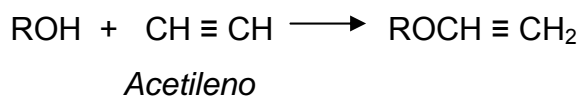
d. Formación de poliéster basado en la esterificación con ácido.



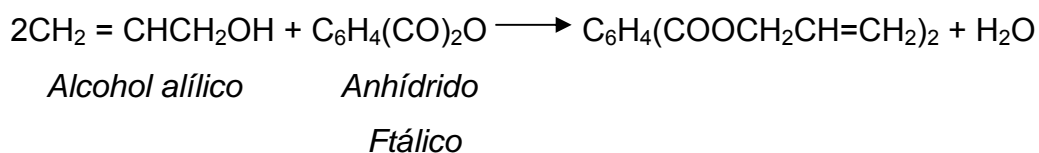
e. La formación de poliuretanos.



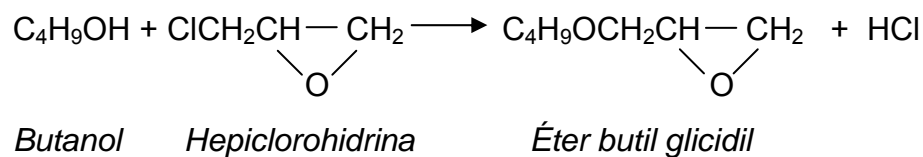
f. La síntesis de vinil éteres.



g. La producción de dialilftalato basado en la reacción de transesterificación.



h. La síntesis de componentes de resinas epóxicas.



1.2 Aceite de higuera (2,3,4,5)

El aceite de higuera es un triglicérido vegetal que se extrae de la semilla de la planta “*Ricinus communis*” que se puede encontrar en muchas áreas tropicales y subtropicales, por lo cual algunas veces se llama aceite de ricino.

1.2.1 Origen y Obtención. La higuera es una planta que se encuentra distribuida desde el nivel del mar hasta los 3000 msnm. Se encuentra en los bordes de los caminos, de las quebradas y de los ríos, en solares, en huertas y también sembrada en cultivos comerciales con todas las normas técnicas de la agricultura moderna.

Figura 1. Planta de higuera



Los frutos son pequeñas cápsulas recubiertas de púas que cuando maduran se abren elásticamente y proyectan las tres semillas ovaladas y aplanadas que contienen.

Figura 2. Frutos de la planta de higuera



Las semillas son prensadas y sometidas a extracción por solventes para obtener aceite y torta. El residuo de la semilla triturada y molida cuando ya se ha extraído el aceite (lo que se denomina «torta») contiene una albúmina vegetal (una toxialbúmina) denominada ricina, que es un veneno muy tóxico que dilata los vasos sanguíneos.

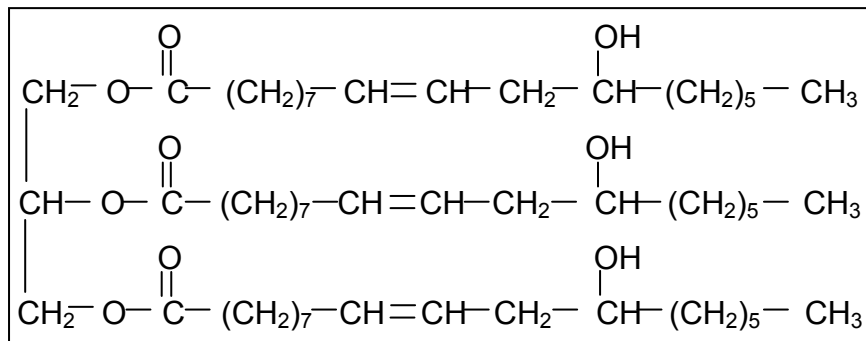
Tabla 1. Composición semilla de higuera.

COMPOSICIÓN	PORCENTAJE (%)
Aceite	46.19
Almidón	20.00
Albúmina	0.50
Goma	4.31
Resina Bruta y principios amargos	1.91
Fibra leñosa	20.00
Agua	7.09

1.2.2 Composición y propiedades. Es un líquido viscoso con un olor desagradable característico, una alta gravedad específica que lo distingue de otros aceites, es soluble en solventes orgánicos y es relativamente menos soluble en hidrocarburos alifáticos.

Es uno de los pocos glicéridos naturales casi puros, ya que el 90% aproximadamente corresponde al ácido ricinoléico (ricinoleina) el cual contiene un doble enlace en la posición 9,10 y un grupo hidroxilo en el carbono número 12. Se encuentra presente en el aceite en un mayor porcentaje (aproximadamente 70%) en forma de triglicérido y el restante en forma de diglicéridos y monoglicéridos.

Figura 3. Molécula del triglicérido del ácido ricinoléico



El 10% restante incluye los ácidos grasos no hidroxilados como el linoléico, oleico, esteárico, Linolénico, palmítico y Dihidroxiesteárico. El ácido esteárico y el dihidroxiesteárico se encuentran en pequeñas cantidades en el aceite de higuera de grado industrial.

Tabla 2. Composición aproximada de ácidos grasos del aceite de higuera⁽⁴⁾

ÁCIDO	PORCENTAJE (%)
Ricínolico	89.5
Linolico	4.2
Oleico	3.0
Palmítico	1.0
Esteárico	1.0
Dihidroxiesteárico	0.7
Eicosánico	0.3
Linolénico	0.3

La gran propiedad química del aceite de higuera o aceite de ricino, es que tiene tres grupos hidroxilos en el carbono doce, lo cual permite que sea un compuesto de fácil transformación. Su estructura trihidroxílica permite la producción de sistemas de uretano altamente entrecruzados. Debido a las largas cadenas del ácido graso, el aceite de higuera imparte características no polares a los polímeros de uretano que se ve reflejado en las propiedades resultantes de este, particularmente en la buena resistencia al agua y la flexibilidad. Sin embargo, una desventaja del uso del aceite de higuera es el bajo número de hidroxil (Aproximadamente 2.7) que lleva a obtener materiales con un bajo módulo, una baja velocidad de curado de los grupos hidroxil secundarios y una estructura irregular que da como consecuencia una baja fuerza de tensión.

1.2.3 Usos. Debido a su composición química, el aceite de higuera conserva su viscosidad a altas temperaturas y resiste muy bajas sin congelarse, razón por la cual se emplea para motores de altas revoluciones. El aceite refinado se usa en cosméticos y en productos medicinales.

El aceite de higuera sulfonado, se usa en la impresión y acabado de tejidos de algodón, lino, seda y en curtiembres. Deshidratado sirve de base para la preparación de líquidos para frenos y pinturas y reemplaza con ventaja los aceites de tung y de linaza. Disuelto en alcohol, se utiliza en la mayoría de manufactura de lociones y perfumes, como base o agente fijador de esencias.

Se emplea además en industrias de caucho, baldosines de asfalto, betunes, ceras, sirve para fabricar cuero artificial, como ingrediente en el encurtido de pieles, para impermeabilizar telas, para producir aceites secantes, como aislante. Se emplea en otros productos industriales tales como: Crayones, empaques, esmaltes, emulsión para pinturas, fertilizante, espumas, estenciles para duplicación, fluido para amortiguadores, fluido hidráulico, fungicidas, germicidas, grasas, hule, insecticidas, lacas, materiales de revestimiento, masilla para vidrios, papel carbón, papel matamoscas, pasta para empaquetaduras, poliésteres, productos farmacéuticos, pulidores, revestimiento para papel, tintas de impresión, velas, etc.

1.3 Reacción de transesterificación ^(6,7,8,9)

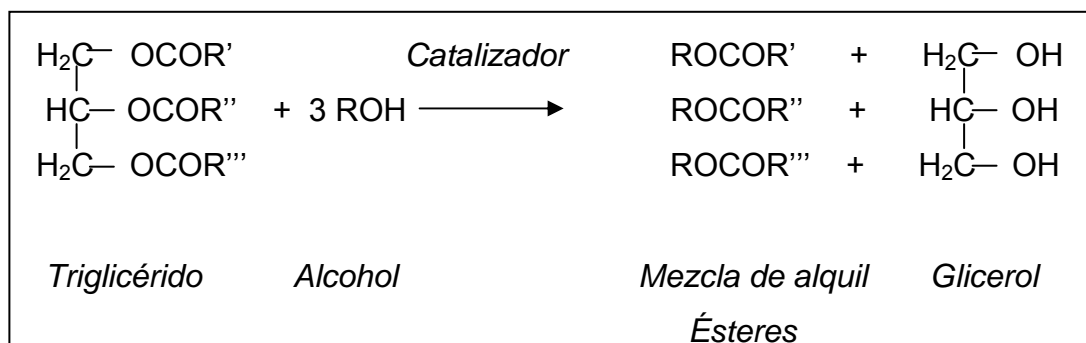
El término de transesterificación es generalmente usado para describir una clase importante de reacciones orgánicas donde un éster es transformado en otro a través del intercambio del grupo alcoxi. Es una reacción de equilibrio que ocurre por simple mezcla de los reactivos, aunque la presencia de un catalizador (típicamente un ácido o una base fuerte) acelera considerablemente el alcance del equilibrio. Para alcanzar una alta producción del éster, el alcohol debe ser usado en exceso.

El primer proceso de transesterificación reportado se remonta a 1865, cuando Friedel y Kraft indicaron que en una mezcla de acetato amílico y benzoato de etilo calentada a 300°C, aparecen en el medio de reacción los correspondientes acetatos de etilo y benzoato amílico. Hacia el año de 1970 A. Conde trabajó en la cinética de la transesterificación del aceite de higuera y en el 2001 K. Prashantha realiza la modificación del aceite de higuera con glicerol para usarlo en la síntesis de IPN's (Red Interpenetrada de Polímeros) de poliuretano – poli(2-hidroximetilmetacrilato).

La aplicación de la transesterificación no está restringida a escala de laboratorio, algunos procesos relevantes de la industria usan esta reacción para producir diferentes tipos de compuestos. Un ejemplo es la producción de PET (poli(etileno tereftalato)), la cual implica una etapa donde el dimetiltereftalato es transesterificado con etilenglicol en la presencia de acetato de zinc como catalizador.

En la transesterificación de aceites vegetales, un triglicérido reacciona con un alcohol en la presencia de un ácido o base fuerte produciendo una mezcla de ésteres alquílicos de ácidos grasos y glicerol.

Figura 4. Reacción general de transesterificación.



El proceso total es una secuencia de tres reacciones consecutivas irreversibles en el cual di y monoglicéridos son formados como productos intermedios. La estequiometría de la reacción requiere una mol de triglicérido y tres moles de alcohol, sin embargo un exceso de alcohol es usado para incrementar la producción de los ésteres alquílicos y permitir la separación de fases del glicerol formado.

Al contrario de la hidrogenación, la transesterificación mantiene inmodificable la composición de los ácidos grasos y solo altera la distribución de los triglicéridos de ácidos grasos. La estabilidad térmica frente a la oxidación del aceite se mantiene esencialmente inmodificada, pero se cambian características tales como el punto de fusión, la cristalización y el comportamiento de recristalización.

Algunos aspectos, incluyendo el catalizador, la relación molar alcohol/aceite vegetal, temperatura, pureza de los reactivos (principalmente contenido de agua) y contenido de ácidos grasos libres tienen influencia en el curso de la transesterificación.

1.3.1 Catalizadores en la transesterificación. ⁽¹⁰⁾ Actualmente existen muchos catalizadores disponibles para llevar a cabo la reacción de transesterificación, la cual es un proceso catalítico que envuelve simultáneamente, el rompimiento de los enlaces éster y la formación de unos nuevos. En ausencia de catalizador, se necesitarían condiciones muy extremas de temperatura y tiempo, y aún así no se obtendrían los resultados deseados, usualmente por descomposición y polimerización de los productos. A continuación se resume la información sobre algunos catalizadores de transesterificación importantes y las condiciones para su uso.

Tabla 3. Catalizadores usados en la reacción de transesterificación.

CATALIZADOR	% P/P	T, °C	Tiempo
Sales de metales, acetatos, carbonatos, nitratos, cloruros, óxidos de Sn, Zn, Fe y Pb.	0.1-2	120-260	0.5-6 h bajo vacío
Hidróxidos alcalinos, NaOH, KOH, LiOH	0.5-2	250	1.5h bajo vacío
Hidróxidos alcalinos-glicerol, jabones metálicos	0.5-1	60-160	30-45 min, bajo vacío
Estereato de sodio, glicérido	0.5-1	250	1 h, bajo vacío
Estereato de Li Al, Estereato de Na Ti	0.2	250	1 h, bajo vacío
Metales alcalinos: Na, K, Na/K aleación	0.1-1	25-270	3-120 min
Alquilatos metálicos, metilato de sodio, etilato, butirato de sodio	0.2-2	50-120	5-120 min
Hidruros metálicos: hidruro de litio	0.2-1	170	3-120 min
Amidas metálicas: amidas de sodio	0.1-1.2	80-120	10-60 min

1.3.2 Aplicaciones de la transesterificación. ^(6,10) Aunque la reacción puede ejecutarse entre monoésteres, ha sido utilizada principalmente en poliésteres de triglicéridos de ácidos grasos, específicamente, en el campo de las grasas, donde este proceso ha llegado a tener mayor aplicación, constituyendo la transesterificación de triglicéridos de ácidos grasos una operación muy extendida en dicho sector industrial.

La transesterificación de vegetales ha sido ampliamente utilizada para la fabricación de especies con mayor valor agregado, un ejemplo lo constituye el biodiesel que actúa como una gasolina diesel alternativa, la cual es

fabricada de fuentes biológicas animales y vegetales renovables, es el combustible de tipo vegetal más prominente pues es biodegradable, no es tóxico y posee bajos perfiles de emisión.

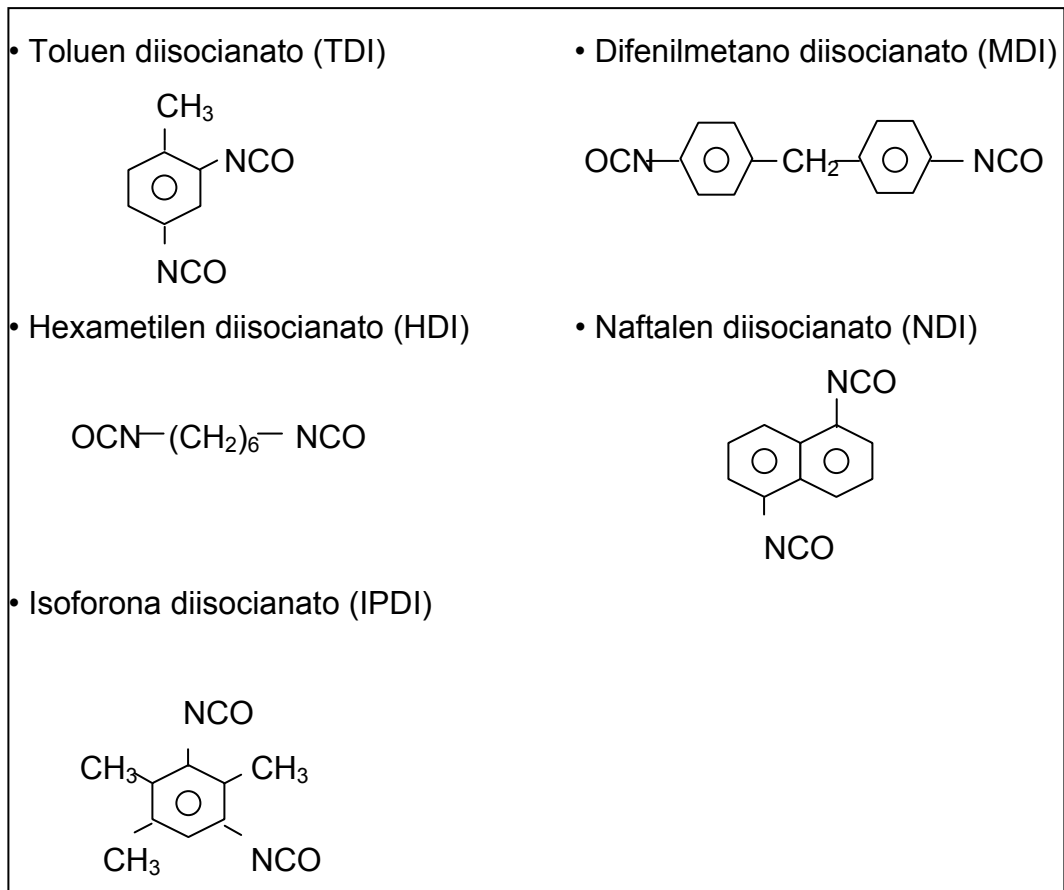
1.4 Isocianatos ^(11,12)

Los isocianatos son compuestos cuya característica común es su elevada reactividad química frente a compuestos que disponen de hidrógenos activos, donde el átomo de hidrógeno se une al nitrógeno del isocianato y el remanente del compuesto del hidrógeno activo se une al carbono del isocianato. En muchos casos, este producto de adición es estable, pero en algunos casos especiales es solo moderadamente estable y puede disociarse para formar nuevamente los reactivos iniciales o descomponerse en otros productos.

Las aplicaciones de los isocianatos se realizan en diversos campos, desde la agricultura a la medicina, debido a que la reactividad de su grupo funcional permite obtener nuevas moléculas mediante reacciones químicas espontáneas y de fácil control. Las formas no poliméricas de isocianatos se utilizan como insecticidas, explosivos y otros productos biológicamente activos.

La producción de isocianato comercial a gran escala comienza en los Estados Unidos hacia 1954-1955. Los isocianatos más utilizados en la industria son los diisocianatos, de los cuales los más comunes son: TDI, MDI, HDI, NDI, IPDI.

Figura 5. Estructura de isocianatos más usados comercialmente.



A temperatura ambiente, el diisocianato dedifenilmetano, más comúnmente llamado MDI, es un sólido blanco o ligeramente amarillento. El MDI polimérico, el más usado, es una mezcla de MDI y otros poliisocianatos derivados del MDI. A temperatura ambiente el MDI-polimérico es un líquido de color café y suele presentar un leve olor.

El MDI es un producto muy reactivo. Puede reaccionar y generar calor y presión si es accidentalmente mezclado con ácidos, amoníaco, aminas y bases inorgánicas tales como hidróxido de sodio, Magnesio, aluminio, y otras aleaciones. Así como con polioles y agua.

1.5 Poliuretanos

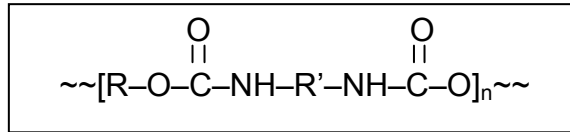
1.5.1 Generalidades. ^(13,14,22,23,24,25,26) El nombre poliuretano se deriva del uso de la palabra Uretano, usada genéricamente para describir los ésteres del Ácido Carbámico, $H_2N-COOH$.

Desde el descubrimiento en 1937, por Bayer y sus colaboradores, de la polimerización por adición del diisocianato usado para la preparación de poliuretanos, esta ha crecido hasta una importancia comercial substancial. Hacia la II Guerra Mundial los laboratorios Bayer desarrollaron campos de aplicación para los poliuretanos: espumas rígidas, adhesivos y recubrimientos. El desarrollo de elastómeros de poliuretano y espumas flexibles basado en poliésteres fue descubierto por Bayer en 1950 y 1952 respectivamente y en 1953 Du Pont anuncia una espuma flexible de poli(éter-uretano). Hacia 1967 "General Latex and Chemical Corporation" patenta la preparación de espumas rígidas de poliuretano usando como componente activo de hidrógeno una mezcla de (A) El producto de transesterificación de aceite de higuera con pentaeritritol y (B) polioles de poliéster. En 1970 A. Conde trabajó en la cinética de la transesterificación del aceite de higuera con glicerina y en 1979 en la obtención de IPN's basados en elastómeros de aceite de higuera y poliestireno. En 1984 Zorans Petrovic y Dragica Fajnik realizan la preparación y estudio de propiedades de poliuretanos basados en aceite de higuera. En 1987 Kumar trabajó con poliuretanos provenientes del aceite de higuera para obtener redes simultaneas de IPN.

El método comercial más común para formar poliuretanos es por la reacción de compuestos hidroxil di o polifuncionales, como los poliésteres o poliéteres con terminación hidroxil, con isocianatos di o polifuncionales. La estructura

general de un poliuretano derivado de un compuesto dihidroxil (HO–R–OH) y un diisocianato (OCN–R'–NCO) es:

Figura 6. Fórmula general de los poliuretanos.



Dependiendo del tipo de polioliol, isocianato, catalizador, estabilizador y aditivo se pueden obtener un número muy amplio de estructuras y propiedades del material poliuretánico, los cuales han incrementado las aplicaciones y usos en muchas industrias debido a la diversidad de las propiedades físicas obtenidas. Son los polímeros más usados y de mayor crecimiento en el mundo, se usan como materiales de construcción hasta rellenos taxidérmicos. Entre las aplicaciones intermedias se incluyen espumas flexibles para sellantes, cojines y colchones, espumas de recubrimiento en volantes, tablero de instrumentos e interiores para automóviles. Las espumas semirígidas se usan para paneles industriales, espumas de absorción de energía, como material termoaislante. Mediante el uso de aditivos y catalizadores los poliuretanos puede también ser formulados como recubrimientos, adhesivos, sellantes o elastómeros (Aplicaciones CASE).

1.5.2 Relación estructura - propiedades de los poliuretanos. ⁽¹⁵⁾ Debido a la gran variedad de poliuretanos que se pueden obtener con diferentes estructuras y grupos funcionales presentes, se hace necesario realizar un estudio de las generalidades en la relación entre la estructura y las propiedades en los polímeros según el uso que se les quiera dar.

- PESO MOLECULAR: Muchas propiedades cambian con el peso molecular hasta un valor límite, luego no cambian mientras este se aumenta mas allá. Entre estas propiedades se encuentran: fuerza a la tensión, punto fusión, elongación, elasticidad y temperatura de transición vítrea. Por el otro lado la solubilidad y la fragilidad decrecen cuando el peso molecular se aproxima al valor límite.
- ENTRECruzamiento: Grandes incrementos en el grado de entrecruzamiento hace a los polímeros amorfos mas rígidos, con mayor punto de fusión y aumenta la temperatura de transición vítrea, reduce la elongación y el hinchamiento por solventes.
- FUERZAS INTERMOLECULARES: La presencia de fuerzas intermoleculares fuertes combinada con un buen ajuste favorece la cristalización de polímeros lineales. En polímeros ramificados favorece un alto modulo, fuerza de tensión última, fuerza de tracción, densidad, dureza y temperatura de transición vítrea y bajo hinchamiento por solventes.
- RIGIDEZ DE CADENAS: La flexibilidad en la cadena de polímero favorece la elasticidad, bajos puntos de fusión y bajas temperaturas de transición vítrea. La rigidez favorece altos puntos de fusión, dureza y reduce la elasticidad.
- CRISTALIZACIÓN: Un incremento en la cristalización lleva a una reducción en la solubilidad, elasticidad, elongación y flexibilidad y un incremento en la fuerza a la tensión, punto de fusión y dureza.

1.5.3 Elastómeros de poliuretano.^(16,20) Estos polímeros fueron los primeros uretanos en ser introducidos comercialmente. Para obtener sus propiedades elastoméricas eran preparados con poliésteres lineales terminados en hidroxilos, con un diisocianato y con un diol extensor. Elastómeros basados en poliéteres fueron introducidos posteriormente para proveer sistemas de bajo costo pero con el sacrificio de las propiedades excepcionales mostradas por los sistemas basados en poliésteres.

Varios pasos químicos son usualmente involucrados en la preparación de poliuretanos, estas etapas puede estar aisladas o combinadas en varias formas de tal manera que un gran número de procesos comerciales han sido desarrollados. Las etapas incluyen la preparación de un prepolímero de bajo peso molecular, extensión de cadena para un polímero soluble de alto peso molecular y un entrecruzamiento. Uno de estos procesos de producción es la llamada técnica de pieza fundida líquida en la cual los ingredientes fundidos se mezclan y se ponen en un molde donde la polimerización tiene lugar para formar el producto deseado.

