

**OBTENCIÓN DE ALMIDÓN MODIFICADO REACTIVO PARA LA  
SUSTITUCIÓN DE POLIOLES EN LA PRODUCCIÓN DE POLIURETANOS**

**INGRID JOHANNA MIRANDA CARVAJAL**

**ERIKA NEREIDA PEREZ RODRIGUEZ**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA DE QUIMICA  
BUCARAMANGA**

**2004**

**OBTENCIÓN DE ALMIDÓN MODIFICADO REACTIVO PARA LA  
SUSTITUCIÓN DE POLIOLES EN LA PRODUCCIÓN DE POLIURETANOS**

**INGRID JOHANNA MIRANDA CARVAJAL  
ERIKA NEREIDA PEREZ RODRIGUEZ**

Trabajo presentado como requisito parcial para optar el título de Químico

Director

**JOSE CARLOS GUTIERREZ**

MSc. en Química

Codirector

**EDGAR FERNANDO CASTILLO**

Ph. en Ingeniería Química

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER**

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**ESCUELA DE QUIMICA**

**BUCARAMANGA**

**2004**

# DEDICATORIA

A Dios por ser el guía de todas mis acciones

A mi padre (Q.E.P.D) por la confianza que siempre tuvo en mí y por convertirse a mitad de este camino, en el ángel protector que no nos desampara

A mi madre por su amor, paciencia y apoyo incondicional

A mis hermanas por todos los consejos brindados a lo largo de este camino

A mis amigos y compañeros que siempre estuvieron conmigo en las buenas y en las malas

Y a todos aquellos que me acompañaron y confiaron en mí

ERIKANEREIDA

## DEDICATORIA

A mi madre por su paciencia, amor, guía y apoyo incondicional. A ella corresponde este triunfo fruto de su sacrificio, de sus sueños y desvelos

A mis amigos y compañeros de tristezas y alegrías que siempre estuvieron ahí para reconfortarme

A Dios por darme la fortaleza, la paciencia y comprensión para seguir adelante cuando estuve a punto de desfallecer

INGRID JOHANNA

## CONTENIDO

|                                                                            | Pág. |
|----------------------------------------------------------------------------|------|
| <b>INTRODUCCIÓN</b>                                                        | 1    |
| <b>1 FUNDAMENTO TEÓRICO</b>                                                | 4    |
| <b>1.1 ALMIDÓN</b>                                                         | 4    |
| 1.1.1 Propiedades fisicoquímicas                                           | 6    |
| 1.1.2 Modificación del almidón                                             | 11   |
| <b>1.2 POLIURETANOS</b>                                                    | 15   |
| 1.2.1 Materias primas                                                      | 17   |
| 1.2.2 Formación de espumas de poliuretano                                  | 20   |
| 1.2.3 Efecto de las variables de formulación sobre las propiedades físicas | 22   |
| 1.2.4 Reacción exotérmica                                                  | 23   |
| 1.2.5 Sistemas de espumación de poliuretanos                               | 24   |
| <b>2 DESCRIPCIÓN DEL PROCESO EXPERIMENTAL</b>                              | 25   |
| <b>2.1 REACTIVOS Y EQUIPOS UTILIZADOS</b>                                  | 25   |
| 2.1.1 Reactivos                                                            | 25   |
| 2.1.2 Equipos                                                              | 26   |
| <b>2.2 DESARROLLO EXPERIMENTAL</b>                                         | 26   |
| 2.2.1 Almidón de yuca                                                      | 26   |
| 2.2.2 Almidón modificado por hidrólisis parcial ácida                      | 34   |
| 2.2.3 Acetilación del almidón modificado                                   | 39   |
| 2.2.4 Formulación de poliuretanos                                          | 44   |
| 2.2.5 Procedimiento general de la obtención de espumas                     | 48   |

|            |                                                                                                              |           |
|------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 2.2.6      | Formulaciones de las espumas seleccionadas                                                                   | 49        |
| <b>3</b>   | <b>EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS Y MECÁNICAS PARA LAS ESPUMAS DE POLIURETANO SINTETIZADAS</b> | <b>52</b> |
| <b>3.1</b> | <b>DENSIDAD</b>                                                                                              | <b>52</b> |
| 3.1.1      | Efecto amina y silicona                                                                                      | 55        |
| <b>3.2</b> | <b>VELOCIDAD DE PROPAGACIÓN DE LA LLAMA</b>                                                                  | <b>66</b> |
| <b>3.3</b> | <b>ABSORCIÓN DE AGUA</b>                                                                                     | <b>71</b> |
| <b>3.4</b> | <b>RESILIENCIA</b>                                                                                           | <b>74</b> |
| <b>3.5</b> | <b>PUNTO DE DESCOMPOSICIÓN</b>                                                                               | <b>79</b> |
| <b>3.6</b> | <b>RESISTENCIA A REACTIVOS</b>                                                                               | <b>80</b> |
| <b>3.7</b> | <b>ANÁLISIS DE ESPECTROSCOPIA INFRARROJA</b>                                                                 | <b>83</b> |
| <b>4</b>   | <b>APLICACIONES INDUSTRIALES</b>                                                                             | <b>85</b> |
| <b>5</b>   | <b>CONCLUSIONES</b>                                                                                          | <b>88</b> |
| <b>6</b>   | <b>RECOMENDACIONES</b>                                                                                       | <b>92</b> |
|            | <b>BIBLIOGRAFÍA</b>                                                                                          | <b>94</b> |
|            | <b>ANEXOS</b>                                                                                                | <b>97</b> |

## LISTA DE TABLAS

|          |                                                                                       | Pág. |
|----------|---------------------------------------------------------------------------------------|------|
| Tabla 1  | Funcionalidad y peso equivalente (E.W) de polioles y tipos de espumas                 | 17   |
| Tabla 2  | Composición y propiedades fisicoquímicas del almidón                                  | 32   |
| Tabla 3  | Solubilidad del almidón                                                               | 33   |
| Tabla 4  | Determinación de la relación almidón/(H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /propilenglicol) | 36   |
| Tabla 5  | Composición y propiedades fisicoquímicas del almidón modificado                       | 38   |
| Tabla 6  | Solubilidad del almidón modificado                                                    | 38   |
| Tabla 7  | Punto de descomposición y de reblandecimiento para el almidón modificado acetilado    | 40   |
| Tabla 8  | Composición y propiedades fisicoquímicas del almidón modificado acetilado             | 41   |
| Tabla 9  | Solubilidad del almidón modificado acetilado                                          | 41   |
| Tabla 10 | Bandas características del espectro de infrarrojo del almidón modificado acetilado    | 42   |

|          |                                                                                                                     |    |
|----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabla 11 | Determinación de las propiedades fisicoquímicas del poliol                                                          | 46 |
| Tabla 12 | Relaciones (almidón/poliol)/TDI                                                                                     | 47 |
| Tabla 13 | Formulación de las espumas de almidón                                                                               | 50 |
| Tabla 14 | Formulación de las espumas de almidón modificado                                                                    | 50 |
| Tabla 15 | Formulación de las espumas de almidón modificado acetilado                                                          | 51 |
| Tabla 16 | Propiedades fisicoquímicas y mecánicas de las espumas finales                                                       | 79 |
| Tabla 17 | Punto de descomposición de las espumas finales                                                                      | 79 |
| Tabla 18 | Bandas características del espectro infrarrojo de las espumas de poliuretano a base de almidón y almidón modificado | 83 |
| Tabla 19 | Posibles usos del almidón modificado y almidón modificado acetilado                                                 | 86 |
| Tabla 20 | Posibles usos de los poliuretanos sintetizados                                                                      | 87 |

## LISTA DE FIGURAS

|                                                                                  | Pág. |
|----------------------------------------------------------------------------------|------|
| Figura 1 a) Estructura de la amilosa y b) estructura de la amilopectina          | 6    |
| Figura 2 Degradación controlada del almidón                                      | 12   |
| Figura 3 Oxidación del almidón                                                   | 12   |
| Figura 4 a) Acetilación del almidón y b) posiciones más favorables para acetilar | 13   |
| Figura 5 Entrecruzamiento                                                        | 14   |
| Figura 6 Isómeros TDI                                                            | 18   |
| Figura 7 MDI                                                                     | 19   |
| Figura 8 Espectro infrarrojo del almidón de yuca                                 | 34   |
| Figura 9 Espectro infrarrojo del almidón modificado                              | 39   |
| Figura 10 Espectro infrarrojo del almidón modificado acetilado                   | 42   |
| Figura 11 Diagrama del procedimiento utilizado en la síntesis de espumas         | 49   |

|           |                                                                               |    |
|-----------|-------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 12 | Espectro infrarrojo de una espuma de poliuretano a base de almidón            | 84 |
| Figura 13 | Espectro infrarrojo de una espuma de poliuretano a base de almidón modificado | 84 |

## LISTA DE FOTOGRAFÍAS

|               |                                                                         | Pág. |
|---------------|-------------------------------------------------------------------------|------|
| Fotografía 1  | Montaje de la reacción de hidrólisis del almidón                        | 35   |
| Fotografía 2  | Efecto amina en las espumas de almidón y almidón modificado (sin amina) | 58   |
| Fotografía 3  | Efecto amina en las espumas de almidón                                  | 58   |
| Fotografía 4  | Efecto amina en las espumas de almidón modificado                       | 59   |
| Fotografía 5  | Efecto silicona en las espumas de almidón                               | 60   |
| Fotografía 6  | Efecto silicona en las espumas de almidón modificado                    | 62   |
| Fotografía 7  | Efecto amina en las espumas de almidón modificado acetilado             | 64   |
| Fotografía 8  | Efecto silicona en las espumas de almidón modificado acetilado          | 65   |
| Fotografía 9  | Representación de una bajo espumado y de una espuma muerta              | 70   |
| Fotografía 10 | Ilustración de una espuma mal agitada                                   | 71   |
| Fotografía 11 | Espumas de poliuretanos finales                                         | 77   |

## LISTA DE GRÁFICAS

|            |                                                                                                 | Pág. |
|------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| Gráfica 1  | Comportamiento de la densidad con respecto al porcentaje de almidón                             | 52   |
| Gráfica 2  | Comportamiento de la densidad con respecto al porcentaje de almidón modificado                  | 53   |
| Gráfica 3  | Comportamiento de la densidad con respecto al porcentaje de almidón modificado acetilado        | 53   |
| Gráfica 4  | Efecto de la cantidad de amina sobre la densidad de las espumas de almidón                      | 55   |
| Gráfica 5. | Efecto de la cantidad de silicona sobre la densidad de las espumas de almidón                   | 56   |
| Gráfica 6  | Efecto de la cantidad de amina sobre la densidad de las espumas de almidón modificado           | 56   |
| Gráfica 7  | Efecto de la cantidad de silicona sobre la densidad de las espumas de almidón modificado        | 57   |
| Gráfica 8  | Efecto de la cantidad de amina sobre la densidad de las espumas de almidón modificado acetilado | 63   |

|            |                                                                                                                              |    |
|------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Gráfica 9  | Efecto de la cantidad de silicona sobre la densidad de las espumas de almidón modificado acetilado                           | 64 |
| Gráfica 10 | Variación de la velocidad de propagación de llama con respecto al porcentaje de almidón                                      | 67 |
| Gráfica 11 | Variación de la velocidad de propagación de llama con respecto al porcentaje de almidón modificado                           | 67 |
| Gráfica 12 | Variación de la velocidad de propagación de llama con respecto al porcentaje de almidón modificado acetilado                 | 68 |
| Gráfica 13 | Peso absorbido de agua por las espumas de almidón, la espuma comercial (EN) y el oasis (O)                                   | 72 |
| Gráfica 14 | Peso absorbido de agua por las espumas de almidón modificado, la espuma comercial (EN) y el oasis (O)                        | 72 |
| Gráfica 15 | Peso absorbido de agua por las espumas de almidón modificado acetilado, la espuma comercial (EN) y el oasis (O)              | 73 |
| Gráfica 16 | Porcentaje de rebote de las espumas de almidón seleccionadas y de la comercial naranja                                       | 74 |
| Gráfica 17 | Porcentaje de rebote de las espumas de almidón modificado, almidón modificado acetilado seleccionadas y la comercial naranja | 75 |

## LISTA DE MICROGRAFÍAS

|               |                          | Pág. |
|---------------|--------------------------|------|
| Micrografía 1 | Espuma A <sub>20</sub>   | 61   |
| Micrografía 2 | Espuma A <sub>35</sub>   | 61   |
| Micrografía 3 | Espuma A <sub>43</sub>   | 78   |
| Micrografía 4 | Espuma M <sub>83</sub>   | 78   |
| Micrografía 5 | Espuma Ac <sub>135</sub> | 78   |

## LISTA DE ANEXOS

|                                                                                                | Pág. |
|------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| ANEXO A COMPARACIÓN DE LAS PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS PARA LAS TRES CLASES DE ALMIDÓN TRATADOS | 98   |
| ANEXO B FORMULACIÓN Y OBSERVACIÓN DE LAS ESPUMAS                                               | 100  |
| ANEXO C DENSIDAD Y VELOCIDAD DE LLAMA PARA LAS ESPUMAS SINTETIZADAS                            | 110  |
| ANEXO D EFECTO DE LA AMINA Y SILICONA EN LA DENSIDAD DE LAS ESPUMAS SINTETIZADAS               | 115  |
| ANEXO E ABSORCIÓN DE AGUA                                                                      | 118  |
| ANEXO F RESILIENCIA POR REBOTE VERTICAL                                                        | 120  |
| ANEXO G ATAQUE DE SOLVENTES                                                                    | 122  |
| ANEXO H TRATAMIENTO DE LAS AGUAS DE LAVADO                                                     | 125  |

## ABREVIATURAS

|       |                                        |
|-------|----------------------------------------|
| TDI   | Toluendiisocianato                     |
| MDI   | Metildifenildiisocianato               |
| PMPPi | Polimetilen polifenil isocianato       |
| AFP   | Almidón/ácido fosfórico/propilenglicol |
| A     | Almidón                                |
| M     | Almidón modificado                     |
| Ac    | Almidón modificado acetilado           |

## RESUMEN

**TITULO\*:** OBTENCIÓN DE ALMIDÓN MODIFICADO REACTIVO PARA LA SUSTITUCIÓN DE POLIOLES EN LA PRODUCCIÓN DE POLIURETANOS

**AUTORES\*\*:** INGRID JOHANNA MIRANDA CARVAJAL  
ERIKA NEREIDA PÉREZ RODRÍGUEZ

**PALABRAS CLAVES:** Almidón (A), almidón modificado (M), almidón modificado acetilado (Ac), hidrólisis, acetilación, polioliol, poliuretano, espuma.

### CONTENIDO

La investigación consiste en utilizar el almidón para sustituir parcialmente el polioliol comercial (recurso no renovable), en la producción de poliuretanos. Se escoge el almidón industrial de yuca, por ser un recurso renovable y por su alto contenido de grupos hidroxilo, los cuales son necesarios para la reacción de polimerización. Lo que hace al proceso factible con una producción mas limpia.

Al almidón inicialmente se le realiza una hidrólisis parcial ácida y al producto (M) una acetilación, obteniéndose Ac. Posteriormente el A, M y Ac se caracterizan de acuerdo a sus propiedades físico-químicas, después se sintetiza 45 espumas de poliuretano con diferente formulación para cada almidón y se lleva a cabo un proceso de selección teniendo en cuenta su estructura, textura al tacto y que la formulación tenga el mayor % de almidón (es) incorporado, reduciendo el grupo a 25 espumas (9 para A y M, y 7 para Ac); a las cuales se les determinó algunas propiedades físico-químicas (densidad, velocidad de propagación de llama, absorción de agua, punto de descomposición y resistencia a reactivos químicos), y una propiedad mecánica (resiliencia).

Los resultados obtenidos confirman la posibilidad de incorporar A, M y Ac en la obtención de poliuretano en un 60% en peso para A y M, y 30% para Ac; con una densidad para A entre 18-35 Kg/m<sup>3</sup>, para M entre 30-60 Kg/m<sup>3</sup> y para Ac entre 70-250 Kg/m<sup>3</sup>; la velocidad de propagación de llama para las espumas con A y M aumenta y para Ac disminuye. Y en general todas las espumas al quemarse se carbonizan, absorben poca agua, se descomponen a altas temperaturas (240 – 295°C), y no son atacadas sensiblemente por los reactivos (etanol, acetona, ácido sulfúrico, hidróxido de sodio, keroseno y gasolina). Finalmente la resiliencia de las espumas con A presenta un porcentaje de rebote entre 5 – 17.

---

\* Trabajo de investigación

\*\* Facultad de Ciencias, Química, MSc. Jose Carlos Gutiérrez, PhD. Edgar F. Castillo

## ABSTRACT

**TITLE\*:** OBTENTION OF MODIFIED STARCH BY SUBSTITUTION OF POLYOLS IN THE PRODUCTION OF POLYURETHANES

**AUTHORS\*\*:** INGRID JOHANNA MIRANDA CARVAJAL  
ERIKA NEREIDA PÉREZ RODRÍGUEZ

**KEYWORDS:** Starch (A), modified starch (M), acetylated modified starch (Ac), hydrolysis, acetylation, polyol, polyurethane, foam.

### CONTAINED

The research consists on using the starch in order to substitute partially the commercial polyol (non renewable resource), in the polyurethanes production. The industrial starch of yucca is chosen, to be a renewable resource and for its high content of groups hydroxyl, which are necessary for the polymerization reaction. That makes to the process more feasible with a production cleaner.

Initially the starch is carried out a acid partial hydrolysis and to the product (M) is carried out an acetylation, being obtained Ac. Later on A, M and Ac are characterized according to their physical-chemical properties, then it is synthesized 45 polyurethane foams with different formulation for each starch, and it is carried out a selection process keeping in mind their structure, texture to the tact and that the formulation has the highest percentage of starch incorporated, reducing the group to 25 foams (9 for A and M, and 7 for Ac); to which are determined some physical-chemical properties (density, speed of flame propagation, absorption of water, point of decomposition and resistance to chemical reagents), and one mechanical property (resilience).

The obtained results confirm the possibility to incorporate A, M and Ac in the polyurethanes obtaining in 60% in weight for A and M, and 30% for Ac; with a density for A between 18-35 Kg/m<sup>3</sup>, for M between 30-60 Kg/m<sup>3</sup> and for Ac also between 70-250 Kg/m<sup>3</sup>; the speed of flame propagation for the foams with A and M increases and for Ac it diminishes. And in general all the foams when being burned became carbonize, they absorb few water, they discomposed into high levels of temperatures (240 - 295°C), and they are not sensibly attacked by the reagents (ethanol, acetone, sulfuric acid, hydroxide of sodium, kerosene and gasoline). Finally the resilience the foams with A present a rebound percentage between 5 – 17.

---

\* Work of investigation

\*\* Faculty of Sciences, Chemistry, MSc. Jose Carlos Gutiérrez, PhD. Edgar F. Castillo

## INTRODUCCIÓN

Sólo hasta 1928 los científicos del mundo se convencieron de la existencia de los polímeros, moléculas gigantescas naturales o sintéticas, formadas por cientos o miles de moléculas más pequeñas y de las cuales están constituidos los plásticos. El desarrollo tecnológico muchas veces trae consecuencias para el medio ambiente. Contrario a los polímeros naturales, la mayoría de los polímeros sintéticos no son biodegradables o su degradación demora mucho tiempo.

Dentro de la búsqueda de nuevos productos y de usos novedosos para los existentes, los países en vía de desarrollo tratan de generar tecnología acorde con sus necesidades y consistente con los recursos de que disponen. Siguiendo las normativas actuales, estas tecnologías deben llevar a un desarrollo limpio, sostenible, ecológicamente viable, versátil y capaz de adaptarse a las nuevas políticas socioeconómicas que imperan a nivel mundial.

Colombia, un país tradicionalmente agrícola y en vías de desarrollo industrial, está en capacidad de emplear productos que vienen del agro, que tienen un alto valor agregado, y que son de fácil procesamiento y producción como el almidón. Dicha materia hasta ahora no ha sido explotada más allá del campo que se circunscribe al área de la alimentación y algunos adhesivos y aprestos; pero todavía su empleo para el desarrollo de productos de alta tecnología, entre los que se cuentan los polímeros de la familia del poliuretano, es escaso en nuestro país.

El presente trabajo es un estudio exploratorio que plantea la posibilidad de producir a escala laboratorio un polímero que tenga las características generales de un material plástico y que además sea parcial o totalmente biodegradable con la utilización de moléculas de origen natural como el almidón, por ser un recurso renovable, para sustituir los polioles (que provienen de la industria petroquímica los cuales no son un recurso renovable) en la reacción de obtención de poliuretanos.

Se propone la utilización de *almidón industrial de yuca* para la elaboración de poliuretanos aprovechando su alto contenido de grupos hidroxilo, siendo éstos necesarios para llevar a cabo la reacción de polimerización a fin de lograr un proceso factible y una producción mas limpia.

En la literatura no hay reportes acerca de poliuretanos obtenidos a partir de almidón de yuca y lo poco que se encuentra se ha realizado con almidón de maíz, y hacen referencia a éstos como productos no factibles a nivel industrial

Otros factores importantes que se relacionan, además del aporte investigativo, son el económico y el ambiental. En relación a lo económico, el almidón es una materia prima con la que se cuenta, debido a su gran producción en Colombia, y, que no es aprovechada en su totalidad, por lo tanto, surge la necesidad de encontrar otras aplicaciones para su uso. Además, por su fácil degradación y asimilación por los microorganismos, nos sirve para cumplir de cierta manera nuestro objetivo, en lo relacionado con la generación de plásticos que no contribuyen al problema de contaminación ambiental de alguna manera.

El presente estudio contiene el desarrollo de la producción a escala laboratorio de nuevos poliuretanos a base de almidón y sus derivados

(almidón modificado y almidón modificado acetilado). Además, se describen también los procesos de obtención de estos derivados. Y finalmente se expone la caracterización de todos los productos obtenidos necesarios para la producción de poliuretanos.

## 1. FUNDAMENTO TEÓRICO

### ALMIDÓN

El almidón se conoce desde los tiempos más antiguos. No se sabe exactamente, desde que época es conocido como sustancia diferente de los granos y raíces. Los griegos lo llamaron *Amylon*, porque al contrario de lo que sucede con la harina, se obtiene no por el molido sino por el lavado.

Poco se sabe sobre la aparición de la industria de almidón. Marco Percio Cato, en el 184 A.C., descubrió un método de fabricación a partir del arroz. Más tarde en el siglo XVI, los holandeses fabricaron almidón a gran escala, pero su desarrollo debió ser lento, pues en el siglo XVIII, todavía continuaban los mismos ensayos<sup>(1)</sup>.

Después de la celulosa, el almidón es un polisacárido encontrado ampliamente en la naturaleza en granos como maíz, trigo y arroz, y en tubérculos y raíces como la papa y la yuca<sup>(2)</sup>. El almidón representa la reserva de carbohidratos más importante en los vegetales.

El almidón está constituido de dos tipos de polímeros de diferente clase estructural:

1. Amilosa: Es esencialmente un polímero lineal, las unidades de  $\alpha$ -D-glucosa de amilosa están unidas por enlaces  $\alpha$ -D-(1-4) glucosídicos, cuya unidad repetitiva es la  $\alpha$ -maltosa (figura 1a). Estos enlaces aumentan las conformaciones helicoidales, es decir, tiene la facilidad de adquirir una conformación tridimensional helicoidal, en la que cada vuelta de hélice consta

de seis moléculas de glucosa. El interior de la hélice contiene sólo átomos de hidrógeno, y es por tanto lipofílico, mientras que los grupos hidroxilo están situados en el exterior de la hélice. La amilosa tiene un peso molecular aproximadamente de  $2$  a  $6 \times 10^6$  g/mol<sup>(3)</sup>. En general, las amilosas de las raíces y tubérculos tienen pesos moleculares mayores que las de los cereales. La mayoría de los almidones contienen alrededor del 25% de amilosa.

La amilosa no es verdaderamente soluble en agua, pero forma micelas hidratadas que dan un color azul rojizo con el yodo. En tales micelas la cadena polisacárida está retorcida, constituyendo un arrollamiento helicoidal<sup>(1)</sup>.

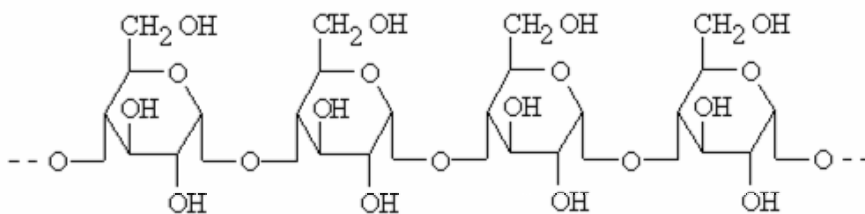
2. Amilopectina: Consiste de cadenas de residuos de D-glucopiranososa por enlaces  $\alpha$ -D-(1-4) glucosídicos, como en la amilosa, además con un 4-5% de enlaces  $\alpha$ -D-(1-6) glucosídicos que le dan una estructura ramificada creciente (figura 1b). La masa molecular aproximada de la amilopectina es del orden de  $10^6$  g/mol.

La amilopectina es usualmente el mayor componente del gránulo de almidón y es insoluble en agua fría debido a los enlaces de hidrógenos de las cadenas poliméricas. En calentamiento, los gránulos gradualmente se hinchan, absorben agua y producen rompimiento de enlaces de hidrógeno.

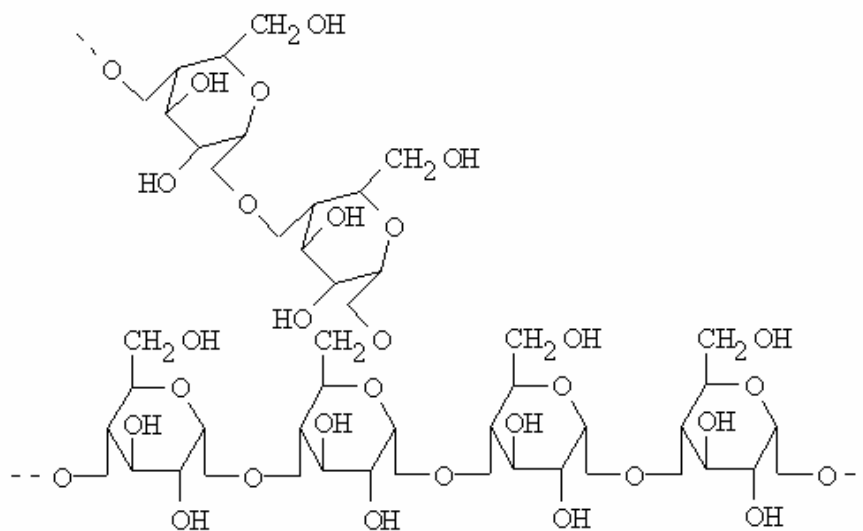
La relación de amilosa y amilopectina depende de la fuente y tiene gran influencia en el producto final. Muchos almidones contienen aproximadamente 20% de amilosa<sup>(3)</sup>.

## Propiedades fisicoquímicas

**Propiedades físicas.** El almidón es un polvo blanco, casi siempre inodoro, a veces con un brillo característico, con un tamaño que oscila entre 0.01-0.04 mm, y una densidad de  $1.6 \text{ g/cm}^3$ ; es un material insoluble en agua, éter y alcohol<sup>(4)</sup>.



(a)



(b)

**Figura 1. (a) Estructura de la amilosa. (b) Estructura de la amilopectina**

### 1.1.1.2 Propiedades químicas

#### ➤ **Reacción con yodo.**

Una de las características más comunes para identificar el almidón, es por la coloración que se obtiene al mezclar al almidón con agua en relación 1:18 y unas gotas de yodo observando un color azul característico<sup>(1)</sup>.

#### ➤ **Hidrólisis.**

Este término es aplicable a la relación de la química orgánica e inorgánica, en donde el agua efectúa una doble descomposición con otro compuesto, el  $H^+$  va a un componente y el  $OH^-$  a otro. Se puede representar por la siguiente reacción:



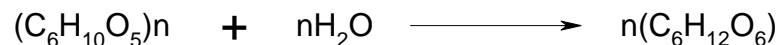
La aplicación del término hidrólisis es más común en reacciones en las que un ácido se añade al agua en mayor o menor cantidad. Esta adición, al igual que la del álcali, acelera la hidrólisis aún si ésta no se inicia. La hidrólisis puede ser: con agua, con soluciones ácidas, con soluciones alcalinas y con enzimas como catalizadores<sup>(5)</sup>.

Saussure encontró que por medio de la hidrólisis de 100 partes de almidón se producen 110 partes de monosacáridos, de los cuales Salomón calculó la fórmula molecular del almidón:  $(C_6H_{10}O_5)_x$ . Esta fórmula fue verificada más tarde por análisis de combustión<sup>(6)</sup>.

➤ **Hidrólisis por medios ácidos.**

Los cereales, hortalizas y otros materiales amiláceos se pueden sacarificar empleando ácidos con el HCl y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. En general, los materiales para convertir se muelen, se mezclan con una cantidad de agua acidulada y se tratan con vapor a presión. El grado de degradación dependerá de la concentración del ácido, la temperatura y el tiempo de hidrólisis. A medida que la acción del ácido continua, el peso molecular y la viscosidad de los productos de hidrólisis decrece y el poder reductor aumenta<sup>(7,8)</sup>.

La degradación hidrolítica del almidón por acción de los ácidos transcurren con escisión de los enlaces glucosídicos para dejar en libertad los grupos aldehídos; éstos se pueden reconocer analíticamente por los métodos de Flehling-Soxhlet, Bertrand, Willstatler-Schude, y se atribuye a la ruptura progresiva de los fragmentos moleculares más elevados formados en un principio, dextrinas, polisacáridos intermedios, maltosa hasta el estado de dextrosa libre (glucosa), de acuerdo con el mencionado desdoblamiento hidrolítico del almidón según la reacción<sup>(5)</sup>:



➤ **Hidrólisis enzimática.**

La hidrólisis enzimática tiene una acción biológicamente importante por su función de suplir carbohidratos para el metabolismo de plantas y animales. La enzima amilasa, que se encuentra en las plantas y en el jugo gástrico del hombre y los animales, efectúa esta función. Las moléculas de almidón se rompen por acción enzimática produciéndose dextrosas, las que luego se cristalizan en forma de monohidrato<sup>(9)</sup>.

➤ **Temperatura de gelatinización.**

Los gránulos de almidón en su condición natural no sufren un cambio apreciable cuando se suspende en agua fría. Un calentamiento suave y uniforme de la suspensión produce un pequeño cambio aparente, retiene la birrefringencia, la absorción limitada de agua es reversible y el hinchamiento es poco notable. Este comportamiento es el resultado de los fuertes enlaces intermoleculares en las áreas cristalinas de los gránulos que resisten la disolución. Sin embargo, si estos enlaces han sido destruidos por tratamiento mecánico o químico, o por previa gelatinización y secado del almidón, el hinchamiento en agua fría ocurre. Muchos derivados de almidón son también solubles en agua fría si el grado de sustitución es suficientemente alto.

Cuando la suspensión de almidón se calienta en agua a temperaturas progresivamente más altas, los gránulos primero gelatinizan y pierden su birrefringencia, y luego sufren un hinchamiento continuo. La *gelatinización* se define como la pérdida de la cruz de interferencia visible dentro del gránulo sobre luz polarizada, y la *temperatura de gelatinización* es ese punto en el cual esta transición ocurre. No todos los gránulos de una muestra de almidón gelatinizan a la misma temperatura, pero están dentro de un rango de 8–10°C. Esto refleja diferencias en las fuerzas de enlace internas dentro de los gránulos individuales. El rango de gelatinización resultante es una característica específica de cada especie de almidón o variedad de almidón modificado<sup>(10)</sup>.

➤ **Viscosidad.**

La propiedad reológica más frecuentemente determinada en pastas de almidón es su viscosidad,  $\eta$ . La determinación de esta propiedad, que mide

la resistencia a fluir, presenta un problema en forma de (a) su inconstancia y (b) el requerimiento a que el flujo sea laminar para que  $\eta$  sea expresada en unidades racionales de poises.

Si las suspensiones acuosas de almidón granular se calientan cerca de la temperatura de gelatinización, los gránulos empiezan a hidratarse hasta alcanzar sus volúmenes originales; durante este proceso se imparte la consistencia viscosa típica de una pasta de almidón. Si la pasta se agita vigorosamente, muchos de los gránulos hinchados se fragmentan produciendo una disminución en la viscosidad. Finalmente, se obtiene una pasta cocida que consiste en una mezcla de gránulos hinchados, fragmentos de gránulos y moléculas de almidón dispersadas.

Los cambios en la viscosidad están determinados por: tamaño del gránulo, las fuerzas internas que mantienen las moléculas unidas dentro del gránulo y el efecto de los demás constituyentes del sistema<sup>(1,11)</sup>.

#### ➤ **Formación del gel.**

Cuando una pasta de almidón enfría, las moléculas llegan a ser menos solubles y tienden a agregarse y cristalizar parcialmente. Si esta pasta es extremadamente diluida, resulta precipitación, pero en más altas concentraciones se forman tres sistemas de gel dimensionales de las moléculas polisacáridos. Tanto las moléculas de amilopectina como de amilosa llegan a involucrarse en micelas cristalinas que son unidas por medio de filamentos moleculares. Tal alineamiento y cristalización de las moléculas de amilopectina es inhibida parcialmente por su estructura ramificada. Estas áreas cristalinas, tanto dentro de los gránulos hinchados como en la solución acuosa entre los gránulos, determinan un alto grado de fuerza y rigidez del gel que está formado<sup>(10)</sup>.

## ➤ **Retrogradación.**

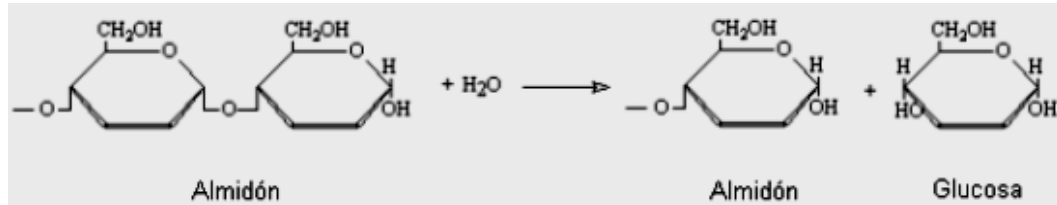
Se conoce como retrogradación a una progresión normal hacia la solidificación de un gel de almidón. Este fenómeno se observa, cuando una solución acuosa se deja en reposo durante cierto tiempo y se vuelve opalescente, aumenta su nubosidad, aumenta su resistencia a la acción enzimática, disminuye su viscosidad y finalmente se precipita; esto surge de la tendencia de las moléculas de almidón a asociarse, mediante enlaces de hidrógeno, por lo general la pasta de almidón se transforma en un estado menos soluble o menos hidratado, y simultáneamente pierde su capacidad para absorber agua. La retrogradación es dependiente de la temperatura, de la concentración, del tamaño molecular, de la concentración del ión hidrógeno y de la presencia de otros agentes químicos en la pasta. La retrogradación se lleva a cabo más rápidamente a temperaturas próximas a 0°C y se invierte por calentamiento<sup>(1,11)</sup>.

**1.1.1 Modificación del almidón<sup>(12)</sup>.** La modificación del almidón está basado en tres principios: cambio en la forma física (modificación física), degradación controlada (sea químicamente o enzimática) y/o la introducción de grupos hidroxilo.

**1.1.2.1 Modificación física.** Los almidones modificados físicamente son de hecho almidones pregelatinizados. Algunas aplicaciones típicas son en alimentos, aditivos y adhesivos para papel de pared.

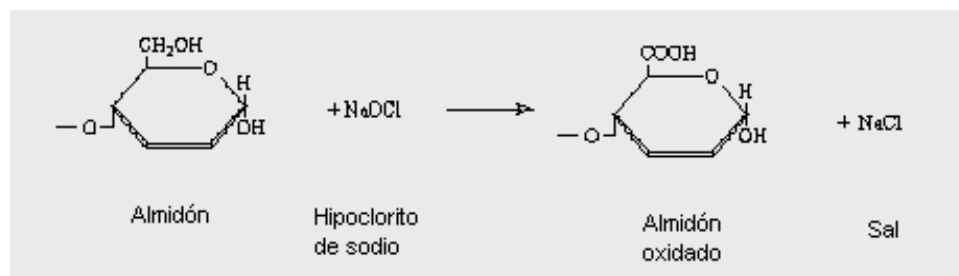
**1.1.2.2 Degradación controlada.** Almidones de baja viscosidad son producidos por degradación controlada de almidones nativos. Para obtener baja viscosidad, el almidón nativo tiene que ser tratado de tal manera que los enlaces glucosídicos en el almidón son hidrolizados. Tratamientos en que los que pueden ser usados son: ácidos y calentamiento (dextrinas), ácidos

(modificación ácida de almidones), agentes oxidantes (almidones oxidados) o  $\alpha$ -amilasa (modificación enzimática de almidones).



**Figura 2. Degradación controlada del almidón**

**1.1.2.3 Oxidación.** Los grupos carboxilo (COOH) o carbonilo (C=O) se introducen, dependiendo del tipo de oxidación usada. Las moléculas de almidón son también depolimerizadas

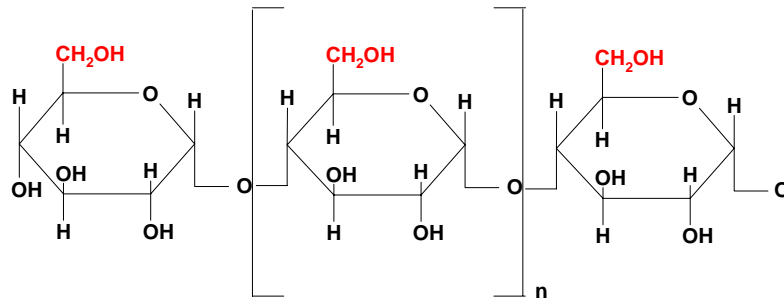
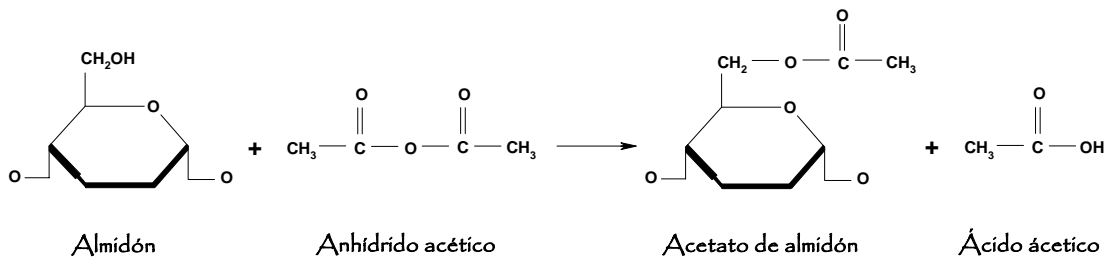


**Figura 3. Oxidación del almidón**

Tanto la amilosa como amilopectina están comprometidas, pero la introducción de los grupos carboxilo o carbonilo en las cadenas de amilasa es el factor principal en reducir la tendencia a la retrogradación y la gelificación.

**1.1.2.4 Sustitución de grupos hidroxilo.** Para incrementar la resistencia del almidón al agua, la hidrofobicidad puede ser incrementada por acetilación de los grupos hidroxilo (figura 4a) o por algún otro grupo el cual sea menos

hidrofóbico que los grupos hidroxilo. El número de grupos hidroxilo que están sustituidos se expresa como el grado de sustitución (DS). El grado de sustitución es el promedio de número de grupos hidroxilo en cada unidad D-glucopiranosil la cual está sustituida (moles de sustituyente por unidad D-glucopiranosil). Para un máximo de DS=3, cada unidad D-glucopiranosil tiene tres grupos -OH que pueden sustituirse (figura 4b).



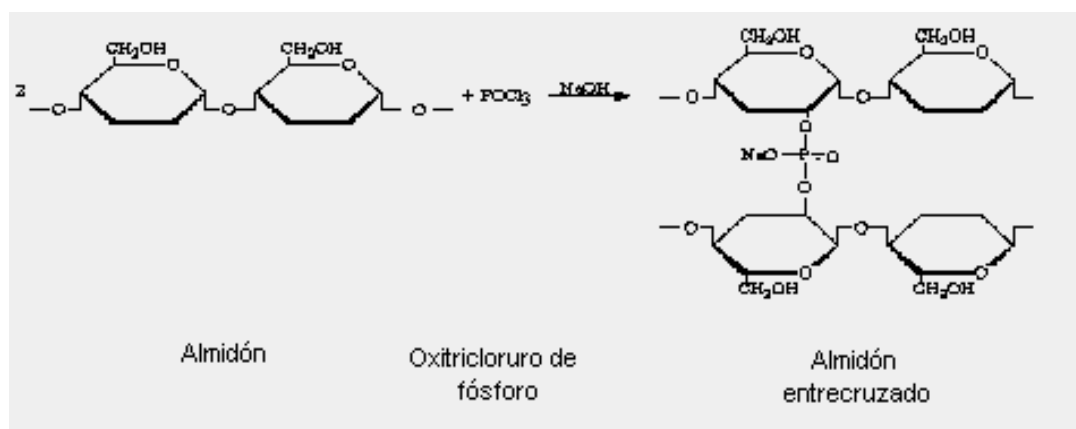
**Figura 4. (a) Acetilación del almidón. (b) Posiciones más favorables para acetilar.**

La flexibilidad de una película de almidón puede ser mejorada reduciendo la tendencia del almidón a formar aglomerados por enlaces hidrógeno entre grupos hidroxilo por derivatización de los grupos hidroxilo del almidón.

Las películas de almidón acetilado (27% de amilosa) son más frágiles que las películas de amilosa acetilada. La introducción de grupos acetil dentro de las moléculas de glucosa del almidón resulta en una disminución a la tracción o fuerza a la tensión, pero un mejoramiento en elongación de películas frágiles y el almidón se torna más hidrofóbico. El almidón sustituido es menos susceptible a la retrogradación porque las cadenas de amilosa no pueden formar una estructura ordenada debido a las irregularidades en las cadenas. Estas irregularidades son, por ejemplo, grupos fosfato o acetato. La sustitución con grupos hidrofóbicos hacen un almidón menos sensible al agua.

Además la habilidad para formar enlaces hidrógeno entre las cadenas de almidón se reduce, causando una película más flexible.

**1.1.2.5 Entrecruzamiento.** El entrecruzamiento de almidón le transfiere propiedades como: un incremento en la resistencia al hinchamiento y gelatinización, una reducción de la cohesividad, la gomosidad y características elásticas a las pastas de almidón de papa, yuca y maíz.

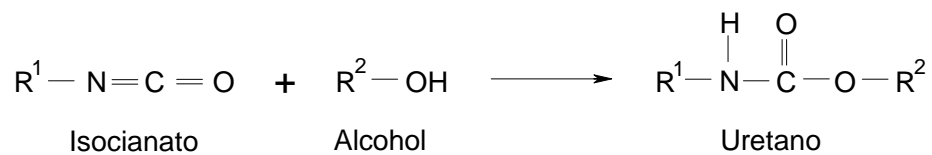


**Figura 5. Entrecruzamiento**

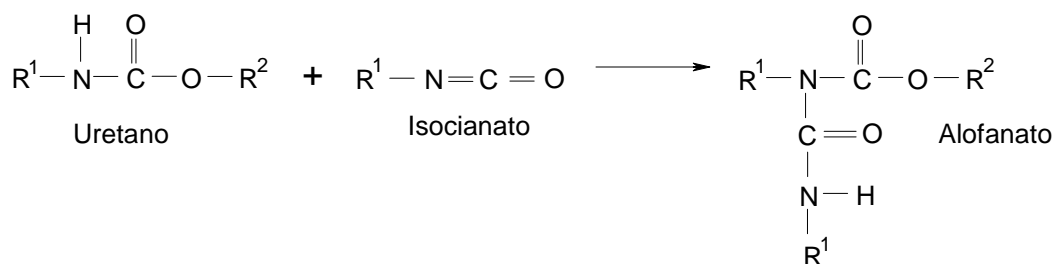
## 1.2 POLIURETANOS <sup>(13, 14, 15)</sup>

Las espumas de uretano de tipo rígido fueron desarrolladas en Alemania en 1945, y reportadas por O. Bayer en 1947. Más adelante, investigaciones en los laboratorios de Farbenfabriken Bayer permitieron el desarrollo de un sistema de espumas de uretano flexible el cual fue anunciado en 1952 por Höchtlen.

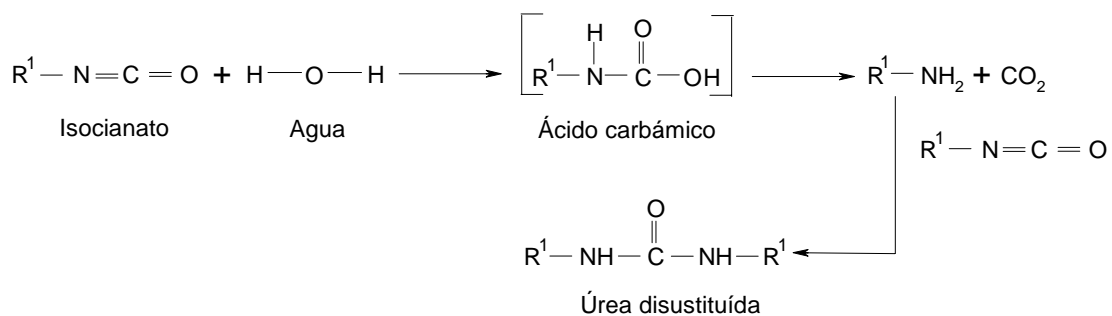
Los poliuretanos a diferencia de otros polímeros tales como polietileno, poliestireno y polivinilcloruro que son polímeros de las unidades monoméricas etileno, estireno y vinilcloruro respectivamente, los poliuretanos no son polímeros con unidades repetitivas de uretano y generalmente no tienen una fórmula empírica, es decir, representativa de todo. Ellos son básicamente productos de reacciones poliméricas de polímeros polihidroxi tales como: polioles poliéter e isocianatos. En resumen, ellos son polímeros que contienen el enlace uretano (-NH-CO-O-), el cual se puede considerar como un éster del ácido carbámico o como un éster-amida del ácido carbónico. Este enlace se forma por la reacción del grupo isocianato y el grupo hidroxilo del polirol como se observa en la siguiente reacción:



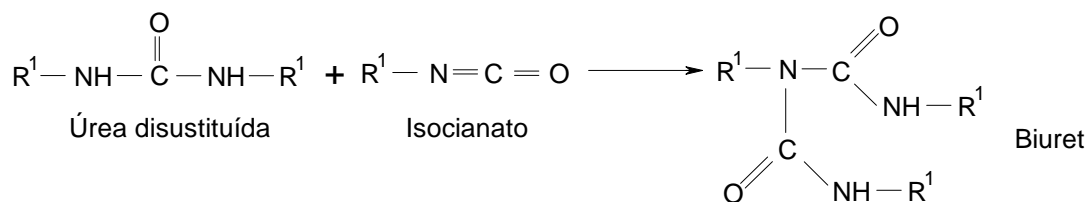
Esta reacción es generalmente conocida como la reacción de polimerización. Además puede ocurrir una reacción a más alta temperatura entre el uretano y una molécula de isocianato, formando un alofanato, como se aprecia en la siguiente reacción:



También se pueden presentar otro tipo de reacciones como la reacción entre el isocianato y el agua, en la cual primero da una úrea disustituída: se presenta un intermedio inestable térmicamente, un ácido carbámico, espontáneamente se descompone para dar dióxido de carbono y una amina primaria, la cual, reaccionan con una molécula de isocianato mas para formar úrea disustituída como se ilustra en la siguiente reacción:



Además, la reacción de una úrea disustituída con una molécula de isocianato da como producto un biuret, como se puede observar en la siguiente reacción:



Los sistemas de poliuretanos se forman por una polimerización por condensación de dos componentes básicos: polioli e isocianato, en presencia

de catalizadores y activadores. La mezcla de estos dos componentes produce una reacción química exotérmica. El calor que desprende la reacción puede utilizarse para evaporar un agente hinchante que rellena las celdillas que se forman, de tal modo que se obtiene un producto sólido, que posee una estructura celular, con un volumen muy superior al que ocupaban los productos líquidos.

La mayoría de los poliuretanos hechos y usados son espumas que pueden fluctuar desde supersuaves y flexibles hasta duras y rígidas, y otros productos como: recubrimientos, sellantes y elastómeros.

## 1.2.1 Materias primas

**1.2.1.1 Polioles.** El término “poliol” es un nombre abreviado para alcoholes polifuncionales. Hay dos categorías de polioles en la industria de poliuretanos, es decir, polioles poliéster y polioles poliéter. Las características más importantes de un poliol son el peso molecular y la funcionalidad (depende del número de OH reactivos) que se relaciona con la expresión:

$$\text{Peso equivalente} = \frac{\text{Peso Molecular}}{\text{Funcionalidad}}$$

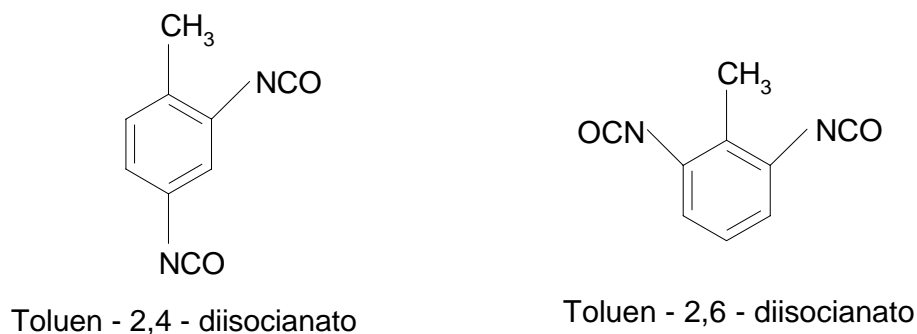
De acuerdo a la relación entre la funcionalidad y el peso equivalente del poliol, se determina el tipo de espuma (tabla 1):

**Tabla 1. Funcionalidad y peso equivalente (E.W) de polioles y tipos de espumas<sup>(14)</sup>**

| Tipo de espuma      | Funcionalidad del poliol | E.W del poliol |
|---------------------|--------------------------|----------------|
| Flexible            | 2.5 – 3.0                | 500 – 3000     |
| Semirígida          | 3.0 – 3.5                | 70 – 2000      |
| Rígida              | 3.0 – 8.0                | 70 – 800       |
| Elastómeros y capas | 2.0                      | 70 – 2000      |

**1.2.1.2 Isocianatos.** Los principales isocianatos se derivan del benceno y del tolueno. Todos los isocianatos usados en la industria de poliuretano contienen al menos dos grupos isocianato. Los isocianatos más ampliamente usados son el toluen – diisocianato (TDI) que se obtiene del tolueno; y el difenilmetano – diisocianato (MDI) que se obtiene del benceno.

➤ **TDI.** El TDI tiene un número de formas isoméricas siendo las dos más importantes el isómero 2,4– y el isómero 2,6–, cómo se observa en la figura 6:



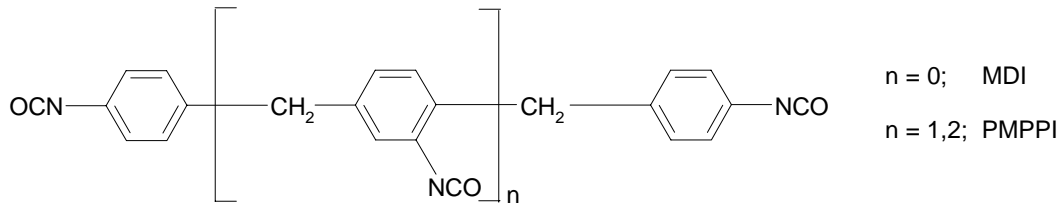
**Figura 6. Isómeros del TDI**

Muestras comerciales de toluen diisocianato son mezclas de los isómeros 2,4– y 2,6– en diferentes proporciones: TDI 80/20 ó T–80 el cual contiene 80% de isómero 2,4– y 20% del isómero 2,6–; y TDI 65/35 ó T–65 el cual es una mezcla del 65% del isómero 2,4– y 35% del isómero 2,6–.

➤ **MDI.**

Comúnmente conocido como metil difenil diisocianato (MDI). Está comercialmente disponible en estado crudo y puro. Mientras que el MDI puro es un sólido amarillo pálido, con punto de fusión 37–38°C, el crudo indestilable MDI es un líquido amarillo ó café que contiene típicamente 55% de difenilmetano diisocianato (isómeros 4,4'– y 2,4'–), 25% de triisocianatos y

20% de poliisocyanatos más altos generalmente conocidos como polimetilen polifenil isocianato (PMPPI), (figura 7). Tanto el MDI crudo como puro tienen más baja presión que el TDI y son menos tóxicos en uso.



**Figura 7. MDI**

**1.2.1.2 Surfactantes.** Las siliconas son usadas como agentes activos de superficie o surfactantes en la producción de espumas de poliuretano. Su función básica es reducir la tensión superficial de la mezcla para mejorar la miscibilidad de los reactivos, para regular el tamaño del aire de nucleación y las burbujas de gas, y por lo tanto la estructura de la celda de la espuma; además imparte gran estabilidad al crecimiento de la espuma previniendo coalescencia de las celdas que podrían de una u otra manera permitir que la espuma colapse.

**1.2.1.3 Catalizadores.** Los catalizadores más utilizados en la síntesis de espumas son las aminas y el octoato de estaño. Las aminas tienen como rol principal balancear y controlar la gelificación y la reacción de espumación para que los procesos de espumación puedan ser adecuados. El tipo y la concentración del catalizador amina pueden ser seleccionados para adoptar los requerimientos de los procesos tales como: el perfil de hinchamiento, tiempo de reacción y la piel exterior de la espuma. La dosificación del catalizador amina puede ser ajustada para mejorar la permeabilidad y minimizar la variación de la densidad.

El octoato de estaño es un catalizador organometálico que acelera la gelación. Con bajas cantidades de este catalizador, se obtiene una espuma que se descompone por la insuficiente gelación y al excesiva espumación. Con una alta cantidad podría producir rápidamente celdas fuertes difíciles de romper.

**1.2.1.4 Agente espumante.** Se utiliza agua, la cual interviene en la reacción para formar dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), que es el principal responsable de la formación de la espuma al quedar atrapado dentro del gel, formando celdas unitarias interconectadas entre sí.

## **1.2.2 Formación de espumas de poliuretano**

**1.2.2.1 Dosificación de los reactivos y mezclado.** Los reactivos se dosifican y se mezclan en cantidades y proporciones adecuadas. Durante el mezclado, burbujas de aire son generadas en la mezcla líquida, (en el caso de una máquina espumadora una pequeña cantidad es inyectada dentro de la cámara de mezclado). Las burbujas de aire pueden ser  $\text{CO}_2$ , generado por la reacción del isocianato con el agua. En algunos casos, el gas podría estar en estado de vapor de un líquido de baja ebullición que fue inicialmente disuelto en los reactantes. En otros casos, el gas podría salir de la solución, rápidamente formando un gran número de burbujas diminutas en la mezcla líquida. Estas burbujas pueden ser estabilizadas mientras el medio líquido polimeriza; por ejemplo, mientras la viscosidad se incrementa muy rápidamente. El proceso de formación de burbujas en una solución gas-líquido es llamado *nucleación*.

El número, tamaño y la distribución de los núcleos determinan la estructura posterior de la espuma.

**1.2.2.2 Cremado.** Después de un corto periodo de inducción, los gases espumantes ( $\text{CO}_2$  y triclorofluorometano), comienzan a difundirse y expandirse dentro de las pequeñas burbujas de aire, dando a la mezcla de espumación una apariencia “cremosa”.

El tiempo que transcurre desde que empieza el mezclado hasta que aparece la crema se conoce como “tiempo de crema”, el cual está usualmente en el rango de 6–15 segundos.

**1.2.2.3 Elevación (hinchamiento).** Como gases espumantes son generados, la mezcla de espumación continua hasta expandirse y simultáneamente llega a ser más viscosa con la polimerización en la fase líquida. El número total de burbujas se mantiene constante durante la elevación de la espuma. La reducción de la tensión superficial por el surfactante silicona, habilita la sensibilidad de la mezcla de espumación para estabilizar y prevenir la coalescencia de las burbujas.

**1.2.2.4 Elevación completa.** Alrededor de 100–200 segundos después del mezclado, la reacción de espumación cesa y la reacción de gelación continúa. En la elevación completa, las paredes delgadas de la espuma se estallan y los gases son liberados a través de la espuma, la cual es suficientemente gelatinosa y fuerte para mantenerse en pie.

El tiempo transcurrido desde el inicio hasta que la espuma se eleva completamente, se denomina “tiempo de elevación”.

**1.2.2.5 Gelación.** La reacción de gelación (ó polimerización) continua hasta el punto que se conoce como “tiempo de gelación”, que es el transcurrido desde la descarga de los reactantes hasta el momento en el que la espuma se sostiene por sí misma, usualmente de 20 a 120 segundos después del tiempo de elevación.

**1.2.2.6 Curado.** Las espumas en bloques son transferidas al área de curado donde deben permanecer por lo menos 24 horas, para asegurar una reacción de polimerización total.

### **1.2.3 Efecto de las variables de formulación sobre las propiedades físicas**

**1.2.3.1 Efecto del índice de espumación sobre la densidad.** La densidad de la espuma se determina por la cantidad de agentes espumantes presente en la formulación. Éste es indicado por el *índice de espumación* que es el número de partes de agua por 100 partes de polioli.

Existe una relación empírica entre la eficiencia de la espumación del agua y la del triclorofluorometano (TCFM) y también con la del diclorometano (MEC):

$$1 \text{ parte de agua} = 10 \text{ partes de TCFM} = 9 \text{ partes de MEC}$$

Esta relación empírica es enteramente dependiente de las condiciones ambientales y de las que se mantienen en una máquina de espumación con buen control de temperatura. Algunas variaciones se esperan en países tropicales y lugares de alta altitud.

En general, a mayor índice de espumación, más baja es la densidad de la espuma. A muchos índices de espumación altos, los decrecimientos en la densidad son mucho menores.

**1.2.3.2 Efecto de los tipos de agentes espumantes sobre la densidad de la espuma.** La formación de un úrea disustituída como la formación de un biuret y un alofanato, contribuye a la dureza de la espuma por medio de un entrecruzamiento adicional.

Un incremento en la cantidad de agua en la formulación, incrementará el contenido de úrea, lo que incrementa la dureza de la espuma. Al mismo tiempo, la densidad de la espuma disminuye y la estructura de la celda de la espuma llega a ser más pequeña y más débil, lo que hace que la capacidad de soportar carga disminuya también.

Los agentes espumantes físicos no reaccionan con los isocianatos para dar úreas disustituídas. Un segundo efecto prevalece si la cantidad de agente espumante físico se aumenta, es decir, un incremento en la cantidad de agente espumante físico, usualmente resulta en una disminución de la dureza de la espuma.

#### **1.2.3.3 Efecto del índice de isocianato sobre la dureza de la espuma.**

La selección propia del índice de isocianato en una formulación de espuma tiene un aguante significativo sobre la dureza de la espuma producida.

En la producción de espumas flexibles, el índice de isocianato está en un rango de 105 a 115 dentro del cual la dureza de la espuma puede ser fácilmente y seguramente controlada. En general, la espuma llega a ser más dura a medida que el índice se incrementa. Sin embargo, hay un punto más allá, en el cual la dureza no se incrementa significativamente, mientras que las otras propiedades físicas tales como elongación, fuerza tensil y resiliencia se hacen más pobres.

**1.2.4 Reacción exotérmica.** Las reacciones exotérmicas de isocianatos con agua y polioles son mucho más aceleradas por la presencia de los catalizadores de amina y estaño y pueden ser mucho más, sino es que totalmente, responsables del calor generado durante y después del proceso de espumación.

Como la cantidad de isocianato requerida para reaccionar con un poliol es constante en un índice dado, la variable real que rige el calentamiento de espumación es la cantidad de agua en la formulación. Si se incrementa la cantidad de agua, también se incrementa el calor liberado por la reacción.

La reacción exotérmica depende de la forma del bloque, de cómo y dónde se mantiene las primeras 24 horas, de las condiciones ambientales, etc., además de la cantidad de agua y el índice de isocianato en la formulación.

**1.2.5 Sistemas de espumación de poliuretanos.** Hay varias técnicas de producción de espumas de poliuretano en las cuales la formulación es controlada para dar una espuma de propiedades físicas deseadas. Existen entre estas técnicas la del sistema de un paso o *one – shot* y el sistema de dos componentes. En este presente trabajo se utilizó la técnica de *one – shot*.

**1.2.5.1 Sistema de one – shot.** Esta técnica involucra concurrentemente la medición e inyección de los ingredientes, que son preparados dentro de un número de componentes líquidos al mezclador donde ellos son mezclados completamente y después distribuidos.

## 2. DESCRIPCIÓN DEL PROCESO EXPERIMENTAL

En esta sección se presenta el desarrollo experimental de la caracterización del almidón, la obtención del almidón modificado por hidrólisis parcial ácida, la acetilación del almidón modificado y la sustitución del poliol por el almidón, y los almidones modificados en la síntesis de poliuretanos.

### REACTIVOS Y EQUIPOS UTILIZADOS

#### Reactivos

- Almidón de yuca grado industrial. Comercializado por Disproalquímicos Bogotá
- Ácido fosfórico comercial. Comercializado por Disproalquímicos Bogotá
- Propilenglicol comercial. Grado U.S.P, lote 13010321. Comercializado por Disproalquímicos Bogotá
- Etanol al 95%. Comercializado por Laboratorios Alfa
- Anhídrido acético comercial. Comercializado por Laboratorios León
- Agua potable
- Polioliopoliéter (voranol). Fabricado por Dow Química Cartagena
- Toluendiisocianato (T-80). Fabricado por Dow Química Cartagena
- Amina DDE. Comercializada por Witco Bogotá
- Silicona 8103. Comercializada por Witco Bogotá

Los reactivos utilizados para la obtención de almidón modificado (por hidrólisis parcial ácida), almidón modificado acetilado y para la síntesis de los poliuretanos son de tipo comercial y de fácil consecución.

## **Equipos**

- Balanza analítica Answorth, type 24N, serial 56870
- Balanza electrónica Precisa XB 620C, type 320 – 9407 , serial 50293
- Baño de aceite termostatado. Fabricado en el Laboratorio de Fisicoquímica, Escuela de Química
- Centrífuga Eba 20 Hettich Zentrifugen
- Estufa Binder ED53 – UL#00 – 05510
- Fusiómetro Fisher Scientific
- Viscosímetro Brookfield 5.0 LVDL – II+, serial RT59432
- Resiliómetro Shore SR – 1, serial 107
- Refractómetro Fisher Scientific
- Espectrofotómetro de infrarrojo, Bruker optik GMBH modelo Tensor 27
- Mufla Terrígeno modelo L8 serie 1498
- Calibrador Somet Inox

La escuela de Química, el Centro de Estudios de Investigaciones Ambientales (CEIAM) y el laboratorio de operaciones unitarias de Ingeniería Química facilitaron la utilización de los equipos requeridos.

## **2.2 DESARROLLO EXPERIMENTAL**

**2.2.1 Almidón de yuca.** El almidón se caracterizó de acuerdo a los procedimientos que a continuación se describen. Para la determinación del

contenido de humedad, cenizas en base seca, contenido de proteína y de acidez, se realizaron de acuerdo a la norma ICONTEC 926.

➤ **Contenido de humedad.**

Se pesan 10 g (en una balanza digital) de la muestra a analizar, almidón industrial. La muestra se lleva a un crisol de porcelana previamente tarado, se introduce a una estufa a 110°C durante 60 min., después se enfría en un desecador (alrededor de 20 min.), se pesa y de nuevo se lleva a la estufa por 30 min., se enfría y se pesa. Este procedimiento se repite hasta obtener un peso constante, ya que por pérdida de peso se calcula el porcentaje de humedad.

$$\% \text{ Humedad} = \frac{\text{Peso muestra inicial} - \text{Peso muestra seca}}{\text{Peso muestra inicial}} \times 100$$

➤ **Cenizas.**

La forma para determinar cenizas, es calentar la muestra de almidón superficialmente para quitarle la humedad, (como en el contenido de humedad), usando 1.0 g de muestra inicial, pero sin llevar a peso constante.