Los elastómeros también se pueden encontrar como termoplásticos en forma peletizada. Los pelets pueden ser moldeados por inyección, compresión o alguna otra técnica de procesamiento termoplástico. Con una formulación apropiada los elastómeros pueden ser utilizados en solución para recubrimientos en textiles.

Otras técnicas de producción especializadas pueden ser usadas para producir elastómeros porosos con apariencia de cuero para usar en calzado, tapicería y ropa.

1.5.4 Análisis y ensayos de polímeros. ^(17,18,19,21) Para caracterizar los materiales poliméricos es necesario realizar pruebas que permitan determinar sus propiedades físicas y químicas entre las cuales tenemos:

- **SOLUBILIDAD:** La disolución de un polímero es un proceso lento que acontece en dos fases. Primero, las moléculas de disolvente se difunden lentamente dentro del polímero produciendo un gel hinchado. Esto puede ser todo lo que ocurra si, por ejemplo, las fuerzas intermoleculares polímero-polímero son grandes debidas a enlaces reticulados, cristalinidad o enlaces fuertes de hidrógeno. Pero si estas fuerzas pueden superarse por la introducción de interacciones intensas polímero-disolvente, puede tener lugar la segunda fase de la disolución. En ella el gel se desintegra gradualmente en una verdadera disolución. Solamente esta fase puede acelerarse intensamente por agitación. Incluso así el proceso de disolución puede ser bastante lento (días o semanas) para materiales de muy alto peso molecular.

Los polímeros reticulados no se disuelven, únicamente se hinchan si es que llegan a interactuar con el disolvente. En parte al menos, el grado de esta interacción está determinado por la extensión de la reticulación.

- **ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO:** En el análisis termogravimétrico (TGA) se utiliza una balanza sensible, que sigue el cambio de peso de la muestra en función de la temperatura. Aplicaciones características incluyen la evaluación de la estabilidad térmica y temperatura de descomposición, extensión del curado en polímero de condensación, composición y alguna información sobre la distribución de secuencias en los copolímeros y composición de polímeros con relleno, así como muchas otras.

- **DEFORMACIÓN EN TENSIÓN:** Una de las experiencias mecánicas que suministran más información con cualquier tipo de material es la determinación de la curva tensión-deformación en tensión. Esta se realiza corrientemente por medida continuada de la fuerza que se desarrolla a medida que la muestra es alargada a velocidad constante de tensión.

La curva generalizada de tensión-deformación para plásticos se muestra en la figura 7 y sirve para definir algunas magnitudes útiles, tales como, módulos o rigidez (Pendiente de la curva), tensión límite, resistencia y alargamiento en ruptura. En la figura 8 se muestran curvas típicas de tensión-deformación, las propiedades de estos tipos de polímeros están relacionados en la tabla 4 con las características de sus curvas de tensión-deformación.

Figura 7. Curva generalizada de tensión deformación para plásticos.

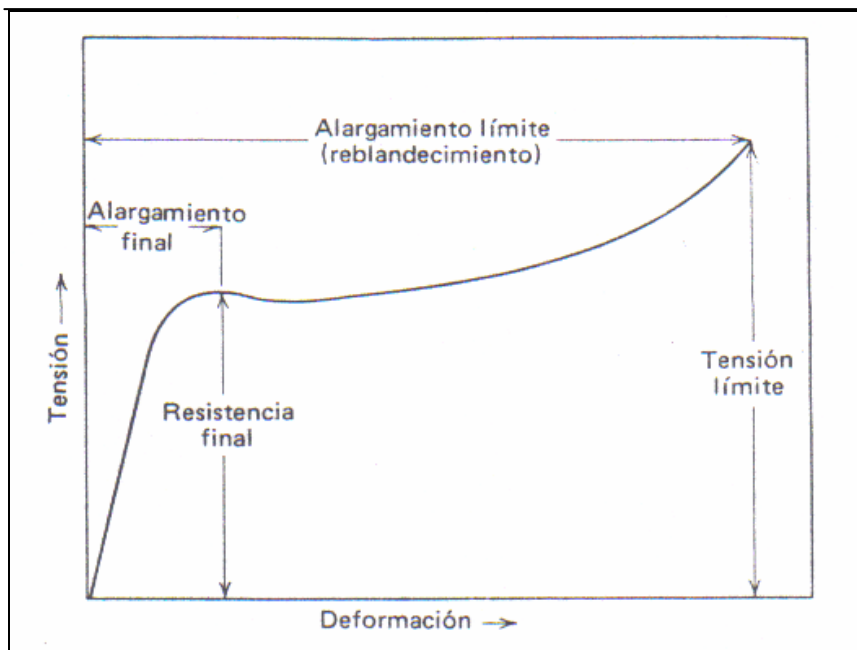


Figura 8. Curvas de tensión-deformación para varios tipos de materiales poliméricos.

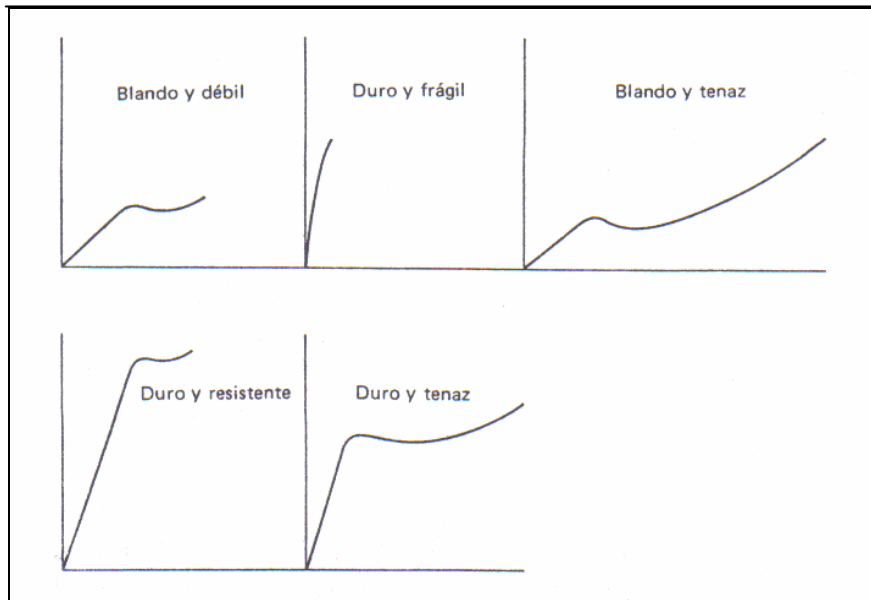


Tabla 4. Rasgos característicos de las curvas de tensión-deformación en relación con las propiedades del polímero.

Descripción del polímero	Modulo	Tensión Límite	Tensión Final	Alargamiento en la ruptura
Blando, débil	Bajo	Baja	Baja	Moderado
Blando, tenaz	Bajo	Baja	Tensión límite	Alto
Duro, frágil	Alto	Ninguna	Moderada	Bajo
Duro, resistente	Alto	Alta	Alta	Moderada
Duro, tenaz	Alto	Alta	Alta	Alto

- DUREZA: La dureza es una propiedad compuesta que combina los conceptos de resistencia a la penetración, rayado, daño superficial, etc. La mayoría de los ensayos de dureza para los plásticos se basan en la resistencia a la penetración por un punzón que hace presión sobre el plástico bajo una carga constante. La dureza puede variar en amplio rango desde una dureza Shore A de 10 hasta Shore D de 75. Sin embargo para muchas aplicaciones comerciales el intervalo de Shore A es de 60 a 100.

2 DESCRIPCIÓN DEL PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Para llevar a cabo la obtención de los elastómeros de poliuretano se planteó una serie de pasos a seguir: Modificación del aceite de higuera (Transesterificación con glicerina y pentaeritritol), caracterización de los polioles obtenidos, preparación del prepolímero, obtención del polímero y caracterización final de los elastómeros obtenidos.

2.1 REACTIVOS Y EQUIPOS

Durante todo este proceso se utilizaron una variedad de reactivos y equipos que se nombran a continuación.

2.1.1 Reactivos.

- Aceite de Higuera grado USP: Distribuido por laboratorios León, Bucaramanga.
- Glicerina grado USP: Pureza del 98%. Distribuida por Laboratorios León, Bucaramanga.
- Pentaeritritol: Marca Fisher. Distribuido por Produquímica de Colombia S.A., Bogotá.
- Oxido de plomo: Marca Merck. Distribuido por Produquímica de Colombia S.A., Bogotá.
- Nitrógeno Inerte.
- Anhídrido acético: Marca Merck. Distribuido por Prolar Ltda., Bucaramanga.
- Piridina: Marca Merck. Distribuido por Produquímica de Colombia S.A., Bogotá.
- Alcohol n-butílico: Marca Mallinckrodt. Distribuido por Prolar. Ltda., Bucaramanga.

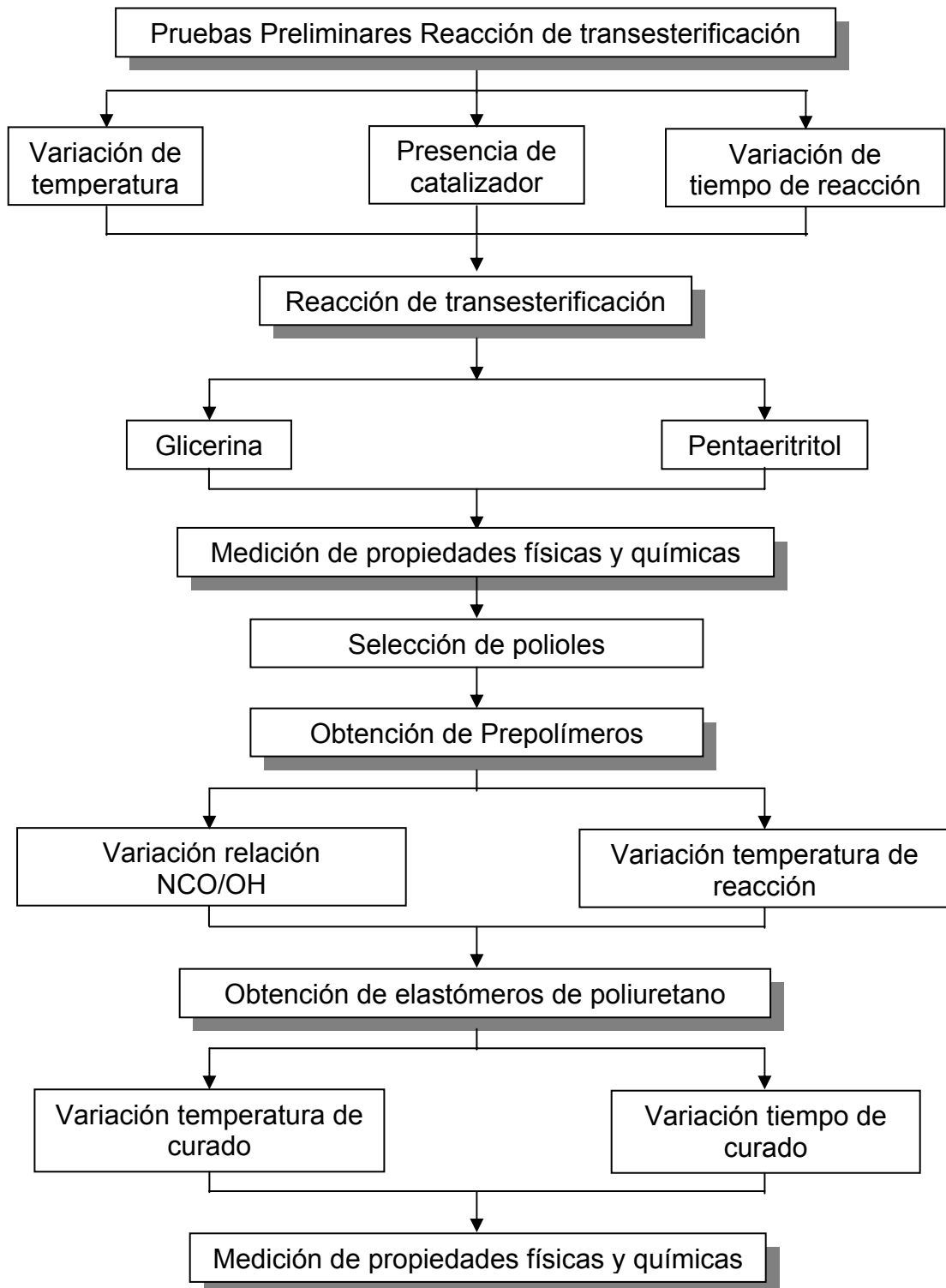
- Agua destilada.
- Etanol: Marca Carlo Erba. Grado reactivo analítico. Distribuido por Prolar Ltda., Bucaramanga
- Hidróxido de Potasio: Marca Carlo Erba. Grado reactivo analítico. Distribuido por Prolar Ltda., Bucaramanga
- Fenolftaleina.
- Tolueno. Marca Mallinckrodt. Distribuido por Arquilab Ltda., Bucaramanga.
- MDI (Metilen difenil diisocianato): Marca Aldrich. Distribuido por Arquilab Ltda., Bucaramanga.
- Ácido clorhídrico. Marca Mallinckrodt. Distribuido por Prolar Ltda., Bucaramanga.
- Acetona. Marca Merck. Grado reactivo analítico. Distribuido por Arquilab Ltda., Bucaramanga.
- Varsol comercial.
- Hexano comercial.
- Hidróxido de sodio. Marca Carlo Erba. Grado reactivo analítico. Distribuido por Prolar Ltda., Bucaramanga.
- Ácido acético comercial.
- Estireno comercial.

2.1.2 Equipos.

- Manta de Calentamiento. Marca Vilab.
- Agitador mecánico: Marca IKA.
- Viscosímetro: Marca Brookfield.
- Bomba de vacío: Marca Büchi.
- Horno.
- Placa de calentamiento. Marca Thermolyne, MLW y marca IKA.
- Balanza digital. Marca OHAUS.

2.2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Figura 9. Diagrama resumen de la metodología experimental.



2.3 DESCRIPCIÓN DE LA METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.3.1 Pruebas preliminares para la reacción de transesterificación.

Estas pruebas se realizaron con el propósito de observar el comportamiento de la reacción a diferentes temperaturas y con diferentes relaciones de modificador (Glicerina y Pentaeritritol) /aceite con el fin de establecer las condiciones de trabajo para la gamma de polioles a utilizar en la obtención de elastómeros de poliuretano.

Para llevar a cabo la reacción se vertió el aceite de higuera con modificador en un vaso de precipitado de 600 ml junto con el óxido de plomo (Catalizador), durante la reacción se utilizó un agitador mecánico para asegurar la mezcla de los reactivos. La temperatura se mantuvo mediante una placa de calentamiento que proporcionó el calor necesario para tal fin.

Las temperaturas de trabajo para la transesterificación con glicerina fueron de 150°C, 170°C y 200°C; y con el pentaeritritol fueron 180°C, 190°C, 200°C y 220°C. La proporción inicial de los reactivos fue 1:1 peso equivalente. Cuando se usó el pentaeritritol como modificador se variaron las proporciones de reactivos para observar el comportamiento de los productos después de que la reacción llegara a su fin.

En la tabla 5 se muestran las diferentes condiciones a las cuales se transesterificó el aceite de higuera con glicerina y pentaeritritol, las cuales fueron la base para escoger las condiciones a las que se llevaría a cabo la reacción de transesterificación.

Tabla 5. Cantidades de reactivos y condiciones para pruebas iniciales de transesterificación

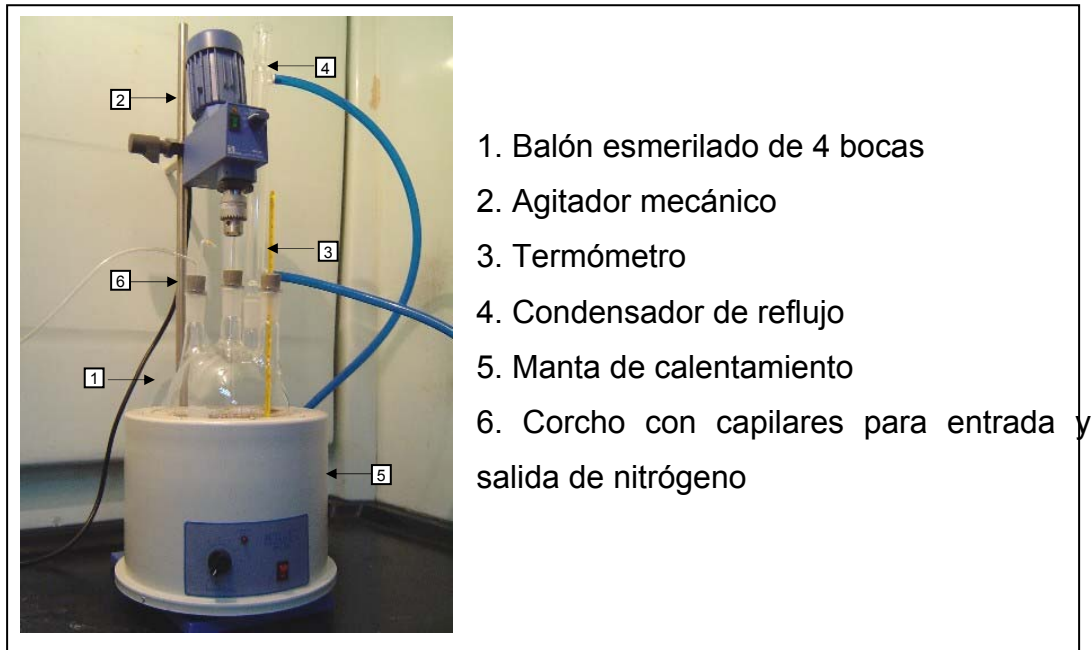
Nombre	Peso aceite de higuera (g)	Peso modificador (g)	Peso catalizador (g)	Temperatura (°C)	Tiempo (h)
Poliol 1*	30.040	2.858	0.015	150	1.5
Poliol 2*	30.040	2.858	0	170	1.5
Poliol 3*	300.40	28.58	0.220	200	1
Poliol 4	300.40	28.90	0.200	200	2
Poliol 5	120.20	11.40	0.030	220	1.5
Poliol 6	200	58.50	0.100	180	2
Poliol 7	200	29.20	0.100	190	2

* Modificado con glicerina

Los resultados obtenidos se describen en detalle en el siguiente capítulo.

2.3.2 Reacción de Transesterificación. Se optó por utilizar un balón de cuatro bocas esmerilado con capacidad para dos litros en lugar del vaso de precipitado para llevar a cabo la reacción. En las bocas se ubicaron: un termómetro que permitió leer la temperatura de reacción, un varilla agitadora de vidrio unida a un agitador mecánico para mantener la mezcla homogénea, un condensador de reflujo total para evitar el escape de los reactivos y los productos de reacción al ambiente y un corcho con dos capilares para adicionar y retirar nitrógeno inerte a la reacción, utilizado para evitar que la humedad del medio ambiente entrara en contacto con la reacción. Por medio de la manta de calentamiento se mantuvo la temperatura de reacción constante. Ver figura 10.

Figura 10. Montaje para la reacción de transesterificación.



Debido a que el montaje para la reacción de transesterificación cambió sustancialmente con respecto al utilizado en las pruebas preliminares se decidió hacer unas nuevas pruebas para la reacción con pentaeritritol con el fin de estudiar la influencia de: la presencia de catalizador, temperatura y tiempo de reacción en el índice de hidroxilo, indicador del grado de modificación en el aceite de higuera.

El proceso para llevar a cabo la reacción comenzó con el calentamiento inicial del aceite, en el caso en que la glicerina fue el modificador se agregó también, hasta llevar la temperatura a 140 °C con el fin de retirar la humedad existente. A continuación se agregó el catalizador, además el pentaeritritol cuando la transesterificación se hizo con este.

Después de haber agregado la totalidad de los reactivos junto con el catalizador se elevó la temperatura al valor determinado para la reacción. El sistema estuvo sometido a agitación desde un principio y con inyección de

nitrógeno cada 10 minutos desde el momento en que se alcanzó la temperatura deseada.

Para el caso en que se buscó evaluar la influencia de la presencia de catalizador se llevaron a cabo reacciones sin catalizador durante 2.5 horas, 7 horas y 12 horas. Con el estudio de la temperatura se hicieron reacciones a 180°C, 200°C y 210 °C. También se llevaron a cabo reacciones a 2 horas, 3 horas y 4 horas.

A los productos de la reacción se les midió el índice de hidroxilo para evaluar la influencia de estas variables y determinar las condiciones a las cuales se llevarían a cabo las reacciones de transesterificación definitivas. Las condiciones y la cantidad de reactivos utilizados en estas reacciones iniciales se muestran en la tabla 6.

Tabla 6. Condiciones y cantidad de reactivos en pruebas preliminares de transesterificación

Nombre	Peso aceite de higuera (g)	Peso pentaeritritol (g)	Peso catalizador (g)	Temperatura (°C)	Tiempo (h)
P1	400	42.24	0	210	2.5
P2	400	42.24	0	210	7
P3	400	42.24	0	210	12
P4	400	36.964	0.200	180	2
P5	400	36.969	0.200	200	2
P6	400	36.992	0.200	210	2
P7	400	52.8	0.200	210	2
P8	400	52.8	0.200	210	3
P9	400	52.8	0.200	210	4

De acuerdo a las pruebas hechas para la reacción de transesterificación las condiciones escogidas para llevar a cabo la reacción fueron:

- Temperatura: 210 °C
- Catalizador: Oxido de plomo, 0.05% p/p de aceite.
- Tiempo de reacción: 2 horas
- Velocidad de agitación: 220 revoluciones por minuto
- Flujo de Nitrógeno:

Estas condiciones fueron escogidas para preparar una gamma de polioles variando la cantidad de glicerina y de pentaeritritol adicionado para transesterificar el aceite de higuera. Ver tablas 7 y 8 . Para escoger el intervalo de la cantidad de modificador a utilizar se tuvo en cuenta lo observado en las pruebas preliminares.

Tabla 7. Pesos reactivos reacción de transesterificación con glicerina

Nombre	Peso aceite de higuera (g)	Peso glicerina (g)	Peso catalizador (g)
Poliol A-G 1	400	7	0.200
Poliol A-G 2	400	14	0.200
Poliol A-G 3	400	21	0.200
Poliol A-G 4	400	28	0.200
Poliol A-G 5	400	39	0.200
Poliol A-G 6	400	43	0.200
Poliol A-G 7	400	50	0.200
Poliol A-G 8	400	57	0.200

Tabla 8. Pesos reactivos reacción de transesterificación con pentaeritritol

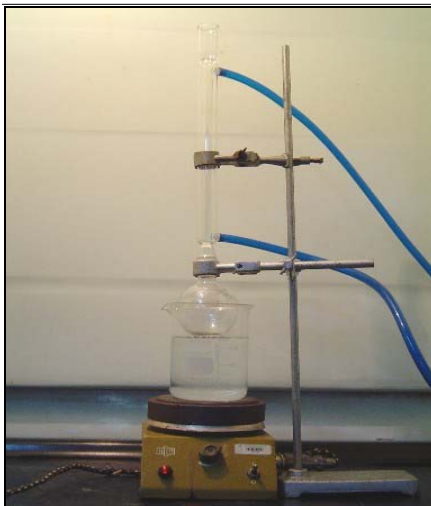
Nombre	Peso aceite de higuera (g)	Peso Pentaeritritol (g)	Peso catalizador (g)
Poliol A-P 0	400	5.28	0.200
Poliol A-P 1	400	10.57	0.200
Poliol A-P 2	400	21.13	0.200
Poliol A-P 3	400	31.68	0.200
Poliol A-P 4	400	42.24	0.200
Poliol A-P 5	400	52.80	0.200
Poliol A-P 6	400	63.4	0.200
Poliol A-P 7	400	73.92	0.200
Poliol A-P 8	400	36.992	0.200
Poliol A-P 9	400	47.56	0.200

2.3.3 Medición de propiedades físicas y químicas de polioles. Para caracterizar los polioles obtenidos en la reacción de transesterificación se les midió:

- Gravedad específica
- Viscosidad
- Índice de hidroxilo (ver figura 11) según la norma ASTM D1957-86, con el fin de medir de medir el aumento en el número de grupos OH en la modificación el aceite de higuera.
- Índice de acidez según la norma ASTM D4662-87, con el fin de medir los constituyente ácidos del poliol obtenidos en la transesterificación.
- Potencial de hidrógeno (pH)

Además se realizó un análisis de infrarrojo al aceite de higuera, a un poliol producto de la modificación con glicerina y un poliol producto de la transesterificación con pentaeritritol (ver anexo B).