La muestra se coloca en un crisol de porcelana limpio, seco y pesado, se calienta en una mufla desde temperatura ambiente (25°C) hasta una temperatura de 620 °C calentando a velocidad constante durante 1 h, luego se sigue el calentamiento desde 620 °C hasta 900°C por 1h y por último se deja a 900°C por 2 h. Luego la muestra se enfría en un desecador (durante 20 min.), y se pesa. El % de cenizas se calcula con la siguiente ecuación:

$$\% \text{ Cenizas} = \frac{\text{Peso residuo final}}{\text{Peso residuo seco}} \times 100$$

➤ **Determinación de nitrógeno y proteínas.**

El porcentaje de nitrógeno se calcula por el método KJELDAHL. Se deposita una muestra pesada (0.7-2.2 g) en un matraz de digestión de Kjeldahl. Se agrega 0.7 g de óxido de mercurio (ó 0.65 g mercurio metálico), 15 g de sulfato potásico (o sulfato sódico anhidro) y 25 mL de ácido sulfúrico concentrado. Luego se coloca el matraz inclinado y se calienta hasta que deje de formar espuma. Después se calienta intensamente hasta que la disolución se aclare; se continúa la ebullición durante 30 min. Se enfría y se añade 200 mL de agua, a una temperatura inferior a 25 °C y 25 mL de la disolución de sulfuro o de tiosulfato. Se agregan unos gránulos de zinc. Se inclina el frasco y se adiciona lentamente sin agitación 25 g de hidróxido de sodio. Se conecta el matraz al grupo de destilación. Se coloca bajo el refrigerante un erlenmeyer de 500 mL con 25-50 mL de la disolución patrón de ácido (ácido bórico 0.5 ó 0.1 N). Se enciende el mechero situado bajo el matraz de destilación y se hace girar el matraz para mezclar bien su contenido, se calienta hasta destilar todo el amoníaco. Después se baja el matraz y se titula el exceso de ácido normalizado del destilado con la disolución normalizada de álcali (hidróxido de sodio 0.5 ó 0.1 N), con rojo de metilo como indicador.

$$\% \text{ Nitrógeno} = \frac{\text{ml ácido gastado} \times \text{normalidad del ácido} \times 0.014}{\text{Peso muestra seca}} \times 100$$

$$\% \text{ Proteínas} = 6.25 \times \% \text{ Nitrógeno}$$

➤ **Contenido de acidez.**

Algunos almidones son procesados en presencia de ácidos o agentes ácidos para neutralizar la pasta del almidón y luego ser removidos por lavados, sin embargo, algunos residuos de ácidos quedan en los almidones y son determinados por titulación.

Se toman 10g de la muestra de almidón en un vaso de precipitados de 250 ml, se agregan 100 ml de agua destilada a temperatura ambiente, se adiciona 4 gotas de una solución activa de fenolftaleína 1% manteniendo la muestra en continuo movimiento y se titula con una solución de NaOH 0.1N hasta obtener un color rosado débil que persista por un tiempo de 10 minutos.

$$\text{Acidez} = \frac{\text{Volumen NaOH gastado} \times \text{normalidad NaOH} \times 0.06}{\text{Peso de la muestra (g)}}$$

➤ **Viscosidad.**

Se prepara una dispersión de almidón al 9% (%p/V), se lleva a un baño de aceite termostatado a 80°C con agitación continua hasta que la mezcla esté completamente gelatinizada (alrededor de 5 minutos) y después se deja en calentamiento por 15 minutos más. Luego se enfría hasta obtener una temperatura aproximada de 20°C. Y por último se toma la viscosidad (viscosímetro Brookfield) con la aguja F (de diámetro 0.430 pulgadas) a 100 r.p.m y a una temperatura de 25.8°C<sup>(11)</sup>.

➤ **Índice de refracción.**

Se toma una pequeña muestra de almidón gelatinizado y se lleva al refractómetro y se lee la medida del índice de refracción de la muestra, tomando la temperatura a la que se hace la lectura.

➤ **Punto de descomposición.**

Se toma una muestra de almidón ( $\approx$  0.1g) y se lleva al porta muestra del fusiómetro y se lee el rango de temperatura en la cual ocurre la descomposición de la muestra.

➤ **Densidad.**

La densidad se calculó por desplazamiento del almidón en un solvente utilizando un picnómetro. Inicialmente se calibra el picnómetro con agua. Luego se calcula la gravedad específica del solvente (xileno). Y por último se pesa una cantidad conocida de almidón en el picnómetro, se adiciona el solvente y se vuelve a pesar. Este procedimiento se debe realizar por triplicado, tomando la temperatura a la que se hizo la determinación.

$$\text{Densidad} = \frac{\text{Peso muestra}}{\text{Volumen del picnómetro corregido} \times \frac{\text{Peso del solvente}}{\text{Gravedad del solvente}}}$$

El método utilizado en la determinación de la densidad, se adaptó en el laboratorio, debido a que no se tenía un picnómetro para sólidos; además este picnómetro sólo sirve para determinar densidades aparentes, y el método utilizado en el laboratorio permite la determinación precisa de la densidad real.

➤ **Temperatura de gelatinización**

Se prepara una solución de almidón–agua al 6% p/v, se adiciona 3 a 4 gotas de rojo congo y se calienta en un baño de aceite termostatado aumentando la temperatura 1°C cada 3 minutos. Al primer cambio de color se le conoce como la temperatura de gelatinización inicial y la temperatura en la cual el color no varía más, se le conoce como temperatura de gelatinización final<sup>(6,11)</sup>.

➤ **Determinación del número de grupos hidroxilo.**

En un bial pirex de 50 ml, se pesa 1 g de almidón y se adicionan 3 ml de piridina y 3 ml de anhídrido acético; luego el bial se deposita dentro de un tubo galvanizado cerrado herméticamente con tapas de rosca, se lleva a la estufa a 100°C durante 24 horas, al cabo de esto se deja enfriar, se destapa con cuidado, su contenido se transfiere a un erlenmeyer de 150ml, se adiciona etanol, se precipita el almidón y por último se separa por centrifugación y se lava repetidas veces hasta eliminar todo el ácido, se seca el almidón acetilado y se determina su grado de acetilación mediante el siguiente procedimiento:

Se toma 1 g de la muestra pulverizada y se coloca en un erlenmeyer 250 mL, se le agrega una solución etanol/agua al 75% en etanol y se agita en un baño de agua a 50°C durante media hora, se deja enfriar, se adicionan con agitación 40 mL de KOH acuoso 0.5 N. Se tapa el recipiente y se deja en reposo durante 72 h agitando eventualmente.

El exceso de álcali se titula utilizando una solución de ácido clorhídrico 0.5 N utilizando fenolftaleína como indicador. La solución contenida se deja reposar durante 2 h para poder titular el álcali residual. Todo el procedimiento anterior se debe repetir simultáneamente con un blanco de almidón sin acetilar.

Para productos acetilados de almidón solubles en agua, en lugar de la solución alcohólica, se usa agua, se calienta a 90°C por 0.5 h y luego se adiciona el álcali continuando con el procedimiento en el aparte anterior. Cuando los productos de acetilación tienen bajo contenido de acetilos se deben utilizar muestras más grandes; de sobra estar decir que todas las

muestras deben estar libres de los reactantes sobrantes del proceso de acetilación<sup>(6,16)</sup>.

$$\% \text{ Acetilación} = \frac{[\text{mL (blanco)} - \text{mL (muestra)}] \times \text{normalidad del ácido} \times 0.043 \times 100}{\text{Peso muestra (g)}}$$

$$\text{Grado de sustitución (DS)} = \frac{162 \times (\% \text{ Acetilación})}{4300 - [42 \times (\% \text{ Acetilación})]}$$

➤ **Distribución de las bandas de absorción en el espectro de infrarrojo.**

Se tomó el espectro de infrarrojo a una muestra de almidón en el espectrofotómetro Bruker.

El almidón utilizado en el desarrollo de la producción de poliuretanos presenta la composición y propiedades fisicoquímicas que se reportan en las tablas 2 y 3, y el espectro infrarrojo con sus respectivos picos de absorción se presentan en la figura 8.

**Tabla 2. Composición y propiedades fisicoquímicas del almidón**

| <b>Determinación</b>               | <b>Almidón de yuca</b> |
|------------------------------------|------------------------|
| Contenido de humedad (%)           | 12.8                   |
| Cenizas en base seca (%)           | 0.58                   |
| Determinación de proteínas (%)     | 0.0027                 |
| Determinación de nitrógeno (%)     | 0.00043                |
| Contenido de acidez                | 0.0011                 |
| Viscosidad (cP)                    | 5418                   |
| Índice de refracción               | 1.345                  |
| Punto de descomposición (°C)       | 283 – 290              |
| Densidad (g/ml)                    | 1.5671                 |
| Temperatura de gelatinización (°C) | 57 – 70                |
| Acetilación (%)                    | 0.89                   |
| Grado de sustitución               | 0.034                  |

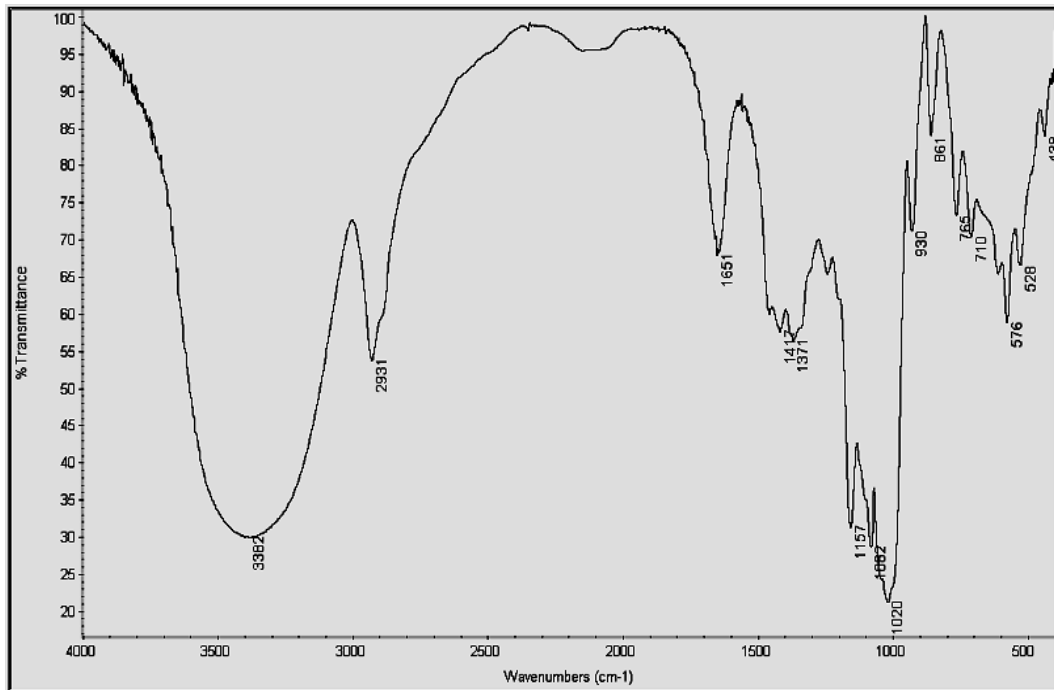
**Tabla 3. Solubilidad del almidón**

| <b>Solvente</b>         | <b>Soluble</b> | <b>Ligeramente soluble</b> | <b>No soluble</b> |
|-------------------------|----------------|----------------------------|-------------------|
| 1 – Propanol            |                |                            | X                 |
| 2 – Propanol            |                |                            | X                 |
| Alcohol bencílico       |                | X                          |                   |
| Alcohol tercbutílico    |                |                            | X                 |
| Ácido fórmico           | X              |                            |                   |
| Ácido acético           |                |                            | X                 |
| Acetato de etilo        |                |                            | X                 |
| Acetato de metilo       |                |                            | X                 |
| Acetona                 |                |                            | X                 |
| Tolueno                 |                |                            | X                 |
| Benceno                 |                |                            | X                 |
| Xileno                  |                |                            | X                 |
| Tetracloruro de carbono |                |                            | X                 |
| Parafina                |                | X                          |                   |
| Formaldehído            |                | X                          |                   |
| Fenol                   |                | X                          |                   |

La solubilidad se realizó tomando 10mg de almidón por 1ml de solvente a 25°C.

En el espectro infrarrojo (figura 8) del almidón aparece la banda característica para polímeros de sistemas con enlaces de hidrógeno, que presenta generalmente una banda de absorción ancha y fuerte en sólidos y líquidos puros, es la única banda observada<sup>(17)</sup> (3400 – 3200  $\text{cm}^{-1}$ ).

Esta banda para el almidón se encuentra a una frecuencia de **3382  $\text{cm}^{-1}$** .



**Figura 8. Espectro infrarrojo del almidón de yuca**

## 2.2.2 Almidón modificado por hidrólisis parcial ácida

**2.2.2.1 Hidrólisis parcial ácida.** En la hidrólisis de almidón, las variables experimentales que se evaluaron fueron:

- Relación almidón/ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ) peso a volumen
- Temperatura de reacción
- Tiempo de reacción
- Uso de solvente regulador de hidrólisis (propilen glicol)

La reacción de hidrólisis se realiza en un vaso de precipitados de 600 ml el cual se lleva a un baño de aceite termostataado, con agitación mecánica, y termómetro de mercurio (como se observa en la fotografía 1). El producto de

reacción se lava con etanol hasta neutralidad, centrifugando cada vez y luego se seca en la estufa a 100°C durante 1 hora.



**Fotografía 1. Montaje de la reacción de hidrólisis del almidón**

➤ **Determinación de las variables de reacción**

a) *Relación ácido fosfórico/almidón peso a volumen y temperatura.*

Inicialmente se tomó un volumen conocido de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  al cual se le adicionaba almidón y se aumentaba la temperatura simultáneamente, con agitación constante, hasta obtener una suspensión (teniendo en cuenta el peso de almidón adicionado). De acuerdo al procedimiento anterior se determinó que la relación almidón/  $\text{H}_3\text{PO}_4$  es 1:1 y la temperatura de reacción es 100°C.

b) *Tiempo de reacción y solvente regulador de hidrólisis*

Con las variables establecidas, relación almidón/  $H_3PO_4$  y temperatura, se hizo un barrido de tiempo en un rango de 1 a 4 horas, en el que se tomaron dos muestras a las 3 y 4 horas debido a los cambios que la reacción presentó: disminución en la viscosidad y el cambio de color de blanco lechoso a carmelita. A las dos muestras se les realizó una prueba de solubilidad en agua, resultando solubles, por lo cual, se determinó que la hidrólisis realizada fue total, es decir, que el almidón se transformó totalmente en azúcares solubles.

Como la hidrólisis fue total y no se pudo determinar el tiempo de reacción, se incorporó un solvente regulador de hidrólisis (*propilenglicol*), y, con esto se estableció una nueva relación de almidón/( $H_3PO_4$ /propilenglicol), para lo cual se realizaron los experimentos reportados en la tabla 4:

**Tabla 4. Determinación de la relación almidón/(  $H_3PO_4$ /propilenglicol)**

| Reacción                       | Relación A/(F/P) | Tiempo de reacción (h) | T de reacción (°C) | Punto de descomp. (°C) |
|--------------------------------|------------------|------------------------|--------------------|------------------------|
| AFP <sub>1</sub>               | 10:(1:9)         | 4                      | 100                | 250 – 255              |
| AFP <sub>2</sub>               | 10:(2:8)         | 4                      | 100                | 240 – 247              |
| AFP <sub>3</sub> (menos denso) | 10:(3:7)         | 4                      | 100                | 242 – 245              |
| AFP <sub>3</sub> (denso)       |                  |                        |                    | 250 – 257              |

Donde A es almidón, F es  $H_3PO_4$ , P es propilenglicol y A/(F/P) es la relación (v/v) de  $H_3PO_4$ /propilenglicol manteniendo constante la relación 1:1 de esta mezcla con el almidón

Después de realizada cada reacción se lavaron las muestra con etanol hasta neutralidad y luego se secaron en la estufa a 100°C por 1 hora. Para las reacciones AFP<sub>1</sub> y AFP<sub>2</sub> se produjo un solo precipitado y para la reacción

AFP<sub>3</sub> se obtuvo dos clases de precipitados de diferentes densidades. Luego de procesados, a cada uno de éstos se les tomó el punto de descomposición (tabla 4).

De acuerdo a estos resultados, la relación escogida fue la de la reacción AFP<sub>2</sub>, porque se obtuvo un solo producto con un punto de descomposición bajo, (40 °C por debajo del punto de descomposición del almidón de partida, lo que asegura su transformación durante el proceso de hidrólisis y que el producto de transformación tenga una masa molecular menor).

Una vez establecida la relación almidón/(H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/propilenglicol) se determina el tiempo de reacción, haciendo un barrido de 10 horas, tomando muestras a 1, 3, 5, 7 y 10 horas. Estas muestras se lavaron con etanol y se secaron en la estufa a 100°C por 1 hora. Después se les tomó el punto de descomposición, resultando éste dentro de un mismo rango de temperatura (235 – 250°C) para cada muestra, a excepción de la muestra de 1 hora, la cual no presentó un cambio apreciable en el punto de descomposición con respecto al del almidón. Por esta razón se escogió como tiempo de reacción 3 horas.

El rendimiento en peso de la reacción AFP<sub>2</sub> es 91.61% y el almidón modificado que se obtuvo se caracterizó determinando su composición y propiedades fisicoquímicas siguiendo los procedimientos descritos previamente (ver tablas 5 y 6), además se reporta su espectro de infrarrojo en la figura 9.

El método utilizado en la hidrólisis parcial ácida del almidón industrial de yuca fue implementado por las autoras, debido a que en la literatura no se encuentran reportes puntuales acerca de este tipo de hidrólisis.

**Tabla 5. Composición y propiedades fisicoquímicas del almidón modificado**

| <b>Determinación</b>         | <b>Almidón modificado</b> |
|------------------------------|---------------------------|
| Contenido de humedad (%)     | 10.7                      |
| Contenido de acidez          | 0.0045                    |
| Viscosidad (cP)              | 118.1                     |
| Índice de refracción         | 1.351                     |
| Punto de descomposición (°C) | 242 – 247                 |
| Densidad (g/ml)              | 1.5497                    |
| Acetilación (%)              | 8.3                       |
| Grado de sustitución         | 0.34                      |

Para la viscosidad se utilizó la aguja A (de diámetro 1.894 pulgadas), a 50 r.p.m y a 23.5°C

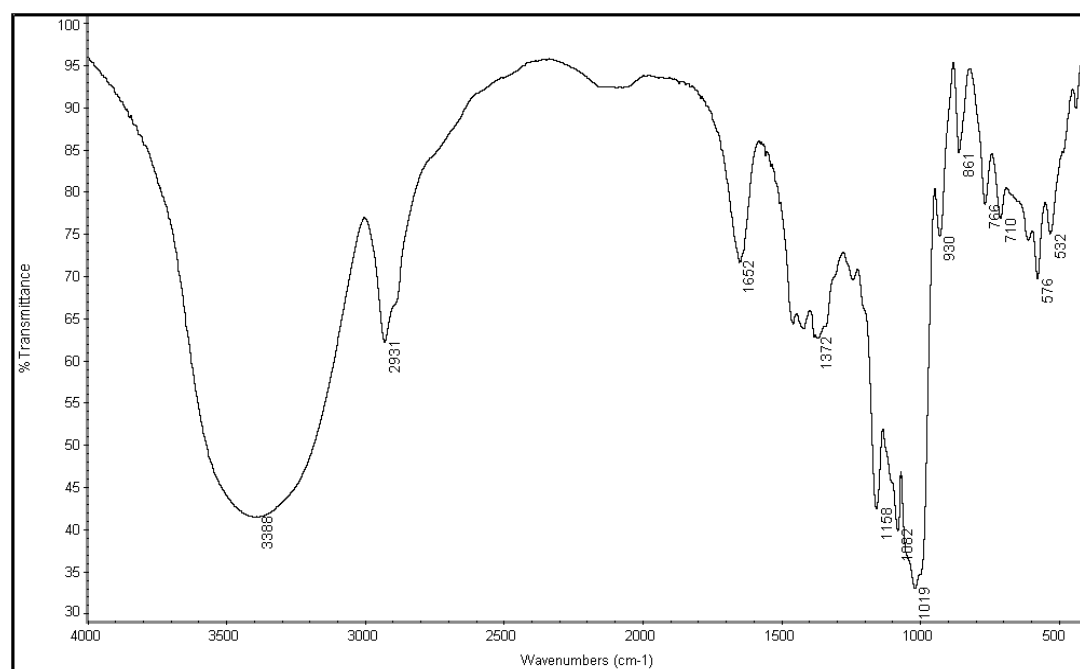
**Tabla 6. Solubilidad del almidón modificado**

| <b>Solvente</b>         | <b>Soluble</b> | <b>Ligeramente soluble</b> | <b>No soluble</b> |
|-------------------------|----------------|----------------------------|-------------------|
| 1 – Propanol            |                |                            | X                 |
| 2 – Propanol            |                |                            | X                 |
| Alcohol bencílico       |                |                            | X                 |
| Alcohol tercbutílico    |                |                            | X                 |
| Ácido fórmico           | X              |                            |                   |
| Ácido acético           |                |                            | X                 |
| Acetato de etilo        |                |                            | X                 |
| Acetato de metilo       |                |                            | X                 |
| Acetona                 |                |                            | X                 |
| Benceno                 |                |                            | X                 |
| Tolueno                 |                |                            | X                 |
| Xileno                  |                |                            | X                 |
| Tetracloruro de carbono |                |                            | X                 |
| Parafina                |                |                            | X                 |
| Formaldehído            | X              |                            |                   |
| Fenol                   |                | X                          |                   |

La solubilidad se realizó tomando 10mg de almidón modificado por 1ml de solvente a 25°C

Al igual que en el espectro de almidón, la banda característica para el almidón modificado es la de sistemas con enlaces de hidrógeno, banda que para el almidón modificado se encuentra en la frecuencia **3388 cm<sup>-1</sup>**.

El espectro de infrarrojo para el almidón modificado se presenta a continuación en la figura 9:



**Figura 9. Espectro infrarrojo del almidón modificado**

**2.2.3 Acetilación del almidón modificado.** En un erlenmeyer de 250 mL con desprendimiento lateral y dotado de un tapón de caucho que tiene un buje de vidrio de 6 mm de diámetro, se depositan almidón modificado–anhídrido acético en las siguientes relaciones: 1:2.5 (A) y 1:5 (B) (%p/v), se lleva a un baño de aceite termostatado a 100°C, luego se pasa el agitador de vidrio por el buje y se incorpora al mandril del agitador mecánico de velocidad variable. Después se fija el reactor y se inicia la reacción que dura 9 horas como se reporta en la literatura<sup>(16)</sup> (teniendo en cuenta que el grado de

acetilación depende del tiempo de reacción). Terminada la reacción se deja enfriar la mezcla y se lava la muestra con agua hasta eliminar todo el anhídrido y se seca en la estufa a 100°C por 2 h.

A cada producto de las reacciones se le tomó el punto de descomposición, dentro del cual se presenta inicialmente un punto de reblandecimiento, (tabla 7) obteniéndose los siguientes resultados:

**Tabla 7. Punto de descomposición y de reblandecimiento para el almidón modificado acetilado**

| <b>Producto</b> | <b>Punto de reblandecimiento (°C)</b> | <b>Punto de descomposición (°C)</b> |
|-----------------|---------------------------------------|-------------------------------------|
| A               | 210 – 233                             | 245 – 260                           |
| B               | 177 – 190                             | 232 – 245                           |

Los resultados de la acetilación en las dos reacciones son similares y teniendo en cuenta el gasto de reactivo en cada una de ellas se escogió la reacción A que resultaría más económica y viable.

El rendimiento en peso de la reacción A es 85%, lográndose un porcentaje de acetilación del 29%, y un grado de sustitución 1.5. El almidón modificado acetilado que se obtuvo se caracterizó determinando su composición y propiedades fisicoquímicas siguiendo los procedimientos descritos (ver tablas 8 y 9).

El método utilizado en la reacción de acetilación del almidón modificado de yuca, fue también implementado en el laboratorio por las autoras, debido a que en la literatura sólo se reportan acetilaciones para el almidón de maíz, en las cuales se utilizan reactivos como la piridina (haciendo el proceso costoso) para acelerar la reacción y lograr un mayor grado de sustitución. Para el proceso no es recomendable utilizar piridina, debido a que es perjudicial

para la salud y el medio ambiente. Además se requiere un tiempo de reacción muy largo (72 horas) utilizando bajas presiones, lo que hace el método poco atractivo.

**Tabla 8. Composición y propiedades fisicoquímicas del almidón modificado acetilado**

| Determinación                | Almidón modificado acetilado |
|------------------------------|------------------------------|
| Contenido de humedad (%)     | 0.96                         |
| Contenido de acidez          | 0.0032                       |
| Punto de descomposición (°C) | 245 – 260                    |
| Densidad (g/ml)              | 1.0152                       |
| Acetilación (%)              | 20.4                         |
| Grado de sustitución         | 0.96                         |

**Tabla 9. Solubilidad del almidón modificado acetilado**

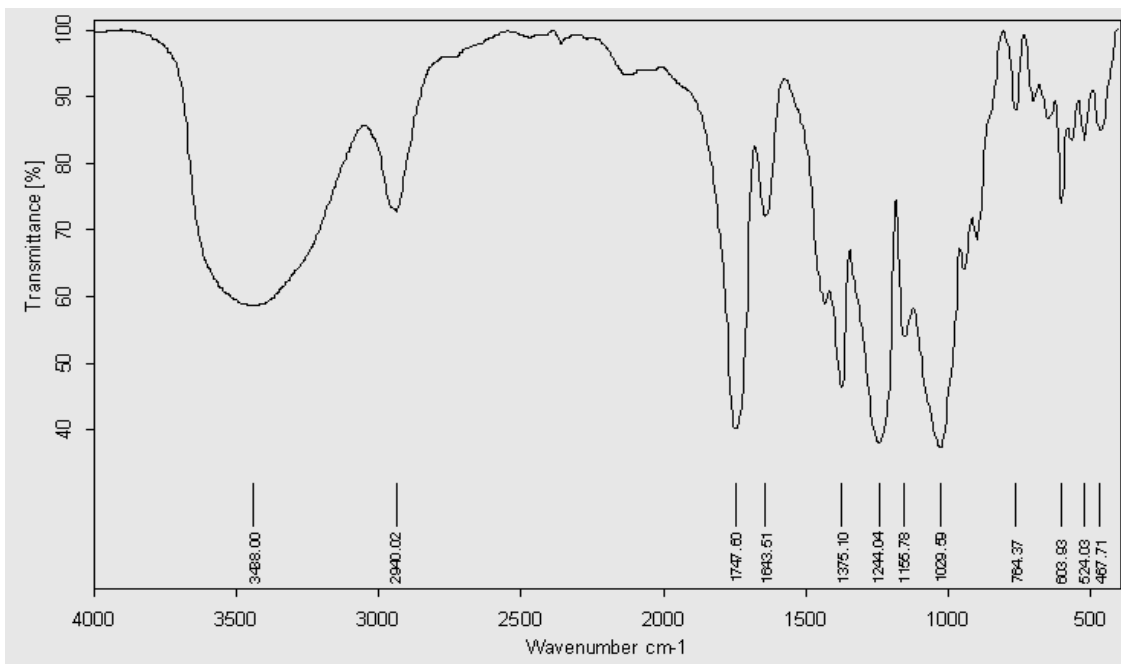
| Solvente                | Soluble | Ligeramente soluble | No soluble |
|-------------------------|---------|---------------------|------------|
| 1 – Propanol            |         |                     | x          |
| 2 – Propanol            |         |                     | x          |
| Alcohol bencílico       |         | x                   |            |
| Alcohol tercbutílico    |         |                     | x          |
| Ácido fórmico           |         | x                   |            |
| Ácido acético           |         | x                   |            |
| Acetato de etilo        |         | x                   |            |
| Acetato de metilo       | x       |                     |            |
| Acetona                 |         | x                   |            |
| Benceno                 |         |                     | x          |
| Tolueno                 |         |                     | x          |
| Xileno                  |         |                     | x          |
| Tetracloruro de carbono |         |                     | x          |
| Parafina                |         |                     | x          |
| Formaldehído            |         |                     | x          |
| Fenol                   | x       |                     |            |

La solubilidad se realizó tomando 10mg de almidón modificado acetilado por 1ml de solvente a 25°C

El espectro de infrarrojo (figura 10) del almidón modificado acetilado muestra tres bandas características que se reportan en la tabla 10:

**Tabla 10. Bandas características del espectro infrarrojo del almidón modificado acetilado**

| Frecuencia (cm <sup>-1</sup> ) | Asignación                       | Tipo               |
|--------------------------------|----------------------------------|--------------------|
| 3438.00                        | C – H                            | Para polímeros     |
| 1747.60                        | C = O                            | Tensión asimétrica |
| 1244.04                        | CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> | Para acetatos      |



**Figura 10. Espectro infrarrojo del almidón modificado acetilado**

Teniendo como base de comparación las propiedades fisicoquímicas de los diferentes almidones (almidón, almidón modificado y almidón modificado acetilado), se puede evidenciar que las modificaciones realizadas se llevaron a cabo, de acuerdo a los datos que se pueden observar en las tablas 2, 3, 5, 6 8, y 9. Algunas de estas propiedades que pueden resaltar estas

modificaciones son: el punto de descomposición de los almidones, las solubilidades y las densidades, entre otros (ver anexo A, tabla A1 y A2).

También las modificaciones de estos almidones se pueden corroborar al comparar sus espectros de infrarrojo. Es decir, en los espectros infrarrojo del almidón y almidón modificado se observa gran similitud en las bandas que se presenta para cada uno de ellos; esta semejanza se da, debido a que la diferencia entre estos dos almidones radica sólo en que este punto de la modificación se tiene la misma molécula de almidón pero en el almidón modificado las moléculas poliméricas son más cortas (sus puntos de descomposición son mas bajos), por lo tanto, las vibraciones de los enlaces de éstas son las mismas tanto para el almidón, como para el almidón modificado.

En cambio, en el espectro de infrarrojo del almidón modificado acetilado, la diferencia que se observa es más notable, debido a que en su molécula se ha sustituido hidrógenos por grupos acetatos, esto hace que aparezcan nuevas bandas de absorción características para este grupo, como son la banda de tensión asimétrica del C=O sobre la región de  $1747.69\text{ cm}^{-1}$ , y la banda del acetato,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  que absorbe cerca de  $1244.04\text{ cm}^{-1}$ .

Otra manera de evidenciar estas modificaciones, es teniendo en cuenta el porcentaje de acetilación y el grado de sustitución que se da para cada clase de almidón (ver anexo A, tabla A1). Como se puede observar en los datos, a medida que el almidón se va modificando, tanto el porcentaje de acetilación como el grado de sustitución aumentan entre uno y otro. Esto se explica, dado que en la primera modificación, las cadenas poliméricas para éste son un poco más cortas, lo que permite una forma más fácil de sustitución con respecto al almidón de partida, ya que al reducirse el tamaño en la molécula modificada, la esterificación se favorece.

Para el almidón modificado acetilado el porcentaje de acetilación así como el grado de sustitución, se evidencian al estudiar la termoplasticidad de éste, pues a medida que el porcentaje de acetilación y el grado de acetilación aumentan, se disminuye considerablemente su punto de reblandecimiento, y aumentan las características de termoplasticidad, lo cual es muy conveniente desde el punto de vista tecnológico e industrial.

**2.2.4 Formulación de los poliuretanos.** El polioliol siendo uno de los reactivos principales en la obtención de poliuretanos, se caracterizó de la siguiente manera:

➤ **Cuantificación de hidroxilos**

La cuantificación del número de hidroxilos, se realizó siguiendo el método de acetilación con anhídrido acético según la norma ASTM D 4274-88. En este método la muestra se acetila con una solución de anhídrido acético y piridina en un bial a 100°C. El exceso de reactivo se hidroliza con agua y el ácido acético se titula con una solución de hidróxido de sodio.

En un bial pyrex de 50 ml, se pesó 1.0 g de polioliol, 3.5 ml de piridina y 4.0 ml de anhídrido acético, se tapó y se depositó dentro de un tubo galvanizado cerrado herméticamente con tapas de rosca, se llevó a la estufa a 100°C durante 4 horas. Después se enfrió, se abrió cuidadosamente el tubo galvanizado y posteriormente el bial, su contenido se transfirió a un erlenmeyer y se agregó 25 mL de agua destilada. Luego se dejó reposar por 2 horas e inmediatamente se adicionó 3 gotas de una solución activa de fenolftaleína al 1% y se tituló con una solución de hidróxido de sodio 0.5N hasta que la solución viró a color rosado.

El cálculo del número de hidroxilos se realiza mediante la ecuación:

$$\text{Número de hidroxilos} = [(B - A) N \times 56.1] / W$$

Donde:

A = NaOH requerido para la titulación de la muestra, [mL].

B = NaOH requerido para la titulación del blanco, [mL].

N = normalidad del NaOH

W = peso de la muestra

#### ➤ **Viscosidad**

La viscosidad del polirol se midió en el viscosímetro Brookfield 5.0 LVDL – II+, serial RT59432 con la aguja B (de diámetro 1.435 pulgadas) a 24,4°C y 20 r.p.m

#### ➤ **Índice de refracción**

El índice de refracción se determinó en un refractómetro Fisher Scientific a 26°C.

#### ➤ **Densidad**

La densidad del polirol se realizó por medio del método utilizado para sustancias líquidas. Inicialmente se calibró el picnómetro con agua, luego se pesó el picnómetro limpio y seco en la balanza analítica AINSWORTH, luego se llenó con el polirol, se tapó y se pesó nuevamente. El procedimiento se realizó por triplicado a 25 °C.

En la tabla 11 se reportan los resultados obtenidos para la caracterización del polioli.

**Tabla 11. Determinación de las propiedades fisicoquímicas del polioli**

| <b>Determinación</b>         | <b>Polioli</b> |
|------------------------------|----------------|
| Contenido de hidroxilos      | 44.88          |
| Viscosidad (cP), a 24,4°C    | 322.4          |
| Índice de refracción, a 26°C | 1.585          |
| Densidad (g/ml) a 25°C       | 1.0231         |

**2.2.4.1 Determinación de variables.** Para la producción de poliuretanos se realizaron diferentes ensayos con almidón industrial (A), almidón modificado (M) y almidón modificado acetilado (Ac), teniendo en cuenta las siguientes variables:

➤ Relación almidón/TDI

Se realizaron tres ensayos en los que se varió la cantidad de TDI en relación al almidón (almidón/TDI peso a volumen): 1:0.5, 1:1 y 1:2. De estas variaciones se escogió la de la relación 1:1, debido a que en la relación 1:0.5, la cantidad de TDI no fue suficiente para reaccionar con el almidón y en la relación 1:2, se presentó un exceso de TDI el cual no reaccionó.

➤ Relación clase de almidón/polioli

Se escogieron 5 ensayos en los que se reemplazó el polioli por almidón en diferentes proporciones en porcentaje de peso y conservando la relación 1:1 con el TDI y también se realizó un blanco de 100% polioli (tabla 12).

**Tabla 12. Relaciones (almidón/poliol)/TDI**

| <b>Almidón (g)</b> | <b>Poliol (g)</b> | <b>TDI (ml)</b> | <b>% Almidón/poliol</b> |
|--------------------|-------------------|-----------------|-------------------------|
| 2.0                | 0.0               | 2               | 100:0                   |
| 1.6                | 0.4               | 2               | 80:20                   |
| 1.2                | 0.8               | 2               | 60:40                   |
| 1.0                | 1.0               | 2               | 50:50                   |
| 0.6                | 1.4               | 2               | 30:70                   |
| 0.0                | 2.0               | 2               | 0:100                   |

➤ Variación de amina

La amina se incorporó en la formulación en diferentes cantidades: 0.02, 0.04 y 0.06g para cada uno de los ensayos, manteniendo constante las relaciones establecidas anteriormente. En este ensayo también se evalúa el efecto de la amina en la formulación de la relación de almidón/poliol 30:70.

➤ Variación de silicona

La silicona se incorporó en la formulación en diferentes cantidades: 0.02, 0.04 y 0.06g en cada uno de los ensayos, manteniendo constante las relaciones establecidas en tabla 12, (es importante aclarar que la variación de silicona se realizó para cada cantidad fija de amina). En este ensayo también se evalúa el efecto de la silicona en la formulación de la relación almidón/poliol 30:70.

➤ Selección del poliuretano

Los productos obtenidos dentro de la clasificación de poliuretanos se consideran espumas. La selección de las espumas sintetizadas se efectuó de acuerdo a su estructura (consistencia dimensional, conformación de las celdas, homogeneidad y uniformidad y textura al tacto). Posteriormente,

éstos productos se caracterizaron por sus propiedades fisicoquímicas y mecánicas entre las que se encuentran: densidad (por la norma ASTM D 3574-86), punto de descomposición, absorción de agua (por la norma ASTM D 2842 – 19), comportamiento frente a solventes (por la ASTM D 543 – 87), velocidad de flamabilidad (por la ASTM D 4808 – 88), resiliencia (por la norma ASTM D2632-01).

**2.2.5 Procedimiento general de la obtención de espumas.** Inicialmente se pesan en el molde el almidón, el poliol, la amina y la silicona (premezclando hasta obtener una mezcla homogénea), luego se adiciona el TDI y se mezclan agitando fuertemente, (trabajando a la presión atmosférica de Bucaramanga, 680 mm Hg, *TODAS LAS FORMULACIONES REALIZADAS EN ESTE TRABAJO SE HICIERON A ESTA PRESION*), y, finalmente para el curado de la espuma se deja en reposo durante 24 horas a temperatura ambiente (25°C). En la etapa de mezclado se produce un aumento de temperatura de 50 a 90°C debido a que la reacción es exotérmica. Este procedimiento se describe en la figura 11 en un diagrama de bloques.

El molde utilizado es de cartón cartulina parafinado (de altura 3cm y de ancho y de largo 4cm) y abierto en la parte superior, lo que permite la expansión libre de la espuma. La reacción se llevó a cabo directamente en el molde, debido a que las etapas de cremado, espumación y gelación o polimerización ocurren simultáneamente con el mezclado y a que se utilizaron pequeñas cantidades de reactivos, de lo contrario se perdería mucho reactivo, y además interferiría en el proceso de formación de la espuma, por una transferencia de recipiente.



**Figura 11. Diagrama del procedimiento utilizado en la síntesis de espumas**

**2.2.6 Formulaciones de las espumas seleccionadas.** De acuerdo con la variación de amina y sílicona se realizaron 45 experimentos (anexo B) para cada tipo de almidón, teniendo en cuenta las relaciones establecidas para (almidón/poliol)/TDI reportadas en la tabla 10. De estos 45 experimentos se seleccionaron 9 para el almidón (tabla 13) y el almidón modificado (tabla 14), y 7 para el almidón modificado acetilado (tabla 15). Esta selección se hizo teniendo en cuenta la apariencia, estructura y las formulaciones con mayor porcentaje de poliol sustituido por cada uno de las clases de almidón.

**Tabla 13. Formulaciones de las espumas de almidón (A)**

| <b>Muestra</b>  | <b>Almidón (%)</b> | <b>Poliol (%)</b> | <b>Amina (g)</b> | <b>Silicona (g)</b> | <b>TDI (ml)</b> |
|-----------------|--------------------|-------------------|------------------|---------------------|-----------------|
| A <sub>4</sub>  | 50                 | 50                | 0.02             | 0.02                | 2               |
| A <sub>8</sub>  | 60                 | 40                | 0.04             | 0.02                | 2               |
| A <sub>13</sub> | 60                 | 40                | 0.06             | 0.02                | 2               |
| A <sub>19</sub> | 50                 | 50                | 0.02             | 0.04                | 2               |
| A <sub>23</sub> | 60                 | 40                | 0.04             | 0.04                | 2               |
| A <sub>29</sub> | 50                 | 50                | 0.06             | 0.04                | 2               |
| A <sub>34</sub> | 50                 | 50                | 0.02             | 0.06                | 2               |
| A <sub>39</sub> | 50                 | 50                | 0.04             | 0.06                | 2               |
| A <sub>43</sub> | 60                 | 40                | 0.06             | 0.06                | 2               |

**Tabla 14. Formulaciones de las espumas de almidón modificado (M)**

| <b>Muestra</b>  | <b>Almidón modificado (%)</b> | <b>Poliol (%)</b> | <b>Amina (g)</b> | <b>Silicona (g)</b> | <b>TDI (ml)</b> |
|-----------------|-------------------------------|-------------------|------------------|---------------------|-----------------|
| M <sub>49</sub> | 50                            | 50                | 0.02             | 0.02                | 2               |
| M <sub>55</sub> | 30                            | 70                | 0.04             | 0.02                | 2               |
| M <sub>58</sub> | 60                            | 40                | 0.06             | 0.02                | 2               |
| M <sub>63</sub> | 60                            | 40                | 0.02             | 0.04                | 2               |
| M <sub>69</sub> | 50                            | 50                | 0.04             | 0.04                | 2               |
| M <sub>73</sub> | 60                            | 40                | 0.06             | 0.04                | 2               |
| M <sub>80</sub> | 30                            | 70                | 0.02             | 0.06                | 2               |
| M <sub>83</sub> | 60                            | 40                | 0.04             | 0.06                | 2               |
| M <sub>88</sub> | 60                            | 40                | 0.06             | 0.06                | 2               |

**Tabla 15. Formulaciones de las espumas de almidón modificado acetilado (Ac)**

| <b>Muestra</b>    | <b>Almidón modificado acetilado (%)</b> | <b>Poliol (%)</b> | <b>Amina (g)</b> | <b>Silicona (g)</b> | <b>TDI (ml)</b> |
|-------------------|-----------------------------------------|-------------------|------------------|---------------------|-----------------|
| Ac <sub>100</sub> | 30                                      | 70                | 0.04             | 0.02                | 2               |
| Ac <sub>104</sub> | 50                                      | 50                | 0.06             | 0.02                | 2               |
| Ac <sub>110</sub> | 30                                      | 70                | 0.02             | 0.04                | 2               |
| Ac <sub>115</sub> | 30                                      | 70                | 0.04             | 0.04                | 2               |
| Ac <sub>120</sub> | 30                                      | 70                | 0.06             | 0.04                | 2               |
| Ac <sub>130</sub> | 30                                      | 70                | 0.04             | 0.06                | 2               |
| Ac <sub>135</sub> | 30                                      | 70                | 0.06             | 0.06                | 2               |

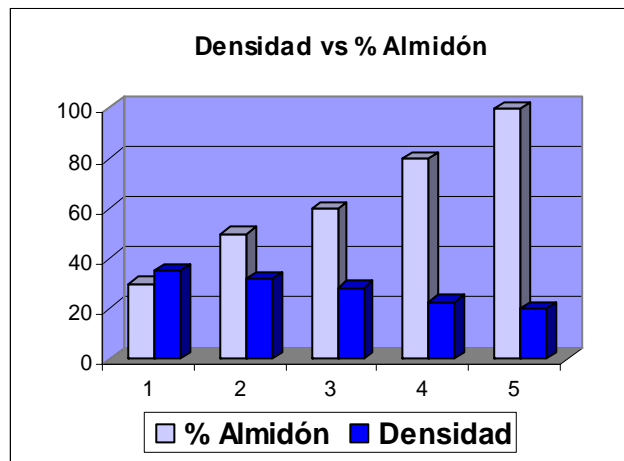
**OJO: ES IMPORTANTE ACLARAR QUE LA MANIPULACIÓN DE LOS REACTIVOS UTILIZADOS EN LA OBTENCIÓN DEL ALMIDÓN MODIFICADO ACETILADO, EN LA DETERMINACIÓN DEL % DE ACETILACIÓN Y EN LA SÍNTESIS DE LAS ESPUMAS DE POLIURETANO, SE DEBEN HACER CON MEDIDAS DE SEGURIDAD, ES DECIR EN CABINA Y CON PROTECCIÓN UTILIZANDO GAFAS, MÁSCARA Y GUANTES, DADOS LOS PELIGROS POTENCIALES QUE REPRESENTAN PARA LA SALUD EL TDI, EL ANHIDRIDO ACETICO, LA PIRIDINA, LAS AMINAS, LA SILICONA, EL POLIOL, Y LOS ACIDOS MINERALES UTILIZADOS.**

### 3. EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS Y MECÁNICAS PARA LAS ESPUMAS DE POLIURETANO SINTETIZADAS

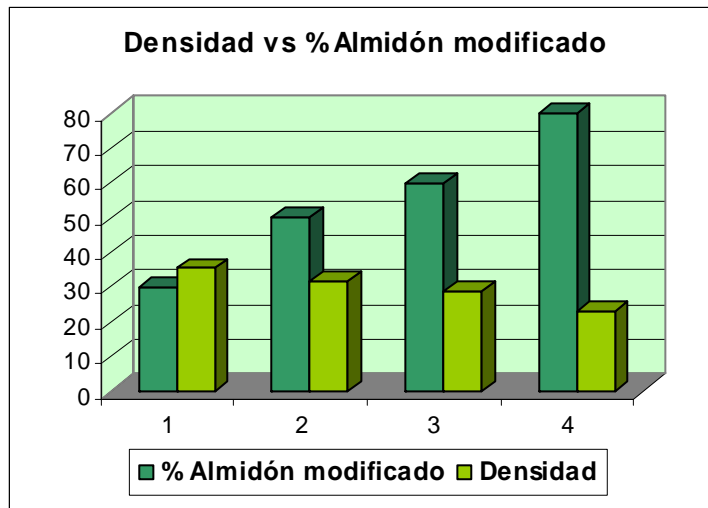
#### 3.1 DENSIDAD

La densidad que se calculó para las espumas sintetizadas (anexo C), se realizó de acuerdo a lo establecido en la norma ASTM D 3574-86 para espumas de poliuretano.

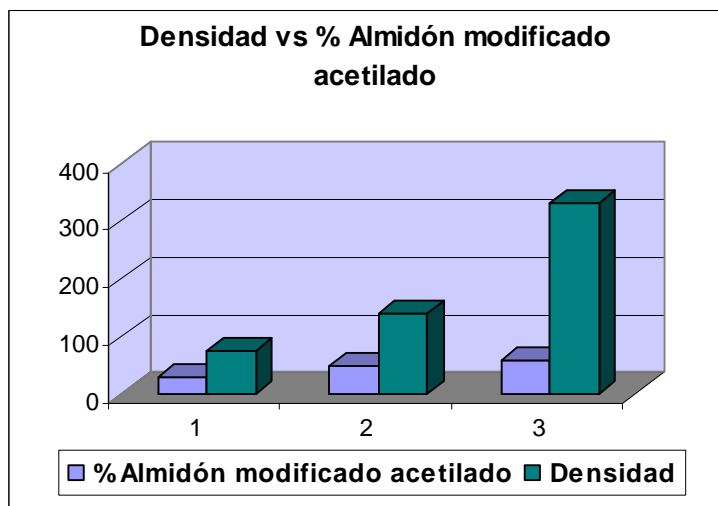
En forma general, se analizó el comportamiento de la densidad en las diferentes formulaciones y para cada clase de almidón (A, M y Ac). Se observó que la densidad disminuye a medida que aumenta el porcentaje de almidón y almidón modificado en las formulaciones, mientras que, para el almidón modificado acetilado ocurre lo contrario. Se escogió una formulación de cada clase de almidón para ilustrar este comportamiento (Gráficas 1, 2 y 3).



**Gráfica 1. Comportamiento de la densidad con respecto al porcentaje de almidón**



**Gráfica 2. Comportamiento de la densidad con respecto al porcentaje de almidón modificado**



**Gráfica 3. Comportamiento de la densidad con respecto al porcentaje de almidón modificado acetilado**

Los datos utilizados para realizar las gráfica 1, 2 y 3 se tomaron del anexo C.

En las gráficas 1, 2 y 3 para almidón, almidón modificado y almidón modificado acetilado respectivamente, se ve representada la variación de la densidad respecto al porcentaje de almidón incorporado en la formulación. Para el caso de las gráficas 1 y 2 el comportamiento de la densidad es similar, en donde se observa la disminución de la densidad al aumentar la cantidad de almidón. Esto puede deberse a que en el proceso de síntesis de la espuma, se produce mayor formación de celdas debido a que hay un mayor número de OH libres que reaccionan, por lo tanto, se tiene más cantidad de gas atrapado en éstas, lo que provoca un aumento en el volumen de la espuma y una disminución en la densidad de la misma.

Aunque el comportamiento de la densidad con la variación del porcentaje de almidón, es el mismo para las espumas de almidón y las de almidón modificado, se observa que la densidad es menor en las espumas de almidón, disminución que se debe al mayor contenido de grupos hidroxilo que pueden reaccionar, en comparación con los del almidón modificado; por lo que el almidón al reaccionar con el TDI en presencia de los demás ingredientes de la formulación base (poliol, catalizador y surfactante), muestra un proceso de espumación y crecimiento más pronunciado, lo que lleva a un mayor aumento del volumen por que es atrapada una mayor cantidad de gas.

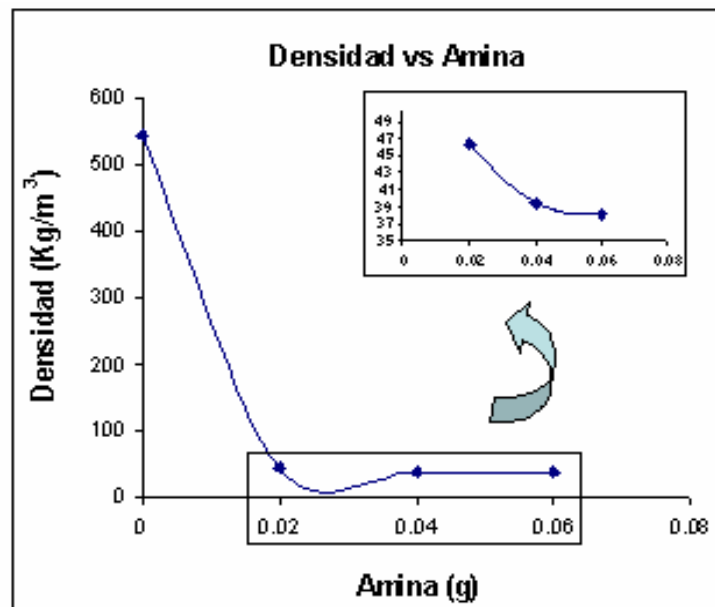
Caso contrario sucede en la gráfica 3, en donde se observa que la densidad aumenta a medida que se aumenta la cantidad de almidón modificado acetilado. Aquí el proceso de espumación es bajo, porque este almidón al estar acetilado, contiene menor número de OH libres para reaccionar, de manera que el número de ramificaciones que se pueden establecer entre cadenas se reduce y con él, la posibilidad de atrapar el gas que se produce en la reacción. Por esta razón, genera una mayor compactación de la

espuma y no es apreciable el aumento del volumen en la misma, por lo que ésta se hace más densa.

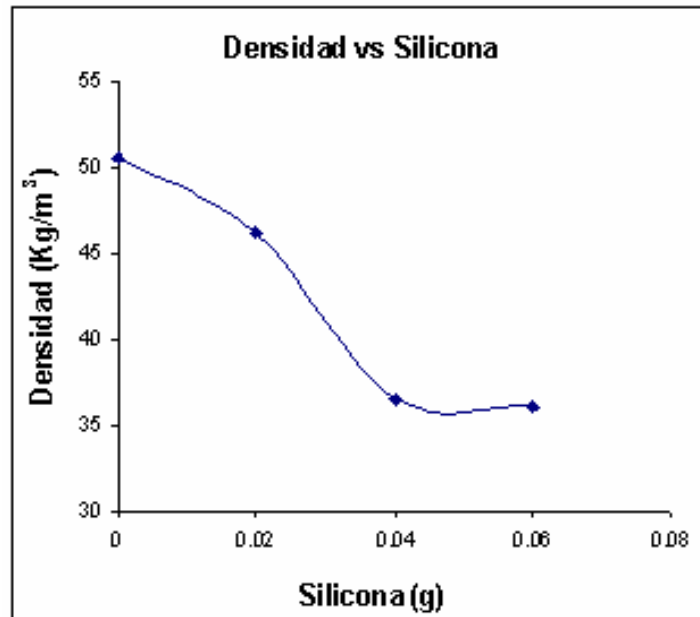
Para la formulación de las espumas es importante evaluar el efecto de la amina y de la silicona, y éstos se ven reflejados en la densidad. Para describir estos efectos, se escogió la serie en porcentaje 30:70 de almidón/poliol para cada clase de almidón utilizado (anexo D)

### 3.1.1 Efecto amina y silicona

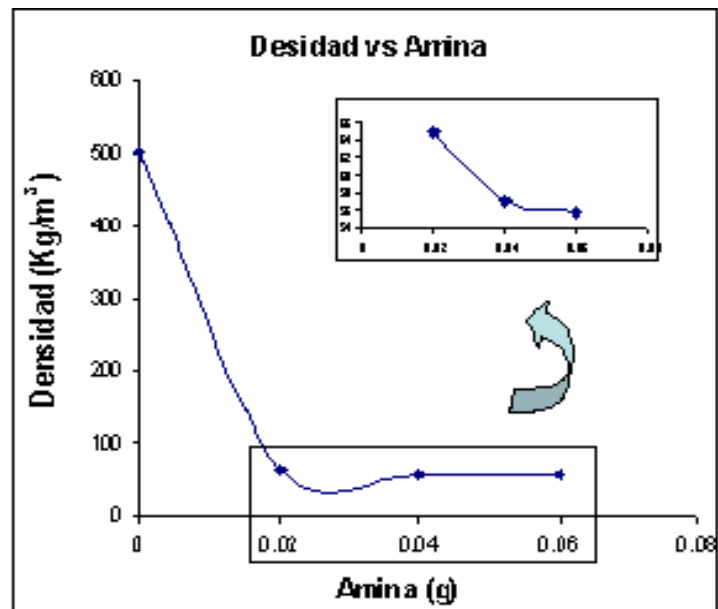
**3.1.1.1 Almidón y almidón modificado.** En las gráficas 4, 5, 6 y 7 se observa como la cantidad de amina y silicona agregada, afecta la densidad de las espumas de almidón y almidón modificado.



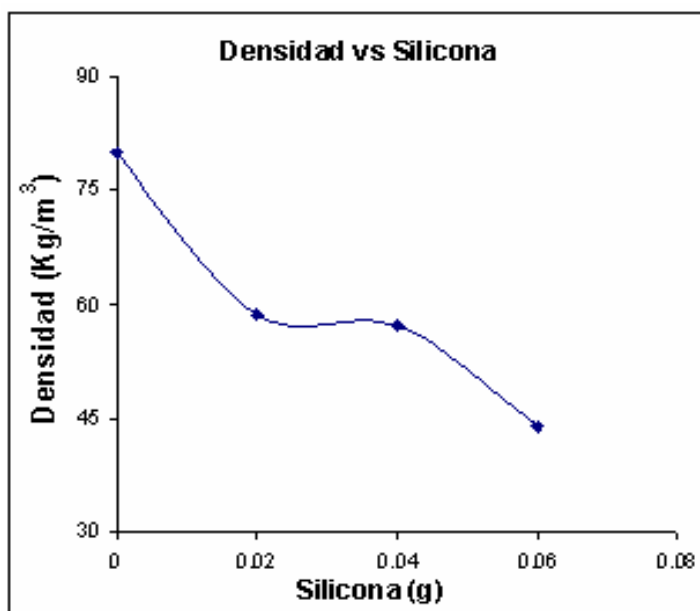
**Gráfica 4. Efecto de la cantidad de amina sobre la densidad de las espumas de almidón**



**Gráfica 5. Efecto de la cantidad silicona sobre la densidad de las espumas de almidón**



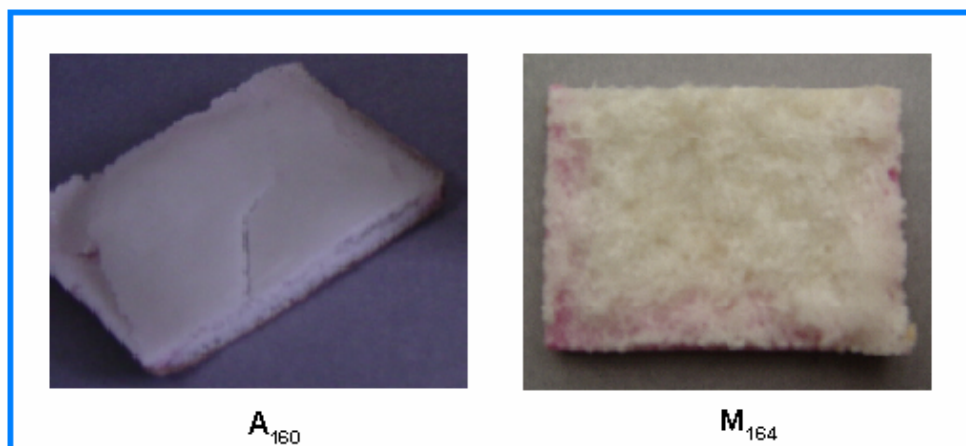
**Gráfica 6. Efecto de la cantidad de amina sobre la densidad de las espumas de almidón modificado**



**Gráfica 7. Efecto de la cantidad de silicona sobre la densidad de las espumas de almidón modificado**

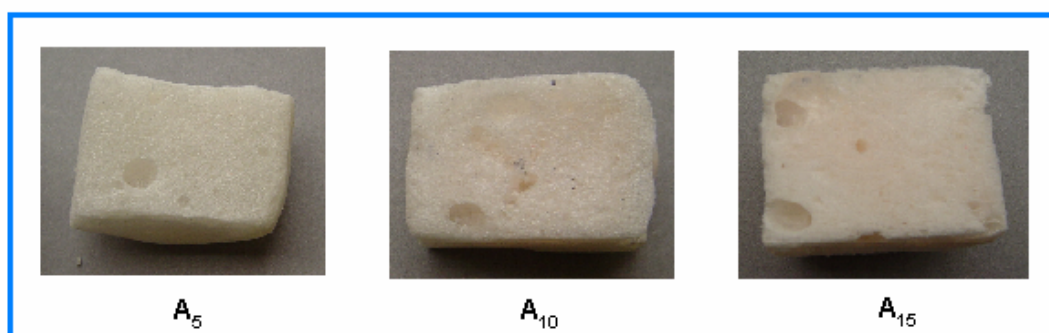
La densidad de las espumas de almidón y almidón modificado presenta un comportamiento inverso con respecto a la cantidad de amina y silicona agregada, es decir, a medida que se aumenta la cantidad de amina y silicona, la densidad de la espuma disminuye.

En el efecto amina, cuando ésta no se encuentra en la formulación (0 g de amina), el proceso de espumación o crecimiento de la espuma no se lleva a cabo, debido a que la reacción no se cataliza, produciendo una mezcla compacta, lo que hace que el producto final sea más denso y no tenga características de espuma. Además, en el producto (M<sub>164</sub>) de almidón modificado, se observa en la parte superior una superficie corrugada característica, que proporciona evidencia de una reacción incipiente del polioli con el TDI como se aprecia en la fotografía 2:



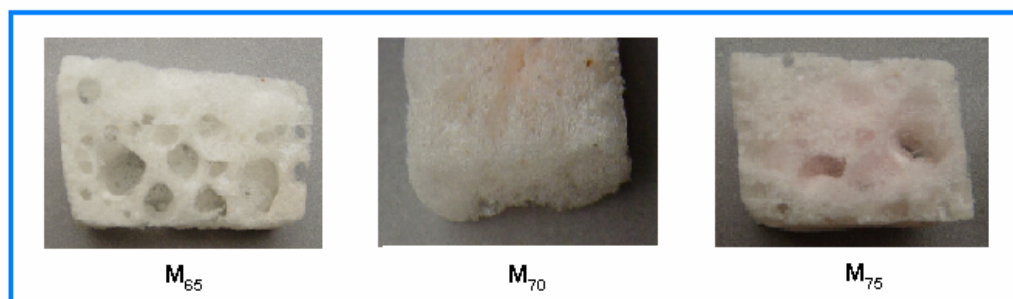
**Fotografía 2. Efecto amina en las espumas de almidón y almidón modificado (sin amina)**

Al ir aumentando la cantidad de amina, en la formulación de almidón y almidón modificado, el proceso de espumación ocurre, lo que lleva a una disminución en la densidad. Esta disminución es aproximadamente constante en el intervalo comprendido entre 0.04 y 0.06 g de amina agregada (gráfica 4 y 5). En las espumas de almidón la variación de la amina provoca cambios en la estructura y la textura, cambios que van de una espuma rígida y áspera ( $A_5$ ) a una espuma suave y flexible ( $A_{10}$  y  $A_{15}$ ), ver fotografía 3:



**Fotografía 3. Efecto amina en las espumas de almidón**

Y en las espumas de almidón modificado, la variación de la amina también presentó cambios en la estructura, debido a que el proceso de espumación no fue uniforme, salvo la espuma ( $M_{70}$ ) con 0.04 g de amina, la cual sobresale por tener una celda uniforme con respecto a las otras ( $M_{65}$  y  $M_{75}$ ), como se muestra en la fotografía 4:



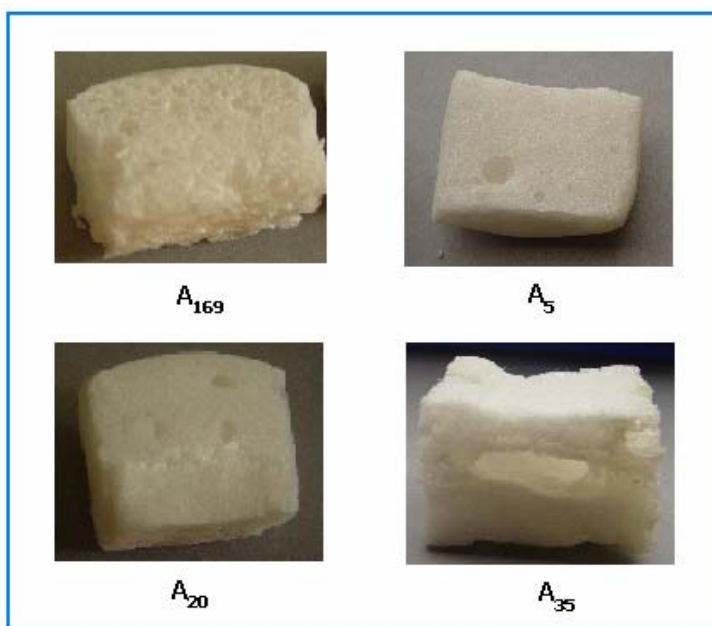
**Fotografía 4. Efecto amina en las espumas de almidón modificado**

El otro factor determinante de la densidad de las espumas es el efecto de la silicona, y al igual que el efecto amina, ésta produce una disminución en la densidad de las espumas, aunque lo hace por un mecanismo diferente, ya que el proceso involucra el cambio de la tensión superficial en la mezcla de reacción, con lo que se ven modificadas las características fisicomecánicas de la espuma obtenida.

El efecto silicona es similar para las espumas de almidón como para las espumas de almidón modificado, el cual afecta las características estructurales de las espumas (ver fotografía 5 y 6).