Figura 11. Montaje para la medición del índice de hidroxilo



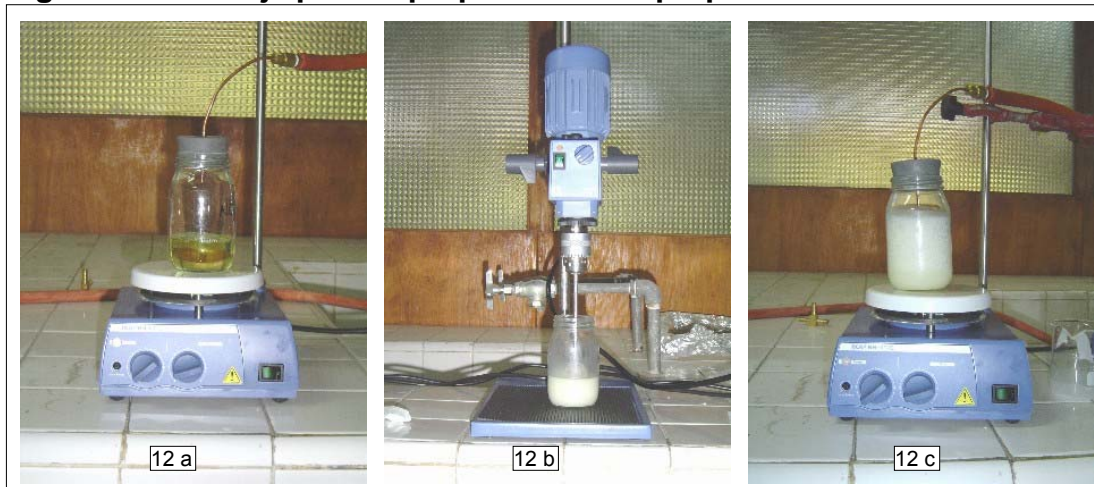
2.3.4 Obtención de prepolímeros. De forma similar a como se hizo con la reacción de transesterificación, se realizaron pruebas preliminares para determinar la temperatura a la cual se podía llevar a cabo la reacción. La relación de NCO / OH se varió con el fin de encontrar la que permitiera la mezcla total de los reactivos.

Para obtener los prepolímeros se calentó el MDI (Metileno Difenil Diisocianato) sólido hasta 40°C, 50°C y 60°C para que se fundiera y permitiera la mezcla de los reactivos. Como primera medida el polioliol se calentó hasta la misma temperatura, pero debido a que la reacción es altamente exotérmica se optó por usarlo a temperatura ambiente.

Se vertió el polioliol en un vaso de vidrio de 250 ml, se tapó con un corcho el cual tenía insertada una varilla de cobre de 1/8" de diámetro la cual se encontraba conectada a una manguera unida a una bomba de vacío (ver figura 12 a) esto se realizó para retirar el aire presente en el polioliol que podría interferir en la reacción de polimerización. Al mismo tiempo el MDI, que se había vertido en un vaso de precipitado de 100 ml, era fundido en una placa de calentamiento.

A continuación se suspendió el vacío al polioliol y se le adicionó el MDI. Para permitir el mezclado se utilizó un agitador mecánico a 220 revoluciones por minuto el cual poseía una varilla con paleta (Ver figura 12 b). Una vez se alcanzó una mezcla homogénea se procedió a realizar nueva mente vacío para retirar el aire presente(Ver figura 12 c), se destapó el vaso de vidrio y se vertió la mezcla en un molde de 24x24 cm y 3 mm de profundidad.

Figura 12. Montaje para la preparación del prepolímero.



2.3.5 Obtención de elastómeros de poliuretano. Con el fin de obtener los elastómeros de poliuretano a partir de los prepolímeros depositados en los moldes se realizó el curado que consistió en el calentamiento en el horno, las temperaturas utilizadas para tal propósito fueron 80°C, 100°C y 120°C, y los tiempos de curado variaron entre 2h, 3h y 4h; el polioliol A-P 0 fue usado para tal propósito (Ver tabla 9). Esto se realizó para poder encontrar las condiciones a las cuales se obtienen los elastómeros con mayor resistencia a la tensión.

Tabla 9. Pesos reactivos preparación prepolímeros con poliol A-P0.

Nombre	Peso poliol (g)	Peso MDI (g)	Temperatura (°C)	Tiempo de curado (h)
1	60.04	17.63	100	3
2	59.99	17.75	100	2
3	60.07	17.54	100	4
4	60.00	17.37	120	4
5	60.03	17.39	80	4

Una vez se escogió el tiempo de 4 horas y la temperatura de curado de 100 °C se prepararon una serie de elastómeros de poliuretanos con la relación NCO/OH = 0.7, a excepción del aceite de higuera el cual se preparó con una relación igual a 1, y 0.9. Ver tablas 10, 11 y 12.

Tabla 10. Pesos reactivos preparación prepolímeros con aceite de higuera sin modificar

Nombre	Relación NCO/OH	Peso poliol (g)	Peso MDI (g)
6	1	60.00	21.90
7	1	59.98	21.80
8 *	1	60.01	21.30
9 *	0.899	60.05	19.24
10	0.91	60.02	19.51

* Curado a 120 °C

Tabla 11. Pesos reactivos preparación prepolímeros con aceite modificado con glicerina

Nombre	Poliol usado	Peso poliol (g)	Peso MDI (g)
11	Poliol A-G 1	60.03	19.20
12	Poliol A-G 2	60.05	21.05
13	Poliol A-G 1	70.03	22.69
14	Poliol A-G 2	60.07	21.16
15	Poliol A-G 3	60.04	21.72
16	Poliol A-G 4	60.00	22.53
17	Poliol A-G 3	70.03	25.20
18	Poliol A-G 2	70.04	24.78

Tabla 12. Pesos reactivos preparación prepolímeros con aceite modificado con pentaeritritol

Nombre	Poliol usado	Peso poliol (g)	Peso MDI (g)
19	Poliol A-P 2	60.03	19.19
20	Poliol A-P 3	60.10	25.98
21	Poliol A-P 1	60.06	22.12
22	Poliol A-P 1	60.01	22.08
23	Poliol A-P 3	70.00	29.50
24	Poliol A-P 2	70.01	27.90
25	Poliol A-P 2	60.01	23.85

2.3.6 Medición de propiedades físicas y químicas a elastómeros. Para caracterizar los elastómeros de poliuretano obtenidos se midieron:

Propiedades químicas

- Resistencia a los reactivos: Como primera medida se midió la solubilidad en los reactivos para así escoger los que se utilizaría para la prueba de ataque químico. Según Norma ASTM D543-87. Las muestras tomadas fueron circunferencias de 2.1cm de diámetro. Los reactivos usados para tal fin fueron: Agua destilada, Tolueno, Estireno, Ácido clorhídrico al 10% en agua, Etanol Absoluto, Varsol, Gasolina, Hidróxido de sodio al 10% en agua, Ácido acético, Hexano y Acetona.

Propiedades físicas

- Gravedad específica: Según la Norma ASTM D792-86.
- Dureza Shore A: Medida con un durómetro calibrado para tal fin.
- Resistencia a la tensión: Esfuerzo y Porcentaje de Elongación. Pruebas realizadas en el Laboratorio de Resistencia de materiales del laboratorio de Ingeniería Civil con una máquina INSTRON con mordazas cilíndricas que sostenían la muestra. La velocidad de prueba fue 0.2 in/min a una temperatura 19 °C. Según la norma ASTM D638.
- Análisis Termogravimétrico.

Los resultados obtenidos se mostraran en detalle en el siguiente capítulo.

3 DISCUSIÓN DE RESULTADOS

3.1 CARACTERIZACIÓN DEL ACEITE DE HIGUERILLA.

Para caracterizar el aceite de higuera en relación a su contenido de ácidos grasos se realizó un análisis de cromatografía de gases de alta resolución con detector selectivo de masas, en el cual los metilesteres de ácidos grasos (FAME's) presentes en la muestra de aceite de higuera se identificaron con base en sus espectros. Los componentes mayoritarios y su cantidad relativa (%) fueron:

Tabla 13. Composición del aceite de higuera

ACIDO GRASO	CANTIDAD RELATIVA (%)
Ácido palmítico	0.77
Ácido linoléico	3.22
Ácido oleico	3.46
Ácido esteárico	0.95
Ácido 9,10,12-trihidroxiocadecanoico	0.37
Ácido ricinoléico	90.36

En el Anexo A se muestra una copia del informe entregado por el Laboratorio de Cromatografía (UIS).

Además se le midió la gravedad específica dando un valor de 0.9576, la viscosidad 572 cp a una velocidad 200 rpm, con aguja #34, cámara 13R y una temperatura de 26 °C ± 0.3. El índice de hidroxilo dio un valor de 160 mg de KOH / g muestra y el valor ácido 2.329 mg KOH/ g muestra.

Los resultados obtenidos fueron coherentes con los reportados en la literatura. Las variaciones leves que se presentan pueden explicarse debido a que los aceites de higuera analizados en la literatura provienen de otras zonas de cultivos.

3.2 RESULTADOS PRUEBAS PRELIMINARES DE LA REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN.

Al estudiar la temperatura de la reacción de transesterificación con pentaeritritol durante las pruebas preliminares se encontró que a 220°C se perdía pentaeritritol debido a su sublimación, razón por la cual se optó por bajar la temperatura, a 200°C se presentó un buen comportamiento de la reacción en el vaso de precipitado.

Los tiempos de reacción a estudiar fueron de 1.5h y 2h. No fueron menores debido a que el tiempo que tomó el pentaeritritol en solubilizarse completamente en el aceite de higuera fue de 1h y 15 minutos.

Al momento de realizar las pruebas preliminares se encontró que la cantidad de pentaeritritol adicionada al poliol 6 presentaba un alto precipitado después de la reacción de transesterificación, por lo cual se vio la necesidad de plantear la obtención de una variedad de polioles durante la etapa de reacción de transesterificación para encontrar la mayor cantidad de pentaeritritol que se puede agregar al aceite de higuera para modificarlo.

3.3 RESULTADOS REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN

3.3.1 Transesterificación sin catalizador, con modificación del tiempo y de la temperatura. Al realizar el cambio de montaje para la reacción de transesterificación se observó como primera medida la influencia de catalizador. En la figura 13 se muestran los polioles obtenidos sin catalizador durante 2.5 horas, 7 horas y 12 horas.

Figura 13. Polioles obtenidos sin catalizador.



Como se puede observar se presentó un gran precipitado de pentaeritritol, aunque el color se hizo mas fuerte a medida que el tiempo de reacción aumentó lo cual es una muestra significativa de que ha avanzado el proceso de transesterificación, sin embargo se confirmó la necesidad de utilizar el óxido de plomo como catalizador para evitar la prolongación del tiempo de reacción. Una vez se llevaron a cabo las reacciones a 180°C, 200°C y 210°C con pentaeritritol para modificar el aceite de higuera con el propósito de definir la temperatura de reacción se les midió el índice de hidroxilo a los polioles obtenidos dando como resultado 293.42, 293.75 y 305.81 mg KOH/g muestra respectivamente. De acuerdo con esto la temperatura escogida para la reacción fue 210°C ya que es la que presentó mayor índice de hidroxilo . Ver figuras 14 y 15.

Figura 14. Polioles obtenidos con la variación de la temperatura de reacción

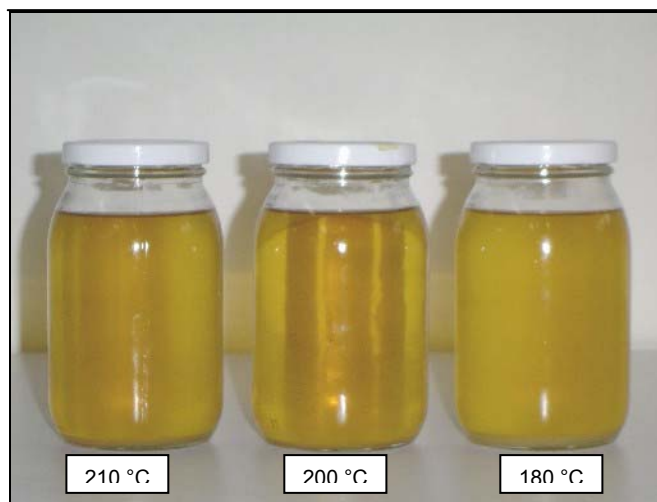
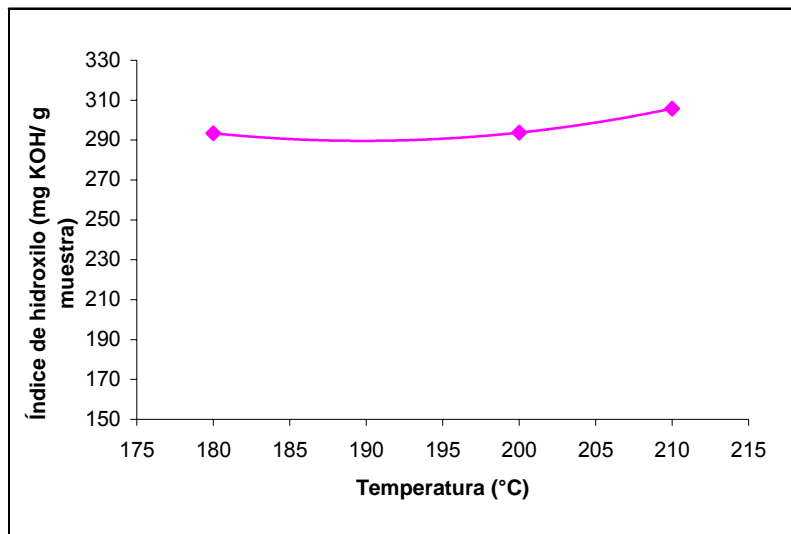


Figura 15. Variación del índice de hidroxilo con la temperatura de reacción

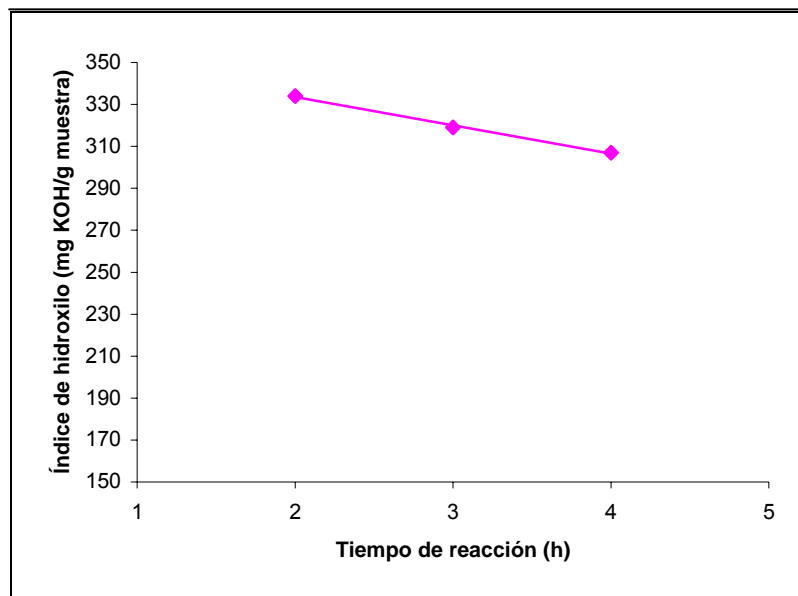


Al observar el efecto del tiempo de reacción en el índice de hidroxilo se midió este a polioles producto de la reacción en 2h, 3h y 4h. Los resultados obtenidos fueron 334.37, 319.29 y 307.47 mg KOH/g muestra respectivamente.

Figura 16. Polioles obtenidos con la variación del tiempo de reacción



Figura 17. Variación del índice de hidroxilo con el tiempo de reacción



Como se puede observar en la gráfica a medida que el tiempo de reacción aumentaba el precipitado en los polioles no varió y el índice de hidroxilo disminuía razón por la cual se optó por tomar 2 horas como el tiempo de reacción para la transesterificación del aceite de higuera.

3.3.2 Variedad de polioles producto de la reacción de transesterificación. De acuerdo al estudio realizado en el ítem anterior se tomó la decisión de preparar la variedad de polioles a 210 °C, con 2 horas de reacción y con catalizador.

Una vez estos polioles se prepararon se les midieron las propiedades descritas en el capítulo anterior. A continuación se muestran los polioles obtenidos con la transesterificación del aceite de higuera con glicerina (Figura 18) y con pentaeritritol (Figura 19)

Figura 18. Polioles obtenidos con la variación de la cantidad de glicerina para modificar el aceite de higuera



En la figura 18 se observa la polioles producto de la transesterificación con glicerina, los cuales presentaron una coloración amarilla más intensa que la que presenta el aceite de higuera, además cabe aclarar que en el caso de los polioles donde se encontraba la glicerina en exceso no se presentó ninguna separación de fases, esto se debe a que la glicerina se solubiliza en el aceite.

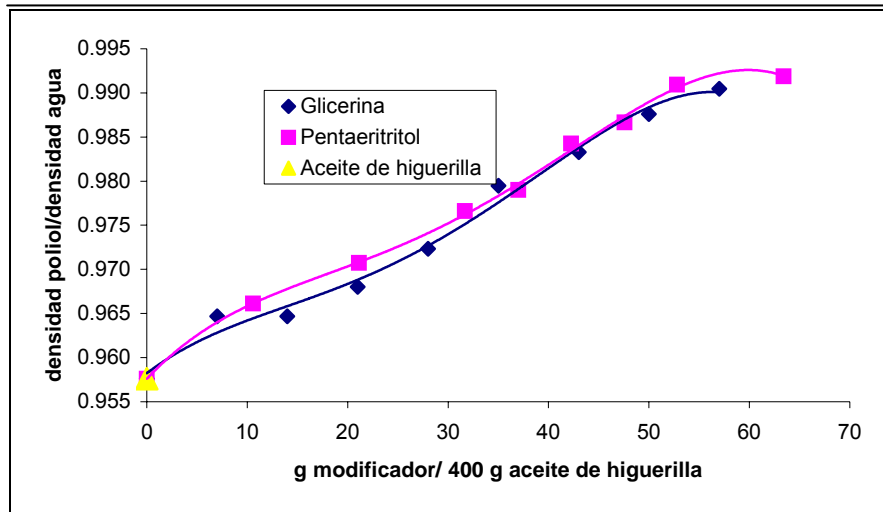
Figura 19. Polioles obtenidos con la variación de la cantidad de pentaeritritol para modificar el aceite de higuera



Como se puede observar, para los polioles producto de la transesterificación con pentaeritritol a medida que aumenta la cantidad adicionada de modificador se nota un aumento en la coloración de estos, además a partir del poliol A-P 4 se notó la presencia de precipitado causado por el exceso de pentaeritritol en la reacción de transesterificación.

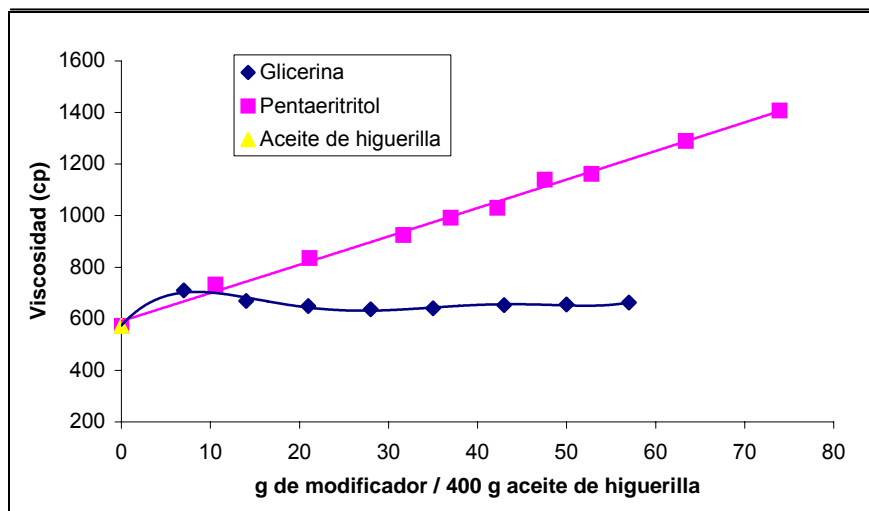
3.3.2.1 Gravedad Específica. Como se puede observar en la gráfica el comportamiento de la gravedad específica para los polioles producto de la transesterificación con glicerina y con pentaeritritol fue similar, aumentó a medida que aumentaba la cantidad de modificador agregado al aceite de higuera. La gravedad específica fue mayor para los polioles obtenidos a partir de la modificación con pentaeritritol en comparación con los de la glicerina, pero en general la de todos fue superior a la del aceite solo debido a que la gravedad específica de los modificadores es mayor que la de este.

Figura 20. Variación de la gravedad específica de los polioles producto de la modificación con glicerina y pentaeritritol



Por otra parte al estudiar la tendencia de la viscosidad de los polioles producto de la modificación con glicerina, se nota que es mayor a la del aceite de higuera y similar entre ellos; diferente a lo que sucede con los productos de la transesterificación con pentaeritritol en los cuales a medida que aumenta la cantidad de modificador el poliol se hace también más viscoso.

Figura 21. Variación de la viscosidad de los polioles producto de la modificación con glicerina y pentaeritritol.



3.3.2.2 pH y Valor ácido.

Tabla 14. Valores de pH y valor ácido para los polioles producto de la transesterificación con glicerina.

NOMBRE	TEMPERATURA (°C)	pH	VALOR ÁCIDO (mg KOH/g muestra)
Poliol A-G 1	23.7	6.24	0.5140
Poliol A-G 2	24	6.14	0.4658
Poliol A-G 3	24	6.16	0.3741
Poliol A-G 4	24.3	5.93	0.4234
Poliol A-G 5	23.9	6.13	0.5122
Poliol A-G 6	23.7	5.71	0.6560
Poliol A-G 7	24	5.19	0.4553
Poliol A-G 8	24.2	5.52	0.5152

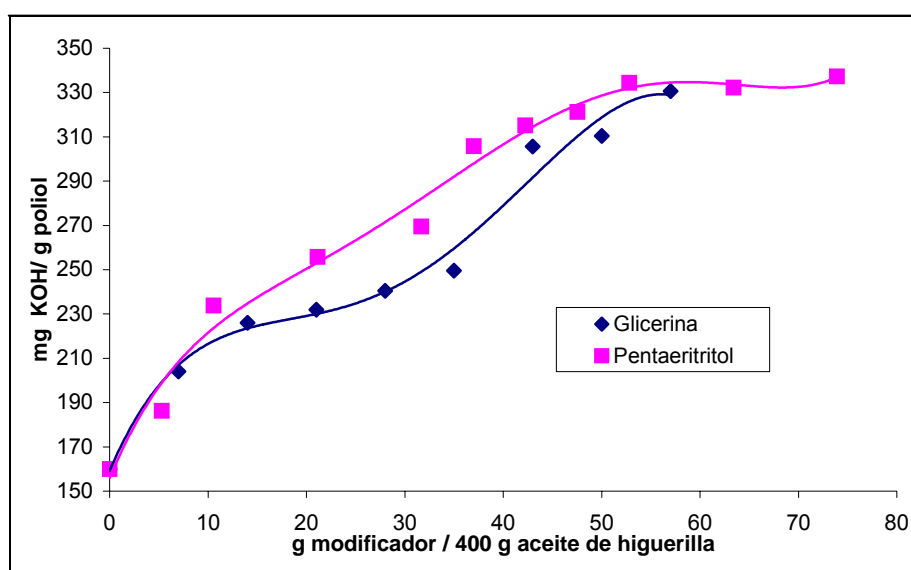
Tabla 15. Valores de pH y valor ácido para los polioles producto de la transesterificación con pentaeritritol.