En las espumas de almidón (fotografía 5), a medida que se va aumentando la cantidad de silicona va mejorando la estructura de la celda, es decir, la hace más pequeña, cerrada y uniforme ( $A_{20}$ ), esto se explica por un cambio en la tensión superficial que compatibiliza de manera mas apropiada la fase gaseosa y la líquida de la formulación polimérica que esta reaccionando; pero

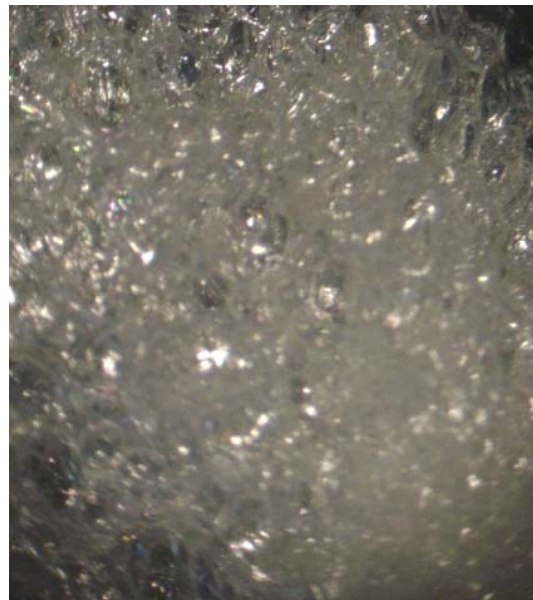
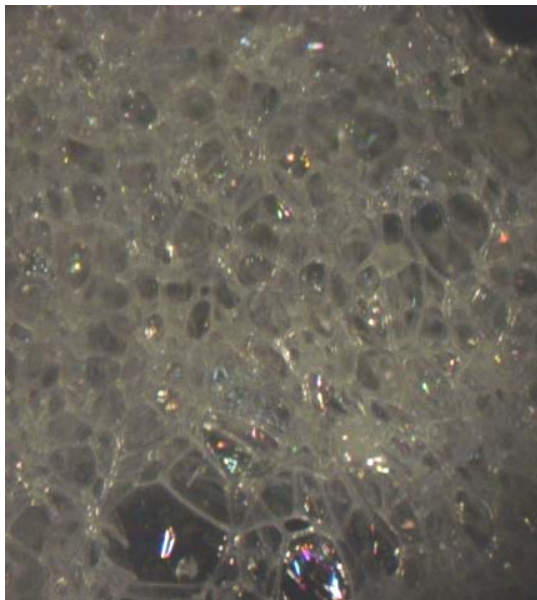
llega a un punto en el cual, la adición de más silicona ( $A_{35}$ ) desmejora la estructura de ésta, debido a que el exceso de silicona además de dejar la espuma húmeda y pegajosa, hace que se formen celdas más grandes en el interior de la misma. Es decir, al cambiar la tensión superficial, la fuerza del gas que se expande es mayor que la de los enlaces que forman la burbuja que lo retiene, entonces, las burbujas se unen unas a otras, produciendo burbujas más grandes que crecen hasta romperse, lo que hace que la espuma pierda su estabilidad como dispersión, de manera que su estructura pierde sus características fisicomecánicas.



**Fotografía 5. Efecto silicona en las espumas de almidón**

En las espumas  $A_{20}$  y  $A_{35}$  se puede observar el anterior fenómeno y puede verse más ampliamente en las micrografías 1 y 2. En la micrografía 1 que corresponde a la espuma  $A_{20}$ , se pueden observar zonas donde la estructura de la celda es pequeña, cerrada y uniforme, y zonas donde la estructura de la celda es grande y abierta; estos dos tipos de zonas que se presentan son

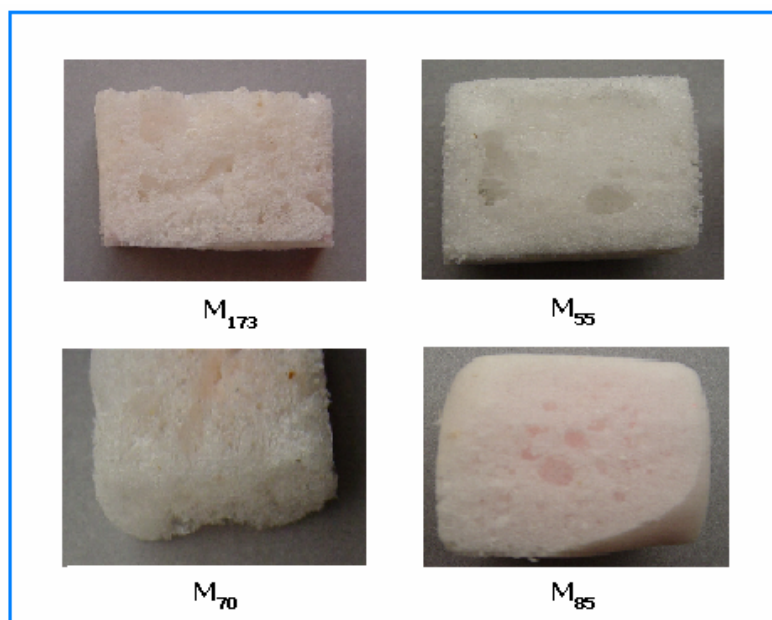
por el mezclado, debido a que éste es manual. Y en la micrografía 2 se observa que no hay estructura por el exceso de silicona.



**Micrografía (10x) 1. Espuma A<sub>20</sub>**

**Micrografía (10x) 2. Espuma A<sub>35</sub>**

La variación de la silicona en las espumas de almidón modificado, mejora notablemente la estructura y uniformidad de la celda. Comparando la espuma obtenida sin silicona (M<sub>173</sub>), con la espuma de mayor cantidad de silicona adicionada (M<sub>85</sub>), se observa una disminución apreciable en la densidad, así como también una similitud en la estructura, es decir, ambas son rígidas. A diferencia de éstas, las espumas con 0.02 y 0.04g de silicona adicionada, poseen una estructura semirígida y una densidad que fluctúa en un mismo rango (57 – 59 Kg/m<sup>3</sup>); como se puede observar en la gráfica 7 y en la fotografía 6.

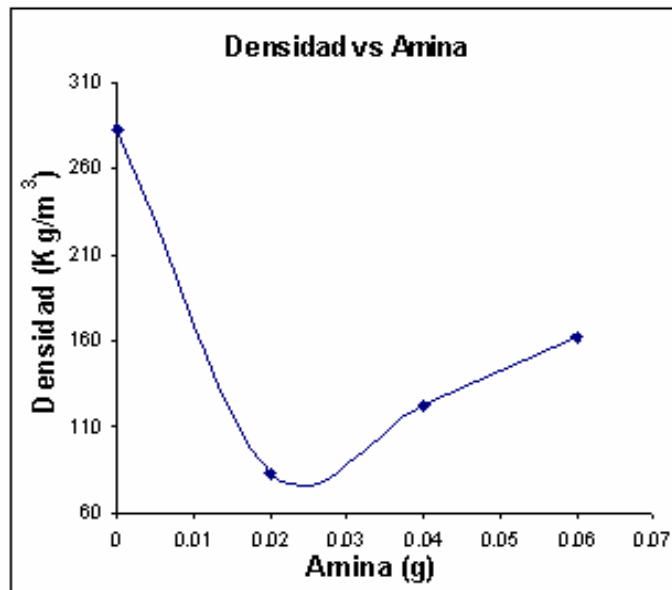


**Fotografía 6. Efecto silicona en las espumas de almidón modificado**

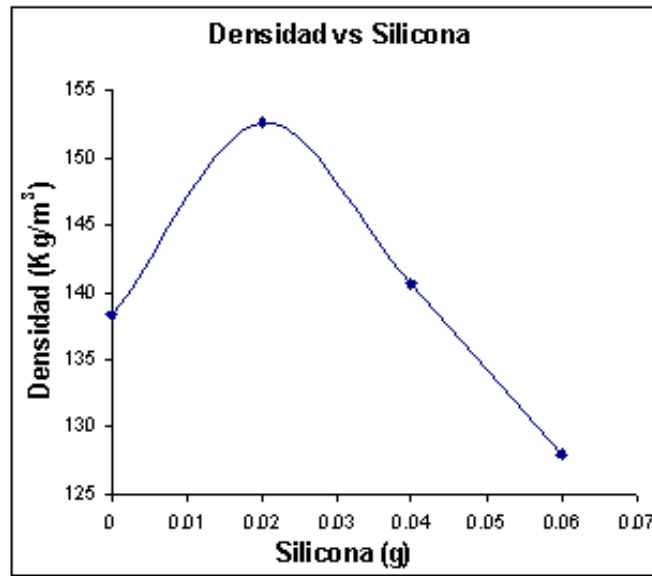
**3.1.1.2 Almidón modificado acetilado.** El comportamiento que presenta la densidad de las espumas de almidón modificado acetilado con respecto a la variación de las cantidades de amina y silicona adicionadas, es diferente al de los otros almidones, como se aprecia en las gráficas 8 y 9.

En la gráfica 8 que representa el efecto amina, se destaca un punto en el cual la densidad alcanza su valor más bajo, para el cual se requiere 0.02g de amina, también se muestra que por encima o por debajo de esta cantidad de amina la densidad de la espuma aumenta. El hecho es que existe un intervalo estrecho de valores en la cantidad de la amina, donde el proceso de espumación parece ser favorecido, obteniéndose la máxima eficiencia en la espumación, por encima y por debajo de este valor es probable que ocurran reacciones que compitan con aquellas del proceso de espumado y por lo tanto a esas concentraciones de amina, las espumas no logran su máximo desarrollo.

No obstante, para el efecto silicona (gráfica 9), ocurre lo contrario; en éste se observa que con 0.02g de silicona la densidad alcanza su valor más alto, y disminuye, si se aumenta o disminuye la cantidad de silicona de ese valor (0.02g de silicona), este hecho resulta notable ya que evidencia la importancia de la cantidad de tensoactivo en el proceso de espumación, de manera que se tiene un margen para el uso óptimo de esta sustancia, que permite conseguir las características deseadas de la espuma, dado que el empleo de cantidades por exceso o por defecto de la misma, por encima de esa cantidad que produce espumas mas densas, no solo afecta la densidad sino que también lo hace con otras propiedades del producto final como lo demuestran los estudios realizados en este trabajo.



**Gráfica 8. Efecto de la amina sobre la densidad de las espumas de almidón modificado acetilado**



**Gráfica 9. Efecto de la silicona sobre la densidad de las espumas de almidón modificado acetilado**



**Fotografía 7. Efecto amina en las espumas de almidón modificado acetilado**

En la fotografía 7, se muestra que a medida que se adiciona amina en la formulación, ocurre el proceso de espumación, del cual se obtienen productos con diferente estructura y textura, de acuerdo a la cantidad de amina adicionada. En ausencia de amina, el proceso de espumación no ocurre debido a que no está catalizado, y el producto obtenido (Ac<sub>167</sub>) es una mezcla compacta de mayor densidad. Para los demás productos, Ac<sub>110</sub>, Ac<sub>115</sub> y Ac<sub>120</sub>, que si se espuman, la formación de celdas no es uniforme, con una textura áspera y una estructura que varía desde de una espuma semirígida (Ac<sub>110</sub>) con menor densidad hasta una espuma rígida (Ac<sub>120</sub>) con una mayor densidad.



**Fotografía 8. Efecto silicona en las espumas de almidón modificado acetilado**

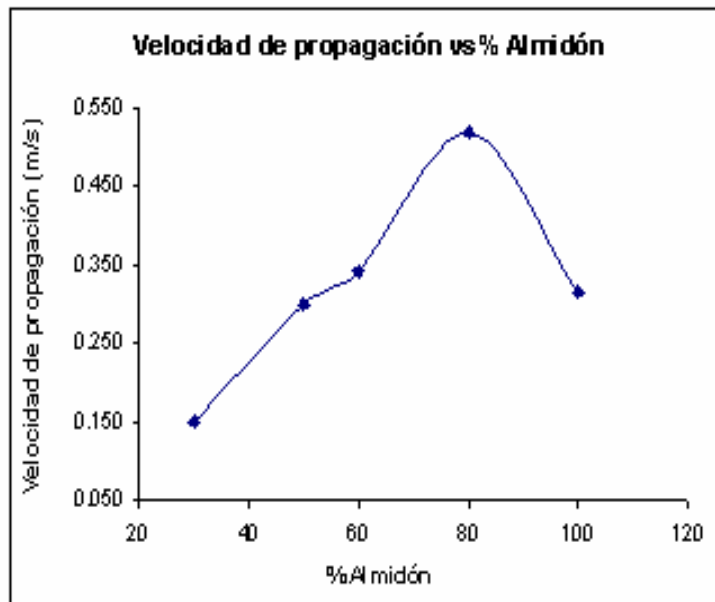
En la fotografía 8 se puede apreciar como cambia el aspecto físico de cada una de las espumas en lo referente a la uniformidad de las celdas, además de su estructura.

El producto obtenido sin silicona, es una espuma rígida, que muestra una baja densidad con respecto a la densidad de las demás espumas relacionadas con este efecto. Cuando se empieza a variar la silicona, se obtienen también espumas rígidas y con densidad menor, a excepción de la que contiene 0.02g de silicona, la cual es semirígida, más densa y con celdas uniformes.

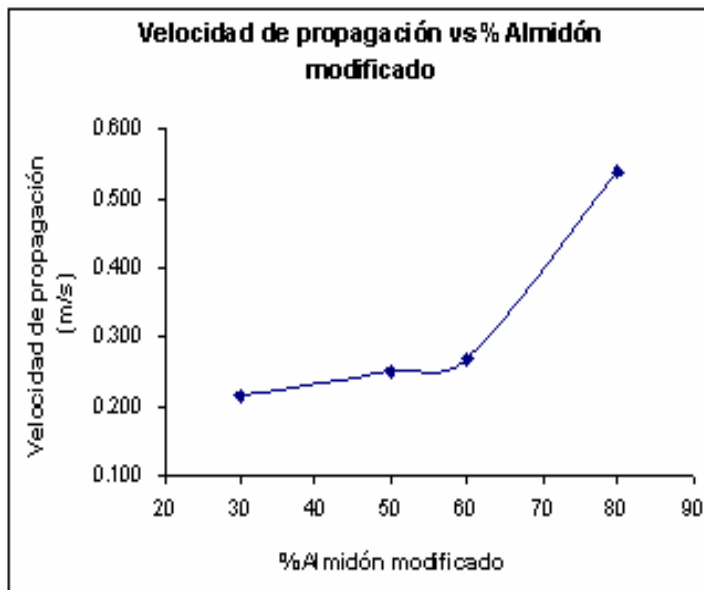
### **3.2 VELOCIDAD DE PROPAGACIÓN DE LLAMA**

Teniendo en cuenta la norma ASTM D 4808 – 88 se determinó el comportamiento de las espumas sintetizadas (anexo C) ante su exposición a llama directa (mechero Bunsen). Se utilizaron muestras de 0,5cm de ancho y de altura y 3cm de largo, tomando el tiempo que tarda la muestra en quemar 3cm de longitud en posición horizontal.

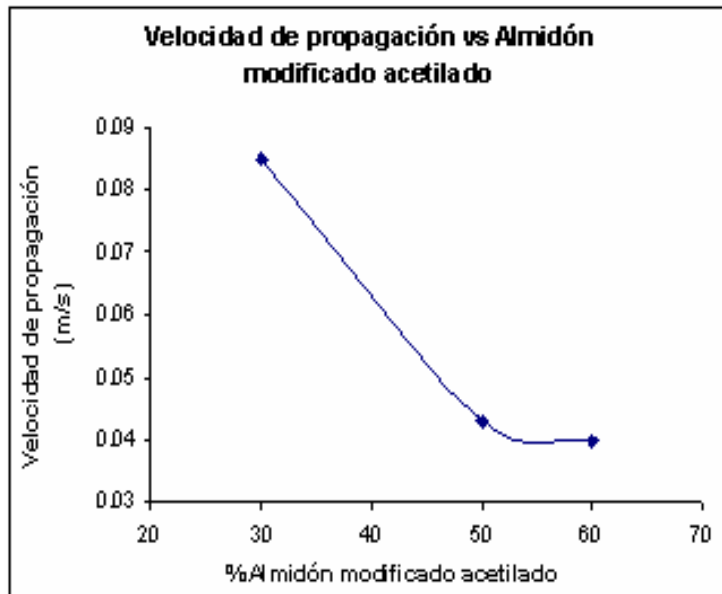
Con el análisis de los resultados obtenidos, se observó que a medida que se aumenta la cantidad de almidón en la formulación, también aumenta la velocidad con que la muestra se quema, fenómeno que ocurre para las espumas de almidón y almidón modificado. Para las espumas de almidón modificado acetilado, el fenómeno es inverso. Estos dos tipos de comportamiento se representan en las gráficas 10, 11 y 12.



**Gráfica 10. Variación de la velocidad de propagación de llama con respecto al porcentaje de almidón**



**Gráfica 11. Variación de la velocidad de propagación de llama con respecto al porcentaje de almidón modificado**



**Gráfica 12. Variación de la velocidad de propagación de llama con respecto a al porcentaje de almidón modificado acetilado**

Para hacer el análisis de la velocidad de propagación de la llama, se tuvo en cuenta la clase de almidón incorporada y los demás componentes de la formulación: polioliol, TDI, amina y silicona.

Todos los componentes utilizados en la formulación de la espuma, son combustibles por separado, a excepción de los almidones (A, M ó Ac) los cuales no lo son, y, al incorporarse éstos, se hacen combustibles y provocan en la espuma formulada un aumento en la velocidad de propagación de la llama, comportamiento que se observa para las espumas de almidón, como para las del almidón modificado, a diferencia de la disminución que se presenta en las espumas de almidón modificado acetilado. Esto puede deberse a dos razones: (1) a que hay mayor o menor superficie de contacto con el oxígeno del aire (respectivamente) debido a su diferente grado de espumación, y (2) que el almidón(es) al asociarse con componentes combustibles incrementa su combustibilidad a manera de efecto

complementario, al cambiar la estructura espacial, y prestar una mayor superficie para interactuar con el oxígeno del aire.

No obstante, al incorporar el almidón a las formulaciones de poliuretano para sustituir de manera total o parcial el polioliol, se cambian las características de combustión de todas las sustancias de la formulación, las cuales ahora están formando un nuevo sustrato. Se puede afirmar entonces que generalmente el almidón hace espumas menos combustibles que aquellas obtenidas con el polioliol (comerciales), y por lo tanto la sustitución total o parcial del mismo por almidón, tiene una influencia marcada en la velocidad de combustión y en la forma en que esta se produce, afectando a los productos finales generados en la misma.

El aumento en la velocidad de propagación de llama para las espumas de almidón y almidón modificado, en comparación con la del almidón modificado acetilado, se debe a que en las dos primeras por su alto contenido de grupos hidroxilo, el crecimiento de la espuma es mayor lo que genera mayor área de contacto de superficie con el oxígeno del aire y facilita el proceso oxidativo.

Para el caso de las espumas de almidón modificado acetilado, donde la velocidad de propagación es menor, su bajo contenido de hidroxilos genera un menor crecimiento de la espuma ó espumas muertas, en formulaciones que contienen más del 60% de este almidón incorporado (fotografía 9), ocasionando una disminución del número de celdas por unidad de volumen, es decir, menor área de contacto de superficie con el oxígeno de aire, confiriendo así, una velocidad de propagación de llama uniforme, menor, que puede deberse a la generación de productos combustibles de peso molecular más bajo que se queman alrededor de la espuma, luego de que ésta es atacada por el fuego.



**Fotografía 9. Representación de un bajo espumado y de una espuma muerta**

En resumen en el fenómeno de combustión de las espumas, las evidencias experimentales muestran que, aquellas que tienen una mayor superficie se queman de manera mas rápida, que el cambio del almidón industrial que es termoestable, por almidones modificado y modificado acetilado, que son mas cercanos a la termoplasticidad por su menor peso molecular, hace que las formulaciones ardan con mas facilidad, aunque para el almidón acetilado con menor superficie en sus espumas, la velocidad de combustión se reduzca por la reducción de su contacto con el oxígeno del aire.

Se hizo un análisis comparativo de las espumas sintetizadas con una espuma comercial (naranja), el oasis y el blanco (100% polioli), (ver anexo C). De este análisis resultó que, las espumas sintetizadas, en general, tienen una velocidad de propagación de llama similar a la de la espuma comercial y una velocidad mayor con respecto al blanco. Se diferencian en que la espuma comercial y las del blanco al quemarse producen un goteo (gota a gota), que es inflamable, contrario a la mayoría de las espumas sintetizadas, que se queman sin generar goteo y se carbonizan con poco humo. El

comportamiento del oasis con respecto al de las espumas sintetizadas es completamente diferente, debido a que éste se auto extingue.

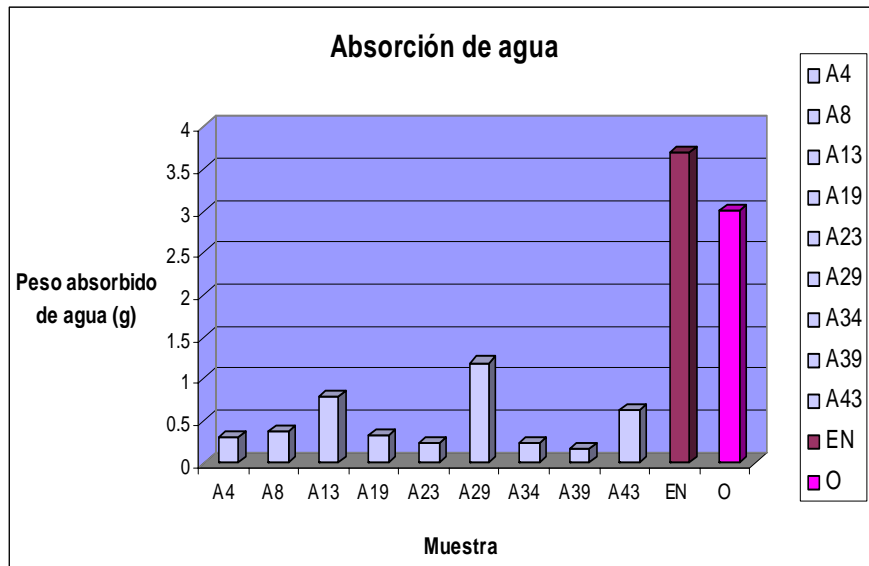
Otro punto importante a mencionar es, que las espumas sintetizadas por problemas de mezclado (fotografía 10) y de alta velocidad de reacción, a veces no son isotrópicas, y sus velocidades de combustión no son uniformes. Al igual que otras de sus propiedades macroscópicas como la densidad, el tamaño de celda y, absorción de agua, entre otras. Una forma de subsanar este tipo de problemas para investigaciones futuras, es trabajar con cantidades mayores y usar un mezclado mecánico, que haría que las condiciones de preparación fueran constantes para todas ellas, con lo que se evitaría la aleatoriedad en los resultados.



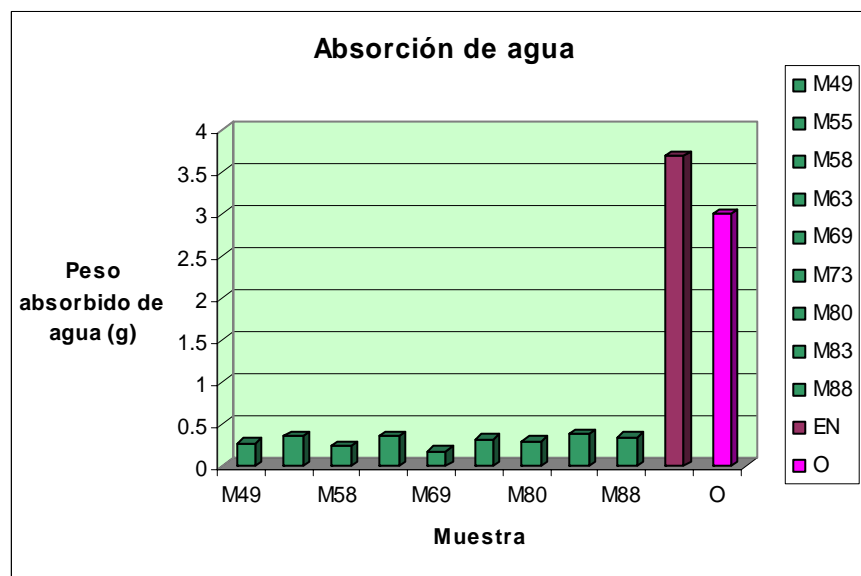
**Fotografía 10. Ilustración de una espuma mal agitada**

### **3.3 ABSORCIÓN DE AGUA**

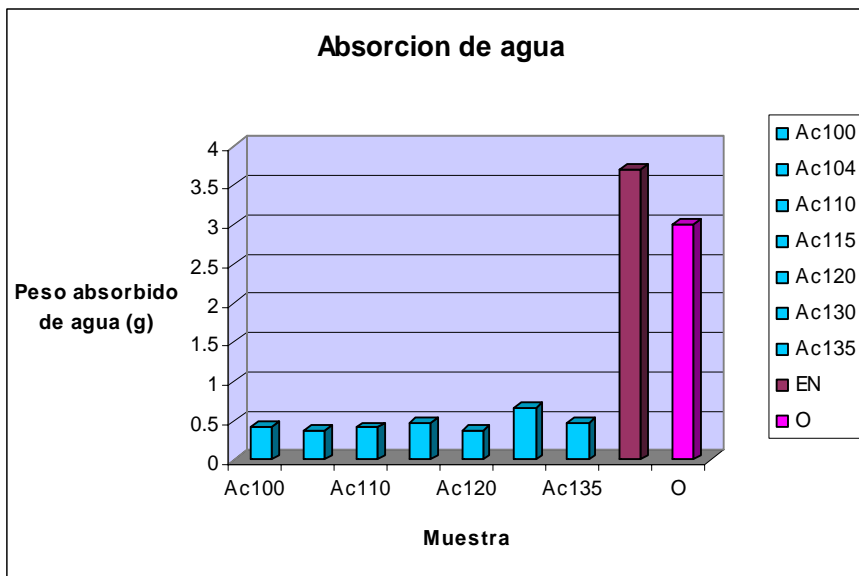
A las espumas seleccionadas (anexo E) se les realizó absorción de agua de acuerdo con la norma ASTM D 2842 – 19, la cual busca determinar la cantidad de agua absorbida, en un tiempo estandarizado de 96 horas a temperatura ambiente (25°C). Los resultados de esta prueba se representan en las gráficas 13, 14 y 15.



**Gráfica 13. Peso absorbido de agua por las espumas de almidón, la espuma comercial (EN) y el oasis (O)**



**Gráfica 14. Peso absorbido de agua por las espumas de almidón modificado, de la espuma comercial (EN) y el oasis (O)**



**Gráfica 15. Peso absorbido de agua de las espumas de almidón modificado acetilado, de la espuma comercial (EN) y el oasis (O)**

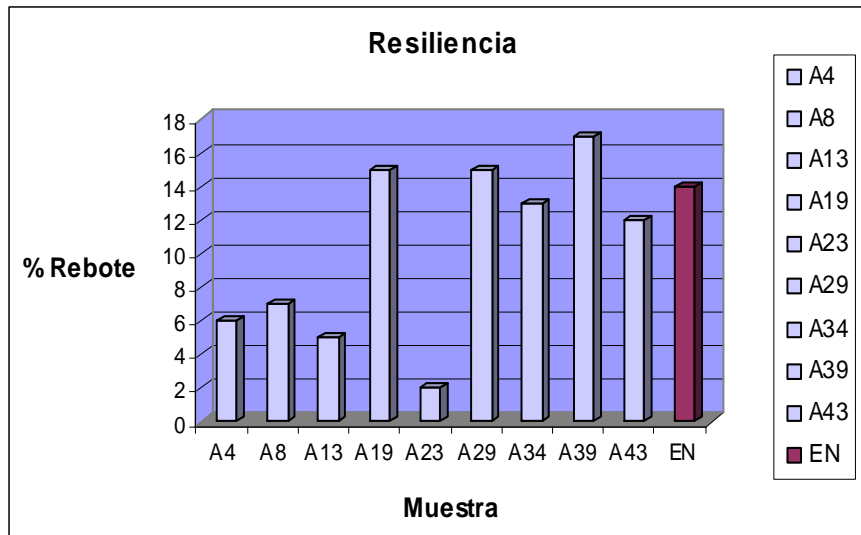
Analizando de forma general en las gráficas 13, 14 y 15, el comportamiento de las espumas de almidón, almidón modificado y almidón modificado acetilado en agua, se puede observar que la cantidad de agua absorbida por éstas es menor que la cantidad de agua que absorbe la espuma comercial y el oasis. Esto puede deberse, a que las celdas de las espumas sintetizadas son cerradas, y no permiten que ocurra el fenómeno de capilaridad, por tal razón, el agua que absorben no es relevante con respecto a la cantidad absorbida por la espuma comercial y el oasis. Esto hace que las espumas sintetizadas en el presente trabajo, presenten un potencial para ser utilizadas como aislamientos térmicos y de otro tipo, dada su baja absorción de agua lo que las haría más resistentes a los ambientes húmedos, aunque se considera que deben mantenerse en ambientes secos para prolongar su vida útil, dado su potencial de biodegradabilidad.

### 3.4 RESILIENCIA

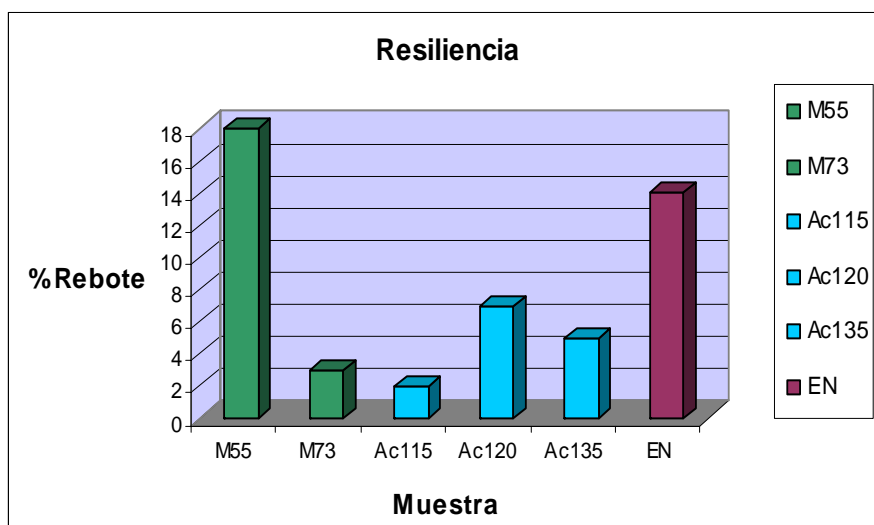
De acuerdo con la norma ASTM D2632-01 se determinó el porcentaje de rebote para las espumas seleccionadas (anexo F). Este método abarca la determinación de resiliencia de impacto de sólidos elásticos, para medir el rebote vertical de un péndulo que cae sobre la muestra. La lectura de resiliencia corresponde a la altura a la cual rebota y se expresa como el porcentaje de altura de rebote.

El porcentaje de rebote sirve como indicador de la elasticidad del material, y a mayor altura de rebote el material presenta mayor resistencia al impacto recobrando su estado natural.

Las gráficas 16 y 17 que a continuación se exponen, representan los resultados obtenidos de las espumas de almidón, almidón modificado y almidón modificado acetilado, y de la espuma comercial naranja (EN).



**Gráfica 16. % Rebote de las espumas de almidón seleccionadas y de la comercial naranja**



**Gráfica 17. % Rebote de las espumas de almidón modificado, almidón modificado acetilado seleccionadas y de la espuma comercial naranja**

En la gráfica 16 se puede observar la similitud del porcentaje de rebote de la mayoría de las espumas de almidón con la espuma comercial naranja. De acuerdo con los resultados, el porcentaje de rebote para las espumas de almidón oscila entre 5% para las de menor densidad, y 17% para las de mayor densidad; para estas últimas se observa que se encuentran dentro del mismo rango de densidad que la de la espuma comercial.

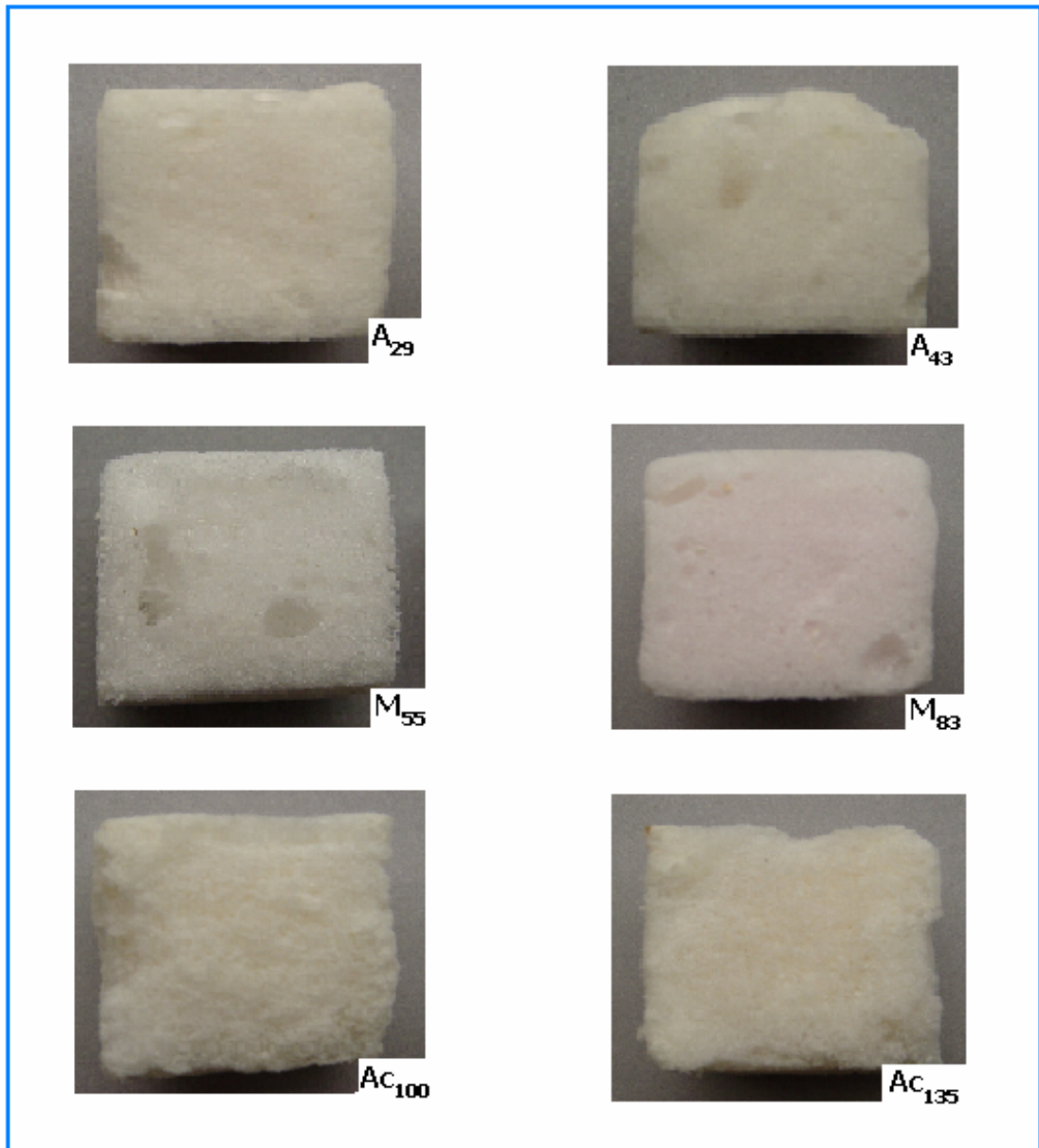
Al contrario de las espumas de almidón, la mayoría de las espumas de almidón modificado y almidón modificado acetilado, no reportaron porcentaje de rebote, debido a que se consideran como espumas frágiles, dado que en las pruebas de resiliencia hay un rompimiento de las celdas.

En la gráfica 17 se muestran los porcentajes de rebote más representativos de las espumas de almidón modificado y las de almidón modificado acetilado, además del porcentaje de rebote de la espuma comercial. Al analizar estos resultados se puede observar que los valores del porcentaje de rebote, no se

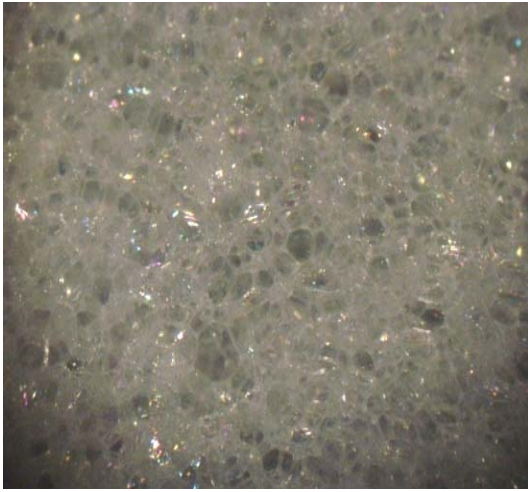
encuentran dentro de un mismo rango, tanto para las espumas de almidón modificado como para las del almidón modificado acetilado, por lo que no se pueden comparar con la comercial en iguales condiciones.

Hay que anotar que las formulaciones realizadas con los almidones, no fueron preparadas en iguales condiciones que las espumas comerciales que se utilizaron para la comparación, por lo que resulta apresurado afirmar de manera contundente que los productos obtenidos no tengan unas ventajas tecnológicas que podrían descubrirse luego de estudios mas detallados en condiciones mas controladas.

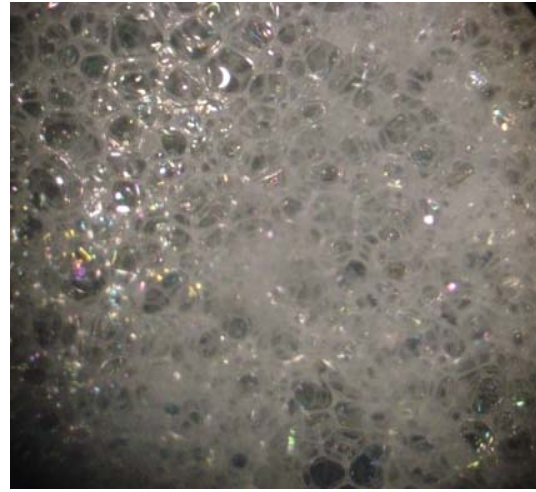
Para continuar con la caracterización de las espumas sintetizadas, se realizó otra selección partiendo de las 25 formulaciones inicialmente escogidas (9 del almidón y del almidón modificado y 7 del almidón modificado acetilado, todos los datos pertinentes se encuentran en los anexos), teniendo en cuenta para ello, los resultados obtenidos en propiedades como: densidad, velocidad de propagación de llama, absorción de agua, y resiliencia, además de las características estructurales, por lo cual, se escogieron dos formulaciones, las mas representativas para cada clase de almidón, cómo se presenta en la tabla 16 y se muestra en la fotografía 11. También se puede observar la estructura de las celdas de las espumas de poliuretano de cada clase de almidón (A, M, Ac) en las micrografías 3, 4 y 5, las cuales representan una celda similar entre ellas, es decir, en forma general se aprecia una celda cerrada pequeña y uniforme.



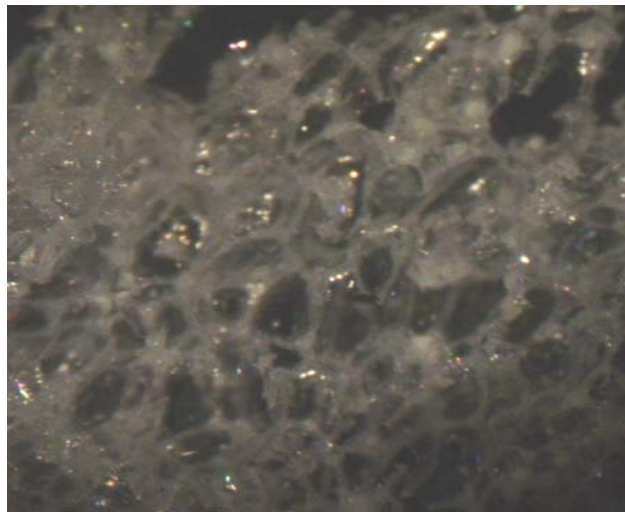
Fotografía 11. Espumas de poliuretanos finales



**Micrografía (10x) 3. Espuma A<sub>43</sub>**



**Micrografía (10x) 4. Espuma M<sub>83</sub>**



**Micrografía (10x) 5. Espuma Ac<sub>135</sub>**

**Tabla 16. Propiedades fisicoquímicas y mecánicas de las espumas finales**

| <b>Muestra</b>    | <b>Densidad (Kg/m<sup>3</sup>)</b> | <b>Velocidad de llama (cm/s)</b> | <b>Peso de agua absorbido (g)</b> | <b>% Rebote</b> |
|-------------------|------------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|-----------------|
| A <sub>29</sub>   | 32.17                              | 0.298                            | 1.19362                           | 15              |
| A <sub>43</sub>   | 29.53                              | 0.306                            | 0.63094                           | 12              |
| M <sub>55</sub>   | 58.76                              | 0.184                            | 0.35659                           | 18              |
| M <sub>83</sub>   | 32.54                              | 0.272                            | 0.37977                           | -               |
| Ac <sub>100</sub> | 152.53                             | 0.099                            | 0.41564                           | -               |
| Ac <sub>135</sub> | 150.71                             | 0.062                            | 0.48000                           | 5               |

Siguiendo con la caracterización, a las espumas de la selección final, se les evaluó el punto de descomposición, la resistencia a reactivos y se les tomó espectro infrarrojo para una espuma de poliuretano a base de almidón y para una espuma de poliuretano a base de almidón modificado, como se describe a continuación.

### **3.5 PUNTO DE DESCOMPOSICIÓN**

El punto de descomposición se llevó a cabo en el fusiómetro Fisher Scientific, tomando una pequeña muestra y observando su comportamiento frente a un barrido de temperatura (ver tabla 17).

**Tabla 17. Punto de descomposición de las espumas finales**

| <b>Muestra</b>    | <b>Punto de descomposición (°C)</b> |
|-------------------|-------------------------------------|
| A <sub>29</sub>   | 255 – 280                           |
| A <sub>43</sub>   | 260 – 280                           |
| M <sub>55</sub>   | 275 – 295                           |
| M <sub>83</sub>   | 265 – 295                           |
| Ac <sub>100</sub> | 240 – 280                           |
| Ac <sub>135</sub> | 260 – 285                           |

En la tabla se puede observar que los puntos de descomposición de las espumas finales, ocurre a temperaturas altas con intervalos amplios, pero en general, estos puntos ocurren dentro de un intervalo de temperatura similar entre ellas.

La similitud en puntos de fusión y rangos de la misma, permite pensar en estructuras similares, todas con un fuerte carácter de termoestabilidad, aunque son menores los puntos de descomposición para los almidones modificado y modificado acetilado lo que reafirma la validez del proceso de transformación utilizado sobre el almidón de yuca.

También se observa que los rangos de fusión, luego de las transformaciones se incrementan, lo que lleva a pensar en la generación de diversos polímeros derivados durante el proceso de transformación, que generan mezclas con puntos de descomposición diferentes.

### **3.6 Resistencia a reactivos**

La realización de esta prueba se basó en el método propuesto en la norma ASTM D 543 – 87, la cual consiste en conocer el efecto de la exposición de la espuma a un reactivo en un tiempo de 168 horas a temperatura ambiente, 25°C. Al cabo de las cuales, se saca del medio líquido, se pesa húmeda para determinar el reactivo absorbido y se mide su volumen, luego se dejan secar al ambiente y se evalúan los cambios físicos observables en las mismas (el color, el volumen y la textura al tacto), además de su peso y volumen.

Este estudio se hizo utilizando seis reactivos: acetona, etanol al 95%, ácido sulfúrico 4.71N, hidróxido de sodio 5N, keroseno y gasolina.

A continuación se describen los cambios observados: como en las espumas finales y para la espuma comercial naranja (anexo G).

➤ **Acetona**

En general, las espumas en este reactivo no sufren un cambio apreciable en lo referente a su estructura y textura, sólo se presenta un cambio de color de blanco a amarillo, dando la impresión de envejecimiento. Todas las espumas expuestas a este reactivo aumentaron su volumen apreciablemente, lo cual indica la absorción del reactivo por parte de las espumas.

➤ **Etanol**

En este reactivo, ninguna de las espumas fue afectada en su estructura y aspecto físico. Pero se observó un aumento notable en su volumen, es decir, que absorben gran cantidad de este reactivo

➤ **Ácido sulfúrico**

Este reactivo generó cambios en la estructura de la espuma M<sub>83</sub> haciéndola más rígida; en la espuma A<sub>43</sub> no se presentó una buena desorción del reactivo por parte de ella y las demás espumas no sufrieron cambio apreciable. Todas las espumas absorben el reactivo y aumentan su volumen, a excepción de la Ac<sub>100</sub> la cual conserva su volumen inicial.

➤ **Hidróxido de sodio**

La apariencia física y estructural de las espumas no se vio afectada por este reactivo, mientras que el volumen si se afectó para todas las espumas: A<sub>29</sub>, A<sub>43</sub>, M<sub>83</sub>, Ac<sub>100</sub> y Ac<sub>135</sub> incrementaron su volumen; para M<sub>55</sub> el volumen

permaneció constante, y para la espuma comercial el volumen disminuyó, cambió que puede indicar parte de la disolución de la espuma en este reactivo. En forma general todas absorben este reactivo.

#### ➤ **Keroseno**

En forma general, este reactivo sólo cambió el color de las espumas a amarillo. Todas las espumas absorben el reactivo, pero no todas aumentan su volumen;  $A_{C_{100}}$  aumentó de volumen,  $A_{43}$  mantuvo constante el volumen y en las demás espumas, el volumen disminuyó. Para éstas últimas, la disminución del volumen puede deberse a la disolución parcial de la espuma en este reactivo. La desorción de este reactivo por parte de las espumas no es buena, dada su baja volatilidad y la porosidad de la espuma.

#### ➤ **Gasolina**

Este reactivo afectó el color de las espumas, cambiándolo de blanco a amarillo – naranja. Todas absorben el reactivo y en general el volumen de las espumas aumentó a excepción de la espuma  $A_{83}$ , donde permaneció constante.

Al observar el comportamiento de las espumas frente a los diferentes reactivos se puede afirmar de manera general, que estos no las afectan sensiblemente; los reactivos polares como alcohol, acetona y agua (de las soluciones básica y ácida) son absorbidos y retenidos, esto se puede explicar por su asociación mediante puentes de hidrógeno, que se formarían entre el reactivo y los grupos uretano y/o los grupos hidroxilos y acetato presentes en el almidón; de otra parte, los hidrocarburos parece que no ejercen una influencia notable dado que la estructura polar de la espuma tiene un efecto liofóbico, que reduce las posibilidades de su interacción con el reactivo; en

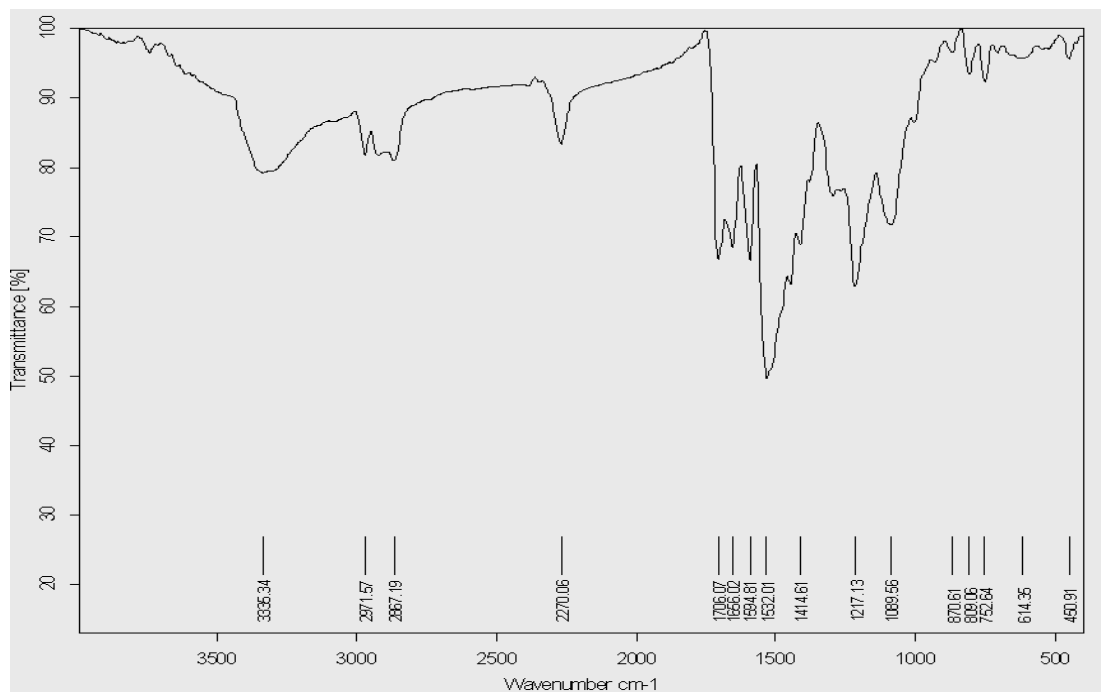
cuanto a las soluciones ácidas y básicas, el efecto producido no es destacable lo que se explica por la fortaleza del enlace uretano y por la estabilidad del almidón frente a los mismos a temperatura ambiente.

### 3.7 Análisis de espectroscopía infrarroja

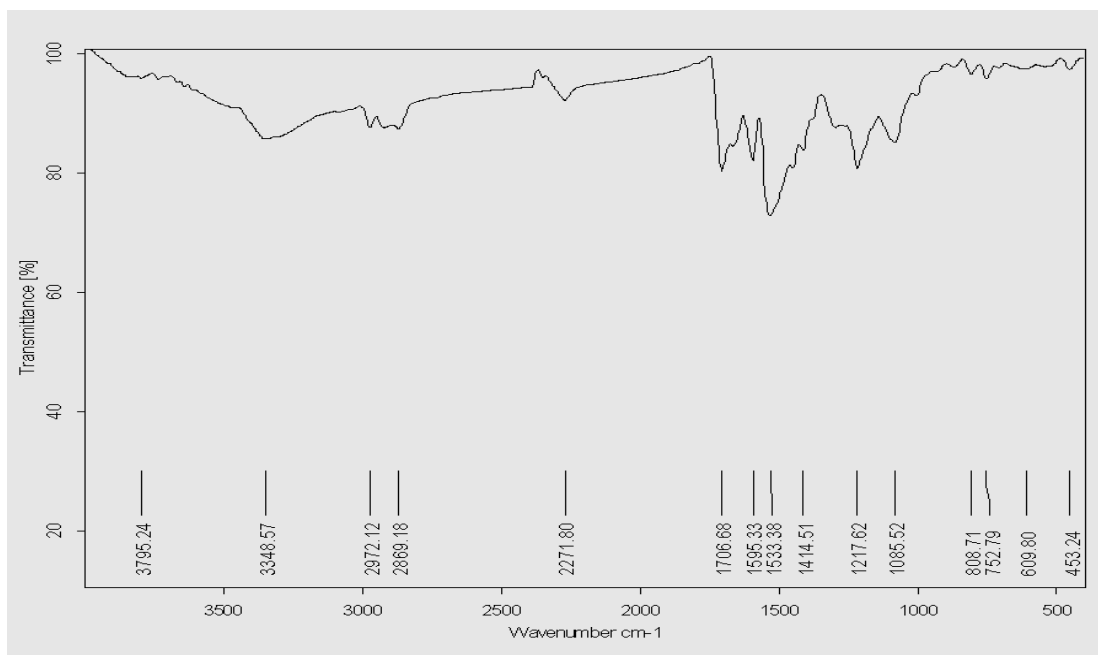
Las figuras 12 y 13 presentan las bandas características que evidencian la formación del enlace uretano que se forma en la polimerización. La frecuencia de estas bandas se reportan en la tabla 18.

**Tabla 18. Bandas características del espectro infrarrojo de las espumas de poliuretano a base de almidón y almidón modificado**

| Asignación | Tipo               | Frecuencia (cm <sup>-1</sup> ) (almidón) | Frecuencia (cm <sup>-1</sup> ) (almidón modificado) |
|------------|--------------------|------------------------------------------|-----------------------------------------------------|
| N – H      | Tensión            | 3336.34                                  | 3348.57                                             |
| N – H      | Flexión            | 1594.81                                  | 1595.33                                             |
| C = O      | Tensión asimétrica | 1706.07                                  | 1706.68                                             |
| C – N      | Tensión            | 1217.13                                  | 1217.62                                             |



**Figura 12. Espectro infrarrojo de una espuma de poliuretano a base de almidón**



**Figura 13. Espectro infrarrojo de una espuma de poliuretano a base de almidón modificado**

#### **4. APLICACIONES INDUSTRIALES**

En este capítulo se exponen las posibles aplicaciones industriales que se le pueden asignar a cada uno de los productos obtenidos (almidón modificado, almidón modificado acetilado y espumas de poliuretano a base de las tres clases de almidones tratados) en el desarrollo de este trabajo.

En el presente estudio se pone de manifiesto que hay que reevaluar, el uso de almidones y sus productos de modificación en la elaboración de poliuretanos, ya que se demuestra que hay un gran potencial por explorar en esta área, siendo el producto de partida en nuestro medio, un recurso natural renovable, fácil de conseguir y explotar con el consiguiente beneficio social, económico y medio ambiental.

Los reportes encontrados en literatura sobre almidones modificados, almidones acetilados y poliuretanos obtenidos a partir de almidón de yuca, son escasos y de éstos últimos hacen referencia a ellos como productos de bajo valor comercial e industrial, lo que a nuestro parecer por los resultados obtenidos es una afirmación apresurada que precisa de más estudio.

A continuación se plantean una serie de usos donde se pueden implementar estos productos (tablas 18 y 19).

**Tabla 19. Posibles usos del almidón modificado y almidón modificado acetilado**

| <b>Clase de almidón</b>             | <b>Usos</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
|-------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Almidón modificado</b>           | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Adhesivos</li> <li>- Apresto para textiles</li> <li>- Aditivos para industria papelera</li> <li>- Aditivos en alimentos humano y animal (en concentraos)</li> <li>- Excipientes en la industria farmacéutica</li> <li>- Tintas y pinturas</li> <li>- Usos médicos asociados en formulaciones poliméricas nuevas</li> <li>- En dietéticos</li> <li>- Fabricación de polímeros biodegradables hemisintéticos</li> </ul> |
| <b>Almidón modificado acetilado</b> | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Adhesivos</li> <li>- Pinturas y esmaltes</li> <li>- Aprestos para la industria textil y papelera</li> <li>- Formulaciones poliméricas biodegradables</li> <li>- Fabricación de piezas moldeadas y extruibles de uso comercial</li> <li>- Dieléctricos</li> <li>- Aditivos en detergentes</li> <li>- En química farmacéutica</li> </ul>                                                                                |

**Tabla 20. Posibles usos de los poliuretanos sintetizados**

| <b>Poliuretanos</b> |             | <b>Usos</b>                                                                                                                                                          |
|---------------------|-------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Espumados</b>    | Rígidos     | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Aislamiento eléctrico, térmico y acústico</li> <li>- Como relleno en paneles de madera, metal y otros polímeros</li> </ul>  |
|                     | Semirígidos | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Capas absorbentes</li> <li>- Rellenos</li> <li>- Aditivos en otras formulaciones poliméricas</li> </ul>                     |
|                     | Flexibles   | <ul style="list-style-type: none"> <li>- En capas absorbentes (esponjas desechables, tejidos rellenos y textiles)</li> </ul>                                         |
| <b>Sólidos</b>      | Rígidos     | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Moldeados en usos eléctricos, en pequeñas piezas y juguetería</li> <li>- Rellenos en otros productos poliméricos</li> </ul> |

## 5. CONCLUSIONES

- Se concluye que todos los procesos fueron diseñados pensando en usar tecnologías sencillas, novedosas, al alcance de los PYMES (Pequeñas y medianas industrias), con condiciones suaves, reactivos comerciales producidos en el país y al alcance de las posibilidades tecnológicas del medio.
- Se logró incorporar el almidón industrial de yuca y los productos de sus modificaciones (productos naturales renovables) en las formulaciones de poliuretano, reemplazando parcialmente a los polioles, que tienen su origen en la industria petrolera, y son recursos no renovables.
- Se estableció que las variables determinantes en la reacción de hidrólisis parcial ácida del almidón fueron: tiempo de reacción, 3 horas; temperatura de reacción, 100°C; y la relación almidón/(ácido fosfórico/propilenglicol), 10:(2:8); obteniéndose un rendimiento del 92% aproximadamente.
- Se determinó que las variables fundamentales en la reacción de acetilación del almidón modificado fueron: tiempo de reacción, 9 horas; temperatura de reacción, 100 °C; y la relación almidón modificado/anhídrido acético, 1:2.5; obteniéndose un rendimiento del 85% aproximadamente, y un porcentaje de acetilación 28,51%, con un grado de sustitución de 1.5. El producto de esta reacción presentó propiedades de termoplasticidad.

- Se concluye que en las espumas de almidón y almidón modificado al aumentar el porcentaje de éstos en la formulación (hasta un 80%), la densidad de la espuma disminuye. También se comprobó que, al aumentar la cantidad de amina y silicona en la formulación, se disminuye la densidad de las mismas.
- Se determinó que en las espumas de almidón modificado acetilado el aumento del porcentaje de éste en la formulación, provoca un aumento en la densidad de ésta. Y que para una cantidad de amina dada (0.02 g) se obtiene una espuma con la menor densidad, y para una cantidad de silicona también de 0.02 g el efecto es contrario al ocurrido para la amina, obteniéndose la espuma con mayor densidad.
- Se logró sustituir un 60% de polioliol por almidón, en las espumas de poliuretano a base almidón industrial. Donde se estableció que para este porcentaje reemplazado, la mejor formulación es la de la espuma A<sub>43</sub>: relación almidón/polioliol, 60/40; silicona, 0.06 g; amina, 0.06 g; y TDI, 2ml.
- Para las espumas de poliuretano a base de almidón modificado se logró sustituir hasta un 60% el polioliol por el almidón modificado. Siendo para este porcentaje reemplazado la mejor formulación la de la espuma M<sub>83</sub>: relación almidón modificado/polioliol, 60/40; silicona 0.06 g; amina, 0.04 g; y TDI 2ml.
- En las espumas de almidón modificado acetilado el mayor porcentaje sustituido que se logró fue del 30%. En el que la mejor formulación para este porcentaje es de la espuma Ac<sub>135</sub>: relación almidón modificado acetilado/polioliol, 30/70; silicona, 0.06 g; amina, 0.06 g; TDI 2ml.

- Se concluyó que para las espumas de almidón, el porcentaje de rebote aumenta, a medida que aumenta la densidad. Las espumas de poliuretano sintetizadas a base de almidón, sobresalieron por ser flexibles y por presentar mayor resistencia al impacto, viéndose reflejado en sus porcentajes de rebote; características que les permite ser comparadas por las algunas comerciales (entre éstas, la espuma naranja a base de poliuretano).
- De acuerdo a la baja absorción de agua de las espumas de poliuretano sintetizadas, se concluye que pueden ser aptas para aislamientos térmicos, acústicos y eléctricos, utilizándose en recintos cerrados, debido a su baja absorción de humedad. Sumado a esto, sus altos puntos de descomposición y el hecho de que los almidones utilizados para reemplazar polioles en las formulaciones, son menos volátiles, hace que no se liberen sustancias tóxicas al elevarse la temperatura. Además, a diferencia de las espumas en las que sólo se usa poliol, la mayoría de las que tienen almidón(es) en su formulación, se queman sin producir residuos líquidos con lo que la propagación de la llama es más difícil, sale menos humo y la combustión no es tan vigorosa, lo que hace más seguro su uso.
- Se concluyó en el desarrollo del trabajo, que ninguna de las espumas sintetizadas presentan algún olor característico, es decir, son inodoras. Lo que indica que ninguno de los componentes utilizados quedan en exceso, claro esta que esto puede verificarse de una manera más contundente luego de un análisis térmico diferencial.
- Desde el punto de vista de las formulaciones experimentadas en este trabajo, resultan más prometedoras desde el punto de vista tecnológico, las espumas obtenidas con el almidón modificado antes de ser

acetilado, no obstante se deben realizar más estudios, para buscar un mejor uso para este ultimo.

## 6. RECOMENDACIONES

- Explorar otros métodos para modificar el almidón, con el fin de elevar su potencialidad como fuente sustitutiva de polioles comerciales.
- Se recomienda el estudio de las propiedades eléctricas, térmicas y acústicas de las espumas sintetizadas, ya que gracias a las características porosas y semirígidas que poseen éstas, es posible encontrar otros nichos de aplicación como aislante acústico, eléctrico y térmico.
- Se recomienda evaluar todas las propiedades de resistencia de materiales (resistencia al impacto, dureza, resistencia a la compresión,) para las espumas de poliuretano sintetizadas.
- Es necesario tecnificar el proceso de formación de espumas, para evitar los problemas de mezclado, que afectan las propiedades como la densidad, el tamaño de celda y, absorción de agua, entre otros.
- Se recomienda para un posterior estudio, evaluar la biodegradabilidad de las espumas de poliuretano a base de almidón(es) sintetizadas en este trabajo, para aprovechar la característica que posee el almidón de ser biodegradable, y fijar su vida útil.
- Se recomienda probar otros tipos de ésteres de almidón que puedan prepararse a partir de ácidos obtenidos de fuentes naturales.

- Para posteriores investigaciones se recomienda reemplazar polioles por almidones, en otras formulaciones de poliuretanos (utilizando otros tipos de polioles, catalizadores y diisocianatos)
- Es necesario encontrar solventes para dispersar/solubilizar compuestos de almidón que se van a usar en la producción de poliuretanos, para mejorar la afinidad del almidón con el resto de los componentes utilizados en la formulación.
- Se recomienda para los poliuretanos obtenidos con almidón modificado acetilado, incorporar cargas en la formulación para mejorar las propiedades de éste, y así ampliar su campo de aplicación.
- Usar el método propuesto en el anexo H para el tratamiento de las aguas de lavado provenientes de la purificación del almidón modificado y almidón modificado acetilado, con el fin de recuperar reactivos y hacer viable el proceso desde el punto de vista ambiental.
- Se recomienda realizar un estudio de la funcionalidad del almidón, para clasificar que tipo de poliuretanos se pueden obtener de éste, es decir, rígidos, semirígidos ó flexibles.
- Se requiere determinar el contenido de grupos OH del almidón y sus derivados para encontrar la mejor relación del (poliol/almidón(es))/TDI, en formulaciones con potencial a nivel tecnológico.
- Se recomienda evaluar el comportamiento del almidón modificado acetilado como termoplástico, y como reactivo en polimerizaciones tipo poliéster.

## BIBLIOGRAFÍA

1. PARRA, Luz Marina. Contribución al estudio de las características fisicoquímicas del almidón de yuca dulce y agrio contenido en la variedad chirosa en Santander. Proyecto de post – grado Universidad Industrial de Santander. Escuela de Química, Bucaramanga 1987.
2. SCOTT, Martin. Y. YU, Tak. New advances in starch-based particle technologies for aesthetic modification [online]. Manila: National starch and chemical company, Bridgewater, March 2003. Available from internet:  
<http://www.personalcarepolymers.com/Doc/Rpt/Starch%20Particles.pdf>
3. Starch granule destructurement and modification under homogeneous aqueous conditions [online]. Bangor: University of Wales, May 2002. Available from internet:  
<http://www.defra.gov.uk/farm/acu/research/reports/NF0510-report.pdf>
4. BADILLO, Carlos y BONNETT, Aidaly. Obtención de alcohol etílico a partir de la yuca. Proyecto grado Universidad Industrial de Santander. Escuela de Ingeniería Química, Bucaramanga 1979.
5. PALACIOS, Freddy y PINEDA, Mario. Aprovechamiento del almidón de yuca para la producción de poliestireno biodegradable. Proyecto grado Universidad Industrial de Santander. Escuela de Ingeniería Química, Bucaramanga 1991.