NOMBRE	TEMPERATURA (°C)	pH	VALOR ÁCIDO (mg KOH/g muestra)
Poliol A-P 0	24.4	4.86	1.0473
Poliol A-P 1	23.7	5.41	0.7061
Poliol A-P 2	23.8	6.08	0.8005
Poliol A-P 3	24	5.76	1.2158
Poliol A-P 4	23.6	5.79	1.0776
Poliol A-P 5	23.9	5.88	0.7978
Poliol A-P 6	24.1	6.19	0.7064
Poliol A-P 7	24.2	5.92	0.7382
Poliol A-P 8	23.6	5.39	0.7518
Poliol A-P 9	23.8	5.56	0.9429

Tanto para los polioles producto de la modificación con glicerina como para los polioles producto de la modificación con pentaeritritol no se nota una tendencia definida en el valor de pH y en el valor ácido. Además los respectivos valores se mantienen en un intervalo pequeño de variación.

3.3.2.3 Índice de hidroxilo

Figura 22. Variación del índice de hidroxilo de los polioles producto de la modificación con glicerina y pentaeritritol



Al observar la gráfica del comportamiento del índice de hidroxilo se puede notar que al hacer reaccionar el aceite de higuera con glicerina o pentaeritritol la cantidad de grupos OH presentes en la muestra aumentan notablemente en comparación con el aceite sin modificar.

La variación del índice de hidroxilo de los polioles muestra un comportamiento inicial similar donde aumenta progresivamente a medida que es mayor la cantidad de modificador agregado. El índice de hidroxilo de los polioles provenientes de la modificación con glicerina en general es menor que el índice de hidroxilo para los provenientes de la modificación con

pentaeritritol, notándose el significativo aporte de este a la cantidad de OH presentes en el aceite.

Al observar la gráfica se nota que el índice de hidroxilo de los polioles con glicerina aumenta inicialmente hasta que llega a un punto donde tiene la tendencia a estabilizarse. Cuando se han adicionado 35 gramos de glicerina a la reacción esta se encuentra en exceso causando que el índice de hidroxilo aumente nuevamente, hay que tener en cuenta que el valor del índice de hidroxilo de la glicerina es de 423 mg. KOH/ g muestra y que es soluble en el aceite así como en los polioles razón por la cual realiza un aporte notorio al índice de hidroxilo.

Por otra parte el comportamiento de los productos de la modificación con pentaeritritol es de un aumento continuo hasta llegar a un punto de estabilización, esto se debe a que el pentaeritritol que no ha reaccionado se ha precipitado de tal manera que no puede aportar mayor cantidad de grupos OH a los ya presentes después de la reacción.

3.3.2.4 Análisis de Infrarrojo. Una vez se realizaron los análisis de infrarrojo para el aceite de higuera, el poliol A-G 3 y el poliol A-P 2 se observó que la banda correspondiente a la presencia de grupos OH (longitud de onda 3400 cm^{-1}) en el poliol A-G 3 y el poliol A-P 2 aumentó de tamaño en comparación con las bandas correspondientes a enlaces C-C, C=C, CH₂, CH₃ y CH respecto a lo observado en el espectro del aceite de higuera, por lo tanto se confirmó que realmente se presentó un aumento en el número de grupos OH presentes en los polioles producto de la transesterificación. Hay que tener en cuenta que hay que comparar entre tamaños de bandas en los diferentes espectros y no entre espectros debido a que no se mantuvo constante el tamaño de celda.

En el anexo B se muestra la copia de los análisis de infrarrojo obtenidos.

3.4 RESULTADOS PREPARACIÓN DE PREPOLÍMEROS

Cuando se iniciaron las pruebas para la preparación de los prepolímeros se buscaba que la temperatura del polioliol y del MDI fuera la misma. Al realizar las primeras pruebas se encontró que lo más conveniente era dejar el polioliol a temperatura ambiente y solo calentar el MDI, debido a que la reacción era altamente exotérmica y al trabajar a temperaturas iniciales mayores la polimerización se aceleraba durante el mezclado. Hay que tener en cuenta que era necesario calentar el MDI (Hasta 60°C que permitía que se fundiera en su totalidad y que al adicionarlo al aceite este no disminuyera su temperatura hasta tal punto que se solidificara nuevamente) porque al trabajar con él a temperatura ambiente, en su estado sólido, este no se mezclaba completamente con el aceite o el polioliol según el caso.

Inicialmente el MDI se mezclaba con el polioliol con un agitador magnético, pero a medida que avanzaba la reacción de obtención del prepolímero aumentaba la viscosidad, limitando el funcionamiento del agitador. Razón por la cual se optó por utilizar un agitador mecánico con una varilla con paleta.

A continuación se muestra un polímero obtenido con el método inicial de agitación. Como se puede observar el producto después del curado a 100°C, presentó una gran cantidad de burbujas, esto es un indicativo de que la agitación estaba atrapando burbujas en el prepolímero. Para solucionar este inconveniente se tomó la decisión de realizarle vacío al prepolímero antes de verterlo en el molde.

Figura 23. Polímero obtenido sin aplicar vacío al prepolímero.



En la preparación de los prepolímeros se buscó la relación NCO/OH que permitiera que estos se pudieran verter antes de que la viscosidad aumentara en gran cantidad y además que los productos obtenidos después del curado no fueran pegajosos. Para tal fin se prepararon primero prepolímeros con el aceite de higuera y con el polioliol A-P 8, los cuales representaban el menor y el mayor índice de hidroxilo respectivamente, estos fueron escogidos debido a que permitían tener una idea del comportamiento de los polímeros provenientes de los polioliol escogidos, ya que el propósito era comparar a una misma relación NCO/OH las propiedades mecánicas de los poliuretanos preparados con polioliol de diferente índice de hidroxilo.

Al momento de preparar los prepolímeros con una relación NCO/OH = 0.8 el polioliol Penta 8 no permitía realizar un buen mezclado con el MDI y se endurecía antes de terminar de hacer vacío y por el contrario el elastómero producto del aceite resultó muy pegajoso.

Con la relación NCO/OH = 0.6 los poliuretanos obtenidos no presentaban buena consistencia.

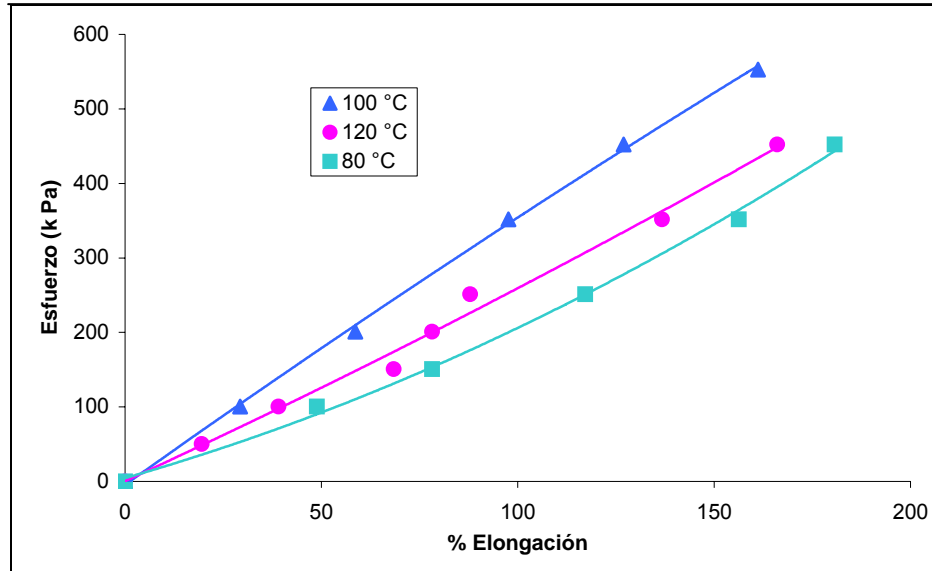
Por las anteriores observaciones se tomó la decisión de preparar los poliuretanos con una relación NCO/OH = 0.7, que permitió preparar polímeros a partir de todos los polioles escogidos. Para el aceite de hígado se hizo una excepción debido a que con esta relación no se formaba un elastómero con buena consistencia para realizarle pruebas mecánicas, para este se prepararon poliuretanos con relaciones de 0.9 y 1.

3.5 PREPARACIÓN DE POLIURETANOS

Para obtener los elastómeros de poliuretano es necesario realizar un curado a una temperatura y un tiempo específico, con el fin de definir esto se usó el poliol A-P 0, de menor índice de hidroxilo, con una relación NCO/OH = 0.7. El criterio de selección para la temperatura y el tiempo de curado que se utilizarían fueron los resultados de las pruebas de resistencia a la tensión de los elastómeros provenientes de este con temperaturas de curado de 80°C, 100°C y 120°C y tiempos de curado de 2, 3 y 4 h.

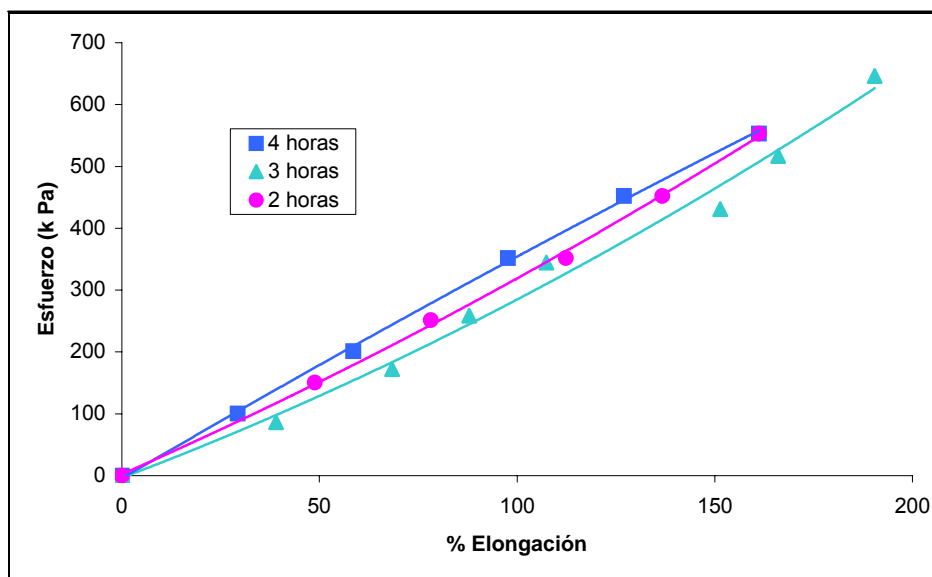
3.5.1 Temperatura de curado. Los resultados de las pruebas de resistencia a la tensión de los elastómeros obtenidos a las temperaturas escogidas (Ver figura 25) permitieron establecer como temperatura de curado 100°C, ya que a esta presentaban mayor resistencia a la tensión.

Figura 24. Resultados pruebas de tensión para polioli A-P 0 a diferentes temperaturas de curado (Velocidad de deformación 0.2 in/min, T° prueba = 19°C)



3.5.2 Tiempo de curado.

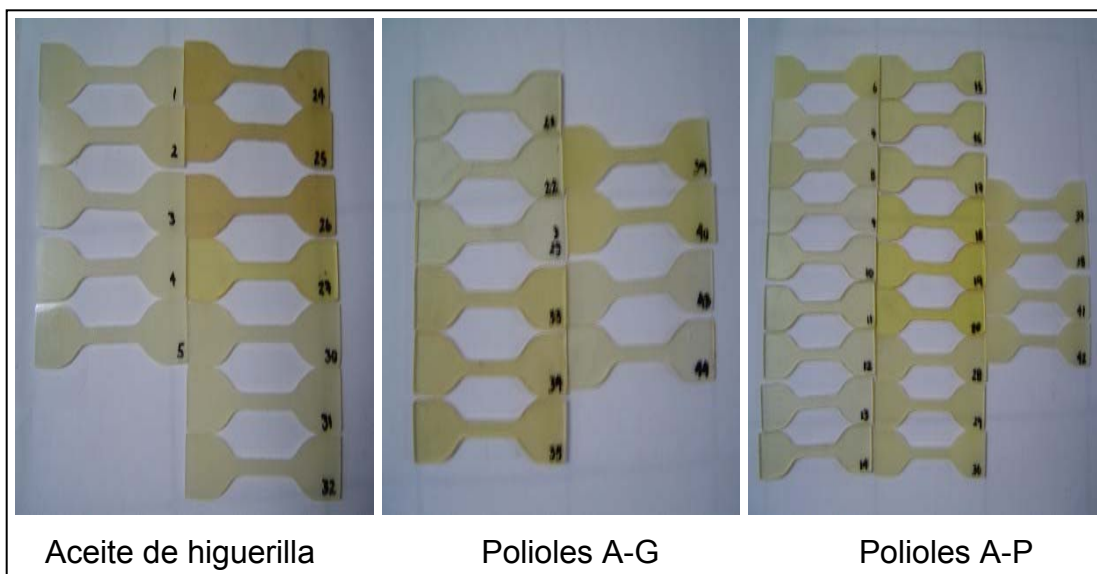
Figura 25. Resultados pruebas de tensión para polioli A-P 0 a diferentes tiempos de curado (Velocidad de deformación 0.2 in/min, T° prueba = 19°C)



Una vez se realizaron las pruebas de resistencia a la tensión se encontró que el tiempo de curado que presentaba mayor resistencia al esfuerzo aplicado (Ver Figura 24) fue el de 4 horas, además al observar los productos obtenidos se notó que después de 2 y 3 horas presentaban una consistencia más pegajosa que el de 4 horas. Estas fueron las razones por las cuales se escogió este tiempo como el necesario para llevar a cabo el curado.

3.5.3 Variedad de Elastómeros de poliuretano obtenidos. Una vez se escogió la temperatura y el tiempo de curado se procedió a preparar los elastómeros de poliuretano Ver figura 26

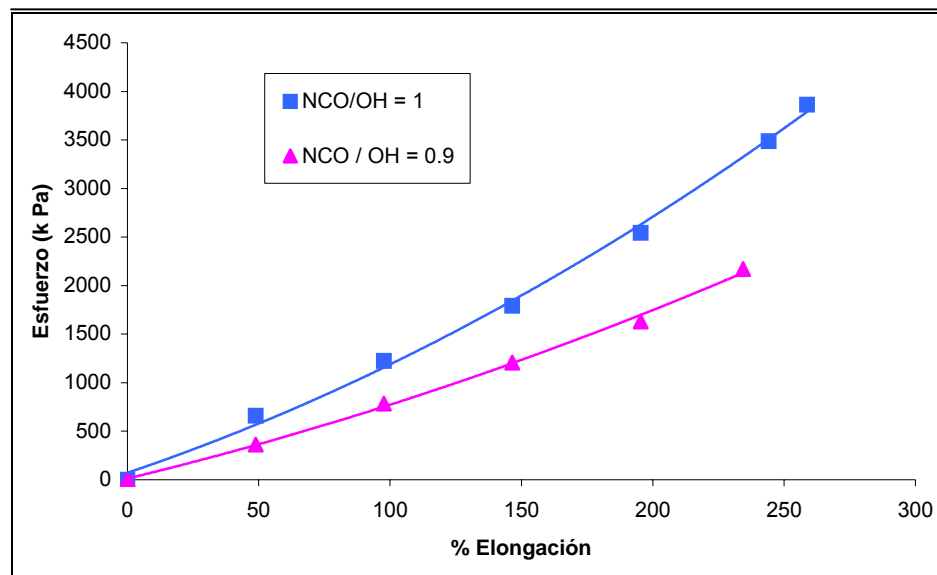
Figura 26. Probetas de elastómero de poliuretano obtenidos



3.5.3.1 Resultados pruebas de resistencia a la tensión. Para escoger las muestras que serían utilizadas para llevar a cabo las pruebas de resistencia a la tensión se observó que estas no presentaran burbujas y que fueran uniformes, permitiendo determinar las curvas de deformación para las muestras de elastómeros de poliuretano obtenidas.

Durante la prueba de resistencia a la tensión se observó que la zona del cuello donde sucedió la ruptura en las probetas fue lisa, es decir que el proceso fue instantáneo (sin rasgado durante un tiempo prolongado) además no se presentó algún fenómeno adicional como blanqueamiento o formación de pequeñas grietas antes de la ruptura. Cabe anotar que los elastómeros obtenidos presentan un comportamiento característico de polímeros blandos y tenaces.

Figura 27. Curva Esfuerzo-Deformación para elastómeros de poliuretano a partir de aceite de higuera. (Velocidad de deformación 0.2 in/min, $T^{\circ} = 19^{\circ}\text{C}$)



Como se nota en la figura el comportamiento del elastómero obtenido a partir del aceite de higuera con relación $\text{NCO/OH} = 1$ ante la aplicación de la carga fue siempre de mayor resistencia al esfuerzo que la experimentada por el preparado con la relación $\text{NCO/OH} = 0.9$, además el primero alcanzó un mayor porcentaje de deformación antes de romperse, este comportamiento se debe a que a medida que es mayor la cantidad de isocianato utilizado se presenta mayor grado de entrecruzamiento en el polímero, lo cual le da mayor resistencia a la tensión.

Figura 28. Curva Esfuerzo-Deformación para elastómeros de poliuretano a partir de aceite de higuierilla modificado con glicerina. (Velocidad de deformación 0.2 in/min, T° = 19°C, NCO/OH = 0.7)

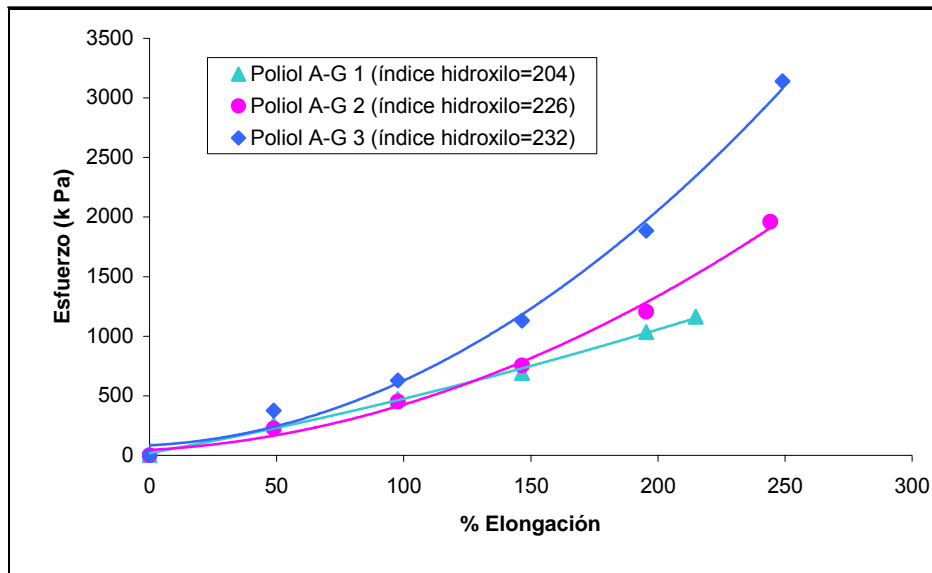
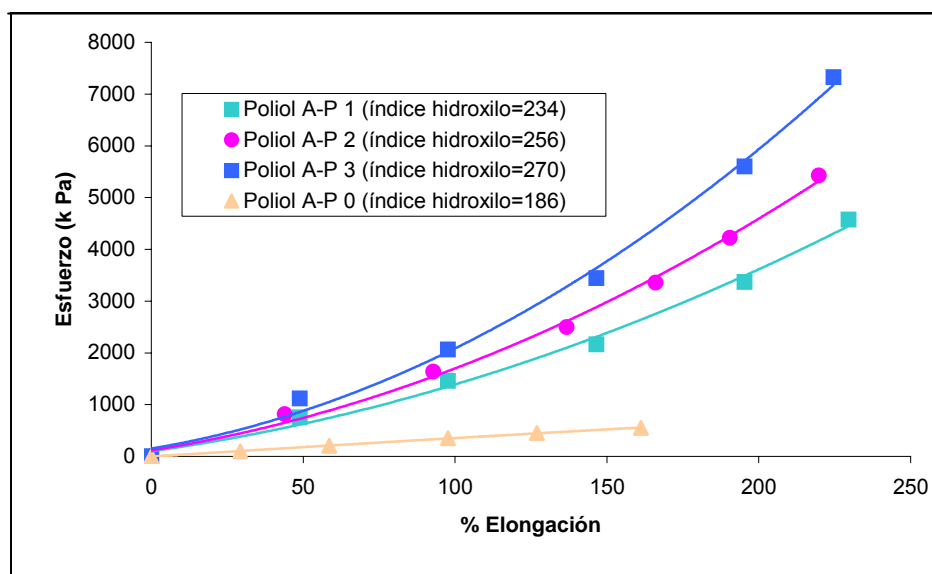
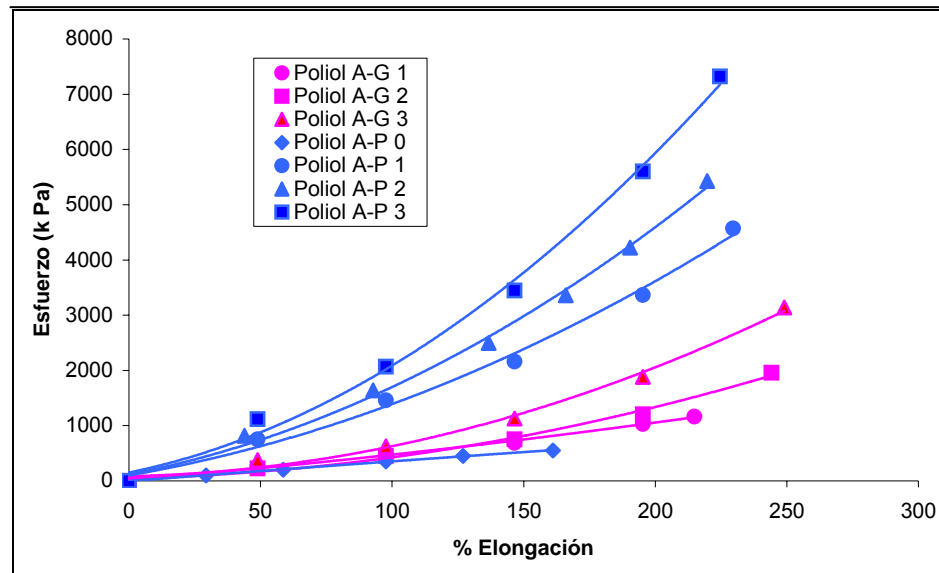


Figura 29. Curva Esfuerzo-Deformación para elastómeros de poliuretano a partir de aceite de higuierilla modificado con pentaeritritol. (Velocidad de deformación 0.2 in/min, T° = 19°C, NCO/OH = 0.7)



Al observar la figura 28 se aprecia que a medida que aumenta el índice de hidroxilo en el polioli del cual se obtienen los elastómeros de poliuretano aumenta la resistencia a la tensión, esto se debe a que como lo indica el índice existe mayor cantidad de moléculas de hidroxilo presentes que reaccionan con el isocianato, aumentando la resistencia del elastómero. Un comportamiento similar se encuentra en la figura 29 para los elastómeros preparados con polioles producto de la transesterificación con pentaeritritol.