6. WHISTLER, Roy; BEMILLER, James and PASCHALL, Eugene. Starch. 2ed. New York: Academic Press, 1984. 153, 332-336 p.
7. PRESCOTT, S. Y. DUNN, C. Microbiología industrial. 2ed. Colombia: Aguilar, 195. 247 p.
8. LEHNINGER, A. Bioquímica. 2ed. Barcelona: Omega. 1980. 469 p.
9. UNDERKOFER, L. and HICKERY, R. Industrial fermentations. Vol II. New York: Chemical publishing, 1954. 45 p.
10. WHISTLER, Roy and PASCHALL, Eugene. Starch: chemistry and technology. Vol II. New York : Academic Press, 1967. 164, 168 y 639 p.
11. WHISTLER, Roy and PASCHALL, Eugene. Starch: chemistry and technology. Vol I. New York: Academic Press, 1967. 343, y 393 – 394 p.
12. [online]. 1999. Available from internet: <http://www.ftns.wau.nl/agridata/TableModStarch.htm>
13. MENESES, Carolina y MUVDI, Carlos. Desarrollo a escala laboratorio de una espuma de poliuretano sintetizada a partir del tamo de frijol para su uso como aislante térmico y atenuador de impacto. Proyecto de grado Universidad Industrial de Santander. Escuela de Ingeniería Química, Bucaramanga 2002.
14. The Dow Chemical Company. The flexible polyurethane foam handbook. Urethanes Unlimited. 1 – 21 p.

15. SAUNDERS, J and FRISCH, K. Polyurethanes. Chemistry and Technology. Vol XVI. Part I. United States: John Wiley and Sons, 1964. 235-240 p.
  
16. WHISTLER, Roy; SMITH, Robert and BEMILLER, James. Methods in carbohydrate chemistry. Vol IV. New York: Academic Press, 1964. 249, 288 p.
  
17. CALDERON, J y AVENDAÑO, R. Espectroscopía Infrarroja. España: Alambra, 134, 173 y 175 p.

# **ANEXOS**

## ANEXO A

### COMPARACIÓN DE LAS PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS PARA LAS TRES CLASES DE ALMIDÓN TRATADOS

#### A1. Comparación de las propiedades fisicoquímicas para las tres clases de almidón

| <b>Determinación</b>        | <b>Almidón de yuca</b> | <b>Almidón modificado</b> | <b>Almidón modificado acetilado</b> |
|-----------------------------|------------------------|---------------------------|-------------------------------------|
| Contenido de humedad (%)    | 12.8                   | 10.7                      | 0.96                                |
| Contenido de acidez         | 0.0011                 | 0.0045                    | 0.0032                              |
| Viscosidad (cP)             | 5418                   | 118.1                     | -                                   |
| Índice de refracción        | 1.345                  | 1.351                     | -                                   |
| Punto de descomposición(°C) | 283 – 290              | 242 – 247                 | 245 – 260                           |
| Densidad (g/ml)             | 1.5671                 | 1.5497                    | 1.0152                              |
| Acetilación (%)             | 0.89                   | 8.2                       | 20.4                                |
| Grado de sustitución        | 0.034                  | 0.34                      | 0.96                                |

## A2. Comparación de solubilidades para las tres clases de almidón.

| Solvente                | Almidón industrial |                     |            | Almidón modificado |                     |            | Almidón modifica acetilado |                     |            |
|-------------------------|--------------------|---------------------|------------|--------------------|---------------------|------------|----------------------------|---------------------|------------|
|                         | Soluble            | Ligeramente soluble | No soluble | Soluble            | Ligeramente soluble | No soluble | Soluble                    | Ligeramente soluble | No soluble |
| 1 – Propanol            |                    |                     | x          |                    |                     | x          |                            |                     | x          |
| 2 – Propanol            |                    |                     | x          |                    |                     | x          |                            |                     | x          |
| Alcohol bencílico       |                    | x                   |            |                    |                     | x          |                            | x                   |            |
| Alcohol tercbutílico    |                    |                     | x          |                    |                     | x          |                            |                     | x          |
| Ácido fórmico           | x                  |                     |            | x                  |                     |            |                            | x                   |            |
| Ácido acético           |                    |                     | x          |                    |                     | x          |                            | x                   |            |
| Acetato de etilo        |                    |                     | x          |                    |                     | x          |                            | x                   |            |
| Acetato de metilo       |                    |                     | x          |                    |                     | x          | x                          |                     |            |
| Acetona                 |                    |                     | x          |                    |                     | x          |                            | x                   |            |
| Benceno                 |                    |                     | x          |                    |                     | x          |                            |                     | x          |
| Tolueno                 |                    |                     | x          |                    |                     | x          |                            |                     | x          |
| Xileno                  |                    |                     | x          |                    |                     | x          |                            |                     | x          |
| Tetracloruro de carbono |                    |                     | x          |                    |                     | x          |                            |                     | x          |
| Parafina                |                    | x                   |            |                    |                     | x          |                            |                     | x          |
| Formaldehído            |                    | x                   |            | x                  |                     |            |                            |                     | x          |
| Fenol                   |                    | x                   |            |                    | x                   |            | x                          |                     |            |

La solubilidad se realizó tomando 10mg de almidón por 1ml de solvente a 25°C

## ANEXO B

### FORMULACIÓN Y OBSERVACIÓN DE LAS ESPUMAS

#### B1. Formulaciones de poliuretano con 100% almidón industrial

| Muestra         | Almidón (g) | Poliol (g) | Amina (g) | Silicona (g) | TDI (ml) | Observaciones                                          |
|-----------------|-------------|------------|-----------|--------------|----------|--------------------------------------------------------|
| A <sub>1</sub>  | 2           | 0          | 0.02      | 0.02         | 2        | Masa dura, se desvorona al tacto, espuma muerta        |
| A <sub>6</sub>  | 2           | 0          | 0.04      | 0.02         | 2        | Masa dura, se desvorona al tacto, espuma muerta        |
| A <sub>11</sub> | 2           | 0          | 0.06      | 0.02         | 2        | Flexible, celda pequeña uniforme, sin estructura       |
| A <sub>16</sub> | 2           | 0          | 0.02      | 0.04         | 2        | Flexible, celda mediana, poco uniforme, sin estructura |
| A <sub>21</sub> | 2           | 0          | 0.04      | 0.04         | 2        | Flexible, celda pequeña uniforme, sin estructura       |
| A <sub>26</sub> | 2           | 0          | 0.06      | 0.04         | 2        | Flexible, celda pequeña, poco uniforme, frágil         |
| A <sub>31</sub> | 2           | 0          | 0.02      | 0.06         | 2        | Celda mediana, poco uniforme, sin estructura           |
| A <sub>36</sub> | 2           | 0          | 0.04      | 0.06         | 2        | Flexible, celda pequeña uniforme, sin estructura       |
| A <sub>41</sub> | 2           | 0          | 0.06      | 0.06         | 2        | Flexible, celda mediana, poco uniforme, frágil         |

### B2. Formulaciones de poliuretano con 80% de almidón industrial

| Muestra         | Almidón (g) | Poliol (g) | Amina (g) | Silicona (g) | TDI (ml) | Observaciones                                                  |
|-----------------|-------------|------------|-----------|--------------|----------|----------------------------------------------------------------|
| A <sub>2</sub>  | 1.6         | 0.4        | 0.02      | 0.02         | 2        | Rígida, celda grosera, se desmorona al tacto                   |
| A <sub>7</sub>  | 1.6         | 0.4        | 0.04      | 0.02         | 2        | Flexible, celda mediana uniforme, frágil                       |
| A <sub>12</sub> | 1.6         | 0.4        | 0.06      | 0.02         | 2        | Flexible, celda pequeña uniforme, frágil, sin estructura       |
| A <sub>17</sub> | 1.6         | 0.4        | 0.02      | 0.04         | 2        | Flexible, celda mediana, poco uniforme, frágil, sin estructura |
| A <sub>22</sub> | 1.6         | 0.4        | 0.04      | 0.04         | 2        | Flexible, celda mediana uniforme                               |
| A <sub>27</sub> | 1.6         | 0.4        | 0.06      | 0.04         | 2        | Flexible, celda pequeña uniforme, se desmorona al tacto        |
| A <sub>32</sub> | 1.6         | 0.4        | 0.02      | 0.06         | 2        | Flexible, celda pequeña uniforme, se desmorona al tacto        |
| A <sub>37</sub> | 1.6         | 0.4        | 0.04      | 0.06         | 2        | Flexible, celda mediana, poco uniforme, frágil                 |
| A <sub>42</sub> | 1.6         | 0.4        | 0.06      | 0.06         | 2        | Flexible. Celda mediana pequeña                                |

### B3. Formulaciones de poliuretano con 60% de almidón industrial

| Muestra               | Almidón (g) | Poliol (g) | Amina (g)   | Silicona (g) | TDI (ml) | Observaciones                                  |
|-----------------------|-------------|------------|-------------|--------------|----------|------------------------------------------------|
| A <sub>3</sub>        | 1.2         | 0.8        | 0.02        | 0.02         | 2        | Flexible, celda mediana, poco uniforme         |
| <b>A<sub>8</sub></b>  | <b>1.2</b>  | <b>0.8</b> | <b>0.04</b> | <b>0.02</b>  | <b>2</b> | <b>Flexible, celda pequeña uniforme</b>        |
| <b>A<sub>13</sub></b> | <b>1.2</b>  | <b>0.8</b> | <b>0.06</b> | <b>0.02</b>  | <b>2</b> | <b>Flexible, celda mediana uniforme</b>        |
| A <sub>18</sub>       | 1.2         | 0.8        | 0.02        | 0.04         | 2        | Flexible, celda mediana uniforme               |
| <b>A<sub>23</sub></b> | <b>1.2</b>  | <b>0.8</b> | <b>0.04</b> | <b>0.04</b>  | <b>2</b> | <b>Flexible, celda pequeña, poco uniforme</b>  |
| A <sub>28</sub>       | 1.2         | 0.8        | 0.06        | 0.04         | 2        | Flexible, celda mediana, poco uniforme         |
| A <sub>33</sub>       | 1.2         | 0.8        | 0.02        | 0.06         | 2        | Flexible, celda mediana, poco uniforme, frágil |
| A <sub>38</sub>       | 1.2         | 0.8        | 0.04        | 0.06         | 2        | Flexible, celda pequeña uniforme               |
| <b>A<sub>43</sub></b> | <b>1.2</b>  | <b>0.8</b> | <b>0.06</b> | <b>0.06</b>  | <b>2</b> | <b>Flexible, celda pequeña uniforme</b>        |

**B4. Formulaciones de poliuretano con 50% de almidón industrial**

| Muestra               | Almidón (g) | Poliol (g) | Amina (g)   | Silicona (g) | TDI (ml) | Observaciones                                 |
|-----------------------|-------------|------------|-------------|--------------|----------|-----------------------------------------------|
| <b>A<sub>4</sub></b>  | <b>1.0</b>  | <b>1.0</b> | <b>0.02</b> | <b>0.02</b>  | <b>2</b> | <b>Flexible, celda mediana, poco uniforme</b> |
| A <sub>9</sub>        | 1.0         | 1.0        | 0.04        | 0.02         | 2        | Flexible, celda mediana, poco uniforme        |
| A <sub>14</sub>       | 1.0         | 1.0        | 0.06        | 0.02         | 2        | Flexible, celda mediana, poco uniforme        |
| <b>A<sub>19</sub></b> | <b>1.0</b>  | <b>1.0</b> | <b>0.02</b> | <b>0.04</b>  | <b>2</b> | <b>Flexible, celda mediana uniforme</b>       |
| A <sub>24</sub>       | 1.0         | 1.0        | 0.04        | 0.04         | 2        | Flexible, celda pequeña uniforme              |
| <b>A<sub>29</sub></b> | <b>1.0</b>  | <b>1.0</b> | <b>0.06</b> | <b>0.04</b>  | <b>2</b> | <b>Flexible, celda mediana, poco uniforme</b> |
| <b>A<sub>34</sub></b> | <b>1.0</b>  | <b>1.0</b> | <b>0.02</b> | <b>0.06</b>  | <b>2</b> | <b>Flexible, celda mediana uniforme</b>       |
| <b>A<sub>39</sub></b> | <b>1.0</b>  | <b>1.0</b> | <b>0.04</b> | <b>0.06</b>  | <b>2</b> | <b>Flexible, celda mediana uniforme</b>       |
| A <sub>44</sub>       | 1.0         | 1.0        | 0.06        | 0.06         | 2        | Flexible celda pequeña uniforme               |

**B5. Formulaciones de poliuretano con 30% de almidón industrial**

| Muestra         | Almidón (g) | Poliol (g) | Amina (g) | Silicona (g) | TDI (ml) | Observaciones                                    |
|-----------------|-------------|------------|-----------|--------------|----------|--------------------------------------------------|
| A <sub>5</sub>  | 0.6         | 1.4        | 0.02      | 0.02         | 2        | Rígida, celda mediana uniforme,                  |
| A <sub>10</sub> | 0.6         | 1.4        | 0.04      | 0.02         | 2        | Flexible, celda grande, poco uniforme            |
| A <sub>15</sub> | 0.6         | 1.4        | 0.06      | 0.02         | 2        | Rígida, celda mediana, poco uniforme,            |
| A <sub>20</sub> | 0.6         | 1.4        | 0.02      | 0.04         | 2        | Rígida, celda mediana uniforme                   |
| A <sub>25</sub> | 0.6         | 1.4        | 0.04      | 0.04         | 2        | Flexible, celda mediana, poco uniforme           |
| A <sub>30</sub> | 0.6         | 1.4        | 0.06      | 0.04         | 2        | Flexible, celda mediana, poco uniforme           |
| A <sub>35</sub> | 0.6         | 1.4        | 0.02      | 0.06         | 2        | Semirígida, celda mediana, poco uniforme, frágil |
| A <sub>40</sub> | 0.6         | 1.4        | 0.04      | 0.06         | 2        | Rígida, celda grande uniforme                    |
| A <sub>45</sub> | 0.6         | 1.4        | 0.06      | 0.06         | 2        | Flexible, celda mediana, poco uniforme           |

**B6. Formulaciones de poliuretano con 100% de almidón modificado**

| <b>Muestra</b>  | <b>Almidón (g)</b> | <b>Poliol (g)</b> | <b>Amina (g)</b> | <b>Silicona (g)</b> | <b>TDI (ml)</b> | <b>Observaciones</b>                                     |
|-----------------|--------------------|-------------------|------------------|---------------------|-----------------|----------------------------------------------------------|
| M <sub>46</sub> | 2                  | 0                 | 0.02             | 0.02                | 2               | Masa dura, se desmorona al tacto, espuma muerta          |
| M <sub>51</sub> | 2                  | 0                 | 0.04             | 0.02                | 2               | Masa dura, se desmorona al tacto, espuma muerta          |
| M <sub>56</sub> | 2                  | 0                 | 0.06             | 0.02                | 2               | Masa dura, espumado bajo, se desmorona al tacto          |
| M <sub>61</sub> | 2                  | 0                 | 0.02             | 0.04                | 2               | Masa dura, se desmorona al tacto, espuma muerta          |
| M <sub>66</sub> | 2                  | 0                 | 0.04             | 0.04                | 2               | Masa dura, se desmorona al tacto, espuma muerta          |
| M <sub>71</sub> | 2                  | 0                 | 0.06             | 0.04                | 2               | Semirígida, celda mediana, poco uniforme, sin estructura |
| M <sub>76</sub> | 2                  | 0                 | 0.02             | 0.06                | 2               | Masa dura, se desmorona al tacto, espuma muerta          |
| M <sub>81</sub> | 2                  | 0                 | 0.04             | 0.06                | 2               | Semirígida, celda pequeña uniforme, sin estructura       |
| M <sub>86</sub> | 2                  | 0                 | 0.06             | 0.06                | 2               | Masa dura, se desmorona al tacto, espuma muerta          |

### B7. Formulaciones de poliuretano con 80% de almidón modificado

| Muestra         | Almidón (g) | Poliol (g) | Amina (g) | Silicona (g) | TDI (ml) | Observaciones                                    |
|-----------------|-------------|------------|-----------|--------------|----------|--------------------------------------------------|
| M <sub>47</sub> | 1.6         | 0.4        | 0.02      | 0.02         | 2        | Masa dura, espumado bajo, se desvorona al tacto  |
| M <sub>52</sub> | 1.6         | 0.4        | 0.04      | 0.02         | 2        | Semirígida, celda mediana, poco uniforme, frágil |
| M <sub>57</sub> | 1.6         | 0.4        | 0.06      | 0.02         |          | Semirígida, celda mediana, poco uniforme, frágil |
| M <sub>62</sub> | 1.6         | 0.4        | 0.02      | 0.04         | 2        | Semirígida, celda mediana, poco uniforme, frágil |
| M <sub>67</sub> | 1.6         | 0.4        | 0.04      | 0.04         | 2        | Semirígida, celda mediana, poco uniforme, frágil |
| M <sub>72</sub> | 1.6         | 0.4        | 0.06      | 0.04         | 2        | Semirígida, celda pequeña, poco uniforme, frágil |
| M <sub>77</sub> | 1.6         | 0.4        | 0.02      | 0.06         | 2        | Semirígida, celda pequeña uniforme, frágil       |
| M <sub>82</sub> | 1.6         | 0.4        | 0.04      | 0.06         | 2        | Rígida, celda grande uniforme                    |
| M <sub>87</sub> | 1.6         | 0.4        | 0.06      | 0.06         | 2        | Rígida, celda pequeña uniforme, frágil           |

### B8. Formulaciones de poliuretano con 60% de almidón modificado

| Muestra               | Almidón (g) | Poliol (g) | Amina (g)   | Silicona (g) | TDI (ml) | Observaciones                                 |
|-----------------------|-------------|------------|-------------|--------------|----------|-----------------------------------------------|
| M <sub>48</sub>       | 1.2         | 0.8        | 0.02        | 0.02         | 2        | Rígida, celda pequeña uniforme                |
| M <sub>53</sub>       | 1.2         | 0.8        | 0.04        | 0.02         | 2        | Semirígida, celda grande, poco uniforme       |
| <b>M<sub>58</sub></b> | <b>1.2</b>  | <b>0.8</b> | <b>0.06</b> | <b>0.02</b>  | <b>2</b> | <b>Rígida, celda mediana, poco uniforme</b>   |
| <b>M<sub>63</sub></b> | <b>1.2</b>  | <b>0.8</b> | <b>0.02</b> | <b>0.04</b>  | <b>2</b> | <b>Semirígida, celda mediana uniforme</b>     |
| M <sub>68</sub>       | 1.2         | 0.8        | 0.04        | 0.04         | 2        | Semirígida, celda pequeña, poco uniforme      |
| <b>M<sub>73</sub></b> | <b>1.2</b>  | <b>0.8</b> | <b>0.06</b> | <b>0.04</b>  | <b>2</b> | <b>Flexible, celda mediana, poco uniforme</b> |
| M <sub>78</sub>       | 1.2         | 0.8        | 0.02        | 0.06         | 2        | Rígida, celda grande uniforme                 |
| <b>M<sub>83</sub></b> | <b>1.2</b>  | <b>0.8</b> | <b>0.04</b> | <b>0.06</b>  | <b>2</b> | <b>Semirígida, celda pequeña uniforme</b>     |
| <b>M<sub>88</sub></b> | <b>1.2</b>  | <b>0.8</b> | <b>0.06</b> | <b>0.06</b>  | <b>2</b> | <b>Flexible, celda pequeña uniforme</b>       |

**B9. Formulaciones de poliuretano con 50% de almidón modificado**

| Muestra               | Almidón (g) | Poliol (g) | Amina (g)   | Silicona (g) | TDI (ml) | Observaciones                              |
|-----------------------|-------------|------------|-------------|--------------|----------|--------------------------------------------|
| <b>M<sub>49</sub></b> | <b>1.0</b>  | <b>1.0</b> | <b>0.02</b> | <b>0.02</b>  | <b>2</b> | <b>Semirígida, celda mediana uniforme</b>  |
| M <sub>54</sub>       | 1.0         | 1.0        | 0.04        | 0.02         | 2        | Rígida, celda pequeña, poco uniforme       |
| M <sub>59</sub>       | 1.0         | 1.0        | 0.06        | 0.02         | 2        | Semirígida, celda grosera, frágil          |
| M <sub>64</sub>       | 1.0         | 1.0        | 0.02        | 0.04         | 2        | Rígida, celda pequeña, poco uniforme       |
| <b>M<sub>69</sub></b> | <b>1.0</b>  | <b>1.0</b> | <b>0.04</b> | <b>0.04</b>  | <b>2</b> | <b>Semirígida, celda mediana uniforme</b>  |
| M <sub>74</sub>       | 1.0         | 1.0        | 0.06        | 0.04         | 2        | Semirígida, celda mediana, poco uniforme   |
| M <sub>79</sub>       | 1.0         | 1.0        | 0.02        | 0.06         | 2        | Semirígida, celda pequeña uniforme, frágil |
| M <sub>84</sub>       | 1.0         | 1.0        | 0.04        | 0.06         | 2        | Flexible, celda mediana, poco uniforme     |
| M <sub>89</sub>       | 1.0         | 1.0        | 0.06        | 0.06         | 2        | Flexible, celda grosera, frágil            |

**B10. Formulaciones de poliuretano con 30% de almidón modificado**

| Muestra               | Almidón (g) | Poliol (g) | Amina (g)   | Silicona (g) | TDI (ml) | Observaciones                                                |
|-----------------------|-------------|------------|-------------|--------------|----------|--------------------------------------------------------------|
| M <sub>50</sub>       | 0.6         | 1.4        | 0.02        | 0.02         | 2        | Rígida, celda mediana, poco uniforme                         |
| <b>M<sub>55</sub></b> | <b>0.6</b>  | <b>1.4</b> | <b>0.04</b> | <b>0.02</b>  | <b>2</b> | <b>Flexible, celda pequeña uniforme, estructura compacta</b> |
| M <sub>60</sub>       | 0.6         | 1.4        | 0.06        | 0.02         | 2        | Rígida, celda grosera                                        |
| M <sub>65</sub>       | 0.6         | 1.4        | 0.02        | 0.04         | 2        | Rígida, celda grosera                                        |
| M <sub>70</sub>       | 0.6         | 1.4        | 0.04        | 0.04         | 2        | Rígida, celda mediana, poco uniforme                         |
| M <sub>75</sub>       | 0.6         | 1.4        | 0.06        | 0.04         | 2        | Rígida, celda grosera                                        |
| <b>M<sub>80</sub></b> | <b>0.6</b>  | <b>1.4</b> | <b>0.02</b> | <b>0.06</b>  | <b>2</b> | <b>Rígida, celda grande uniforme</b>                         |
| M <sub>85</sub>       | 0.6         | 1.4        | 0.04        | 0.06         | 2        | Rígida, celda pequeña, poco uniforme                         |
| M <sub>90</sub>       | 0.6         | 1.4        | 0.06        | 0.06         | 2        | Rígida, celda mediana, poco uniforme                         |

**B11. Formulaciones de poliuretano con 100% de almidón modificado acetilado**

| <b>Muestra</b>    | <b>Almidón (g)</b> | <b>Poliol (g)</b> | <b>Amina (g)</b> | <b>Silicona (g)</b> | <b>TDI (ml)</b> | <b>Observaciones</b>                            |
|-------------------|--------------------|-------------------|------------------|---------------------|-----------------|-------------------------------------------------|
| Ac <sub>91</sub>  | 2                  | 0                 | 0.02             | 0.02                | 2               | Masa dura, espuma muerta                        |
| Ac <sub>96</sub>  | 2                  | 0                 | 0.04             | 0.02                | 2               | Masa dura, se desmorona al tacto, espuma muerta |
| Ac <sub>101</sub> | 2                  | 0                 | 0.06             | 0.02                | 2               | Espuma muerta                                   |
| Ac <sub>106</sub> | 2                  | 0                 | 0.02             | 0.04                | 2               | Espuma muerta                                   |
| Ac <sub>111</sub> | 2                  | 0                 | 0.04             | 0.04                | 2               | Espuma muerta                                   |
| Ac <sub>116</sub> | 2                  | 0                 | 0.06             | 0.04                | 2               | Espuma muerta                                   |
| Ac <sub>121</sub> | 2                  | 0                 | 0.02             | 0.06                | 2               | Espuma muerta                                   |
| Ac <sub>126</sub> | 2                  | 0                 | 0.04             | 0.06                | 2               | Espuma muerta                                   |
| Ac <sub>131</sub> | 2                  | 0                 | 0.06             | 0.06                | 2               | Espuma muerta                                   |

**B12. Formulaciones de poliuretano con 80% de almidón modificado acetilado**

| <b>Muestra</b>    | <b>Almidón (g)</b> | <b>Poliol (g)</b> | <b>Amina (g)</b> | <b>Silicona (g)</b> | <b>TDI (ml)</b> | <b>Observaciones</b>                                    |
|-------------------|--------------------|-------------------|------------------|---------------------|-----------------|---------------------------------------------------------|
| Ac <sub>92</sub>  | 1.6                | 0.4               | 0.02             | 0.02                | 2               | Rígida, masa dura, espuma muerta                        |
| Ac <sub>97</sub>  | 1.6                | 0.4               | 0.04             | 0.02                | 2               | Rígida, masa dura, espuma muerta                        |
| Ac <sub>102</sub> | 1.6                | 0.4               | 0.06             | 0.02                | 2               | Rígida, masa dura, espuma muerta                        |
| Ac <sub>107</sub> | 1.6                | 0.4               | 0.02             | 0.04                | 2               | Rígida, masa dura, espuma muerta                        |
| Ac <sub>112</sub> | 1.6                | 0.4               | 0.04             | 0.04                | 2               | Rígida, masa dura, se desmorona al tacto, espuma muerta |
| Ac <sub>117</sub> | 1.6                | 0.4               | 0.06             | 0.04                | 2               | Rígida, masa dura, se desmorona al tacto, espuma muerta |
| Ac <sub>122</sub> | 1.6                | 0.4               | 0.02             | 0.06                | 2               | Rígida, masa dura, espuma muerta                        |
| Ac <sub>127</sub> | 1.6                | 0.4               | 0.04             | 0.06                | 2               | Rígida, masa dura, espuma muerta                        |
| Ac <sub>132</sub> | 1.6                | 0.4               | 0.06             | 0.06                | 2               | Rígida, bajo espumado                                   |

**B13. Formulaciones de poliuretano con 60% de almidón modificado acetilado**

| <b>Muestra</b>    | <b>Almidón (g)</b> | <b>Poliol (g)</b> | <b>Amina (g)</b> | <b>Silicona (g)</b> | <b>TDI (ml)</b> | <b>Observaciones</b>                                                |
|-------------------|--------------------|-------------------|------------------|---------------------|-----------------|---------------------------------------------------------------------|
| Ac <sub>93</sub>  | 1.2                | 0.8               | 0.02             | 0.02                | 2               | Masa dura, se desmorona al tacto, espuma muerta                     |
| Ac <sub>98</sub>  | 1.2                | 0.8               | 0.04             | 0.02                | 2               | Rígida, masa compacta, se desmorona al tacto, espuma muerta         |
| Ac <sub>103</sub> | 1.2                | 0.8               | 0.06             | 0.02                | 2               | Rígida, masa compacta, frágil                                       |
| Ac <sub>108</sub> | 1.2                | 0.8               | 0.02             | 0.04                | 2               | Semirígida, se desmorona al tacto, espuma muerta                    |
| Ac <sub>113</sub> | 1.2                | 0.8               | 0.04             | 0.04                | 2               | Rígida, masa compacta, se desmorona al tacto, espuma muerta         |
| Ac <sub>118</sub> | 1.2                | 0.8               | 0.06             | 0.04                | 2               | Rígida, espumado bajo, frágil                                       |
| Ac <sub>123</sub> | 1.2                | 0.8               | 0.02             | 0.06                | 2               | Rígida, masa compacta, se desmorona al tacto, espuma muerta         |
| Ac <sub>128</sub> | 1.2                | 0.8               | 0.04             | 0.06                | 2               | Semirígida, masa dura, se desmorona al tacto, frágil, espuma muerta |
| Ac <sub>133</sub> | 1.2                | 0.8               | 0.06             | 0.06                | 2               | Rígida, masa compacta, bajo espumado                                |

**B14. Formulaciones de poliuretano con 50% de almidón modificado acetilado**

| Muestra                 | Almidón (g) | Poliol (g) | Amina (g)   | Silicona (g) | TDI (ml) | Observaciones                                                          |
|-------------------------|-------------|------------|-------------|--------------|----------|------------------------------------------------------------------------|
| AC <sub>94</sub>        | 1.0         | 1.0        | 0.02        | 0.02         | 2        | Rígida, masa dura, se desmorona al tacto, espuma muerta                |
| AC <sub>99</sub>        | 1.0         | 1.0        | 0.04        | 0.02         | 2        | Rígida, masa dura, se desmorona al tacto, espuma muerta                |
| <b>AC<sub>104</sub></b> | <b>1.0</b>  | <b>1.0</b> | <b>0.06</b> | <b>0.02</b>  | <b>2</b> | <b>Rígida, masa compacta, espumado bajo, frágil</b>                    |
| AC <sub>109</sub>       | 1.0         | 1.0        | 0.02        | 0.04         | 2        | Semirígida, masa compacta se desmorona al tacto, frágil, espuma muerta |
| AC <sub>114</sub>       | 1.0         | 1.0        | 0.04        | 0.04         | 2        | Rígida, masa compacta, bajo espumado, frágil                           |
| AC <sub>119</sub>       | 1.0         | 1.0        | 0.06        | 0.04         | 2        | Rígida, masa compacta, bajo espumado, frágil                           |
| AC <sub>124</sub>       | 1.0         | 1.0        | 0.02        | 0.06         | 2        | Masa semirígida, se desmorona al tacto, frágil, espuma muerta          |
| AC <sub>129</sub>       | 1.0         | 1.0        | 0.04        | 0.06         | 2        | Rígida, masa compacta, bajo espumado, frágil                           |
| AC <sub>134</sub>       | 1.0         | 1.0        | 0.06        | 0.06         | 2        | Rígida, estructura compacta, celda mediana uniforme                    |

**B15. Formulaciones de poliuretano con 30% de almidón modificado acetilado**

| Muestra                 | Almidón (g) | Poliol (g) | Amina (g)   | Silicona (g) | TDI (ml) | Observaciones                                       |
|-------------------------|-------------|------------|-------------|--------------|----------|-----------------------------------------------------|
| AC <sub>95</sub>        | 0.6         | 1.4        | 0.02        | 0.02         | 2        | Semirígida, espuma muerta                           |
| <b>AC<sub>100</sub></b> | <b>0.6</b>  | <b>1.4</b> | <b>0.04</b> | <b>0.02</b>  | <b>2</b> | <b>Semirígida, celda mediana uniforme</b>           |
| AC <sub>105</sub>       | 0.6         | 1.4        | 0.06        | 0.02         | 2        | Rígida, celda grosera, frágil                       |
| <b>AC<sub>110</sub></b> | <b>0.6</b>  | <b>1.4</b> | <b>0.02</b> | <b>0.04</b>  | <b>2</b> | <b>Semirígida, celda grande uniforme</b>            |
| <b>A<sub>115</sub></b>  | <b>0.6</b>  | <b>1.4</b> | <b>0.04</b> | <b>0.04</b>  | <b>2</b> | <b>Rígida, celda mediana, poco uniforme, frágil</b> |
| <b>AC<sub>120</sub></b> | <b>0.6</b>  | <b>1.4</b> | <b>0.06</b> | <b>0.04</b>  | <b>2</b> | <b>Rígida, celda mediana, poco uniforme</b>         |
| AC <sub>125</sub>       | 0.6         | 1.4        | 0.02        | 0.06         | 2        | Semirígida, celda grande, poco uniforme, frágil     |
| <b>AC<sub>130</sub></b> | <b>0.6</b>  | <b>1.4</b> | <b>0.04</b> | <b>0.06</b>  | <b>2</b> | <b>Rígida, celda mediana, poco uniforme</b>         |
| <b>AC<sub>135</sub></b> | <b>0.6</b>  | <b>1.4</b> | <b>0.06</b> | <b>0.06</b>  | <b>2</b> | <b>Rígida, celda grande, poco uniforme</b>          |

**B16. Formulaciones de poliuretano con 100% polioli (blanco)**

| Muestra          | Almidón (g) | Poliol (g) | Amina (g) | Silicona (g) | TDI (ml) | Observaciones                           |
|------------------|-------------|------------|-----------|--------------|----------|-----------------------------------------|
| P <sub>136</sub> | 0.0         | 2.0        | 0.02      | 0.02         | 2        | Semirígida, celda mediana uniforme      |
| P <sub>137</sub> | 0.0         | 2.0        | 0.04      | 0.02         | 2        | Rígida, celda pequeña uniforme          |
| P <sub>138</sub> | 0.0         | 2.0        | 0.06      | 0.02         | 2        | Semirígida, celda grande uniforme       |
| P <sub>139</sub> | 0.0         | 2.0        | 0.02      | 0.04         | 2        | Semirígida, celda grande uniforme       |
| P <sub>140</sub> | 0.0         | 2.0        | 0.04      | 0.04         | 2        | Semirígida, celda pequeña uniforme      |
| P <sub>141</sub> | 0.0         | 2.0        | 0.06      | 0.04         | 2        | Flexible, celda pequeña uniforme        |
| P <sub>142</sub> | 0.0         | 2.0        | 0.02      | 0.06         | 2        | Semirígida, celda grande uniforme       |
| P <sub>143</sub> | 0.0         | 2.0        | 0.04      | 0.06         | 2        | Semirígida, celda grande, poco uniforme |
| P <sub>144</sub> | 0.0         | 2.0        | 0.06      | 0.06         | 2        | Rígida, celda mediana uniforme          |

## ANEXO C

### DENSIDAD Y VELOCIDAD DE LLAMA PARA LAS ESPUMAS SINTETIZADAS

#### C1. Densidad y velocidad de propagación de llama para espumas de poliuretano con almidón

| Muestra               | Densidad (Kg/m <sup>3</sup> ) | Velocidad de llama (cm/s) | Observaciones de la llama                                           |
|-----------------------|-------------------------------|---------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| A <sub>3</sub>        | 27.38                         | 0.483                     | Llama amarilla mediana, produce mucho humo, hollín, no gotea        |
| A <sub>4</sub>        | 30.85                         | 0.221                     | Llama amarilla pequeña, produce humo, no gotea                      |
| A <sub>5</sub>        | 39.12                         | 0.191                     | Llama amarilla mediana, gotea, produce humo                         |
| A <sub>7</sub>        | 21.53                         | 0.300                     | Llama amarilla pequeña, produce poco humo y hollín, no gotea        |
| A <sub>8</sub>        | 32.75                         | 0.180                     | Llama amarilla pequeña, produce humo, gotea                         |
| A <sub>9</sub>        | 29.91                         | 0.155                     | Llama amarilla pequeña, produce poco humo y hollín, no gotea        |
| A <sub>10</sub>       | 39.24                         | 0.300                     | Llama amarilla mediana, produce poco humo y hollín, no gotea        |
| A <sub>13</sub>       | 22.37                         | 0.595                     | Llama amarilla grande, produce humo y hollín, gotea                 |
| A <sub>14</sub>       | 27.66                         | 0.340                     | Llama amarilla mediana, produce mucho humo, gotea                   |
| A <sub>15</sub>       | 38.95                         | 0.253                     | Llama amarilla mediana, chisporrotea, produce humo, gotea           |
| A <sub>18</sub>       | 25.36                         | 0.371                     | Llama amarilla grande, produce mucho humo y hollín, no gotea        |
| A <sub>19</sub>       | 32.20                         | 0.218                     | Llama amarilla mediana, produce humo y hollín, gotea                |
| A <sub>20</sub>       | 36.54                         | 0.383                     | Llama amarilla mediana, chisporrotea, produce humo y hollín, gotea  |
| A <sub>22</sub>       | 18.43                         | 0.245                     | Llama amarilla mediana, produce humo, no gotea                      |
| A <sub>23</sub>       | 28.62                         | 0.235                     | Llama amarilla mediana, produce humo y hollín, no gotea             |
| A <sub>24</sub>       | 31.72                         | 0.241                     | Llama amarilla grande, chisporrotea, gotea                          |
| A <sub>25</sub>       | 27.57                         | 0.425                     | Llama amarilla mediana, produce humo y hollín, gotea                |
| <b>A<sub>26</sub></b> | <b>19.92</b>                  | <b>0.316</b>              | <b>Llama amarilla mediana, produce poco humo y hollín, no gotea</b> |
| <b>A<sub>27</sub></b> | <b>22.91</b>                  | <b>0.518</b>              | <b>Llama amarilla grande, produce mucho hollín y humo, no gotea</b> |

| Muestra         | Densidad (Kg/m <sup>3</sup> ) | Velocidad de llama (cm/s) | Observaciones de la llama                                    |
|-----------------|-------------------------------|---------------------------|--------------------------------------------------------------|
| A <sub>28</sub> | 28.60                         | 0.342                     | Llama amarilla mediana, produce poco humo y hollín, gotea    |
| A <sub>29</sub> | 32.17                         | 0.298                     | Llama amarilla, pequeña, produce poco humo, no gotea         |
| A <sub>30</sub> | 35.08                         | 0.150                     | Llama amarilla mediana, produce poco humo, no gotea          |
| A <sub>32</sub> | 25.73                         | 0.341                     | Llama amarilla grande, produce humo y hollín, gotea          |
| A <sub>33</sub> | 28.41                         | 0.323                     | Llama amarilla grande, produce poco humo, no gotea           |
| A <sub>34</sub> | 31.22                         | 0.308                     | Llama amarilla mediana, produce humo, gotea                  |
| A <sub>35</sub> | 36.08                         | 0.222                     | Llama amarilla pequeña, produce humo y hollín, no gotea      |
| A <sub>37</sub> | 18.07                         | 0.303                     | Llama amarilla mediana, produce humo, no gotea               |
| A <sub>38</sub> | 25.72                         | 0.381                     | Llama amarilla mediana, produce poco humo, gotea             |
| A <sub>39</sub> | 35.38                         | 0.279                     | Llama amarilla mediana, produce poco humo y hollín, no gotea |
| A <sub>40</sub> | 45.22                         | 0.207                     | Llama amarilla mediana, produce humo, gotea                  |
| A <sub>42</sub> | 27.30                         | 0.245                     | Llama amarilla pequeña, produce poco humo y hollín, no gotea |
| A <sub>43</sub> | 29.53                         | 0.306                     | Llama azul pequeña, no gotea                                 |
| A <sub>44</sub> | 30.51                         | 0.296                     | Llama amarilla mediana, produce humo y hollín, gotea         |
| A <sub>45</sub> | 25.34                         | 0.276                     | Llama amarilla mediana, produce humo y hollín, gotea         |

**C2. Densidad y velocidad de propagación de llama para espumas de poliuretano con almidón modificado**

| Muestra         | Densidad (Kg/m <sup>3</sup> ) | Velocidad de llama (cm/s) | Observaciones de la llama                                               |
|-----------------|-------------------------------|---------------------------|-------------------------------------------------------------------------|
| M <sub>48</sub> | 34.52                         | 0.295                     | Llama amarilla mediana, produce poco humo y hollín, gotea               |
| M <sub>49</sub> | 49.24                         | 0.139                     | Llama amarilla mediana, produce poco humo y hollín, gotea               |
| M <sub>50</sub> | 52.15                         | 0.065                     | Llama amarilla mediana, produce poco humo y hollín, no gotea            |
| M <sub>52</sub> | 39.55                         | Se extingue               | -                                                                       |
| M <sub>53</sub> | 46.93                         | 0.172                     | Llama amarilla pequeña, no gotea                                        |
| M <sub>54</sub> | 43.76                         | 0.198                     | Llama amarilla grande, produce humo y hollín, no gotea                  |
| M <sub>55</sub> | 58.76                         | 0.184                     | Llama amarilla grande. Chisporrotea, produce mucho humo y hollín, gotea |

| <b>Muestra</b>        | <b>Densidad (Kg/m<sup>3</sup>)</b> | <b>Velocidad de llama (cm/s)</b> | <b>Observaciones de la llama</b>                                         |
|-----------------------|------------------------------------|----------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|
| M <sub>57</sub>       | 50.49                              | 0.135                            | Llama amarilla mediana, no gotea                                         |
| M <sub>58</sub>       | 42.08                              | 0.233                            | Llama amarilla mediana, no gotea                                         |
| M <sub>59</sub>       | 40.38                              | 0.105                            | Llama amarilla grande, produce mucho humo, no gotea                      |
| M <sub>60</sub>       | 61.67                              | 0.122                            | Llama amarilla grande, produce mucho humo y hollín, gotea                |
| M <sub>63</sub>       | 37.19                              | 0.222                            | Llama amarilla mediana, no gotea                                         |
| M <sub>64</sub>       | 37.95                              | 0.136                            | Llama amarilla mediana, produce poco humo, no gotea                      |
| M <sub>65</sub>       | 64.39                              | 0.097                            | Llama amarilla grande, gotea                                             |
| M <sub>68</sub>       | 35.71                              | 0.149                            | Llama amarilla mediana, no gotea                                         |
| M <sub>69</sub>       | 40.25                              | 0.191                            | Llama amarilla mediana, produce poco humo y hollín, no gotea             |
| M <sub>70</sub>       | 57.13                              | 0.156                            | Llama amarilla mediana, produce humo y hollín, gotea                     |
| M <sub>72</sub>       | 34.66                              | 0.273                            | Llama amarilla mediana, produce poco humo, no gotea                      |
| M <sub>73</sub>       | 41.41                              | 0.349                            | Llama amarilla mediana, gotea                                            |
| M <sub>74</sub>       | 37.39                              | 0.155                            | Llama amarilla mediana, no gotea                                         |
| M <sub>75</sub>       | 55.75                              | 0.131                            | Llama amarilla grande, chisporrotea, produce mucho humo y hollín, gotea  |
| M <sub>78</sub>       | 37.01                              | 0.176                            | Llama amarilla mediana, no gotea                                         |
| M <sub>79</sub>       | 31.95                              | 0.371                            | Llama amarilla mediana, no gotea                                         |
| M <sub>80</sub>       | 43.51                              | 0.118                            | Llama amarilla mediana, produce poco humo y hollín, no gotea             |
| M <sub>82</sub>       | 42.50                              | 0.100                            | Llama amarilla pequeña, no gotea                                         |
| M <sub>83</sub>       | 32.54                              | 0.272                            | Llama amarilla grande, no gotea                                          |
| M <sub>84</sub>       | 36.32                              | 0.357                            | Llama amarilla grande, no gotea                                          |
| M <sub>85</sub>       | 44.02                              | 0.142                            | Llama amarilla pequeña, no gotea                                         |
| <b>M<sub>87</sub></b> | <b>22.87</b>                       | <b>0.538</b>                     | <b>Llama amarilla grande, produce poco humo y hollín, no gotea</b>       |
| <b>M<sub>88</sub></b> | <b>28.78</b>                       | <b>0.270</b>                     | <b>Llama amarilla grande, produce mucho humo y hollín, no gotea</b>      |
| <b>M<sub>89</sub></b> | <b>31.84</b>                       | <b>0.251</b>                     | <b>Llama amarilla, produce mucho humo y hollín, gotea</b>                |
| <b>M<sub>90</sub></b> | <b>35.39</b>                       | <b>0.216</b>                     | <b>Llama amarilla grande, chisporrotea, produce humo y hollín, gotea</b> |

**C3. Densidad y velocidad de propagación de llama para espumas de poliuretano con almidón modificado acetilado**

| Muestra                 | Densidad (Kg/m <sup>3</sup> ) | Velocidad de llama (cm/s) | Observaciones de la llama                                          |
|-------------------------|-------------------------------|---------------------------|--------------------------------------------------------------------|
| Ac <sub>95</sub>        | 130.35                        | 0.209                     | Llama amarilla grande, produce poco humo, no gotea                 |
| Ac <sub>100</sub>       | 152.53                        | 0.099                     | Llama amarilla mediana, produce poco humo, no gotea                |
| Ac <sub>103</sub>       | 331.67                        | 0.097                     | Llama amarilla mediana, produce humo, gotea                        |
| Ac <sub>104</sub>       | 140.26                        | 0.081                     | Llama amarilla grande, produce mucho humo, no gotea                |
| Ac <sub>105</sub>       | 74.30                         | 0.079                     | Llama amarilla pequeña, produce poco humo, no gotea                |
| Ac <sub>110</sub>       | 82.72                         | 0.086                     | Llama amarilla grande, produce humo y hollín, gotea                |
| Ac <sub>114</sub>       | 212.56                        | 0.093                     | Llama amarilla grande, produce mucho humo y hollín, gotea          |
| Ac <sub>115</sub>       | 140.65                        | 0.089                     | Llama amarilla pequeña, no gotea, trata de auto extinguirse        |
| <b>Ac<sub>118</sub></b> | <b>212.53</b>                 | <b>0.040</b>              | <b>Llama amarilla grande produce mucho humo y hollín, no gotea</b> |
| <b>Ac<sub>119</sub></b> | <b>205.28</b>                 | <b>0.043</b>              | <b>Llama amarilla grande, produce humo y hollín, no gotea</b>      |
| <b>Ac<sub>120</sub></b> | <b>162.07</b>                 | <b>0.085</b>              | <b>Llama amarilla mediana, produce humo, no gotea</b>              |
| Ac <sub>125</sub>       | 114.25                        | 0.075                     | Llama amarilla grande, produce mucho humo y hollín, no gotea       |
| Ac <sub>129</sub>       | 225.00                        | 0.081                     | Llama amarilla pequeña, produce humo, no gotea                     |
| Ac <sub>130</sub>       | 128.03                        | 0.073                     | Llama amarilla grande, produce mucho humo y hollín, gotea          |
| Ac <sub>132</sub>       | 181.01                        | 0.076                     | Llama amarilla pequeña, produce humo, no gotea                     |
| Ac <sub>134</sub>       | 190.38                        | 0.068                     | Llama amarilla mediana, produce humo y hollín, no gotea            |
| Ac <sub>135</sub>       | 150.71                        | 0.062                     | Llama amarilla grande, produce mucho humo hollín, no gotea         |

**C4. Densidad y velocidad de llama para la espuma comercial y el oasis**

| Muestra        | Densidad (Kg/m <sup>3</sup> ) | Velocidad de llama (cm/s) | Observaciones de la llama                                       |
|----------------|-------------------------------|---------------------------|-----------------------------------------------------------------|
| Espuma naranja | 30.00                         | 0.210                     | Llama amarilla pequeña, produce poco humo y hollín, gota a gota |
| Oasis          | 18.43                         | Se extingue               | -                                                               |

( ) Espumas de tipo comercial

**C5. Densidad y velocidad de propagación de llama para espumas de poliuretano con 100% de polioliol (blanco)**

| ➤ Muestra        | Densidad (Kg/m <sup>3</sup> ) | Velocidad de llama (cm/s) | Observaciones de la llama                                                      |
|------------------|-------------------------------|---------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|
| P <sub>136</sub> | 58.800                        | 0.097                     | Llama amarilla mediana, produce humo, gota a gota                              |
| P <sub>137</sub> | 107.72                        | 0.125                     | Llama amarilla pequeña, chisporrotea, produce poco humo, gota a gota           |
| P <sub>138</sub> | 80.900                        | 0.146                     | Llama amarilla pequeña, chisporrotea, produce poco humo, gota a gota           |
| P <sub>139</sub> | 98.560                        | 0.263                     | Llama amarilla pequeña, chisporrotea, produce poco humo y hollín, gota a gota  |
| P <sub>140</sub> | 107.76                        | 0.145                     | Llama amarilla pequeña, chisporrotea, produce poco humo, gota a gota           |
| P <sub>141</sub> | 92.310                        | 0.134                     | Llama amarilla muy pequeña, produce poco humo, gota a gota                     |
| P <sub>142</sub> | 85.160                        | 0.117                     | Llama amarilla mediana, chisporrotea, produce mucho humo y hollín, gota a gota |
| P <sub>143</sub> | 113.72                        | 0.132                     | Llama amarilla mediana, chisporrotea, produce poco humo, gota a gota           |
| P <sub>144</sub> | 109.88                        | 0.137                     | Llama amarilla grande, chisporrotea, produce mucho humo y hollín, gota a gota  |

## ANEXO D

### EFFECTO DE LA AMINA Y LA SILICONA EN LA DENSIDAD DE LAS ESPUMAS SINTETIZADAS

**D1. Efecto de la amina en la densidad de la espuma de poliuretano a base de almidón en la relación almidón/poliol 30/70**

| <b>Muestra</b> | <b>Densidad (Kg/m<sup>3</sup>)</b> | <b>Amina (g)</b> | <b>Silicona (g)</b> |
|----------------|------------------------------------|------------------|---------------------|
| 160            | 543.79                             | 0.00             | 0.02                |
| 5              | 46.23                              | 0.02             | 0.02                |
| 10             | 39.24                              | 0.04             | 0.02                |
| 15             | 38.02                              | 0.06             | 0.02                |

**D2. Efecto de la silicona en la densidad de la espuma de poliuretano a base de almidón en la relación almidón/poliol 30/70**

| <b>Muestra</b> | <b>Densidad (Kg/m<sup>3</sup>)</b> | <b>Silicona (g)</b> | <b>Amina (g)</b> |
|----------------|------------------------------------|---------------------|------------------|
| 169            | 50.57                              | 0.00                | 0.02             |
| 5              | 46.23                              | 0.02                | 0.02             |
| 20             | 36.54                              | 0.04                | 0.02             |
| 35             | 36.08                              | 0.06                | 0.02             |

**D3. Efecto de la amina en la densidad de la espuma de poliuretano a base de almidón modificado en la relación almidón modificado/poliol 30/70**

| <b>Muestra</b> | <b>Densidad (Kg/m<sup>3</sup>)</b> | <b>Amina (g)</b> | <b>Silicona (g)</b> |
|----------------|------------------------------------|------------------|---------------------|
| 164            | 502.73                             | 0.00             | 0.04                |
| 65             | 64.86                              | 0.02             | 0.04                |
| 70             | 57.13                              | 0.04             | 0.04                |
| 75             | 55.75                              | 0.06             | 0.04                |

**D4. Efecto de la silicona en la densidad de la espuma de poliuretano a base el almidón modificado en la relación de almidón modificado/poliol 30/70**

| <b>Muestra</b> | <b>Densidad (Kg/m<sup>3</sup>)</b> | <b>Silicona (g)</b> | <b>Amina (g)</b> |
|----------------|------------------------------------|---------------------|------------------|
| 173            | 79.95                              | 0.00                | 0.04             |
| 55             | 58.76                              | 0.02                | 0.04             |
| 70             | 57.13                              | 0.04                | 0.04             |
| 85             | 44.02                              | 0.06                | 0.04             |

**D5. Efecto de la amina en la densidad de la espuma de poliuretano a base el almidón modificado acetilado en la relación de almidón modificado acetilado/poliol 30/70**

| <b>Muestra</b> | <b>Densidad (Kg/m<sup>3</sup>)</b> | <b>Amina (g)</b> | <b>Silicona (g)</b> |
|----------------|------------------------------------|------------------|---------------------|
| 167            | 283.07                             | 0.00             | 0.04                |
| 110            | 82.72                              | 0.02             | 0.04                |
| 115            | 140.65                             | 0.04             | 0.04                |
| 120            | 162.07                             | 0.06             | 0.04                |

**D6. Efecto de la silicona en la densidad de la espuma de poliuretano a base el almidón modificado acetilado en la relación almidón modificado acetilado/poliol 30/70**

| <b>Muestra</b> | <b>Densidad<br/>(Kg/m<sup>3</sup>)</b> | <b>Silicona (g)</b> | <b>Amina (g)</b> |
|----------------|----------------------------------------|---------------------|------------------|
| 176            | 138.35                                 | 0.00                | 0.04             |
| 100            | 152.53                                 | 0.02                | 0.04             |
| 115            | 140.65                                 | 0.04                | 0.04             |
| 130            | 128.03                                 | 0.06                | 0.04             |

## ANEXO E

### ABSORCIÓN DE AGUA

**E1. Absorción de agua en el tiempo para las espumas de poliuretano seleccionadas preparadas a base de almidón**

| <b>Muestra</b>  | <b>Peso absorbido de agua (g)</b> |
|-----------------|-----------------------------------|
| A <sub>4</sub>  | 0.30700                           |
| A <sub>8</sub>  | 0.38048                           |
| A <sub>13</sub> | 0.78901                           |
| A <sub>19</sub> | 0.32949                           |
| A <sub>23</sub> | 0.24459                           |
| A <sub>29</sub> | 1.19362                           |
| A <sub>34</sub> | 0.23997                           |
| A <sub>39</sub> | 0.16723                           |
| A <sub>43</sub> | 0.63094                           |

**E2. Absorción de agua para las espumas de poliuretano seleccionadas preparadas a base de almidón modificado**

| <b>Muestra</b>  | <b>Peso absorbido de agua (g)</b> |
|-----------------|-----------------------------------|
| M <sub>49</sub> | 0.26717                           |
| M <sub>55</sub> | 0.35659                           |
| M <sub>58</sub> | 0.23699                           |
| M <sub>63</sub> | 0.35366                           |
| M <sub>69</sub> | 0.17225                           |
| M <sub>73</sub> | 0.32239                           |
| M <sub>80</sub> | 0.29075                           |
| M <sub>83</sub> | 0.37977                           |
| M <sub>88</sub> | 0.34159                           |

**E3. Absorción de agua para las espumas de poliuretano seleccionadas preparadas a base de almidón modificado acetilado**

| <b>Muestra</b>    | <b>Peso absorbido de agua (g)</b> |
|-------------------|-----------------------------------|
| AC <sub>100</sub> | 0.41564                           |
| AC <sub>104</sub> | 0.37001                           |
| AC <sub>110</sub> | 0.41006                           |
| AC <sub>115</sub> | 0.46059                           |
| AC <sub>120</sub> | 0.36727                           |
| AC <sub>130</sub> | 0.65645                           |
| AC <sub>135</sub> | 0.48000                           |

**E4. Absorción de agua para la espuma comercial de poliuretano y para el oasis**

| <b>Muestra</b>  | <b>Peso absorbido de agua (g)</b> |
|-----------------|-----------------------------------|
| *Espuma naranja | 3.70037                           |
| Oasis           | 3.00401                           |

## ANEXO F

### RESILIENCIA POR REBOTE VERTICAL

**F1. Porcentaje de rebote de las espumas de poliuretano seleccionadas preparadas a base de almidón**

| <b>Muestra</b>  | <b>% Rebote</b> |
|-----------------|-----------------|
| A <sub>4</sub>  | 6               |
| A <sub>8</sub>  | 7               |
| A <sub>13</sub> | 5               |
| A <sub>19</sub> | 15              |
| A <sub>23</sub> | 2               |
| A <sub>29</sub> | 15              |
| A <sub>34</sub> | 13              |
| A <sub>39</sub> | 17              |
| A <sub>43</sub> | 12              |

**F2. Porcentaje de rebote de las espumas de poliuretano seleccionadas preparadas a base de almidón modificado**

| <b>Muestra</b>  | <b>% Rebote</b> |
|-----------------|-----------------|
| M <sub>49</sub> | -               |
| M <sub>55</sub> | 18              |
| M <sub>58</sub> | -               |
| M <sub>63</sub> | -               |
| M <sub>69</sub> | -               |
| M <sub>73</sub> | 3               |
| M <sub>80</sub> | -               |
| M <sub>83</sub> | -               |
| M <sub>88</sub> | -               |

**F3. Porcentaje de rebote de las espumas de poliuretano seleccionadas preparadas a base de almidón modificado acetilado**

| <b>Muestra</b>    | <b>% Rebote</b> |
|-------------------|-----------------|
| AC <sub>100</sub> | -               |
| AC <sub>104</sub> | -               |
| AC <sub>110</sub> | -               |
| AC <sub>115</sub> | 2               |
| AC <sub>120</sub> | 7               |
| AC <sub>130</sub> | 2               |
| AC <sub>135</sub> | 5               |

**F4. Porcentaje de rebote para la espuma comercial de poliuretano y el oasis**

| <b>Muestra</b> | <b>% Rebote</b> |
|----------------|-----------------|
| Espuma naranja | 14              |
| Oasis          | -               |

## ANEXO G

### ATAQUE DE SOLVENTES

**G1. Peso del solvente absorbido y variación del volumen en la espuma de poliuretano A<sub>29</sub>**

| <b>Solvente</b>    | <b>Volumen inicial (cm<sup>3</sup>)</b> | <b>Volumen final (cm<sup>3</sup>)</b> | <b>Peso de solvente absorbido (g)</b> |
|--------------------|-----------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| Acetona            | 2.156                                   | 2.730                                 | 0.03339                               |
| Etanol             | 1.300                                   | 1.820                                 | 0.10346                               |
| Ácido sulfúrico    | 2.160                                   | 2.380                                 | 1.90596                               |
| Hidróxido de sodio | 2.028                                   | 2.730                                 | 1.05367                               |
| Keroseno           | 1.768                                   | 1.100                                 | 0.72098                               |
| Gasolina           | 1.210                                   | 1.872                                 | 1.17008                               |

**G2. Peso del solvente absorbido y variación del volumen en la espuma de poliuretano A<sub>43</sub>**

| <b>Solvente</b>    | <b>Volumen inicial (cm<sup>3</sup>)</b> | <b>Volumen final (cm<sup>3</sup>)</b> | <b>Peso de solvente absorbido (g)</b> |
|--------------------|-----------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| Acetona            | 1.694                                   | 2.040                                 | 1.56865                               |
| Etanol             | 1.300                                   | 2028                                  | 1.39760                               |
| Ácido sulfúrico    | 1.430                                   | 1.650                                 | 1.42831                               |
| Hidróxido de sodio | 1.430                                   | 1.716                                 | 0.82860                               |
| Keroseno           | 1.560                                   | 1.560                                 | 0.80370                               |
| Gasolina           | 1.320                                   | 1.440                                 | 1.23051                               |

**G3. Peso del solvente absorbido y variación del volumen en la espuma de poliuretano M<sub>55</sub>**

| <b>Solvente</b>    | <b>Volumen inicial (cm<sup>3</sup>)</b> | <b>Volumen final (cm<sup>3</sup>)</b> | <b>Peso de solvente absorbido (g)</b> |
|--------------------|-----------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| Acetona            | 1.400                                   | 1.650                                 | 0.83003                               |
| Etanol             | 1.820                                   | 2.250                                 | 1.65078                               |
| Ácido sulfúrico    | 1.568                                   | 1.680                                 | 1.45591                               |
| Hidróxido de sodio | 1.600                                   | 1.600                                 | 0.33222                               |
| Keroseno           | 1.820                                   | 1.690                                 | 1.18413                               |
| Gasolina           | 1.210                                   | 1.404                                 | 0.75192                               |

**G4. Peso del solvente absorbido y variación del volumen en la espuma de poliuretano A<sub>83</sub>**

| <b>Solvente</b>    | <b>Volumen inicial (cm<sup>3</sup>)</b> | <b>Volumen final (cm<sup>3</sup>)</b> | <b>Peso de solvente absorbido (g)</b> |
|--------------------|-----------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| Acetona            | 1.680                                   | 2.464                                 | 1.18817                               |
| Etanol             | 1.920                                   | 2.520                                 | 1.20817                               |
| Ácido sulfúrico    | 1.980                                   | 2.184                                 | 0.71138                               |
| Hidróxido de sodio | 1.400                                   | 1.540                                 | 0.24454                               |
| Keroseno           | 1.760                                   | 1.650                                 | 0.59019                               |
| Gasolina           | 1.650                                   | 1.650                                 | 0.92140                               |

**G5. Peso del solvente absorbido y variación del volumen en la espuma de poliuretano A<sub>100</sub>**

| <b>Solvente</b>    | <b>Volumen inicial (cm<sup>3</sup>)</b> | <b>Volumen final (cm<sup>3</sup>)</b> | <b>Peso de solvente absorbido (g)</b> |
|--------------------|-----------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| Acetona            | 1.080                                   | 1.440                                 | 0.87506                               |
| Etanol             | 2.080                                   | 2.550                                 | 1.16737                               |
| Ácido sulfúrico    | 1.008                                   | 1.008                                 | 0.54728                               |
| Hidróxido de sodio | 1.680                                   | 1.859                                 | 0.53062                               |
| Keroseno           | 1.320                                   | 1.430                                 | 0.59491                               |
| Gasolina           | 1.638                                   | 1.820                                 | 0.72589                               |

**G6. Peso del solvente absorbido y variación del volumen en la espuma de poliuretano A<sub>135</sub>**

| <b>Solvente</b>    | <b>Volumen inicial (cm<sup>3</sup>)</b> | <b>Volumen final (cm<sup>3</sup>)</b> | <b>Peso de solvente absorbido (g)</b> |
|--------------------|-----------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| Acetona            | 0.585                                   | 1.200                                 | 0.90053                               |
| Etanol             | 1.248                                   | 1.568                                 | 0.80617                               |
| Ácido sulfúrico    | 1.120                                   | 1.500                                 | 0.70677                               |
| Hidróxido de sodio | 0.810                                   | 1.200                                 | 0.46946                               |
| Keroseno           | 1.056                                   | 1.001                                 | 0.44492                               |
| Gasolina           | 0.980                                   | 1.485                                 | 0.6026                                |

**G7. Peso del solvente absorbido y variación del volumen en la espuma de poliuretano comercial (naranja)**

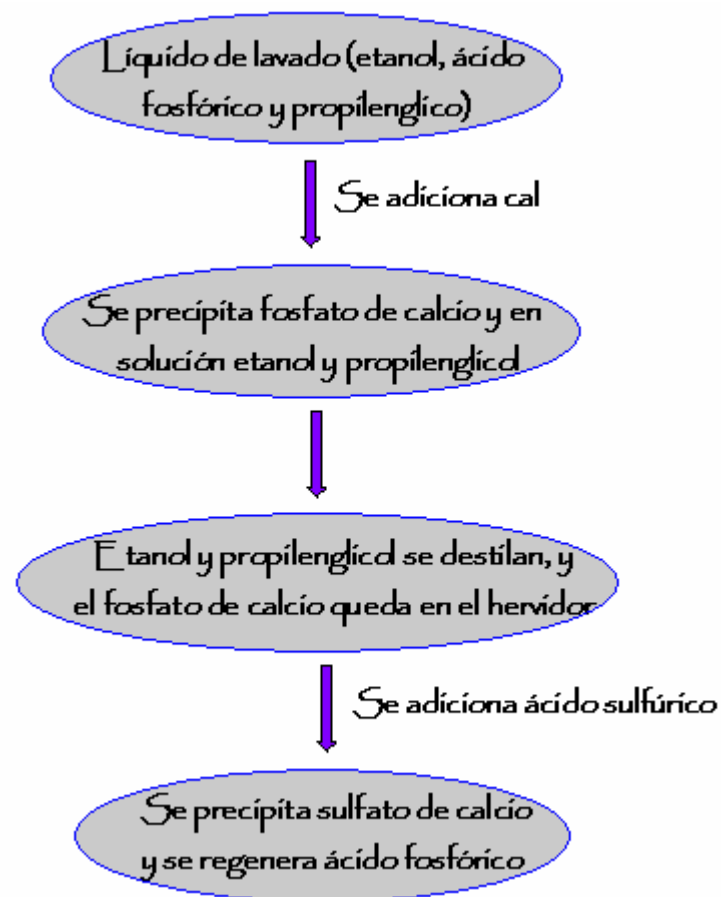
| <b>Solvente</b>    | <b>Volumen inicial (cm<sup>3</sup>)</b> | <b>Volumen final (cm<sup>3</sup>)</b> | <b>Peso de solvente absorbido (g)</b> |
|--------------------|-----------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| Acetona            | 1.430                                   | 2.028                                 | 1.47472                               |
| Etanol             | 1.377                                   | 2.990                                 | 1.86147                               |
| Ácido sulfúrico    | 1.260                                   | 1.620                                 | 1.71999                               |
| Hidróxido de sodio | 1.683                                   | 0.952                                 | 1.17585                               |
| Keroseno           | 0.896                                   | 0.840                                 | 0.80259                               |
| Gasolina           | 1.620                                   | 2.000                                 | 0.09080                               |

## ANEXO H

### TRATAMIENTO DE LAS AGUAS DE LAVADO

En este anexo se propone un tratamiento a seguir para los líquidos residuales que se obtienen en la etapa de lavado de los productos de modificación, es decir, del almidón modificado y almidón modificado acetilado.

#### H1. Tratamiento de las aguas de lavado provenientes de la obtención de almidón modificado



## H2. Tratamiento de las aguas de lavado provenientes de la obtención de almidón modificado acetilado