Figura 30. Curva Esfuerzo-Deformación para elastómeros de poliuretano a partir de aceite de higuera modificada. (Velocidad de deformación 0.2 in/min, T° = 19°C, NCO/OH = 0.7)



Por otra parte en la figura 30 se puede observar que la resistencia a la tensión es mayor para los elastómeros que provienen de polioles producto de la modificación con pentaeritritol que para los provenientes de la modificación con glicerina, además al comparar la curva del elastómero proveniente del polioli A-P 1 con el elastómero proveniente del polioli A-G 3, los cuales presentaron índices de hidroxilo similares, se observa la influencia del pentaeritritol en la estructura del polioli con el cual se obtiene el poliuretano

que permite un mayor entrecruzamiento entre las moléculas al reaccionar con el MDI, lo cual conlleva a una mayor resistencia a la tensión.

3.5.3.2 Solubilidad y resistencia al ataque químico. Como primera medida se probó la solubilidad de los elastómeros en diferentes solventes y de acuerdo a los resultados se escogieron los solventes con los cuales se efectuó el ataque químico.

Tabla 16. Efecto de solventes en la solubilidad de los elastómeros de poliuretano

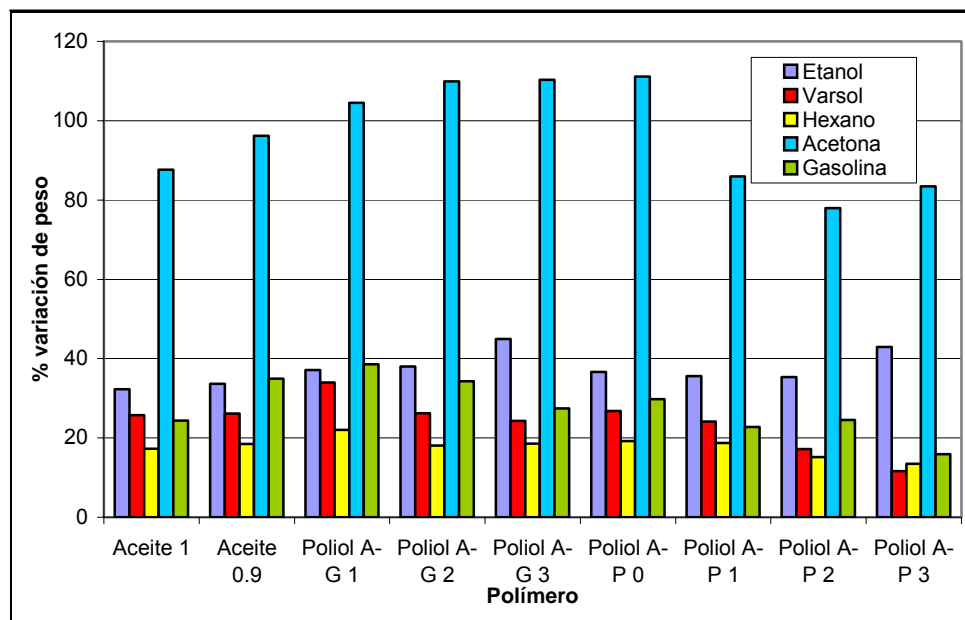
Solvente	Grado de Solubilidad
Agua destilada	Insoluble
Estireno	Hinchamiento
Ácido Clorhídrico al 10%	Insoluble
Tolueno	Hinchamiento
Varsol	Insoluble
Etanol	Insoluble
Hidróxido de Sodio al 10%	Insoluble
Ácido Acético	Insoluble
Hexano	Insoluble
Gasolina	Bajo hinchamiento
Acetona	Bajo hinchamiento

Al realizar las pruebas se notó que ante la presencia de solventes todos los elastómeros presentaron un mismo comportamiento, es decir se hinchaban o eran insolubles. El estireno y el tolueno mostraron un hinchamiento en los poliuretanos en poco tiempo con un agrietamiento posterior.

A continuación se escogieron el etanol, el varsol, el hexano, la gasolina y la acetona para realizar las pruebas de ataque químico, estos se seleccionaron debido a que aunque no solubilizaron los poliuretanos instantáneamente se tenía conocimiento que debido a la naturaleza de los últimos si debían atacarlos.

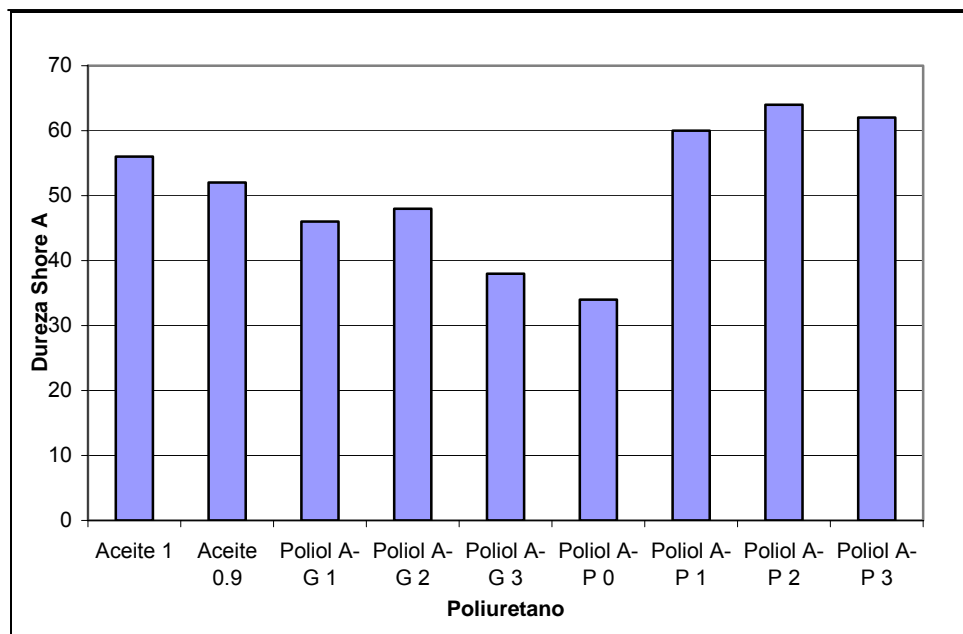
Como resultado se obtuvo un aumento en el peso y las dimensiones de las muestras circulares, este cambio fue más notorio en las que fueron atacadas por la acetona, donde el diámetro y el espesor aumentaron en mayor proporción que en las atacadas con el etanol, hexano y varsol. Adicionalmente con la gasolina se presentó un cambio en la coloración de los elastómeros hacia una tonalidad similar a la de la esta (naranja) y con la acetona a medida que aumentaba el tiempo de contacto se volvían mas traslucidos. Hay que tener en cuenta que los elastómeros provenientes de polioles producto de la modificación con glicerina presentaron una mayor debilitamiento que las provenientes del pentaeritritol.

Figura 31. % Variación de peso para los elastómeros según el ataque químico del etanol, varsol, hexano y acetona.



3.5.3.3 Dureza Shore A. Como se puede observar en la figura 32 los elastómeros que presentaron mayor dureza fueron los provenientes de los polioles producto de la transesterificación del aceite de higuera con pentaeritritol. De igual manera a lo sucedido con la resistencia a la tensión se nota al comparar el elastómero proveniente del polioli A-G 3 y del polioli A-P1, cuyos polioles presentaron un índice de hidroxilo similar, que el que presentó mayor dureza fue el proveniente de la modificación con pentaeritritol; confirmándose una vez más la marcada influencia de este en la estructura del polioli y en consecuencia en el mayor entrecruzamiento presente en el poliuretano final.

Figura 32. Variación de la dureza para los elastómeros de poliuretano obtenidos.

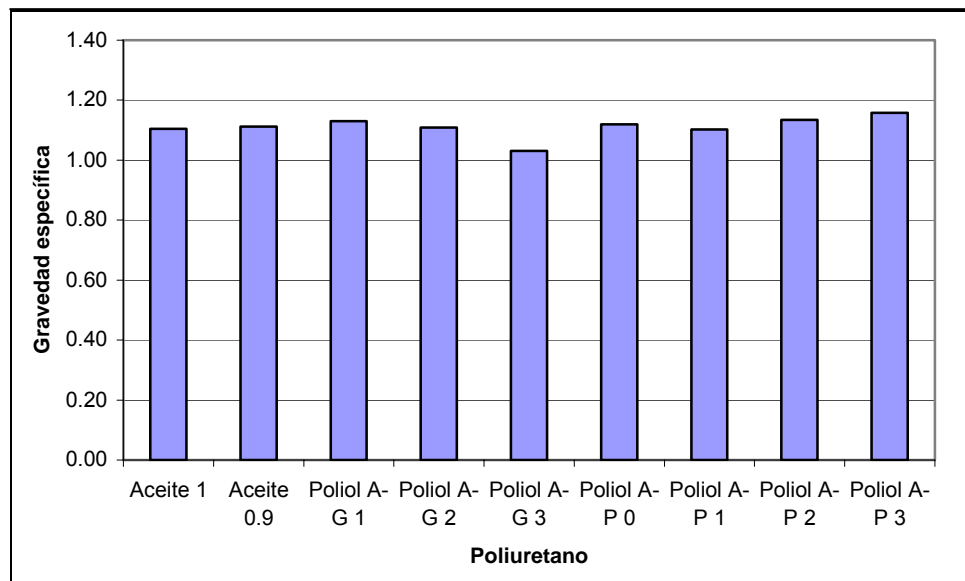


3.5.3.4 Gravedad específica. Los resultados obtenidos al realizar la medición de la gravedad específica a los elastómeros de poliuretano obtenidos se muestran en la figura 33.

Como se puede observar los valores obtenidos son similares para los elastómeros procedentes del aceite de higuera, para los elastómeros producto de polioles provenientes del aceite modificado con glicerina se nota una tendencia a disminuir su gravedad específica a medida que aumenta el índice de hidroxilo del polirol utilizado.

El comportamiento que se advierte para los elastómeros producto de los polioles en los que se utilizó pentaeritritol para modificar es una tendencia a aumentar su gravedad específica a medida que aumenta el índice de hidroxilo de estos.

Figura 33. Variación de la gravedad específica para los elastómeros de poliuretano obtenidos.



3.5.3.5 Análisis termogravimétrico (TGA)

Al realizar los análisis termogravimétricos a diferentes muestras de elastómeros de poliuretano se encontró que :

- Para todos los elastómeros se observa un comportamiento similar durante el proceso de degradación, además de un bajo porcentaje de residuos (0-2.7%).
- Los elastómeros más resistentes a la descomposición por temperatura fueron los provenientes del aceite de higuera sin modificar (alrededor de 294 °C) aunque eran los que presentaban mayor relación NCO/OH (1 y 0.9), a continuación se encontraron los elastómeros producto de polioles de aceite de higuera modificado con pentaeritritol cuya temperatura inicial de descomposición fue entre 265-269 °C y los menos resistentes fueron los poliuretanos provenientes de polioles de aceite y glicerina con una temperatura de descomposición inicial que varió entre 250-261 °C, notando la influencia del grado de reticulación en cada uno de los elastómeros.
- Los elastómeros obtenidos del aceite de higuera sin modificar se comenzaron a descomponer a una temperatura más alta, la velocidad de descomposición fue mayor que para los elastómeros provenientes de polioles producto de la modificación del aceite de higuera con glicerina y pentaeritritol. Hay que tener en cuenta que al alcanzar temperaturas cercanas a las de descomposición es menos seguro trabajar con los poliuretanos de aceite de higuera sin modificar.

En el anexo C se encuentra una copia de los análisis termogravimétricos realizados a las muestras.

3.5.3.6 Característica de flamabilidad. Al observar el comportamiento de las muestras de elastómeros de poliuretano durante la exposición a una llama se notó que ocurre un goteo, el cual es mayor para los elastómeros provenientes de polioles modificados con glicerina. Además al mantener la llama en la muestra esta aumentaba de tamaño, sin embargo al retirar la llama el polímero no presentaba una tendencia a continuar su combustión. La parte externa de la llama es la que causó mayor goteo.

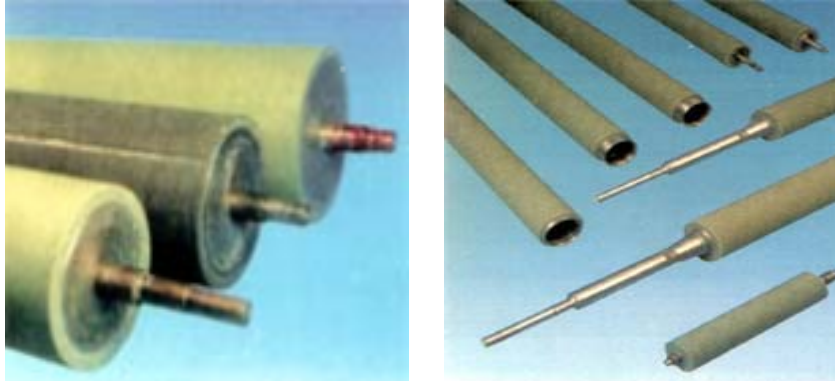
3.6 REVISIÓN DE POSIBLES APLICACIONES INDUSTRIALES

El elastómero de poliuretano, es un plástico que posee características excepcionales; flexibilidad, dureza, alta resistencia al impacto, a la tensión y a la compresión, son solo algunas de sus excelentes propiedades.

Por su excelente resistencia a la abrasión el poliuretano es el preferido para revestimiento de tuberías, tolvas, transportadores, tanques, ollas vibratorias, carcazas de bombas, rieles de rodadura, rodillos, etc. el poliuretano para estas aplicaciones varía en durezas y tipos de acuerdo al ángulo de incidencia, producto o tipo de contacto que origine el desgaste.

3.6.1 Recubrimiento de rodillos. Los recubrimientos de rodillos son utilizados según las aplicaciones industriales en la industria siderúrgica, minera, papelera, textil, del cuero y de impresión gráfica. Estas aplicaciones van en rango de dureza de 15 Shore A - 85 Shore D según el uso que se quiera dar.

Figura 34. Rodillos con capa de elastómero de poliuretano

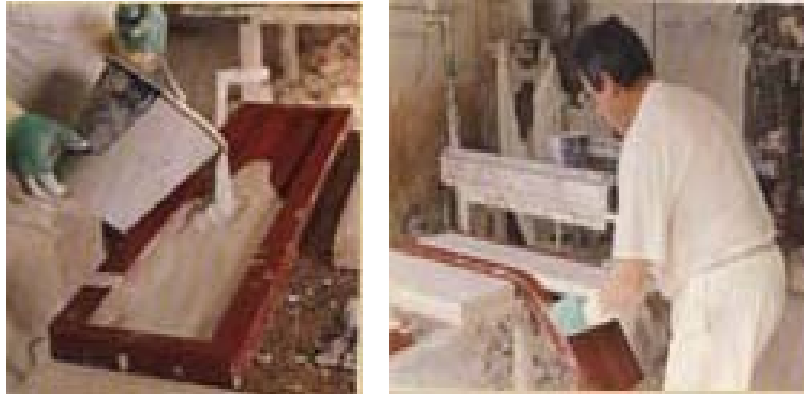


En los elastómeros obtenidos la dureza varió entre 52-56 para los provenientes de aceite de higuera sin modificar, entre 38-64 para los de polioles modificados con glicerina y entre 34-64 para los de polioles modificados con pentaeritritol, aunque para la mayoría de estos últimos oscilo entre 60-64. De acuerdo a estos resultados los elastómeros podrían ser utilizados en el recubrimiento de rodillos.

3.6.2 Moldes para piezas de cemento y plásticos. Normalmente en la industrial los moldes que se utilizan son mecanizados, lo cual limita su manejo, además de resultar costosos en su fabricación. Otro tipo de moldes están fabricados de diferentes materiales como son poliéster, PVC, caucho y poliuretanos.

Para solucionar los inconvenientes causados por algunos de estos materiales, los elastómeros de poliuretanos pueden ser usados; por ejemplo en la industria de los plásticos donde son empleados en el moldeado por inyección, así como en la fabricación de piezas de cemento, caso en el cual debe usarse junto con un desmoldante de soluciones jabonosas o de silicona para poder prolongar su tiempo de vida útil.

Figura 35. Moldes de elastómero de poliuretano



Dependiendo de el uso específico que se le va a dar a los elastómeros en este caso, sería conveniente realizar un estudio adicional.

3.6.3 Empaquetamiento. Generalmente cuando existen problemas en las maquinarias debido a la alta tendencia a la corrosión así como al desgaste por rozamiento de las piezas, una de las alternativas es el uso de partes que se usen como separación siendo los elastómeros una alternativa viable.

Además los elastómeros de poliuretano pueden ser usados como apoyo de separación y apilamiento de maquinarias y matrices pesadas debido a que evitan daños de juntas metal-metal y metal-concreto.

Figura 36. Piezas de elastómero para empaquetamiento



Los elastómeros obtenidos presentan una dureza de aproximadamente 60 Shore A, así como una resistencia a la tensión entre 4000 y 7000 kPa; las cuales son propiedades a tener en cuenta a la hora de utilizar polímeros en esta aplicación. Dependiendo el tipo de superficie en la cual se utilizarían estos polímeros sería necesario hacer un estudio más a fondo del contacto con estas superficies junto con el tipo de sustancias con las cuales estaría en contacto.

4. CONCLUSIONES

- Se determinó que las mejores condiciones para transesterificar el aceite de higuera con pentaeritritol fueron: 210 °C, tiempo de reacción 2 horas y usar catalizador en la reacción.
- Se obtuvieron polioles con índice de hidroxilo superior al del aceite de higuera, además se observó que al aumentar la cantidad de modificante en la reacción de transesterificación aumenta el índice de hidroxilo del poliol obtenido. Así mismo se comprobó que al adicionar el pentaeritritol y la glicerina en la misma cantidad al aceite de higuera, el poliol que se obtiene del primero presenta mayor índice de hidroxilo que el proveniente del segundo.
- El comportamiento de la gravedad específica para los polioles producto de la transesterificación con glicerina y con pentaeritritol fue similar, aumentó a medida que aumentaba la cantidad de modificador agregado al aceite de higuera, aunque fue mayor para los polioles obtenidos a partir de la modificación con pentaeritritol. Por otra parte al estudiar la tendencia de la viscosidad de los polioles producto de la modificación con pentaeritritol, se nota que es mayor a la del aceite de higuera y a los polioles provenientes de la glicerina.
- Para obtener los elastómeros de poliuretano comparables en propiedades se encontró que la relación NCO/OH debía ser de 0.7 y las condiciones a las cuales se debía realizar el curado para que se presentara mayor resistencia a la tensión y no tuvieran una apariencia pegajosa fueron una temperatura de 100 °C y un tiempo de 4 horas.

- La resistencia a la tensión para los elastómeros de poliuretano a partir de aceite de higuera aumenta a medida que la relación NCO/OH es mayor. Los elastómeros obtenidos a partir de polioles producto de la modificación del aceite de higuera con pentaeritritol y glicerina presentan mayor resistencia a la tensión a medida que aumenta el índice de hidroxilo de los polioles.
- La resistencia a la tensión es mayor para los elastómeros que provienen de polioles producto de la modificación con pentaeritritol que para los provenientes de la modificación con glicerina, además al comparar el elastómero proveniente del polirol A-P 1 con el elastómero proveniente del polirol A-G 3, los cuales presentaron índices de hidroxilo similares, se observa una mayor resistencia a la tensión con el A-P 1; notándose la influencia del pentaeritritol en la estructura del polirol, la cual permite un mayor entrecruzamiento en la red de poliuretano.
- La dureza Shore A fue mayor para los elastómeros provenientes de polioles producto de la transesterificación con pentaeritritol que para los demás elastómeros, notándose el efecto del entrecruzamiento ocasionado por la modificación con pentaeritritol. Al realizar las pruebas de solubilidad y de resistencia a los solventes se encontró que ante la presencia de los reactivos todos los elastómeros de poliuretano presentaron un comportamiento similar (hinchamiento).

5. RECOMENDACIONES

- Realizar un estudio adicional acerca de la cantidad de catalizador a ser usado en la reacción de transesterificación del aceite de higuera con pentaeritritol de manera que se pueda definir si hay efecto de la cantidad utilizada de catalizador en el índice de hidroxilo, para encontrar la proporción óptima.
- Encontrar un método que permita cuantificar los triglicéridos y los diglicéridos presentes de los polioles producto de la reacción de transesterificación del aceite de higuera, diferente a los que utilizan patrones para identificarlos.
- Para obtener elastómero de poliuretano a partir de aceite de higuera modificado con pentaeritritol con relaciones NCO/OH mayores a 0.7 se debe llevar a cabo un estudio acerca del método a utilizar en la polimerización, debido a que con el procedimiento utilizado en este proyecto, de pieza fundida líquida, estos polímeros no alcanzan a ser vertidos en el molde por su rápido aumento de la viscosidad.
- Utilizar otros isocianatos para establecer comparaciones con las propiedades físicas y químicas de los elastómeros obtenidos con MDI.
- Llevar a cabo análisis de Microscopía electrónica para estudiar la morfología de los elastómeros de poliuretano obtenidos bajo las condiciones propuestas en este proyecto y los que sean preparados utilizando diferentes isocianatos.

- Es necesario realizar un análisis exhaustivo de las propiedades de los elastómeros de poliuretano obtenidos con el fin de confirmar la posibilidad de ser aplicado en un uso específico.

BIBLIOGRAFÍA

1. Wiley, John. Encyclopedia of polymer science and technology. Vol. 1, 1964; p.586-607.
2. Kirk Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology. Vol. 3, 1949; p.237-243
3. Bai S., Khakhar D.V., Nadkarni V.M. Mechanical properties of simultaneous interpenetrating polymer networks of castor oil based polyurethane and polystyrene. En: Polymer, Vol.38, N° 17, 1997, 4319-4323.
4. Saunders J., Frisch K. Polyurethanes. Chemistry and technology. Parte I, Volumen XVI, 1964; p. 49-53.
5. Mejía, Sandra. La Higuera.
6. Schuichardi U., Sercheli R., Matheus Vargas R. Transesterification of vegetable oils: a review. J. Braz. Chem. Soc. Vol. 9 , N° 1, 1998, 199-210.
7. Jordan M.P.; Utrilla M. Estudios sobre la transesterificación I. Cinética y mecanismos de la reacción entre monoésteres grasos catalizada por metales alcalinos. En: Grasas y aceites, 1970, Vol. 21, N° 5; p. 28.

8. Prashantha K., Vasanth Kumar Pai K., Sherigara B. S., Prasannakumar S. Interpenetrating polymer networks based on polyol modified castor oil polyurethane and poly(2-hydroxyethylmethacrylate): Synthesis, chemical, mechanical and thermal properties. Bull. Mater. Sci. vol.24, N° 5, October, 2001, 535-538.
9. Conde A. Cinética de la transesterificación del aceite de higuera. Proyecto de grado, Universidad Industrial de Santander. Escuela de Ingeniería Química, 1970.
10. Arrubla J.P. Transesterificación del aceite de palma y análisis de triglicéridos por cromatografía de gases capilar de alta temperatura. Proyecto de maestría, Universidad Industrial de Santander. Escuela de Química, 2002.
11. Martínez Matarredonda J.M. Riesgos por exposición a isocianatos. Publicación institucional Ibermutuamur. Septiembre 2001, 57-59.
12. Trabajando con MDI y MDI-polimérico: Lo que usted debe saber. Alianza para la industria de los poliuretanos, 2001.
13. Arjun Sen. Polyurethanes. Answer concrete protection challenges. PAINTINDIA, 2000.
14. Kirk Othmer. Encyclopedia of Chemical technology. Second ed. Vol. 21, 1970, 56-75. Urethane Polymers.
15. Saunders J H. The relations between polymer structure and properties in urethanes. Rubber chemistry and technology. Vol. 33, N°5, December, 1960, 1259-1262.

16. Snell E. Encyclopedia of Industrial Chemical analysis. Vol. 19, 1974, 262-269. Urethane polymers.
17. Billmeyer F. Ciencia de los polímeros. 1975; 23-24.
18. Ibid., p 129-131.
19. Ibid., p 135-136.
20. Saunders J., Frisch K. Polyurethanes. Chemistry and technology. Parte II, Volumen XVI, 1964; p. 300-306.
21. Ibid., p 400.
22. Buu Trân N, Vialle J., Tho Pham Q. Castor oil- based polyurethanes: 1. Structural characterization of castor oil – nature of intact glycerides and distribution of hydroxyl groups. Polymer. Vol 38, N° 10, 1997, 2467-2473.
23. Kumar V.G., Rama Rao M., Guruprasad T.R. Correlation of mechanical property, crosslink density and thermogravimetric behavior of castor oil polyurethane-polystyrene divinyl benzene simultaneous IPN networks. Journal of applied polymer science. Vol.34, 1987, 1803-1815.
24. Petrovic Z., Fajnik D. Preparation and properties of castor oil based polyurethanes. Journal of applied polymer science. Vol.29, 1984, 1031-1040.

25. Devia N., Manson J.A., Sperling L.H y Conde A. Simultaneous interpenetrating networks based on castor oil elastomers and polystyrene: 2. Synthesis and systems characteristics. American Chemical society. Vol. 12, N° 3, Mayo-Junio, 1979, 360-365.
26. Devia N., Manson J.A., Sperling L.H y Conde A. Simultaneous interpenetrating networks based on castor oil elastomers and polystyrene: V. Behavioral trends and analysis. Journal of applied polymer science. Vol. 24, 1979, 569-582.

ANEXOS

ANEXO A.

**COPIA ANÁLISIS DE ACIDOS GRASOS POR CROMATOGRFÍA DE
GASES DE ALTA RESOLUCIÓN DEL ACEITE DE HIGUERILLA**

Bucaramanga, 22 de octubre de 2003

Profesor
JORGE ENRIQUE PULIDO
GRUPO DE INVESTIGACIONES EN POLÍMEROS
UIS/Presente

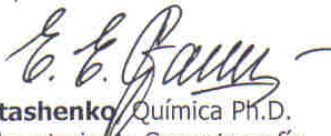
Estimado profesor Pulido:

Atentamente me permito enviarle el resultado del análisis de ácidos grasos por cromatografía de gases de alta resolución con detector selectivo de masas (HRGC/MSD), de la muestra identificada como: "Aceite de Higuierilla".

Los metilésteres de ácidos grasos, obtenidos del aceite de Higuierilla según la norma **ISO 5509** ("*Animal and Vegetable Fats and Oils – Preparation of Methyl Ester of Fatty Acids*"), inicialmente fueron analizados en un cromatógrafo de gases de alta resolución HP5890A con detector de ionización en llama (HRGC/FID), dotado de una columna de poli(etilenglicol), fase estacionaria de naturaleza muy polar (60 m x 0.25 mm x 0.25 µm). Con este equipo se lograron determinar los metilésteres de los ácidos grasos palmítico, linoleico, oleico y esteárico. Una vez conocida la naturaleza polar del ácido ricinoleico y su retención en la fase polar excesiva, se determinó cambiar de la columna equipo y del sistema de detección, para lograr su cuantificación. Para ello, se empleó un cromatógrafo de gases de alta resolución *Agilent Technologies* 6890 Plus con detector selectivo de masas Agilent 5273N dotado de una columna DB-1 (60 m x 0.30 mm x 0.30 µm) de naturaleza apolar. Con este equipo se determinó la presencia del metiléster del **ácido ricinoleico** y del **ácido 9,10,12-trihidroxiocetadecanoico** en cantidades relativas de 90.36 y 0.37%, respectivamente.

El costo del análisis es de **\$ 110.000.00 (ciento diez mil pesos m/cte)**. El pago debe hacerse a: Universidad Industrial de Santander, Fondo 7983, cuenta corriente de recaudo nacional # 184-16798-9 del Banco de Bogotá. **Favor enviar por fax (097-6358210) copia de la consignación.**

Muy cordialmente,



Elena E. Stashenko Química Ph.D.
Directora Laboratorio de Cromatografía
Universidad Industrial de Santander

DETERMINACIÓN CUANTITATIVA DE ÁCIDOS GRASOS SEGÚN LA NORMA ISO 5508 EN MUESTRAS DE ACEITE VEGETAL Y GRASA VEGETAL

1. DATOS GENERALES

ENTIDAD SOLICITANTE: GRUPO DE INVESTIGACIONES EN POLÍMEROS

NOMBRE DE LA(S) MUESTRA(S): "Aceite de Higuera".

ANÁLISIS SOLICITADO(S): Perfil de ácidos grasos obtenido según la norma ISO 5508, por cromatografía de gases de alta resolución con detector selectivo de masas.

FECHA: Octubre 17/2003

No DE SERVICIO(S): 981055

2. DESCRIPCIÓN DEL ANÁLISIS

El análisis de ácidos grasos se llevó a cabo mediante la obtención y cuantificación de sus metilésteres por cromatografía de gases de alta resolución con detector selectivo de masas (HRGC/MSD), según las normas ISO 5509 ("*Animal and Vegetable Fats and Oils – Preparation of Methyl Ester of Fatty Acids*") y 5508 ("*Animal and Vegetable Fats and Oils - Analysis by Gas Chromatography of Methyl Ester of Fatty Acids*"), respectivamente.

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1 Preparación de la muestra

3.1.1. Reactivos y materiales

Complejo de trifluoruro de boro en metanol al 12% (w/v), Aldrich Chemical Company, Inc. Milwaukee, WI, USA, Cat. N° 26,412-1.

3.1.2. Derivación y extracción

La muestra (ca. 60 mg) se colocó en un tubo de ensayo con tapa rosca (16 x 150 mm). Luego, se adicionó el complejo de trifluoruro de boro al 12% en metanol (5 mL). La mezcla, con agitación magnética, se sumergió en un baño de aceite a 85-90° C durante 1 hora, hasta observar la desaparición de la fase lipídica.

Posteriormente, la muestra fue retirada del baño de aceite y se dejó reposar por 5 minutos. Seguidamente, se realizó la extracción de los metilésteres de los ácidos grasos con n-heptano (1 mL x 3). Del extracto orgánico obtenido se tomaron 0,5 mL y se aforaron con n-heptano a 1 mL. Una alícuota (1 µL) de esta solución fue inyectada al cromatógrafo de gases de alta resolución con detector selectivo de masas (MSD), para su respectivo análisis.

3.2 Parámetros analíticos

CG-MSD Modelo: Agilent Technologies 6890 Plus (Palo Alto, California, USA)
acoplado a un detector selectivo de masas (5973N)

Horno Temperatura inicial: 100°C tiempo inicial: -----
a 2 °C/min hasta 140 °C durante 1 min
a 5 °C/min hasta 270 °C durante 15 min

Columna Longitud (m) 60 d.i (mm): 0.25
Fase: poli(dimetilsiloxano) Espesor(μm): 0.30
Velocidad del gas de arrastre: 1 mL/min (70 °C)
Presión de entrada de columna: 24.4 Psi

Inyector Manual: ----- Automático: HP-7683
Split: X *Splitless*: ----- Relación *split*: 30:1
Temperatura (° C): 250

Gases *Carrier*: Helio (99.995%)

Analizador Emisión (mA): 34.6 Ion Focus (V): 86.4
Repeller (V): 24.09 Ent. Lens (V): 18.5
Energía de e⁻ (eV): 69.9 Multiplicador (V): 1776
Vel. de barrido (scan/seg): 3.0 Filamento off (min): 6
Rango de masas (u.m.a.s): 40 – 400

Fuente de Iones Temperatura (° C): 250 Presión (torr): 3.2×10^{-5} (N₂)
Línea de transferencia (° C): 285

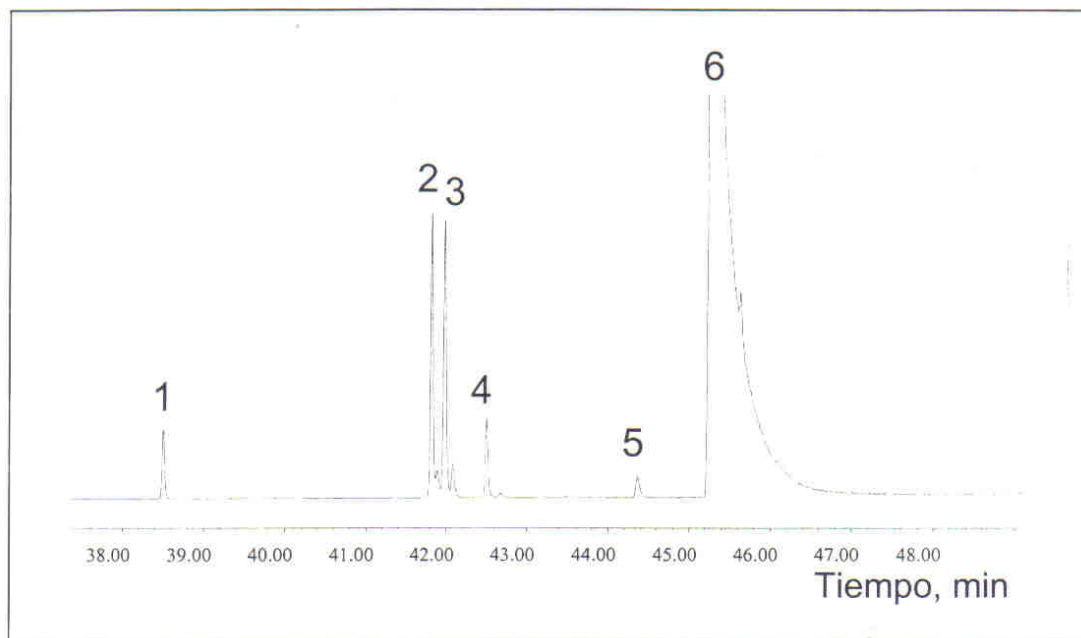
Modo Full scan: X SIM: -----

4. RESULTADOS

Los metilésteres de ácidos grasos (FAME's) presentes en la muestra de aceite de higuera se identificaron con base en sus espectros de masas. Los componentes mayoritarios y su cantidad relativa (%) fueron: ácido palmítico (0.77%), ácido linoleico (3.22%), ácido oleico (3.46%), ácido esteárico (0.95%), ácido 9,10,12-trihidroxióctadecanoico (0.37%) y **ácido ricinoleico** (90.36%).

En el **Anexo** se encuentran la corriente iónica reconstruida (cromatograma) obtenida por GC/MSD de la mezcla de los metilésteres de los ácidos grasos (FAME's) presentes en el aceite de higuera y de sus espectros de masas.

Aceite de higuera. Análisis de ácidos grasos por HRGC/MSD (EI, 70 eV)



Cantidad relativa (%) de ácidos grasos mayoritarios presentes en el aceite de higuera

1- Ácido palmítico	0.77%
2- Ácido linoleico	3.22%
3- Ácido oleico	3.46%
4- Ácido esteárico	0.95%
5- Ácido 9,10,12 trihidroioctadecanoico	0.37%
6- Ácido ricinoleico	90.36%

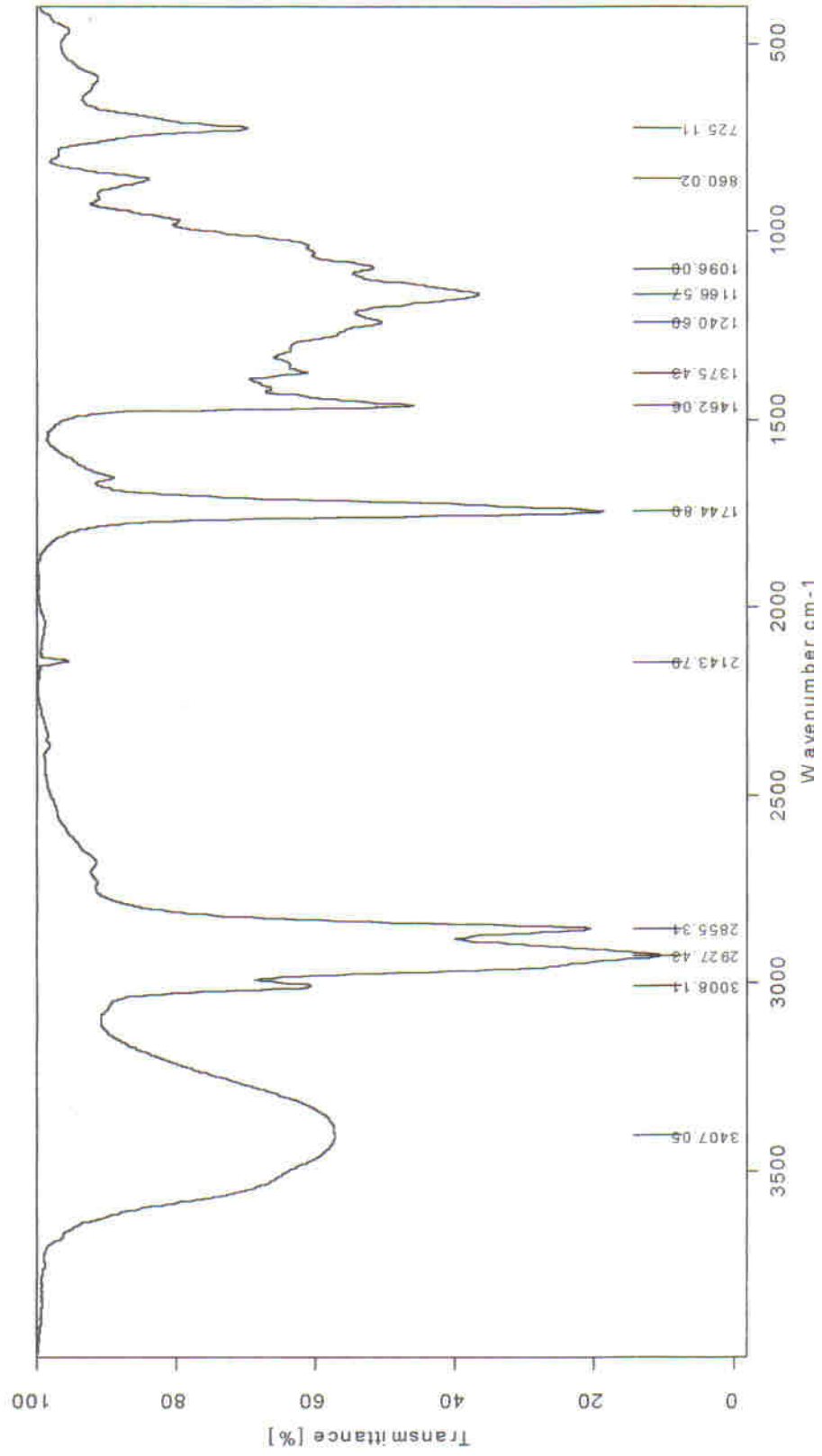
Columna DB 1 (60 m). Inyección *split* (1:30, vol. 2 μ L). Programación del horno: 100°C @ 2°C/min 140°C (1 min) @ 5°C/min 270°C (15 min). Inyector: 250°C. MSD: 230°C.

ANEXO B

ANÁLISIS DE INFRARROJO REALIZADOS AL ACEITE DE HIGUERILLA Y A LOS POLIOLES PRODUCTO DE LA TRANSESTERIFICACIÓN CON GLICERINA Y PENTAERITRITOL

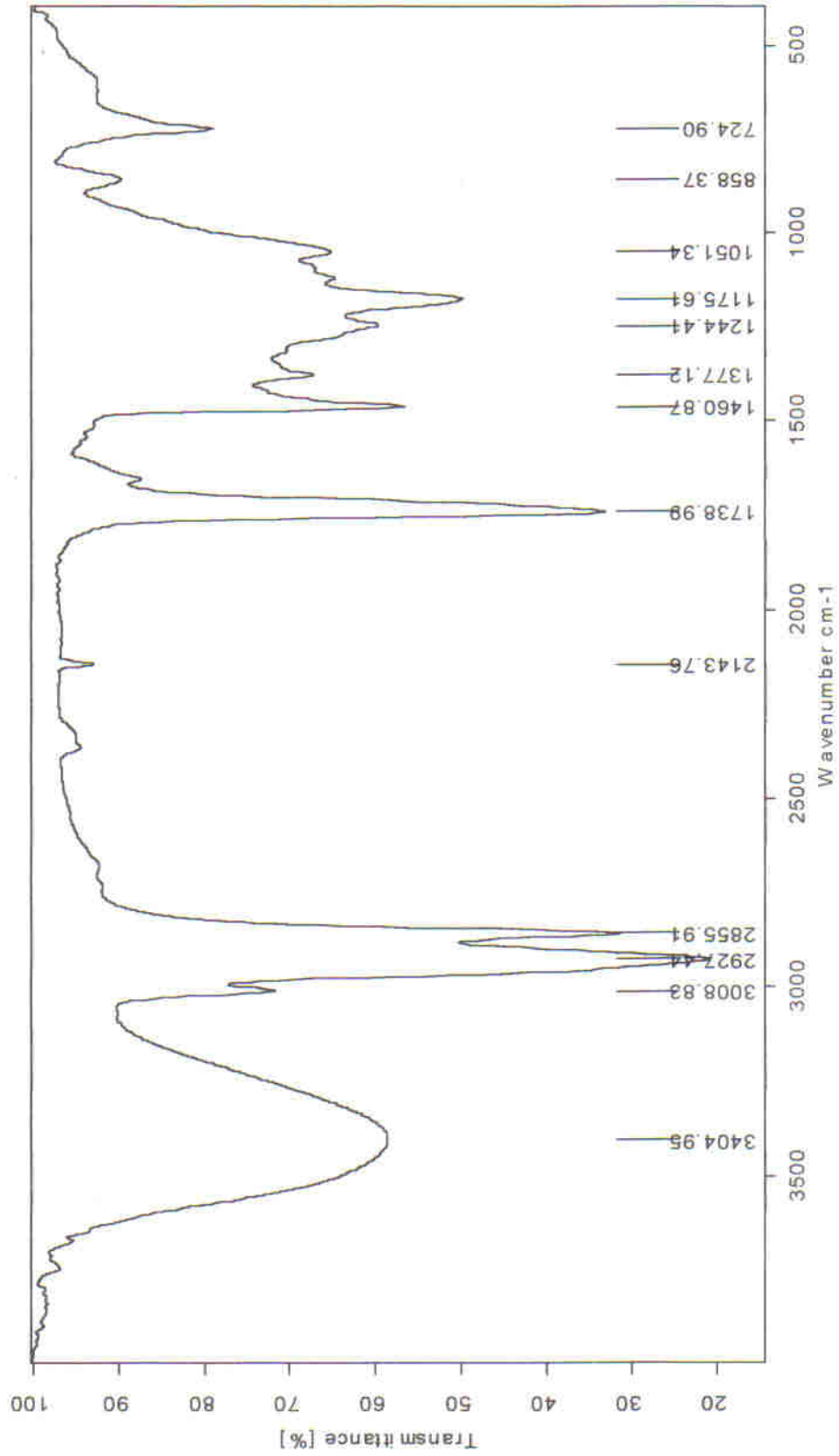
UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
ESCUELA DE QUIMICA , LAB 325

Analista ...
Muestra ... ACEITE DE HIGUERILLA



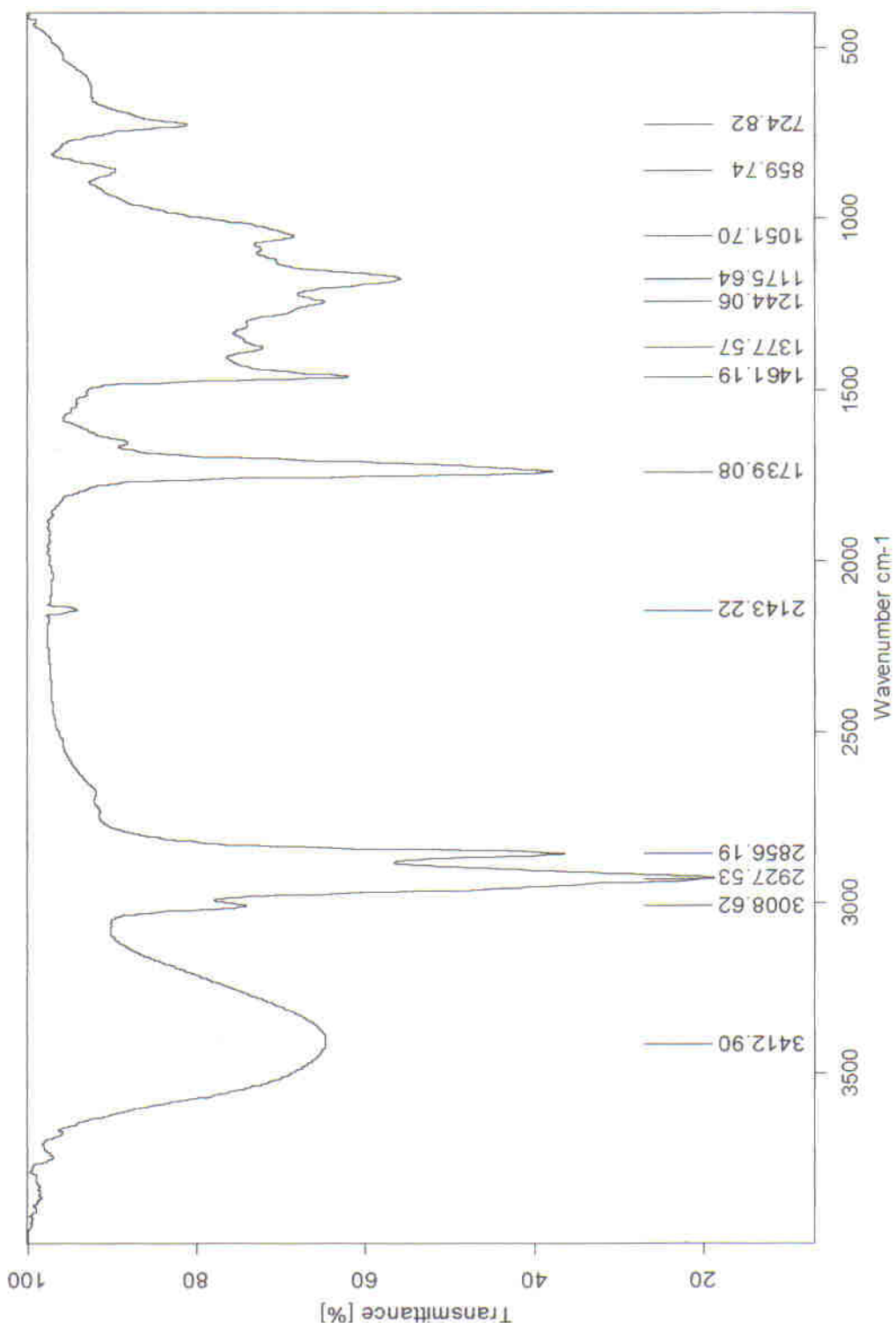
UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
ESCUELA DE QUIMICA , LAB 325

Analista ...
MuestraPOLIOL CON GLICERINA



UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
ESCUELA DE QUIMICA , LAB 325

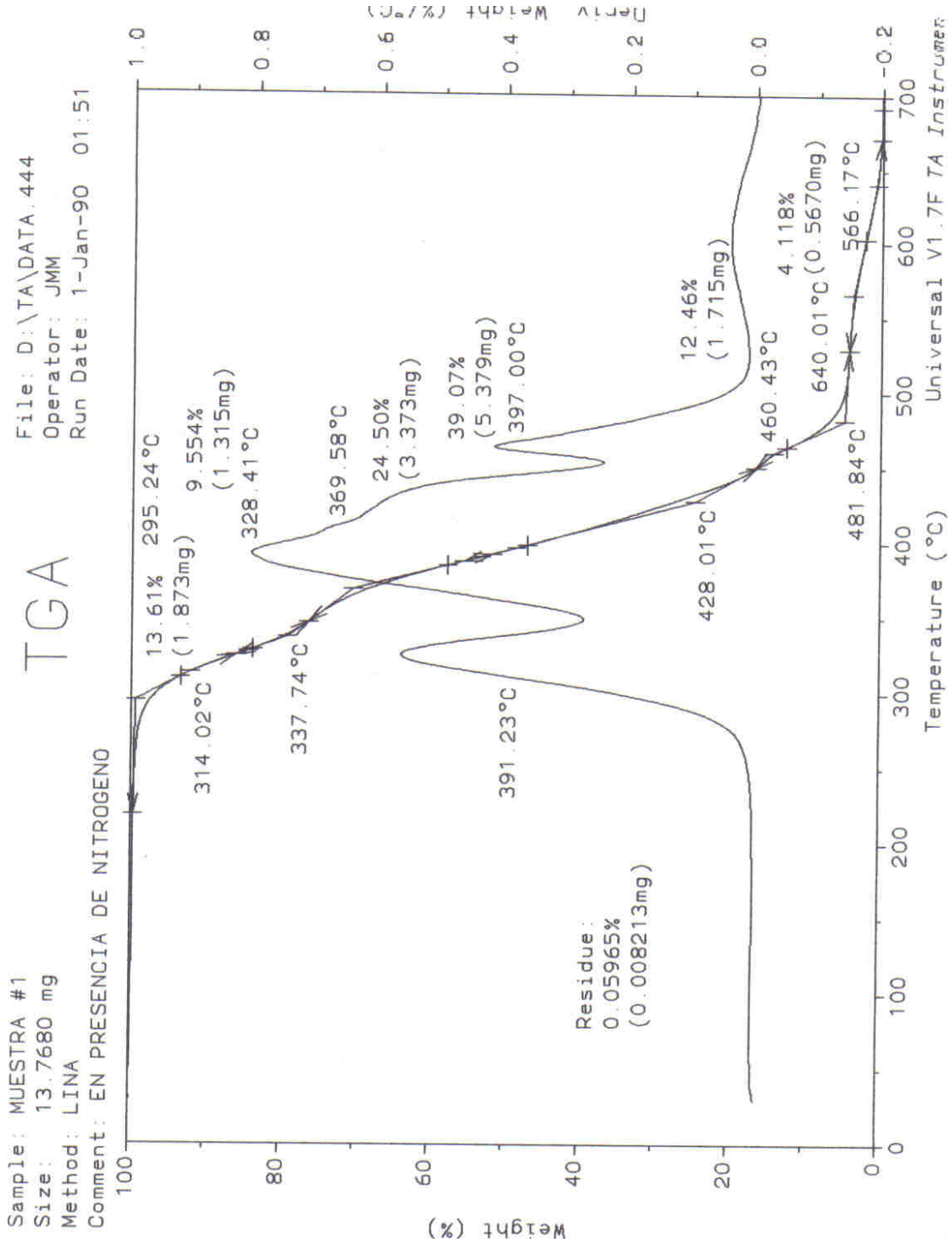
Muestra.... POLIOL CON PENTAERITRITOL



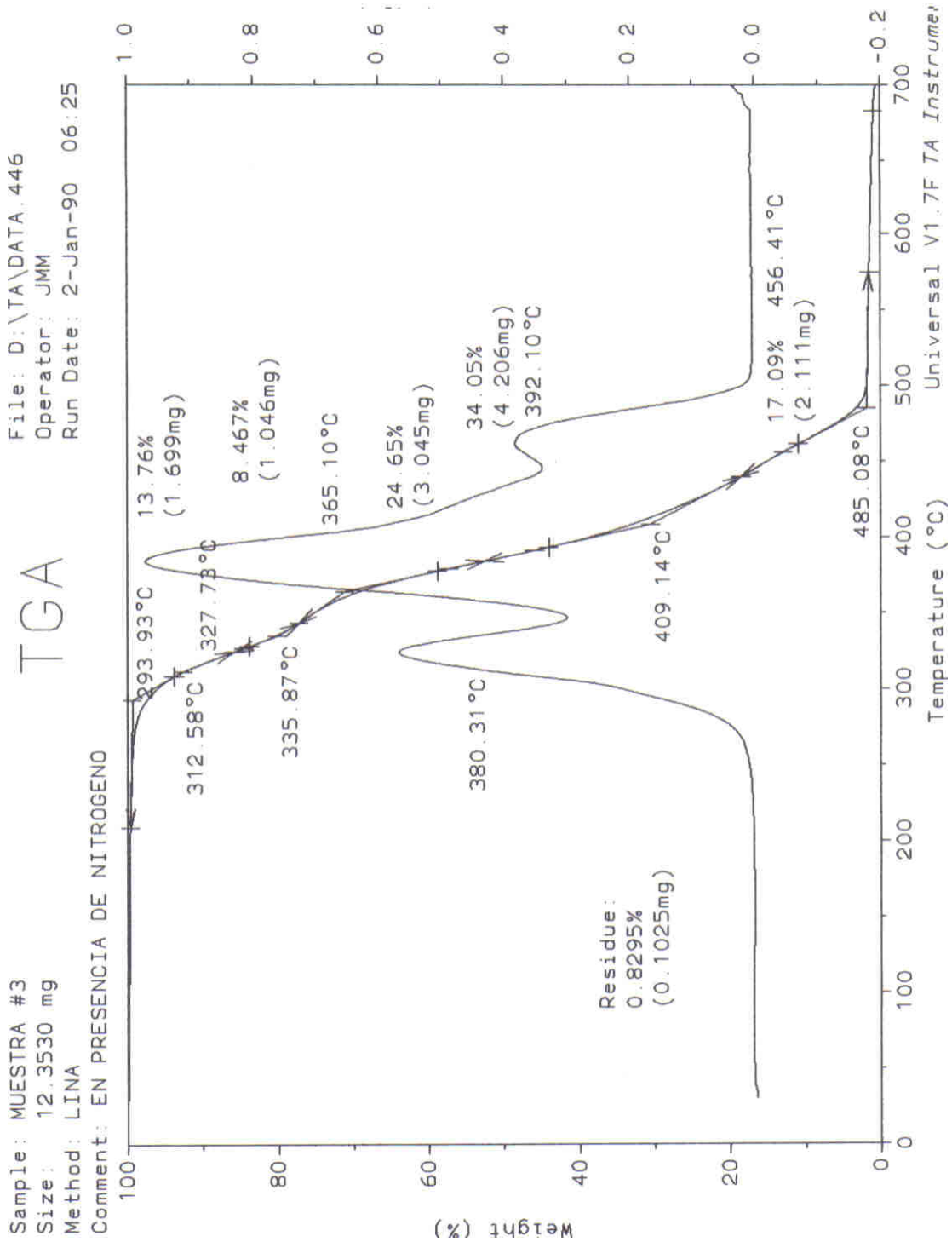
ANEXO C

**COPIA DE ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICOS REALIZADOS A LOS
ELASTÓMEROS DE POLIURETANO**

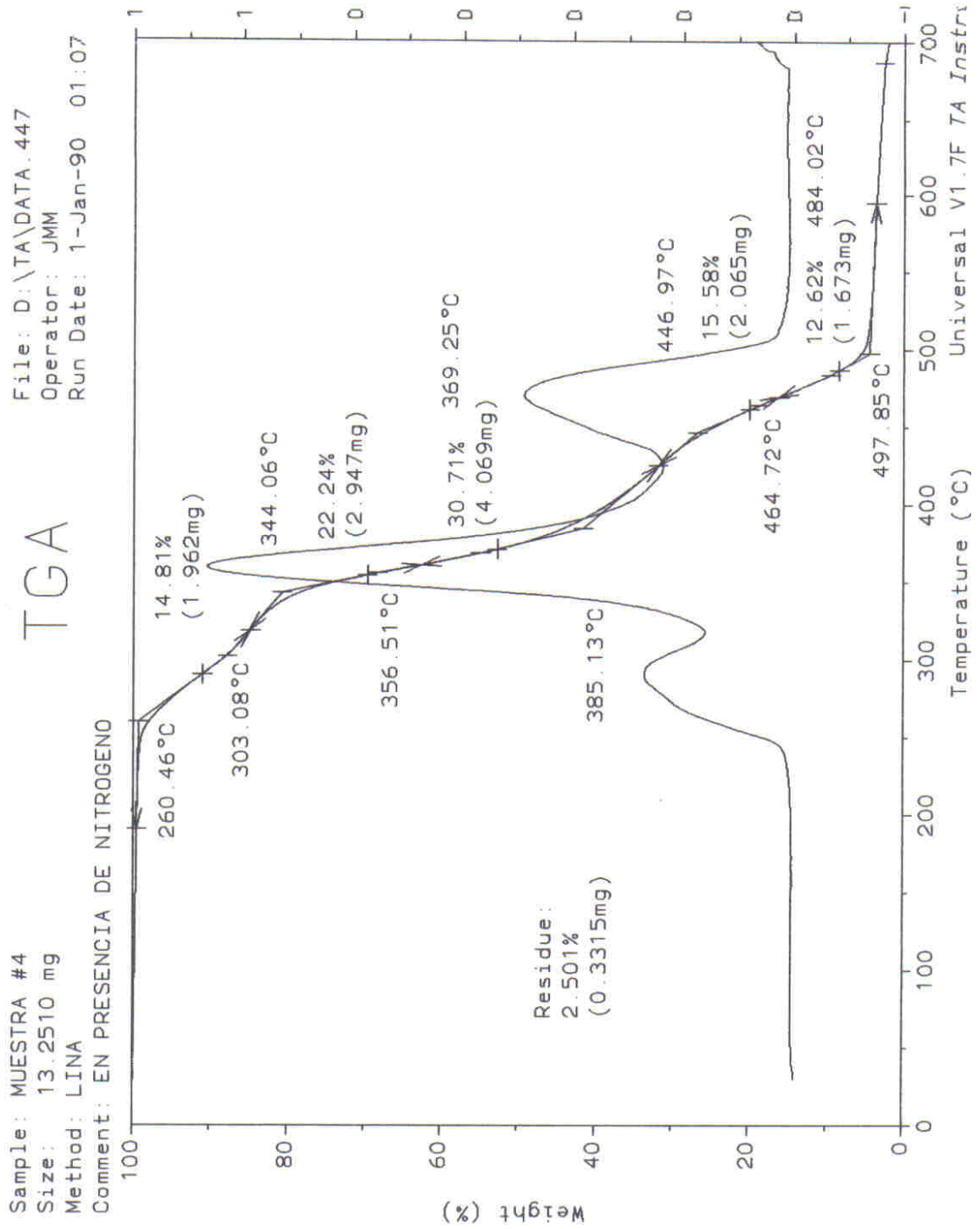
TGA para poliuretano preparado con aceite de higuerilla (NCO/OH = 1)



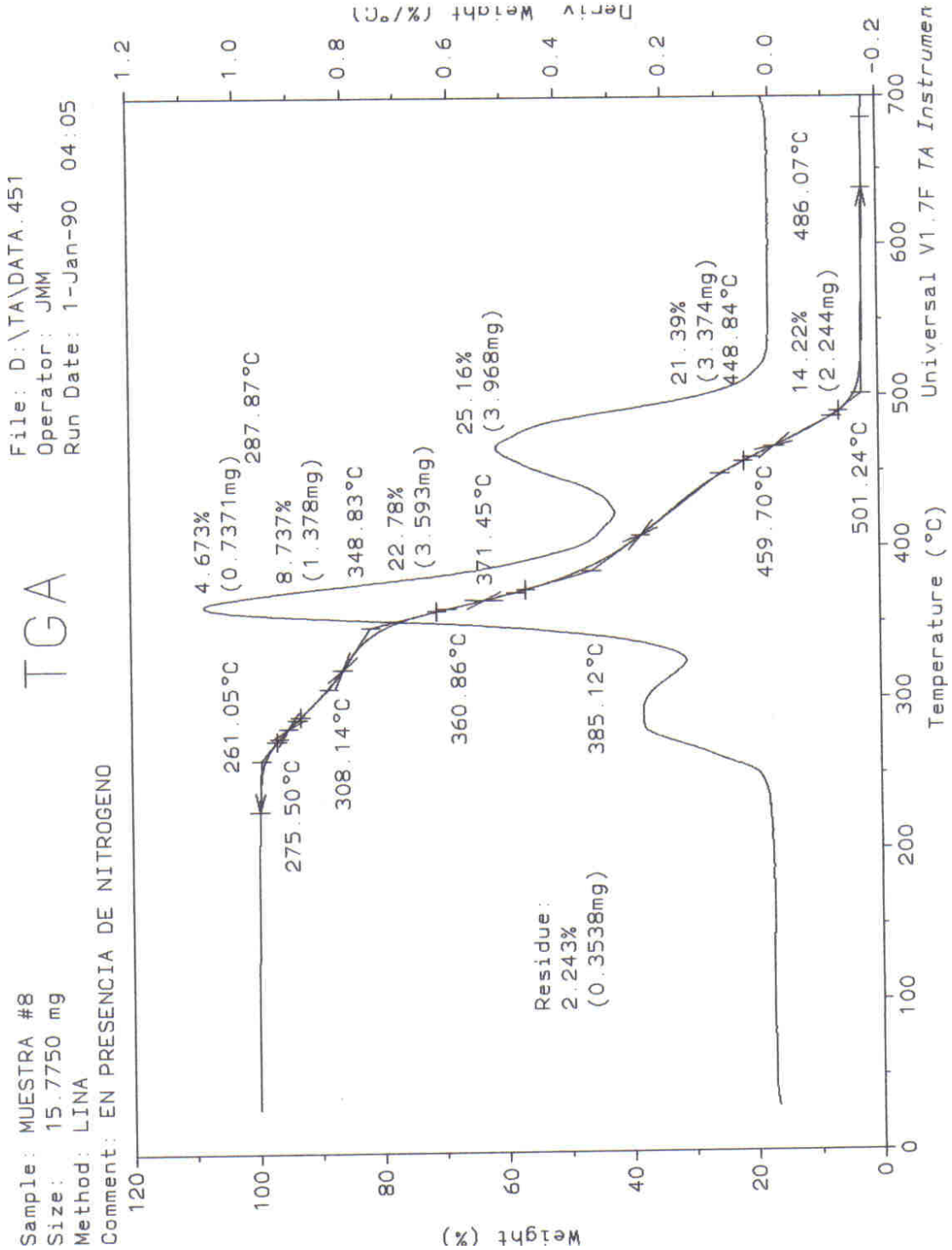
TGA para poliuretano preparado con aceite de higuerilla (NCO/OH = 0.9)



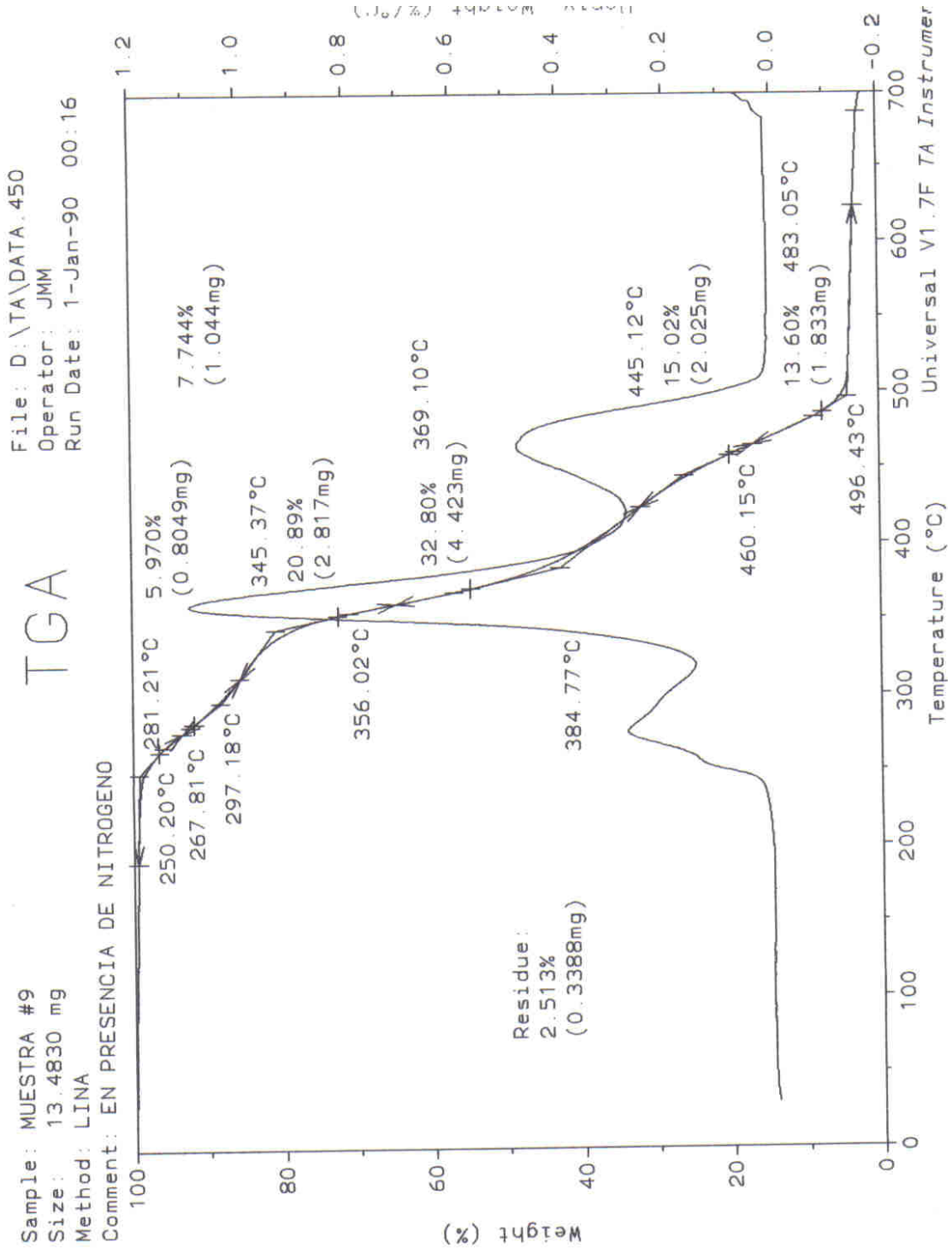
TGA para poliuretano preparado con poliol A-G 1 (NCO/OH = 0.7)



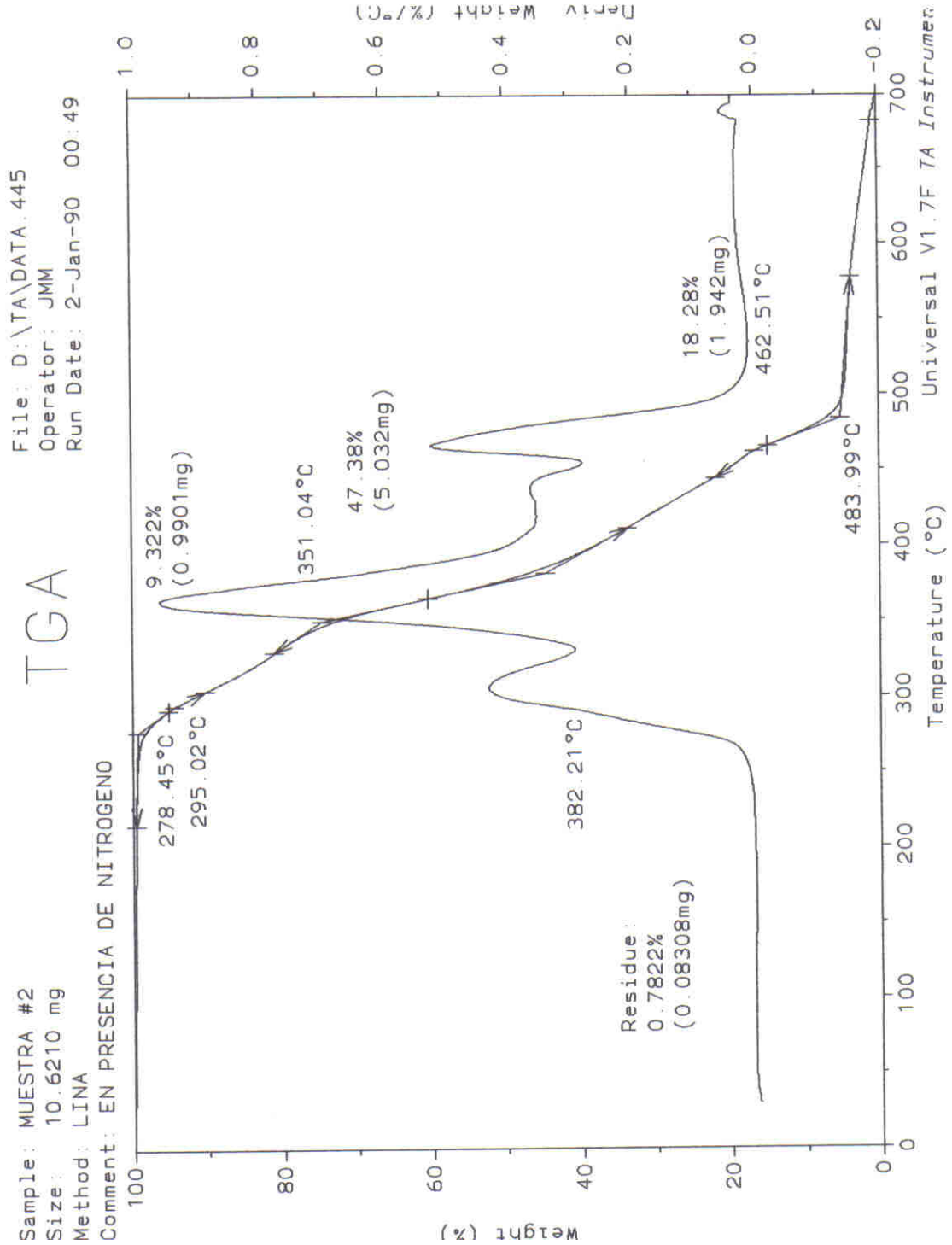
TGA para poliuretano preparado con poliol A-G 2 (NCO/OH = 0.7)



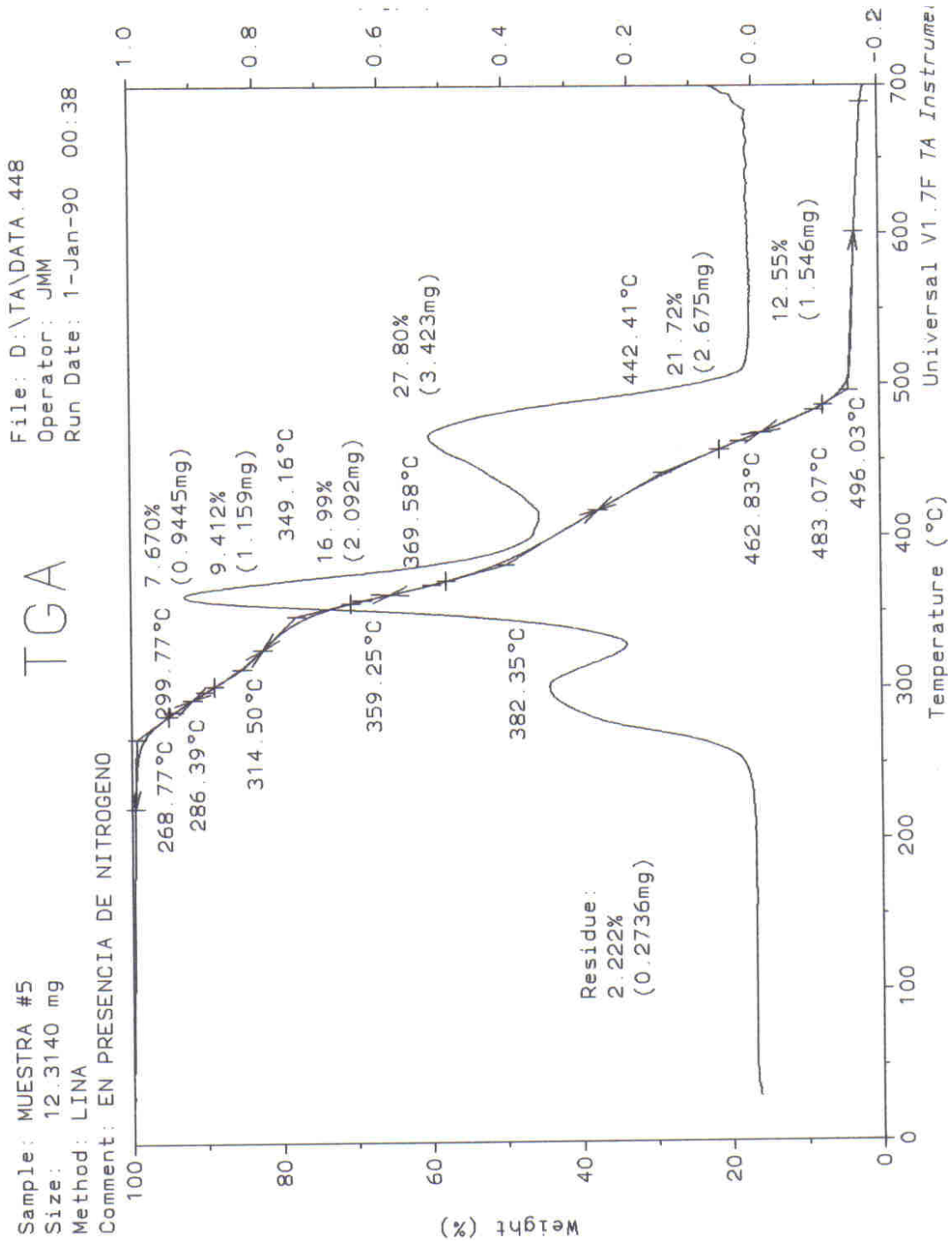
TGA para poliuretano preparado con poliol A-G 3 (NCO/OH = 0.7)



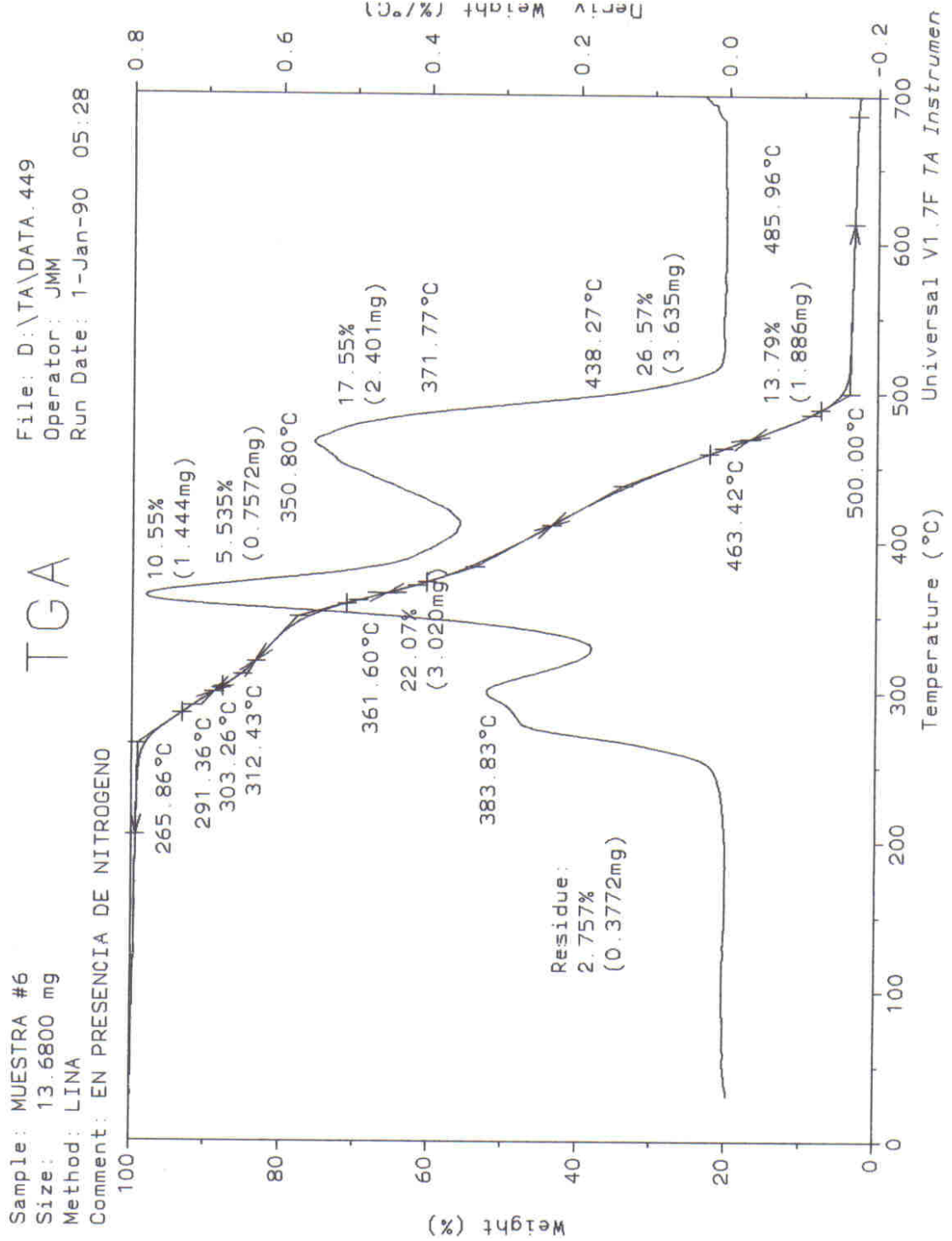
TGA para poliuretano preparado con polioli A-P 0 (NCO/OH = 0.7)



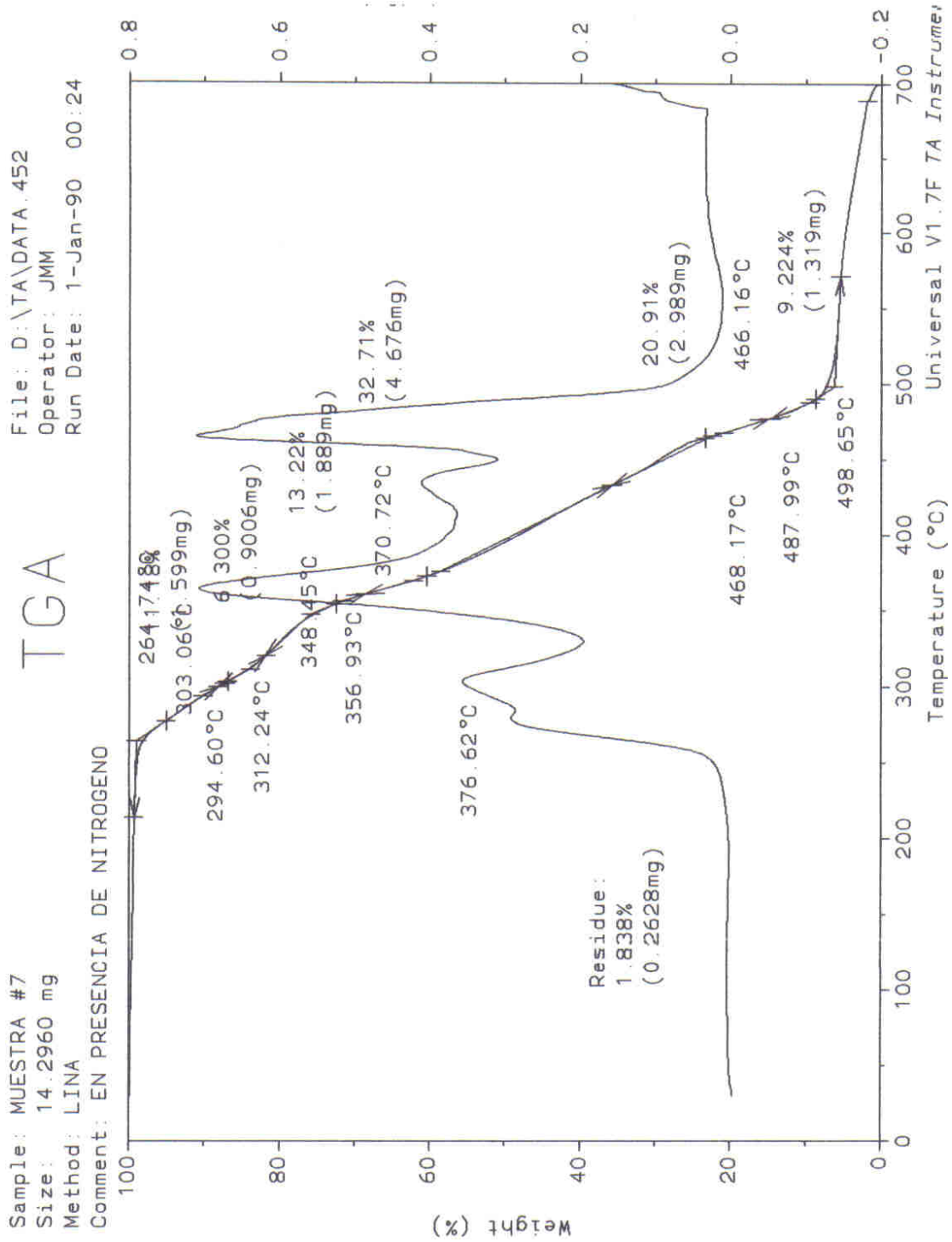
TGA para poliuretano preparado con poliol A-P 1 (NCO/OH = 0.7)



TGA para poliuretano preparado con poliol A-P 2 (NCO/OH = 0.7)



TGA para poliuretano preparado con poliol A-P 3 (NCO/OH = 0.7)



ANEXO D
RESULTADOS MEDICIÓN PROPIEDADES POLIOLES

D1. Polioles producto de la transesterificación con glicerina

POLIOL	GRAVEDAD ESPECIFICA	VISCOSIDAD (cp)	ÍNDICE DE HIDROXILO (mg KOH/ g muestra)
Poliol A-G 1	0.96469	710.4	203.99
Poliol A-G 2	0.96469	668.8	225.95
Poliol A-G 3	0.96803	649.6	231.92
Poliol A-G 4	0.97233	636.8	240.48
Poliol A-G 5	0.97943	640.0	249.59
Poliol A-G 6	0.98330	652.8	305.70
Poliol A-G 7	0.98760	656.0	310.68
Poliol A-G 8	0.99046	662.4	330.66

D2. Polioles producto de la transesterificación con pentaeritritol

POLIOL	GRAVEDAD ESPECIFICA	VISCOSIDAD (cp)	ÍNDICE DE HIDROXILO (mg KOH/ g muestra)
Poliol A-P 0	0.96170	681.0	186.27
Poliol A-P 1	0.96613	732.8	233.82
Poliol A-P 2	0.97074	835.2	255.83
Poliol A-P 3	0.97662	924.8	269.57
Poliol A-P 4	0.98426	1030.0	315.18
Poliol A-P 5	0.99094	1162.0	334.37
Poliol A-P 6	0.99189	1290.0	332.19
Poliol A-P 7	0.99204	1408.0	337.28
Poliol A-P 8	0.97901	992.0	305.81
Poliol A-P 9	0.98664	1139.0	321.24

ANEXO E
RESULTADOS PRUEBAS DE TENSIÓN A POLIURETANOS

E1. Elastómeros de poliuretano de aceite de higuera

MUESTRA	ANCHO (mm)	GROSOR (mm)	ELONGACIÓN (mm)	% ELONGACIÓN	FUERZA (Kg fuerza)	ESFUERZO k Pa
Aceite	6.5	4	0	0.00	0.00	0
	6.5	4	21	48.84	1.75	660
	6.5	4	42	97.67	3.25	1225
	6.5	4	63	146.51	4.75	1790
	6.5	4	84	195.35	6.75	2544
	6.5	4	105	244.19	9.25	3487
	6.5	4	111	258.84	10.25	3863
Aceite 0.9	6.5	3	0	0.00	0.00	0
	6.5	3	21	48.84	2.00	402
	6.5	3	42	97.67	3.75	754
	6.5	3	63	146.51	5.50	1106
	6.5	3	71	166.05	6.50	1307

E2. Elastómeros de poliuretano de polioliol A-P 0 para determinar tiempo de curado.

MUESTRA	ANCHO (mm)	GROSOR (mm)	ELONGACIÓN (mm)	% ELONGACIÓN	FUERZA (Kg fuerza)	ESFUERZO (k Pa)
Poliol A-P 0	6.5	3	0	0.00	0.00	0
3h – 100 °C	6.5	3	21	48.84	1.00	201
	6.5	3	42	97.67	2.00	402
	6.5	3	63	146.51	2.75	553
	6.5	3	84	195.35	3.75	754
	6.5	3	105	244.19	5.00	1005
Poliol A-P 0	6.5	3.5	0	0.00	0.00	0
2h –100 °C	6.5	3.5	13	29.30	0.50	86
	6.5	3.5	25	58.60	1.00	172
	6.5	3.5	34	78.14	1.50	258
	6.5	3.5	46	107.44	2.00	345
	6.5	3.5	57	131.86	2.50	431
	6.5	3.5	67	156.28	3.00	517
	6.5	3.5	84	195.35	4.00	689
	6.5	3.5	97	224.65	5.00	862
Poliol A-P 0	6.5	3	0	0.00	0.00	0
4h – 100 °C	6.5	3	13	29.30	0.50	101
	6.5	3	25	58.60	1.00	201
	6.5	3	42	97.67	1.75	352
	6.5	3	55	126.98	2.25	452
	6.5	3	69	161.16	2.75	553

E3. Elastómeros de poliuretano de polioliol A-P 0 para determinar temperatura de curado.

MUESTRA	ANCHO (mm)	GROSOR (mm)	ELONGACIÓN (mm)	% ELONGACIÓN	FUERZA (Kg fuerza)	ESFUERZO (k Pa)
Polioliol A-P 0	6.5	3	0	0.00	0.00	0
4h – 100 °C	6.5	3	13	29.30	0.50	101
	6.5	3	25	58.60	1.00	201
	6.5	3	42	97.67	1.75	352
	6.5	3	55	126.98	2.25	452
	6.5	3	69	161.16	2.75	553
Polioliol A-P 0	6.5	2.5	0	0.00	0.00	0
4h – 120 °C	6.5	2.5	21	48.84	0.50	121
	6.5	2.5	34	78.14	0.75	181
	6.5	2.5	55	126.98	1.25	302
	6.5	2.5	71	166.05	1.75	422
	6.5	2.5	88	205.12	2.25	543
	6.5	2.5	101	234.42	2.75	663
	6.5	2.5	113	263.72	3.25	784
Polioliol A-P 0	6.5	3	0	0.00	0.00	0
4h - 80 °C	6.5	3	25	58.60	0.75	151
	6.5	3	38	87.91	1.00	201
	6.5	3	50	117.21	1.50	302
	6.5	3	59	136.74	1.75	352
	6.5	3	71	166.05	2.25	452
	6.5	3	82	190.47	2.75	553
	6.5	3	92	214.88	3.25	653

E4. Elastómeros de poliuretano de poliols producto de la modificación con glicerina.

MUESTRA	ANCHO (mm)	GROSOR (mm)	ELONGACIÓN (mm)	% ELONGACIÓN	FUERZA (Kg fuerza)	ESFUERZO (k Pa)
Poliol A-G 1	6.5	3.5	0	0.00	0.00	0
	6.5	3.5	21	48.84	1.50	258
	6.5	3.5	42	97.67	2.75	474
	6.5	3.5	63	146.51	4.00	689
	6.5	3.5	84	195.35	6.00	1034
	6.5	3.5	92	214.88	6.75	1163
Poliol A-G 2	6.5	2	0	0.00	0.00	0
	6.5	2	21	48.84	0.75	226
	6.5	2	42	97.67	1.50	452
	6.5	2	63	146.51	2.50	754
	6.5	2	84	195.35	4.00	1206
	6.5	2	105	244.19	6.50	1960
Poliol A-G 3	6.5	3	0	0.00	0.00	0
	6.5	3	21	48.84	0.75	377
	6.5	3	42	97.67	1.25	628
	6.5	3	63	146.51	2.25	1131
	6.5	3	84	195.35	3.75	1885
	6.5	3	107	249.07	6.25	3141

E5. Elastómeros de poliuretano de polioles producto de la modificación con pentaeritritol.

MUESTRA	ANCHO (mm)	GROSOR (mm)	ELONGACIÓN (mm)	% ELONGACIÓN	FUERZA (Kg fuerza)	ESFUERZO (k Pa)
Poliol A-P 0	6.5	3	0	0.00	0.00	0
	6.5	3	13	29.30	0.50	101
	6.5	3	25	58.60	1.00	201
	6.5	3	42	97.67	1.75	352
	6.5	3	55	126.98	2.25	452
	6.5	3	69	161.16	2.75	553
Poliol A-P 1	6.5	3	0	0.00	0.00	0
	6.5	3	21	48.84	3.75	754
	6.5	3	42	97.67	7.25	1457
	6.5	3	63	146.51	10.75	2161
	6.5	3	84	195.35	16.75	3367
	6.5	3	99	229.53	22.75	4573
Poliol A-P 2	6.5	3.5	0	0.00	0.00	0
	6.5	3.5	19	43.95	4.75	818
	6.5	3.5	40	92.79	9.50	1637
	6.5	3.5	59	136.74	14.50	2498
	6.5	3.5	71	166.05	19.50	3360
	6.5	3.5	82	190.47	24.50	4222
	6.5	3.5	95	219.77	31.50	5428

Poliol A-P 3	6.5	3.5	0	0.00	0.00	0
	6.5	3.5	21	48.84	6.50	1120
	6.5	3.5	42	97.67	12.00	2068
	6.5	3.5	63	146.51	20.00	3446
	6.5	3.5	84	195.35	32.50	5600
	6.5	3.5	97	224.65	42.50	7323

ANEXO F

RESISTENCIA A QUÍMICOS DE LOS ELASTÓMEROS DE POLIURETANO

F1. Variación peso con etanol

Muestra	Peso Inicial (g)	Peso Final (g)	Diferencia (g)	% variación peso
Aceite 1	1.27	1.68	0.41	32.28
Aceite 0.9	1.1	1.47	0.37	33.64
Poliol A-G 1	1.24	1.7	0.46	37.10
Poliol A-G 2	1.5	2.07	0.57	38.00
Poliol A-G 3	1.18	1.71	0.53	44.92
Poliol A-P 0	0.9	1.23	0.33	36.67
Poliol A-P 1	1.32	1.79	0.47	35.61
Poliol A-P 2	1.47	1.99	0.52	35.37
Poliol A-P 3	1.42	2.03	0.61	42.96

F2. Variación peso con varsol

Muestra	Peso Inicial (g)	Peso Final (g)	Diferencia (g)	% variación peso
Aceite 1	1.05	1.32	0.27	25.71
Aceite 0.9	1.07	1.35	0.28	26.17
Poliol A-G 1	1.06	1.42	0.36	33.96
Poliol A-G 2	1.22	1.54	0.32	26.23
Poliol A-G 3	1.36	1.69	0.33	24.26
Poliol A-P 0	0.82	1.04	0.22	26.83
Poliol A-P 1	1.12	1.39	0.27	24.11
Poliol A-P 2	1.22	1.43	0.21	17.21
Poliol A-P 3	1.38	1.54	0.16	11.59

F3. Variación peso con acetona

Muestra	Peso Inicial (g)	Peso Final (g)	Diferencia (g)	% variación peso
Aceite 1	1.05	1.97	0.92	87.62
Aceite 0.9	1.06	2.08	1.02	96.23
Poliol A-G 1	1.11	2.27	1.16	104.50
Poliol A-G 2	1.21	2.54	1.33	109.92
Poliol A-G 3	1.16	2.44	1.28	110.34
Poliol A-P 0	0.72	1.52	0.8	111.11
Poliol A-P 1	1.28	2.38	1.1	85.94
Poliol A-P 2	1.36	2.42	1.06	77.94
Poliol A-P 3	1.51	2.77	1.26	83.44

F4. Variación peso con hexano

Muestra	Peso Inicial (g)	Peso Final (g)	Diferencia (g)	% variación peso
Aceite 1	1.33	1.56	0.23	17.29
Aceite 0.9	1.03	1.22	0.19	18.45
Poliol A-G 1	1.36	1.66	0.3	22.06
Poliol A-G 2	1.27	1.5	0.23	18.11
Poliol A-G 3	0.97	1.15	0.18	18.56
Poliol A-P 0	1.25	1.49	0.24	19.20
Poliol A-P 1	1.12	1.33	0.21	18.75
Poliol A-P 2	1.25	1.44	0.19	15.20
Poliol A-P 3	1.41	1.6	0.19	13.48

F5. Variación peso con gasolina

Muestra	Peso Inicial (g)	Peso Final (g)	Diferencia (g)	% variación peso
Aceite 1	1.23	1.53	0.3	24.39
Aceite 0.9	1.03	1.39	0.36	34.95
Poliol A-G 1	1.14	1.58	0.44	38.60
Poliol A-G 2	1.05	1.41	0.36	34.29
Poliol A-G 3	1.24	1.58	0.34	27.42
Poliol A-P 0	1.31	1.7	0.39	29.77
Poliol A-P 1	1.32	1.62	0.3	22.73
Poliol A-P 2	1.02	1.27	0.25	24.51
Poliol A-P 3	1.32	1.53	0.21	15.91

ANEXO G

DUREZA Y GRAVEDAD ESPECÍFICA DE ELASTÓMEROS DE POLIURETANO

G1. Dureza de elastómeros de poliuretano

Muestra	Dureza
Aceite 1	56
Aceite 0.9	52
Poliol A-G 1	46
Poliol A-G 2	48
Poliol A-G 3	38
Poliol A-P 0	34
Poliol A-P 1	60
Poliol A-P 2	64
Poliol A-P 3	62

G2. Gravedad específica de elastómeros de poliuretano

Muestra	Gravedad Específica
Aceite 1	1.10
Aceite 0.9	1.11
Poliol A-G 1	1.13
Poliol A-G 2	1.11
Poliol A-G 3	1.03
Poliol A-P 0	1.12
Poliol A-P 1	1.10
Poliol A-P 2	1.13
Poliol A-P 3	1.16

ANEXO H

CALCULO DEL ÍNDICE DE HIDROXILO Y CALCULO DE MOLES DE HIDROXILO

H1. CALCULO ÍNDICE DE HIDROXILO (Según norma ASTM D1957-86)

$$\text{Valor hidroxilo} = \frac{B + (SA/C) - V}{S} N * 56.1 \quad [\text{mg KOH} / \text{g muestra}]$$

A = Solución de KOH requerida para la titulación del valor ácido (ml)

B = Solución de KOH requerida para la titulación del blanco (ml)

C = Muestra usada para el valor ácido (g)

V = Solución de KOH requerida para la titulación de la muestra acetilada (ml)

S = Muestra usada para la acetilación (g)

H2. CÁLCULO MOLES DE HIDROXILO

Para realizar el cálculo del número de moles de hidroxilo presentes en un gramo de muestra se debe tener en cuenta que en la medición ocurre una reacción de acetilación, donde 1 mol de hidroxilo reacciona con 1 mol de anhídrido acético obteniéndose 1 mol de ácido acético y 1 mol de acetato. Finalmente el ácido acético se titula con solución 0.5 N de KOH.

$$\# \text{ eq} - \text{g KOH} / \text{g muestra} = \frac{\# \text{ mg KOH} / \text{g muestra}}{1000 * 56.1}$$

En la titulación:

$$\# \text{ eq} - \text{g KOH} / \text{g muestra} = \# \text{ eq} - \text{g CH}_3\text{COOH} / \text{g muestra}$$

$$\# \text{ eq} - \text{g CH}_3\text{COOH} / \text{g muestra} = \# \text{ moles CH}_3\text{COOH} / \text{g muestra}$$

Según la relación estequiométrica:

$$\# \text{ moles CH}_3\text{COOH} / \text{g muestra} = \# \text{ moles} - \text{OH} / \text{g muestra}$$